



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



## *Mémoire de fin d'études*

*En vue de l'obtention du diplôme de Master en Génie des Procédés*

*Spécialité : Génie des Procédés de l'Environnement*

### **Thème**

*Etude de l'élimination du vert de méthyle sur la bentonite modifiée en milieu aqueux*

#### **Présenté par :**

- Melle *Alismail Imene*
- Melle *Hiadihhine Imene*

#### **Devant le jury composé de :**

- Président : **Mr Boudechiche N.**
- Promotrice : **Mme Rezala H.**
- Examinatrice : **Mme Ouadah L.**

*Année Universitaire 2022 –2024*

## *Remerciements*

Tout d'abord, nous remercions Allah, notre créateur de nous avoir donné la force, la volonté et le courage afin d'accomplir ce modeste travail.

Nous souhaitons exprimer nos plus sincères reconnaissances à notre promotrice **H. REZALA**, qui a dirigé notre travail. Elle a su nous guider habilement dans un sujet riche tout en nous accordant sa confiance.

Ses compétences et son enthousiasme scientifiques ont été des sources permanentes de soutien et de motivation.

Nous tenons également à remercier les membres de jury *Monsieur **Boudechiche N.** et madame **Ouadah L.***, pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant d'examiner notre mémoire.

Un grand remerciement à tous les ingénieurs des laboratoires de notre faculté Sciences et de la Technologie qui ont contribué à notre travail.

Nos remerciements également à tous les enseignants du département de Technologie, qui ont contribué à notre formation.

On remercie toute la promotion génie de l'environnement et génie pharmaceutique 2022/2023.

Sincères remerciements à nos chers parents pour leurs prières, leurs encouragements et toute la confiance qu'ils nous ont toujours témoignés.

Enfin, nous adressons nos sincères remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin que ce soit physique ou moral à la réalisation de ce modeste travail.

# **Dédicace**

*Je dédie ce travail*

**A ma chère mère : Khadidja,A**

**mon cher père : Nasser,**

*Qui n'ont jamais cessés, de formuler des prières à mon égard, de me soutenir et de m'épauler pour que je puisse atteindre mes objectifs.*

**A mes frères : Oussama et Younes,A**

**ma chère sœur : Wissem,**

*Pour ses soutiens moraux et leurs conseils précieux tout au long de mes études.*

**A ma chère grande mère,**

*Qui je lui souhaite une bonne santé.*

**A ma chère binôme : Imene,**

*Pour son entente et sa sympathie.*

**A mes chères tantes et mes cousines**

*Qui m'ont aidé et supporté dans les moments difficiles.*

**A mes chère(s) ami (e)s**

*Pour leurs aides et supports dans les moments difficiles.*

**A toute ma famille,**

**A tous ceux que j'aime et ceux qui m'aiment.**

**Alismail Imène**

# *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail*

*A la mémoire de ma très chère Mère*

*A mon cher Père, en témoignage et en gratitude de son dévouement, de son soutien permanent durant toutes mes années d'études, son sacrifice illimité, son réconfort moral, pour tout cela et pour ce qui ne peut être dit, mes affectations sans limite.*

*A mes très chères sœurs Safia, Marwa, Malak et Fella*

*mes très chers frères Ayman et Anis*

*A mes très chers grand père et grande mère*

*Qui je leurs souhaite une bonne santé.*

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

*A tous mes enseignants et camarades de promotion Génie des procédés del'environnement*

*A toute ma famille*

*A tous ceux que j'aime et ceux qui m'aiment.*

**Hiaddihine Imène**

## ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو إزالة الميثيل الأخضر بواسطة البنتونيت التجاري و المونتموريونيت الصودي باستعمال عملية الإمتزاز. تمت دراسة تأثير بعض العوامل مثل وقت التلامس ، كتلة الممتزات، درجة حموضة الوسط، التركيز الأولي للممتزات و درجة الحرارة. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها بأن وقت التلامس يقدر بحوالي ١٥ و ٢٠ د للبنتونيت التجاري و المونتموريونيت الصودي، التركيز الكتلي يقدر بحوالي ١٥ و ٢٠ مغ للبنتونيت التجاري و المونتموريونيت الصودي، أقصى كمية ممتزة تقدر بحوالي ٩٩ و ٩٦ مغ/غ للبنتونيت التجاري و المونتموريونيت الصودي على التوالي و بالنسبة لدرجة الحموضة فإنه ٧. البيانات التجريبية الحركية موصوفة جيدا بنموذج الرتبة الاولى الزائفة و متساويات الحرارة للإمتزاز Langmuir. أظهرت الدراسة الديناميكية الحرارية بأن عملية الإمتزاز تلقائية و ناشرة للحرارة. الكلمات المفتاحية : الإمتزاز، للبنتونيت التجاري، الميثيل الأخضر، المونتموريونيت الصودي.

## Résumé

L'objectif de cette étude est l'élimination de vert de méthyle par la bentonite commerciale et la montmorillonite sodique 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'adsorbant et température ont été étudiés. Les résultats obtenus montrent que le temps de contact est 5min pour la bentonite commerciale et 15 min pour la Na-Mt, la concentration massique est de 15 et 20 mg pour bentonite commerciale et Na-Mt, la quantité adsorbée maximale est à environ 99 et 96 mg/g pour la bentonite commerciale et Na-Mt, respectivement et pour pH est 7. Les données cinétiques expérimentales sont bien décrites par le modèle de pseudo-premier ordre et les isothermes d'adsorption par le modèle de Langmuir. L'étude thermodynamique a montré que le processus d'adsorption est spontané, exothermique.

Mots clés : Adsorption, bentonite commerciale, vert de méthyle, montmorillonite sodique.

## Abstract

The objective of this study is the removal of methyl green by commercial bentonite and sodic montmorillonite using adsorption processus. The influence of certain parameters such as contact time, adsorbent amount, and pH of the medium, adsorbate initial concentration and temperature were studied. The results obtained show that contact time is 5 min for commercial bentonite and 15 min for Na-Mt, mass concentration is 15 and 20 mg for commercial bentonite and Na-Mt, the maximum adsorbed amount was around 99 and 96 mg/g for commercial bentonite and Na-Mt, respectively and for pH is 7. The experimental kinetic data are well described by the pseudo-first order model and the adsorption isotherms by the Langmuir model. The thermodynamic studies showed that the adsorption processus is spontaneous and exothermic.

Keywords: Adsorption, commercial bentonite, methyl green, sodic montmorillonite.

**Table des matières**

Remercîment.....Error! Bookmark not defined.  
Liste des figures .....9  
Liste des tableaux .....11  
Liste d'abréviations .....1  
Introduction générale .....1

**Chapitre I. Pollution des eaux et les colorants**

I.1. Introduction.....3  
I.2. Généralités sur la pollution.....3  
I.2.1. Définitions.....3  
I.2.2. Origine de la pollution.....4  
I.3. Différents types de la pollution .....5  
I.3.1. Pollution physique .....6  
I.3.2. Polluants chimiques.....6  
I.3.3. Polluants biologiques.....6  
I.3.4. Pollution microbiologique .....7  
I.4. Généralités sur les colorants .....7  
I.4.1. Utilisation et application des colorants .....8  
I.4.2. Différents types de colorants .....8  
I.4.3. Classification des colorants .....9  
I.5. Impact des colorants sur l'environnement et la santé.....17  
I.6. Toxicité des colorants .....19  
I.7.1. Méthodes physiques .....20  
I.7.2. Méthodes physico-chimique.....21  
I.7.3. Méthodes chimiques .....21  
I.7.4. Méthodes biologiques .....22

**Chapitre II. Argiles**

II.1. Généralités .....23  
II.2. Classification des argiles.....24  
II.2.1. Définitions des minéraux argileux.....24  
II.2.2. Minéraux de type 1:1 (ou T-O).....24  
II.2.3. Minéraux de type 2 :1 (ou T-O-T).....25  
II.2.4. Minéraux de type 2:1:1 (ou T-O-T-O)<sub>x</sub> .....25

II.3. Espaces interfoliaires .....	26
II.4. Structure cristalline du feuillet élémentaire .....	27
II.4.1. Structure de la couche tétraédrique .....	27
II.4.2. Structure de la couche octaédrique .....	28
II.5. Définition de la bentonite .....	29
II.6. Propriétés de la bentonite .....	29
II.6.1. Capacité d'échange cationique des argiles .....	29
II.6.2. Capacité de gonflement.....	30
II.6.3. Thixotropie.....	30
II.6.4. Colloïdalité .....	30
II.6.5. Plasticité .....	30
II.6.6. Surface spécifique .....	30
II.7. Structure de la montmorillonite .....	31
II.8. Domaines d'application .....	32

**Chapitre III. Adsorption**

III.1. Introduction.....	34
III.2. Généralités sur l'adsorption .....	34
III.2.1. Définition .....	34
III.2.2. Principe de l'adsorption .....	34
III.2. Description du phénomène d'adsorption .....	35
III.3. Types d'adsorption.....	35
III.3.1. Adsorption physique ou physisorption .....	36
III.3.2. Adsorption chimique ou chimisorption .....	36
III.4. Adsorption des liquides .....	37
III.4.1. Isothermes d'adsorption .....	37
III.4.2. Modélisation des isothermes d'adsorption .....	37
III.5. Cinétique d'adsorption .....	39
III.5.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption .....	41
III.6. Facteurs influençant l'adsorption.....	41
III.9. Domaines d'application.....	44

**Chapitre IV. Matériels et méthodes expérimentales**

IV.1. Introduction.....	45
IV.2. Produits et matériels.....	45
IV.2.1. Produits.....	45

<b>IV.2.2. Matériels .....</b>	<b>46</b>
<b>IV.3. Techniques de caractérisation des adsorbants .....</b>	<b>46</b>
<b>IV.3.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (IRTF).....</b>	<b>47</b>
<b>IV.4. Méthodes d'analyse des solutions .....</b>	<b>48</b>
<b>IV.4.1. Spectrophotomètre UV /visible .....</b>	<b>48</b>
<b>IV.4.2.Appareillage.....</b>	<b>49</b>
<b>IV.4.3.Méthode d'analyse.....</b>	<b>49</b>
<b>IV.5. Mise en œuvre des tests d'adsorption (adsorption en batch).....</b>	<b>50</b>
<b>IV.5.1.Choix de colorant de vert de méthyle .....</b>	<b>50</b>
<b>IV.5.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage.....</b>	<b>51</b>
<b>IV.5.3. Influence du temps de contact.....</b>	<b>51</b>
<b>IV.5.4. Influence de la masse d'adsorbant .....</b>	<b>52</b>
<b>IV.5.5. Influence du pH du milieu.....</b>	<b>52</b>
<b>IV.5.6. Isotherme d'adsorption .....</b>	<b>53</b>
<b>IV.5.7. Influence de la température .....</b>	<b>53</b>

**Chapitre V. Résultats et discussions**

<b>V.1. Introduction .....</b>	<b>55</b>
<b>V.2. Caractérisation des matériaux .....</b>	<b>55</b>
<b>V.2.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (IRTF) .....</b>	<b>55</b>
<b>V.2.2. Spectroscopie de la Fluorescence des rayons X (FRX) .....</b>	<b>56</b>
<b>V.3. Application à l'adsorption .....</b>	<b>57</b>
<b>V.3.1. Courbe d'étalonnage.....</b>	<b>57</b>
<b>V.3.2. Etude de la cinétique d'adsorption.....</b>	<b>58</b>
<b>V.3.3. Influence de la quantité d'adsorbant.....</b>	<b>61</b>
<b>V.3.4. Influence du pH sur l'adsorption .....</b>	<b>62</b>

**Conclusion générale**

<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>73</b>
<b>Annexe .....</b>	<b>82</b>

Liste des figures

<i>Figure I.1. Classification des colorants</i> .....	10
<i>Figure I.2. Structure moléculaire d'un colorant azoïque.</i> .....	11
<i>Figure I.3. Structure moléculaire d'un colorant indigoïde</i> .....	11
<i>Figure I.4. Structure du xanthène</i> .....	12
<i>Figure I.5. Structure d'anthraquinone</i> .....	12
<i>Figure I.6. Structure moléculaire d'un colorant phtalocynine</i> .....	13
<i>Figure I.7. Structure d'un colorant nitre et nitrosé</i> .....	13
<i>Figure I.8. Structure d'un colorant triphénylméthane</i> .....	14
<i>Figure I.9. Classification chimique des colorants synthétiques</i> .....	14
<i>Figure I.10. Structure d'un colorant anionique</i> .....	15
<i>Figure I.11. Structure d'un colorant cationique</i> .....	15
<i>Figure I.12. Structure de Noir Eriochrome T</i> .....	16
<i>Figure I.13. Structure moléculaire d'un colorant à mordant</i> .....	17
<i>Figure I.14. Représentation schématique des effets des effluents de l'industrie textile sur l'environnement</i> .....	18
<i>Figure II.1. Représente de la nature de la Kaolinite. La distance «h» représente la distance entre les plans des milieux des feuillets (aussi appelée «distance basal» ou «d<sub>001</sub>»)</i> .....	25
<i>Figure II.2. Représente de divers minéraux argileux 2/1</i> .....	25
<i>Figure II.3. Représentation de la couche tétraédrique. v (a) et (b) mettent respectivement en évidence la plus petite unité cristallographique et la structure de base du plan basal, et (c) montre le plan basal foré par les oxygènes basaux. En rouge et jaune sont respectivement les oxygènes et les cations métalliques et les tirets violets représentent le contour de la cavité hexagonal</i> .....	28
<i>Figure II.4. Structure octaédrique de AL(OH)<sub>6</sub></i> .....	28
<i>Figure II.5. Représentation schématique de la structure de la montmorillonite</i> .....	Error!
<i>Bookmark not defined.</i>	
<i>Figure III.1. Les quatres principaux types d'isotherme</i> .....	37
<i>Figure III.2. Mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain d'adsorbant</i> .....	40
<i>Figure IV.1. Bentonite commerciale utilisée</i> .....	46

## Liste des figures

<i>Figure IV.2. Structure chimique du colorant vert de méthyle .....</i>	<i>50</i>
<i>Figure V.1. Spectre IRTF de : (a) bentonite commerciale et (b) Na-Mt.....</i>	<i>55</i>
<i>Figure V.2. Courbe d'étalonnage de vert de méthyle.....</i>	<i>57</i>
<i>Figure V.3. Influence du temps de contact sur la quantité adsorbée de VM sur la bentonite commerciale et la montmorillonite sodique (VM: 100 mg/L, masse d'adsorbant: 1 g/L).....</i>	<i>58</i>
<i>Figure V.4. Représentation graphique d'une cinétique de pseudo premier ordre pour la montmorillonite sodique .....</i>	<i>60</i>
<i>Figure V.5. Représentation graphique d'une cinétique de pseudo deuxième ordre pour la montmorillonite sodique .....</i>	<i>60</i>
<i>Figure V.6. Influence de la concentration massique d'adsorption sur le taux d'élimination de vert de méthyle (VM: 100 mg/L).....</i>	<i>62</i>
<i>Figure V.7. Influence du pH de solution sur la quantité adsorbée de VM sur la bentonite commerciale et la Na-Mt .....</i>	<i>62</i>
<i>Figure V.8. Isotherme d'adsorption de VM sur la bentonite commerciale et la Na-Mt.....</i>	<i>63</i>
<i>Figure V.9. Représentation graphique de modèle de Langmuir .....</i>	<i>64</i>
<i>Figure V.10. Représentation graphique de modèle de Freundlich .....</i>	<i>64</i>
<i>Figure V.11. Représentation graphique de modèle de Temkin.....</i>	<i>65</i>
<i>Figure V.12. Influence de la température sur la quantité adsorbée de VM sur la bentonite commerciale et la Na-Mt. ....</i>	<i>67</i>
<i>Figure V.13. Variation de <math>\ln Q_e / C_e</math> en fonction de <math>1 / T</math>.....</i>	<i>67</i>

**Liste des tableaux**

*Tableau I.1. Principaux groupements chromophores et auxochroes, classés par intensité croissante .....8*

*Tableau II.1. "Schéma simplifiés montrant la classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces" .....26*

*Tableau II.2. L'application et utilisation de l'argile dans différents secteurs .....33*

*Tableau III.1. Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique .....36*

*Tableau VI.1. Caractéristiques de la bentonite commerciale utilisée .....46*

*Tableau VI.2. Propriétés physico-chimiques du colorant vert de méthyle. ....51*

*Tableau V.1. Analyse chimique de bentonite commerciale (% en poids).....56*

*Tableau V.2. Analyse chimique de montmorillonite-Na (% en poids). ....56*

*Tableau V.3. Paramètres de cinétique d'adsorption de VM sur la montmorillonite sodique. ....61*

*Tableau V.4. Valeurs des constantes de Langmuir, Freundlich et Temkin pour l'adsorption de VM sur la bentonite commerciale et la Na-Mt. ....65*

*Tableau V.5. Capacité maximales d'adsorption du VM sur divers adsorbants. ....66*

*Tableau V 6. Paramètres thermodynamiques d'adsorption de VM sur la bentonite commerciale et la Na-Mt. ....68*

## Liste d'abréviations

**Abs** : absorbance.

**AFNOR** : L'Association Française de Normalisation.

**AIPEA** : l'Association Internationale Pour l'Etude des Argiles.

**C<sub>e</sub>** : concentration adsorbée à l'équilibre (mg/l).

**C<sub>0</sub>** : concentration initiale en adsorbat (mg/l).

**E%** : taux d'élimination.

**FRX** : Fluorescence des rayons X.

**H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** : acide sulfurique.

**IRTF** : Infrarouge à Transformé de Fourier.

**K<sub>L</sub>** : constante de Langmuir.

**K<sub>T</sub>** : constante de Temkin.

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

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

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

**Na-Mt** : Montmorillonite sodique.

**NaOH** : hydroxyde de sodium.

**n, K<sub>F</sub>** : constantes de Freundlich.

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

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

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

**RX** : rayons X.

**t** : temps (min).

**T** : température absolue (K).

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

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

**VM** : vert de méthyle.

**ΔH°** : variation de l'Enthalpie (kJ/mole) ou (cal/mole).

**ΔS°** : variation de l'Entropie (J/mole. K) ou (cal/mole.K).

**ΔG°** : l'enthalpie libre standard (kJ/mole).

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

## **Introduction générale**

L'adsorption est une méthode physicochimique simple, économique et très utilisée pour traiter les effluents contenant des contaminants organiques comme les colorants. Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant tels que les alumines, le charbon actif et les argiles, etc. [1,2].

Les argiles sont des matériaux peu onéreux et facilement accessibles qui présentent d'excellentes propriétés d'échanges cationiques. Leur taille nanométrique et leur structure feuilletée 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 [3, 4, 5].

Le travail présenté dans ce manuscrit a pour objectif principal l'adsorption d'un colorant cationique (vert de méthyle) sur la bentonite commerciale et la montmorillonite sodique. Notre travail est présenté en cinq chapitres essentiels.

Le premier chapitre fera l'objet d'une bibliographie sur les colorants, leurs classifications au domaine du textile, leurs origines et leurs applications. Nous exposerons également les problèmes de pollution causés par ces rejets. Nous présentons aussi une partie qui traite les colorants et leurs toxicités.

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

Le troisième chapitre est axé sur l'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 quatrième chapitre est consacré à la description du matériel et des méthodes expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude. Les produits et réactifs, les modes opératoires, la méthode d'analyse, caractérisation des matériaux et les dispositifs expérimentaux utilisés y seront présentés.

## *Introduction générale*

Le cinquième chapitre d'écrit dans un premier temps les résultats de la caractérisation des matériaux. Dans un deuxième temps, nous détaillerons et discuterons l'élimination de vert de méthyle par les deux adsorbants en tenant compte de l'influence de divers paramètres tels que le temps de contact, la masse de l'adsorbant, le pH de solution, la concentration initiale de colorant et la température.

Enfin, une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail ainsi que des perspectives futures en visage ab les afin de poursuivre et d'élargir cette étude vers d'autres applications.

## **Chapitre I. Pollution des eaux et les colorants**

### **I.1. Introduction**

La réserve totale d'eau sur Terre est de 1,4 milliard de km<sup>3</sup>. La quasi-totalité de cette réserve est contenue dans les océans, soit 97% de l'eau disponible. L'eau potable représente 3% de la réserve, malheureusement 2% de cette eau n'est pas accessible (contenue dans les glaciers). On en déduit donc que l'eau potable disponible est présente à moins de 1% de sa réserve totale.

L'eau est renouvelable, elle est restituée au milieu extérieur après tout usage, plus ou moins polluée. Ces pollutions la rendent impropre pour un autre usage et constituent un danger pour la santé, l'hygiène et l'environnement, etc. Les polluants qui ont le plus d'attention médiatique de nos jours sont les métaux lourds, comme le plomb et le mercure, ainsi que les hydrocarbures.

La pollution de l'eau est due essentiellement aux activités humaines par rejets bien localisés (villes et industries) à l'extrémité d'un réseau d'égout ou par des rejets diffus (lessivage des sols agricoles, de l'élevage, les décharges, etc.) ainsi qu'aux phénomènes naturels. Elle a des effets multiples qui touchent aussi bien la santé publique que les organismes aquatiques, ainsi que la flore et la faune terrestre.

### **I.2. Généralités sur la pollution**

#### **I.2.1. Définitions**

La législation européenne définit la pollution comme " l'introduction directe ou indirecte, par suite de l'activité humaine, de substances ou de chaleur dans l'air, l'eau ou le sol, susceptibles de porter atteinte à la santé humaine ou à la qualité des écosystèmes aquatiques et terrestres, qui entraînent des détériorations aux biens matériels, une détérioration ou une entrave à l'agrément de l'environnement ou d'autres utilisations légitimes de ce dernier " [6].

Selon le dictionnaire de l'environnement, les termes normalisés de l'Association Française de Normalisation (AFNOR), le polluant est défini comme un altéragène biologique, physique ou chimique, qui au-delà d'un certain seuil, et parfois dans certaines conditions, développe des impacts négatifs sur tout ou une partie d'un écosystème ou de l'environnement en général [6].

Dans le cas particulier de l'eau, cela concerne tout déversement, écoulement, dépôt direct ou indirect d'eaux ou de matières et plus généralement tout fait susceptible d'altérer la qualité des eaux de surface, souterraines ou marines. La pollution des eaux dans son sens le plus large est défini comme "tout changement défavorable des caractéristiques naturelles dont les causes sont directement ou indirectement en relation avec les activités humaines" [6].

Les éléments polluants arrivent au milieu naturel de deux façons différentes : par des rejets localisés (à l'extrémité d'un réseau d'égouts), par des rejets diffus (lessivage des sols...). Une fois dans l'eau, ces éléments polluants peuvent provoquer des effets immédiats : mort rapide de différents organismes et différés ou à long terme : accumulation des substances chez certains organismes au cours du temps entraînant des maladies ou la mort [6].

L'eau peut s'infiltrer dans le sous-sol, elle entraîne alors les polluants avec elle, ce qui provoque une pollution des eaux souterraines caractérisée par une propagation lente et durable. Si le niveau de pollution n'atteint pas un seuil critique, l'eau est capable de s'auto-épurer, c'est-à-dire, d'éliminer progressivement les agents polluants. Dans la plupart des cas, le niveau de pollution est trop important pour que cette autoépuration soit efficace. Il est donc nécessaire de dépolluer l'eau, soit avant son utilisation (eau potable), soit avant la rejeter dans le milieu naturel (eau usée). Cette dépollution est réalisée dans des installations dites "stations d'épuration" [6].

### **I.2.2. Origine de la pollution**

L'origine de la pollution peut être humaine ou d'origine environnementale [7] :

#### ***I.2.2.1. Pollution d'origine humaine***

Les pollutions d'origine humaine, dites aussi anthropiques, ont de nombreuses formes qui peuvent être locales, culturelles, ponctuelles, accidentelles, diffuses, chroniques, génétiques, volontaires, involontaires, etc. Cette pollution est une diffusion directe ou indirecte dans l'environnement de polluants. Ce sont souvent des sous-produits involontaires d'une activité humaine, comme les émissions des pots d'échappement. Les déchets de produits de consommation courants (emballages, batteries usagées) jetés sans précautions dans l'environnement biophysique et dans l'environnement humain, constituent également une source de pollution très fréquente. Il peut aussi s'agir de phénomènes physiques (comme la chaleur, la lumière, la radioactivité, l'électromagnétisme, etc.), dont le caractère impur ou

malsain est généralement relatif car dépendant de la dose, de la durée d'exposition, d'éventuelles synergies, etc. Il est relatif :

- ✓ Soit à leur nature de « poison » pour l'homme ou l'environnement (exemple : mercure de la baie de Minamata ; smog londonien généré par la combinaison d'un phénomène climatique naturel et d'émissions causées par le chauffage urbain); par extension, le simple caractère désagréable, même sans danger, peut suffire à invoquer le qualificatif de pollution là où le mot "nuisance" est souvent préféré;
- ✓ Soit à leur nature tératogène (provoquant des malformations chez les nouveau-nés), même non associée à un caractère toxique ;
- ✓ Soit à leur nature de perturbateur endocrinien ;
- ✓ Soit en dépit de leur caractère non directement toxique pour l'homme et les êtres vivants, à leur capacité éventuelle à changer ou perturber le fonctionnement d'un écosystème ou de la biosphère, soit en détruisant la vie (exemple: insecticides) ou ses conditions (exemple : chlorofluorocarbones détruisant la couche d'ozone), soit au contraire en sur favorisant certaines expressions (exemple: nitrates ou phosphates agricoles, favorisant une flore nitrophile au détriment des autres espèces, voire l'eutrophisation ou la dystrophisation des zones humides, baies marines, évoluant vers des zones mortes dans les cas les plus graves). Il peut aussi s'agir d'introduction d'espèces ou de pollution génétique pouvant perturber le fonctionnement des écosystèmes, c'est-à-dire l'introduction d'espèces ou de gènes dans un biotope d'où ils étaient absents ou de pollution par des gaz à effet de serre tels que le gaz carbonique ou le méthane.

#### ***1.2.2.2. Pollution d'origine environnementale***

La pollution d'origine environnementale peut être soit :

- ✓ La conséquence directe ou indirecte de catastrophes naturelles, tels que le volcanisme liée à des phénomènes naturels, tels que les éruptions solaires;
- ✓ La conséquence d'un captage d'eau potable par un animal qui ferait ses besoins à proximité, ou qui serait mort et en décomposition dans l'eau.

### **I.3. Différents types de la pollution**

On distingue la pollution accidentelle et la pollution chronique. Une pollution accidentelle est une pollution ponctuelle, souvent de grande envergure, comme une marée noire. Une

pollution chronique correspond quant à elle au rejet de matières permanentes de faibles doses de polluants dans un écosystème (émissions urbaines, activités agricoles, rejets industriels [8].

### **I.3.1. Pollution physique**

Elle résulte de différents éléments solides entraînés par les rejets domestiques et industriels.

On distingue [9] :

- ✓ **Pollution solide** : elle provient des particules solides apportées par les eaux industrielles ainsi que les eaux de ruissellement et issue des décharges de déchets à ciel ouvert.
- ✓ **Pollution thermique** : causée généralement par les eaux des circuits de refroidissement des usines, en effet tout changement de température de l'eau a des conséquences significatives sur l'équilibre écologique du milieu aquatique naturel et la survie des organismes vivants.
- ✓ **Pollution radioactive** : liée aux rejets des éléments radioactifs par les installations et les centrales nucléaires ainsi que les usines de traitement de déchets radioactifs.

### **I.3.2. Polluants chimiques**

La pollution chimique d'une eau est autrement plus complexe et peut provenir de plusieurs sources. On distingue selon la nature de la pollution chimique [10] :

- ✓ Les éléments chimiques minéraux ;
- ✓ Les éléments chimiques organiques.

### **I.3.3. Polluants biologiques**

Les humains sont les plus importants pollueurs biologiques de la planète : les contaminants fécaux sont parmi les polluants biologiques des sources d'eau potable; par conséquence l'homme et les animaux domestiques sont souvent contaminés par des microbes pathogènes. Les bactéries présentes dans la matière organique peuvent avoir des effets néfastes sur la santé humaine et animale. Telles que les streptocoques, Cryptosporidium, Escherichia coli O157, etc. En outre la pollution virale de la biosphère peut aussi avoir des effets dévastateurs et selon les estimations, il y en a dix fois plus de virus sur la Terre que l'ensemble des cellules vivantes [11].

**I.3.4. Pollution microbiologique**

L'eau peut contenir des microorganismes pathogènes (virus, bactéries, parasites) ils sont dangereux pour la santé humaine, et limitent donc les usages que l'on peut faire de l'eau (industrie, utilisation domestique, etc.) [12].

**I.4. Généralités sur les colorants**

De tout temps, l'homme a utilisé les colorants pour ses vêtements, pour sa nourriture et pour la décoration de son habitation. Ainsi, dès l'antiquité, il a su extraire les matières colorantes à partir de végétaux comme l'indigo et d'animaux comme le carmin extrait de la cochenille. Ceci a permis le développement du commerce entre les différentes peuplades de l'époque. L'utilisation de ces colorants naturels s'est prolongée jusqu'à la première moitié du XIX<sup>ème</sup> siècle. Ils furent ensuite progressivement remplacés par des colorants synthétiques, lesquels sont mieux adaptés à de nombreux usages particuliers (en 1988, la production française a été de 46500 tonnes). Le procédé de fabrication de ces composés repose sur les amines benzéniques (anilines, naphtylamine) qui aboutissent à des réactions de diazotation et de copulation [13].

On sait que la couleur résulte d'une part, de l'interaction entre le rayonnement du spectre visible et de la matière et d'autre part, elle est le complément de la radiation absorbée (c'est-à-dire que la couleur observée résulte de la superposition des radiations non absorbées). Ceci se traduit par des transitions électroniques des orbitales moléculaires de l'état fondamental vers celles de l'état excité. Il est connu également que les substances colorées doivent cette coloration à une conjugaison très étendue à plusieurs instaurations qui contribuent hautement à son intensité appelées : chromophores. Des exemples typiques les illustrant sont : C=C, C=O, N=N, N=O, C=S ainsi que les cycles aromatiques. Ce qui donc, confère aux colorants, une structure assez complexe. De plus, ces chromophores possèdent souvent des auxochromes comme -OH, -NH<sub>2</sub> et des halogènes. Ils contribuent ainsi à augmenter l'intensité de l'absorption, donc, de la couleur en participant à l'extension de la conjugaison par l'intermédiaire de leur doublet libre, sans pour autant qu'ils absorbent dans le domaine de la longueur d'onde du substrat [13].

Le tableau ci-dessous représente les principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

**Tableau I.1.** Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [14].

<i>Groupements chromophores</i>	<i>Groupements auxochromes</i>
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyle (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyle (-C=C-)	Hydroxy (-HO)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Croupes donneurs d'électrons

#### I.4.1. Utilisation et application des colorants

Pour se convaincre de l'importance des matières colorantes, il suffit d'examiner l'ensemble des produits manufacturés soumis à une opération de coloration. Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants [15] :

- ✓ Textiles : 60% ;
- ✓ Papier : 10% ;
- ✓ Matières plastiques et élastomères : 10% ;
- ✓ Cuirs et fourrures : 3%.

Les autres applications concernent les produits alimentaires, le bois et la photographie.

#### I.4.2. Différents types de colorants

Le premier colorant synthétique, la mauvéine a été obtenue par Perkin en 1856. Il a été utilisé sur la soie et le coton. Suivant cet exemple, beaucoup d'autres colorants ont été synthétisés et ont d'abord été désignés par des noms de plantes (Amarante, fuchsine, garance, mauvéine, etc.), par des noms de minerais (vert de malachite, auramine, etc.) puis finalement, selon leur structure chimique (bleu de méthylène, violet de méthylène, etc.). Actuellement, les colorants sont répertoriés par leur couleur, par leur marque commerciale, par leur procédé d'application et par un code les caractérisant. Ce code est composé de chiffres et de lettres comme par exemple B = bleuâtre, R = rougeâtre, Y ou G ou J = Jaunâtre [15].

Cette classification existe en détail dans la colore index. Outre cela, les colorants qui sont particulièrement utilisés dans le textile, sont classés sous un nom de code indiquant leur classe, leur nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple C.I. acid yellow 1). D'une

manière générale, la classification des colorants peut être faite aussi sur la base de leur constitution chimique (colorants azoïques, anthraquinoniques, triaziniques, etc.) ou sur la base du domaine d'application. Pour ce dernier point, elle est liée directement à l'intérêt porté par le fabricant pour les matières colorantes. Dans cette étude, nous exposerons les colorants utilisés dans le textile et l'alimentation [16].

### **I.4.3. Classification des colorants**

Tous les composés aromatiques absorbent l'énergie électromagnétique mais seulement ceux qui ont la capacité d'absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) sont colorés. En outre, les colorants consistent en un assemblage de groupe chromophores (groupes aromatiques conjugués (liaison  $\pi$ ) liaisons non liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition), auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons  $\pi$  diminue tandis que l'activité des électrons  $\pi$  ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy, etc.) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système p, la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [17].

La figure I.1 représente la classification des colorants.

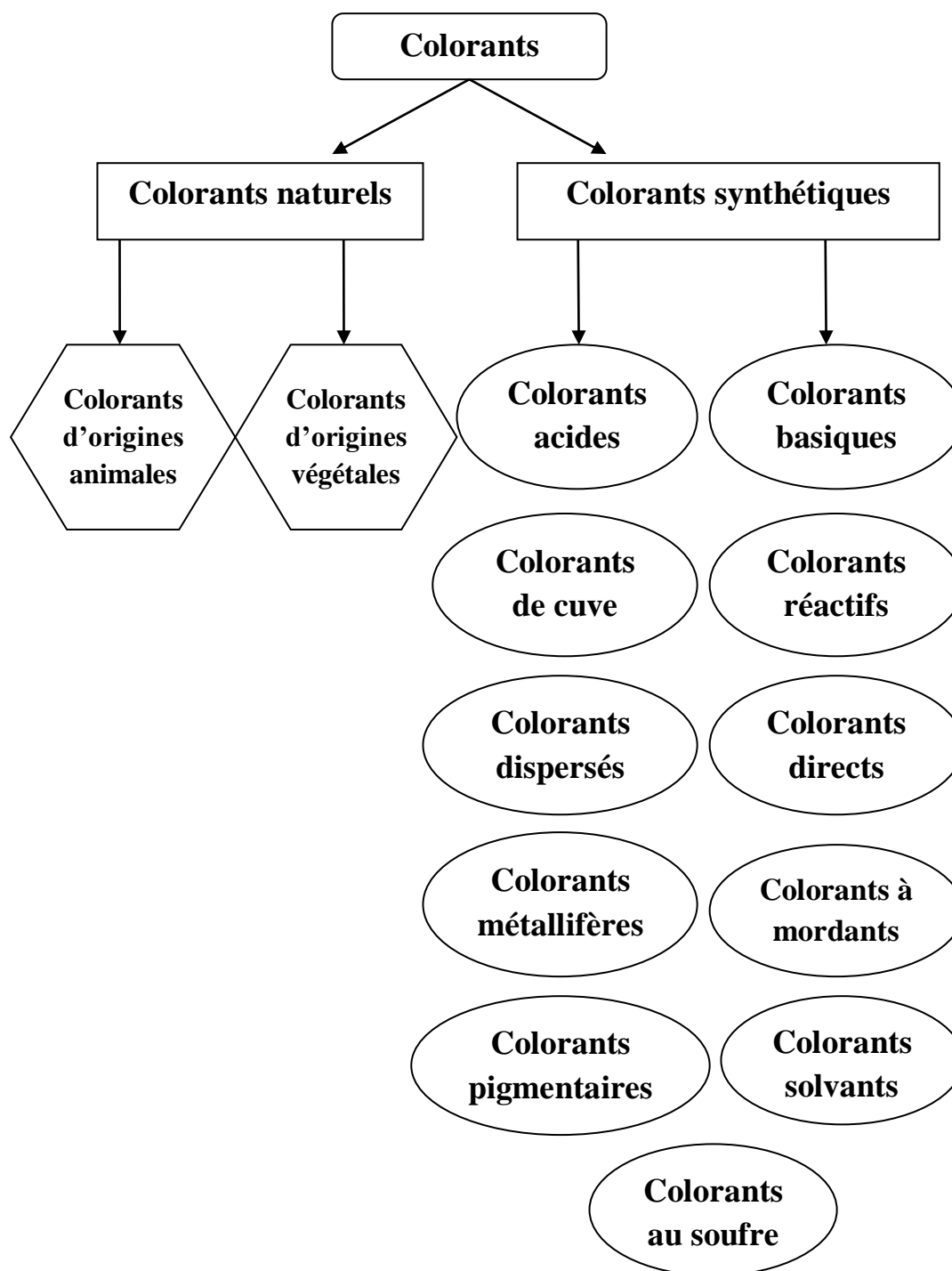


Figure I.1. Classification des colorants [18].

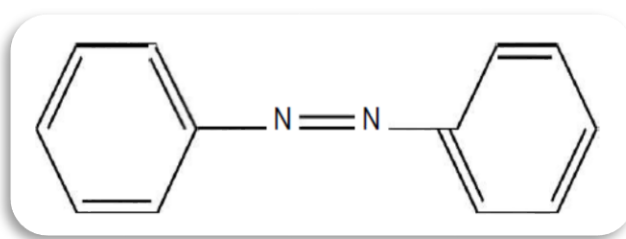
#### 1.4.3.1. Classification chimique

Le classement d'après la structure chimique s'appuie principalement sur la nature du chromophore.

**✓ Colorants azoïques**

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques.

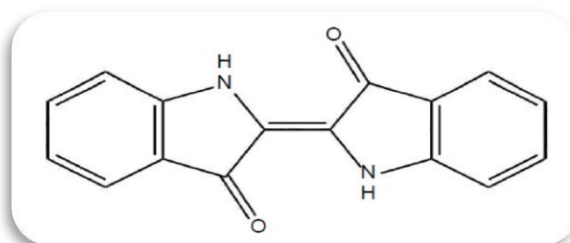
Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50 % de la production mondiale de matières colorantes. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories: les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents. Or ces composés organiques cancérogènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [19].



**Figure I.2.** Structure moléculaire d'un colorant azoïque [19].

**✓ Colorants indigoïdes**

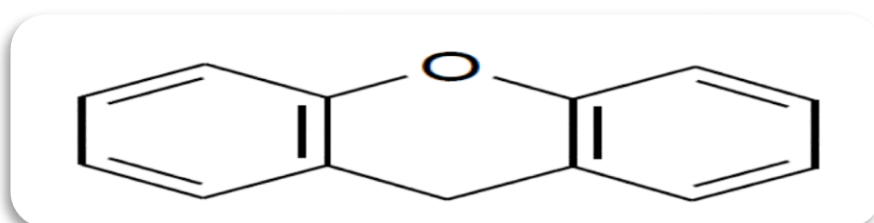
Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales [19].



**Figure I.3.** Structure moléculaire d'un colorant indigoïde [19].

**✓ Colorants xanthènes**

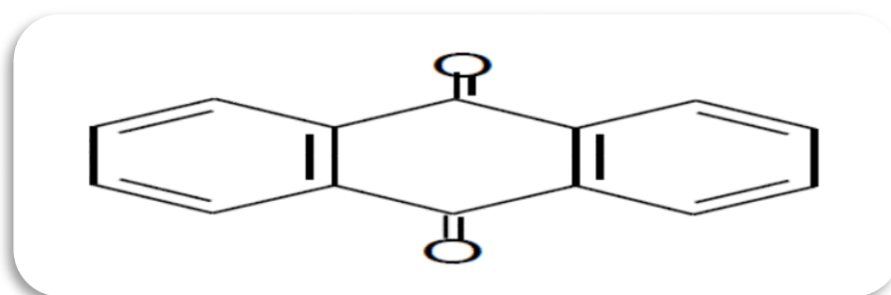
Les xanthènes sont des composés organiques tricycliques. Ils sont constitués d'un cycle de pyrane encadré par deux cycles de benzène. Les colorants de cette famille sont caractérisés par une intense fluorescence. Ils sont utilisés comme colorants alimentaire, cosmétique, textile et pour l'impression [20].



**Figure I.4.** Structure du xanthène [20].

**✓ Colorants anthraquinoniques**

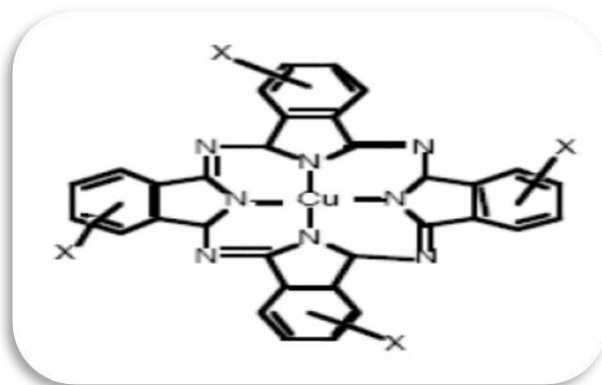
L'anthraquinone est un dérivé de l'anthracène. Il existe à l'état naturel dans certaines plantes (la bourdaine, le séné, l'aloès, la rhubarbe). La molécule de base de ce groupe de colorant est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle ( $>C=O$ ) sur un noyau quinonique. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri acétate de cellulose [20].



**Figure I.5.** Structure d'anthraquinone [20].

**✓ Phtalocyanines**

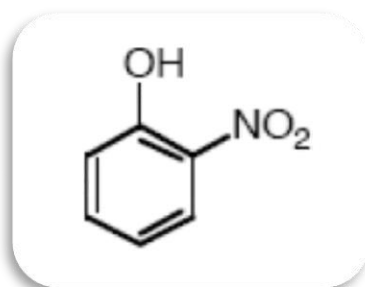
Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [21].



**Figure I.6.** Structure moléculaire d'un colorant phtalocynine [21].

✓ **Colorants nitrés et nitrosés**

Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro ( $-\text{NO}_2$ ) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [21].



**Figure I.7.** Structure d'un colorant nitre et nitrosé [21].

✓ **Colorants triphénylméthanés**

Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes [21].

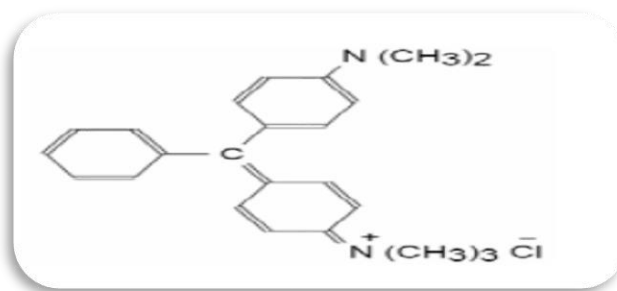


Figure I.8. Structure d'un colorant triphénylméthane [21].

La classification chimique des colorants synthétiques peuvent être résumé dans le schéma ci-dessous.

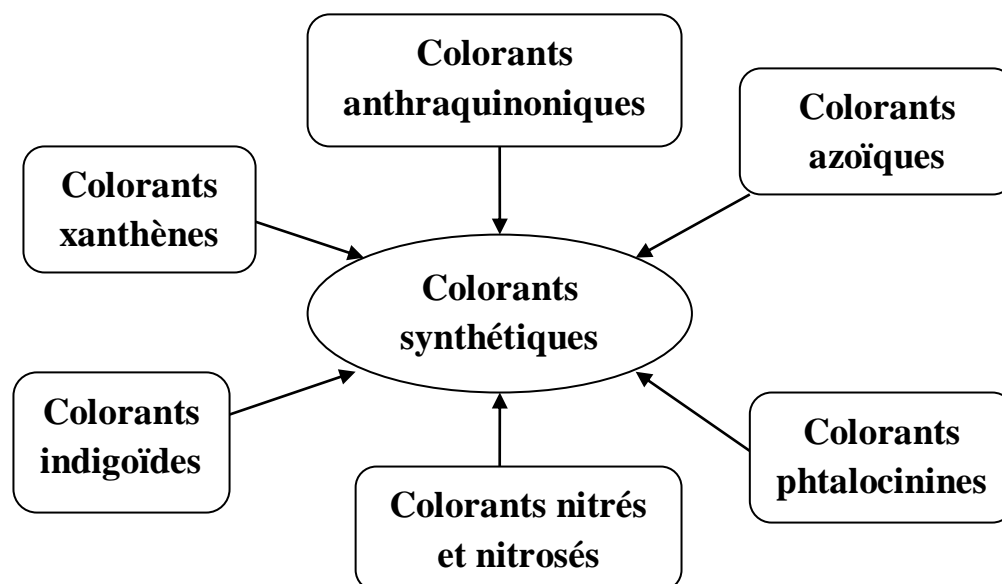


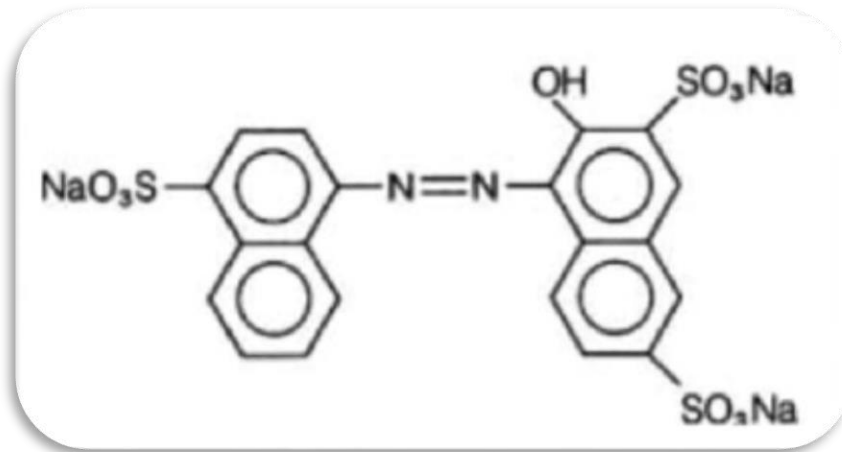
Figure I.9. Classification chimique des colorants synthétiques [18].

#### I.4.3.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les divers supports à colorer et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant - substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [22].

✓ **Colorants acides ou anioniques**

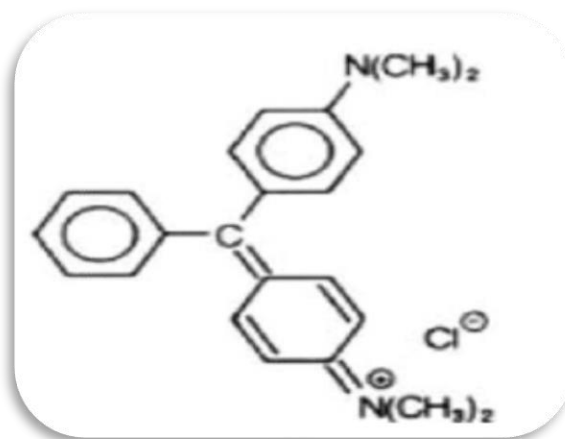
Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [22].



**Figure I.10.** Structure d'un colorant anionique [22].

✓ **Colorants basiques ou cationiques**

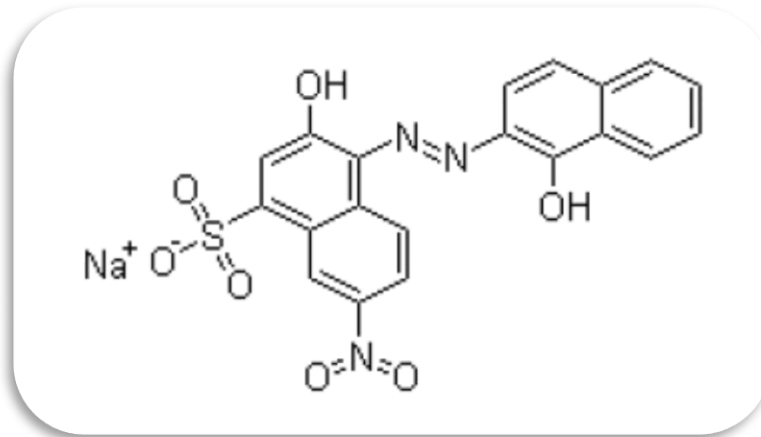
Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. C'est une classe des colorants porteurs d'ions positifs et reconnus pour leurs nuances brillantes. Les colorants basiques se composent de grosses molécules et ce sont des sels solubles dans l'eau. Ils ont une affinité directe pour la laine et la soie et peuvent être utilisés sur le coton. La solidité des colorants basiques sur ces fibres est très faible [22].



**Figure I.11.** Structure d'un colorant cationique [22].

**✓ Colorants azoïques insolubles**

Produits à partir des réactions de diazotation copulation. Appliqués sur des fibres cellulosiques ces colorants donnent lieu à des nuances vives et résistantes [23].



**Figure I.12.** Structure de Noir Eriochrome T [23].

**✓ Colorants de cuve**

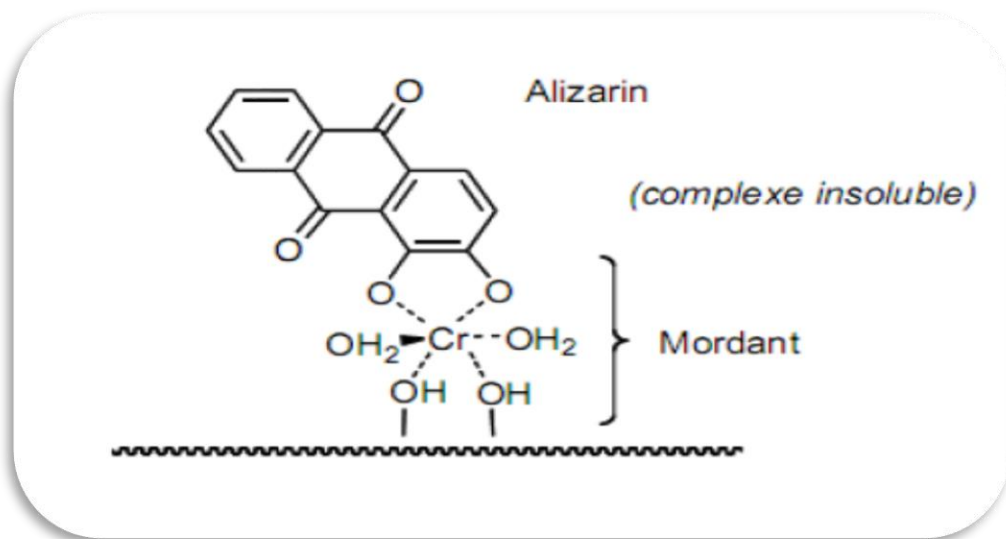
Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau appliqués sur la fibre après transformation par réduction alcaline en leucodérivés (forme soluble), ensuite la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale qui permet sa fixation sur la fibre. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation (lavage, rayons solaires), les colorants de cuve permettent de teindre les fibres cellulosiques (notamment le coton) et les fibres animales [24].

**✓ Colorants réactifs**

Les colorants réactifs sont solubles dans l'eau. Ils contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïque, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres. Ces colorants sont utilisés pour la teinture du coton, de la laine et des polyamides [24].

✓ **Colorants à mordant**

Un grand nombre de colorants naturels ne pouvait se fixer sur les fibres textiles qu'après traitement préalable de ces dernières. Ce traitement, dénommé mordantage, consiste à faire précipiter dans les fibres textiles des sels de certains métaux (Al, Fe, Cr, Co). Les colorants à mordant sont caractérisés par la présence des groupements fonctionnels capables de réagir avec des sels métalliques qui ont été fixé sur la fibre. Il en résulte la formation d'un complexe très solide et stable [24].



**Figure I.13.** Structure moléculaire d'un colorant à mordant [24].

**I.5. Impact des colorants sur l'environnement et la santé**

Le principal problème environnemental qui se pose dans l'industrie textile est celui des quantités d'eau rejetées et de leur charge chimique. Les autres questions importantes sont la consommation énergétique, les émissions dans l'atmosphère, les déchets solides et les odeurs qui peuvent représenter des nuisances significatives dans certains traitements. Les émissions dans l'atmosphère sont habituellement captées à la source. Comme elles sont contrôlées depuis longtemps dans différents pays. On dispose de bonnes données historiques sur les rejets atmosphériques pour chaque procédé spécifique. Ce n'est pas le cas pour les émissions dans l'eau. En effet, les flux provenant des différents procédés sont mélangés et donnent un effluent final dont les caractéristiques résultent d'une combinaison complexe de facteurs, tels que les types de fibres et les présentations de matières traitées, les techniques mises en œuvre et les types de produits chimiques et d'adjuvants utilisés [25].

Les problèmes environnementaux associés à la teneur en colorants résiduels dans les eaux usées constituent une préoccupation importante aussi bien pour l'industriel que pour le législateur environnementaliste. Les effets polluants des colorants dans l'environnement aquatique peuvent être toxiques en raison de leur accumulation dans les sédiments, les poissons et d'autres formes de vie aquatique (bioaccumulation) [26].

- ✓ **Bioaccumulation** : Leur nature synthétique et leur structure essentiellement aromatique expliquent le non biodégradabilité des colorants. En outre, une fois rejetées dans l'environnement, ces substances génèrent des composés toxiques qui à la base étaient leurs précurseurs. Ce caractère non biodégradable et leur persistance sous plusieurs autres formes auxiliaires justifient la forte accumulation des colorants dans l'écosystème et par conséquent intègrent dans la chaîne alimentaire. Ainsi, un organisme de la chaîne ne disposant pas de mécanismes spécifiques d'élimination du polluant constitue alors un réservoir d'accumulation. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent ainsi exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant aller jusqu'à cent mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau [26].

La figure I.14 illustre les effets des effluents de l'industrie textile sur l'environnement.

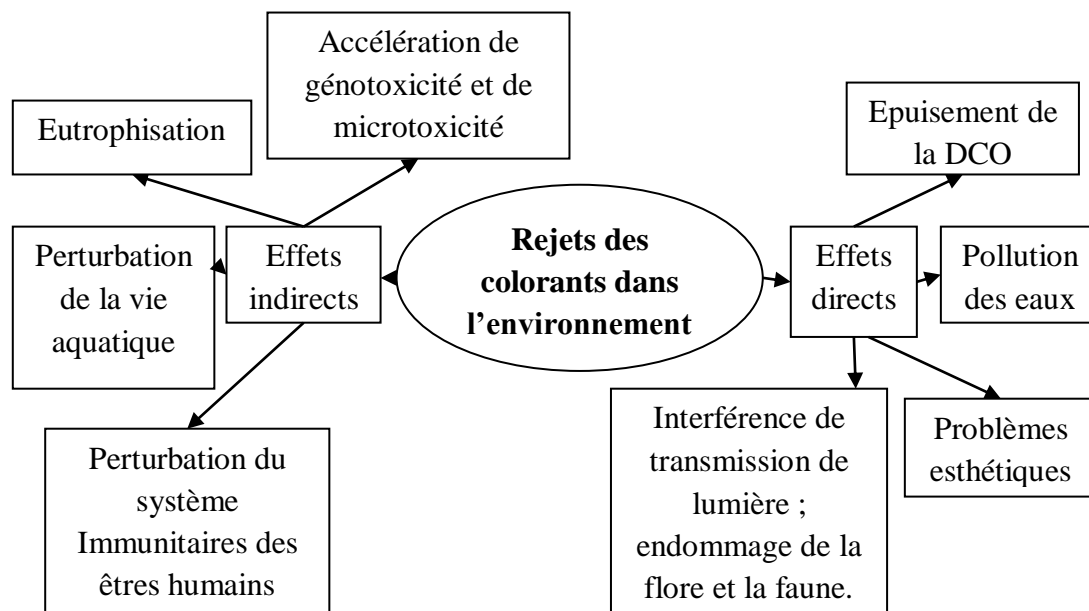


Figure I.14. Représentation schématique des effets des effluents de l'industrie textile sur l'environnement [27].

## **I.6. Toxicité des colorants**

Les eaux résiduelles de plusieurs industries telles que de textile, de papier, d'impression, de plastique, d'alimentaire et de cosmétique causent un problème environnemental très sérieux. En raison de leur production à grande échelle et de leur application très répandue, les colorants synthétiques sont à l'origine d'une pollution environnementale considérable et représentent un facteur de risque très sérieux pour la santé publique. Les colorants sont rejetés à des proportions importantes entre 10 et 15%. Les colorants basiques ont une haute intensité de couleurs et sont plus visibles même en très peu de concentration. Les colorants peuvent affecter l'activité photosynthétique dans la vie aquatique en raison de la diminution de la pénétration de la lumière et peuvent aussi être toxiques pour certaines espèces aquatiques en raison de la présence de métaux et des hydrocarbures, etc.) [28].

En outre, les colorants sont également cancérigènes chez diverses espèces. Ils peuvent aussi causer de graves problèmes aux êtres humains au niveau du rein, du système reproducteur, du foie, du cerveau et du système nerveux central. Les colorants azoïques sont toxiques à cause de la présence d'amines toxiques dans l'effluent. De même, les colorantes anthraquinones sont les plus résistants à la dégradation et la couleur reste pour un grand moment dans les effluents. Les colorants réactifs sont chimiquement stables, peu dégradables et solubles dans l'eau provoquant des troubles graves dans l'environnement [28].

Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues. Il s'est avéré que les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille de cationique sont les plus toxiques, bien qu'ils soient très toxiques, il est difficile d'évaluer leur comportement dans les eaux naturelles. On peut s'attendre à ce que les colorants cationiques s'adsorbent fortement dans les sédiments, ce qui réduira leurs effets toxiques [29].

En revanche, l'exposition aux amines aromatiques peut entraîner une méthémoglobinémie. Les amines oxydent le fer hémique de l'hémoglobine de Fe(II) en Fe(III), bloquant la liaison à l'oxygène. Cela se traduit par des symptômes caractéristiques comme la cyanose des lèvres et du nez, la faiblesse et les vertiges. La mesure dans laquelle diverses amines aromatiques peuvent provoquer une méthémoglobinémie varie toutefois largement [30].

La toxicité des azotiques par exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes sur l'homme et sur l'animal [31].

## **I.7. Procédés d'élimination des colorants**

L'utilisation intense et irrationnelle des colorants et l'énorme risque que représente pour la qualité de l'environnement et pour la santé humaine, ont été à l'origine de plusieurs travaux visant l'élimination de ces polluants. Des procédés, physiques, physico-chimiques, chimiques et biologiques ont été développés pour éradiquer ces colorants des milieux aquatiques [32].

### **I.7.1. Méthodes physiques**

Les prétraitements consistent à débarrasser les eaux usées des polluants solides les plus grossiers (dégrillage, dégraissage). Ce sont de simples étapes de séparation physique. Les polluants dissous peuvent être ensuite séparés par des méthodes physiques séparatives telles que l'adsorption sur charbon actif ou la filtration membranaire [33].

#### *✓ Techniques membranaires*

Les techniques membranaires sont considérées parmi les méthodes les plus importantes dans le domaine du traitement des eaux grâce à leurs efficacités et leurs respects de l'environnement puisque ce genre de traitement se fait sans addition de produits chimiques. Les membranes sont des filtres extrêmement fins capables de filtrer l'eau et par conséquent d'éliminer les contaminants existants [32].

On distingue quatre types de membranes utilisées pour l'élimination des colorants synthétique. Elles sont appliquées dans la microfiltration, la nanofiltration, l'osmose inverse et l'ultrafiltration. La microfiltration est généralement utilisée pour la rétention des colorants dispersés ou de cuve. L'ultrafiltration est généralement utilisée pour la purification de l'eau souterraine. Elle possède une grande efficacité en combinaison avec la méthode coagulation/floculation. Ont expérimenté cette technique pour la rétention des colorants bifonctionnels. La nanofiltration donne souvent des taux d'élimination importants des colorants présents dans des effluents de l'industrie textile. L'osmose inverse est la technique

la plus répandu en relation avec son efficacité vis-à-vis de la rétention de matières colorantes [32].

✓ **Adsorption**

L'adsorption sur les phases solides est une méthode qui a donné des résultats prometteurs pour l'élimination des colorants. De nombreux matériaux ont montré des capacités considérables de rétention de ces polluants. Le charbon actif est parmi les adsorbants le plus utilisé dans les filières de traitement d'eaux grâce à sa surface spécifique importante riche en sites actifs, sa capacité d'adsorption élevée et sa réactivité extérieure importante. En effet, l'adsorption sur charbons actifs présente de nombreux avantages: elle permet l'élimination d'une large gamme de polluants, dont différents types de colorants, mais aussi d'autres polluants organiques et inorganiques, tels que les phénols, les ions métalliques, les pesticides, les substances humiques, les détergents, ainsi que les composés responsables du goût et de l'odeur. A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plutôt efficace dans le domaine des faibles concentrations [32].

### **I.7.2. Méthodes physico-chimique**

✓ **Coagulation – floculation**

Sous le terme de coagulation-floculation, on entend tous les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculant chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Les flocs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et soufrés, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques. Par ailleurs, la coagulation floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau [34].

D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé : leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires [34].

### **I.7.3. Méthodes chimiques**

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées pour [33] :

- ✓ Le traitement des produits organiques dangereux présents en faibles concentrations, en prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante ;
- ✓ Le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique.

#### **I.7.4. Méthodes biologiques**

Le traitement biologique, présente l'un des moyens de dépollution des eaux usées. Il s'agit de la décomposition des effluents organiques dans l'eau par les microorganismes. On distingue deux catégories de traitements biologiques [35] :

##### **✓ Traitement aérobie**

Dans une unité biologique constituée d'un bassin de boue activée, les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies et autres microorganismes en une boue qui sédimente. Dans le cas idéal, les polluants organiques sont oxydés jusqu'au dioxyde de carbone. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation. Si ces techniques sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques, elles ne sont pas suffisamment efficaces pour les rejets textiles.

##### **✓ Traitement anaérobie**

A l'inverse de la biodégradation aérobie, la digestion anaérobie des composés organiques s'effectue en l'absence d'oxygène et forme du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. C'est un procédé efficace pour le traitement de déchets très chargés en DCO et le méthane formé peut être utilisé comme énergie de chauffage.

## Chapitre II. Argiles

### II.1. Généralités

Les argiles sont parmi les minéraux les plus connus à la surface de la terre et sont par ailleurs indispensables à notre existence. En effet, depuis des millénaires l'homme a utilisé l'argile comme matière première essentielle à ses besoins quotidiens. Grâce à sa malléabilité, l'argile peut être modelée et façonnée dans toutes les formes possibles et est notamment utilisée dans la fabrication de la poterie [36].

Une argile provient généralement de l'altération des roches. Elle est en perpétuelle évolution à l'échelle du temps géologique, en passant d'un minéral argileux à un autre et en changeant ses propriétés initiales selon l'environnement. Autrement dit le minéral argileux est issu de la dégradation chimique des composantes des roches magmatiques originelles [36].

Selon la roche d'origine, les conditions et le temps de réaction, on obtient les différentes argiles, qui deviennent de plus en plus décomposées jusqu'au quartz final. L'argile très abondante à la surface de la terre est aussi présente dans certaines météorites. Il n'existe pas de définition universelle du terme "argile" et il y a souvent confusion entre argile et minéral argileux. En effet, il existe autant de définitions que de disciplines. Ces dernières se fondent sur les propriétés physiques étudiées [37] :

- ✓ Au sens commun, l'argile est une terre grasse composée principalement de silicates d'aluminium hydraté qui sert à la fabrication de briques, de tuiles, de poteries etc. ;
- ✓ Au sens pétrographique, c'est une roche sédimentaire plus ou moins cohérente présentant des propriétés de plasticité à l'état humide ;
- ✓ Au sens granulométrique, c'est un ensemble de particules fines ayant un diamètre apparent inférieur ou égal à  $2\ \mu\text{m}$  ;
- ✓ Au sens minéralogique, ce sont des minéraux appartenant à la famille des phyllosilicates c'est-à-dire des minéraux en feuillets formés par la juxtaposition de couches de silice et d'hydroxydes.

La notion d'argile couvre une grande variété de minéraux et les spécialistes parlent plutôt d'argiles (au pluriel) ou de minéraux argileux. Il convient toutefois, selon une prescription des comités de nomenclature de l'Association Internationale Pour l'Etude des Argiles (AIPEA) et

de la “Clay Mineral Society” (CMS) d’établir une distinction nette entre les termes “minéraux argileux” et “argile” [37] :

- ✓ Le terme “minéraux argileux” se rapporte généralement aux minéraux silicatés caractérisés par une structure en feuillets (groupe des phyllosilicates), qui confèrent une certaine plasticité à l’argile et qui durcissent lorsqu’ils sont séchés ou cuits ;
- ✓ Le terme “argile” se réfère au matériau naturel (la roche), qui comporte majoritairement des minéraux argileux associés à d’autres minéraux qui n’induisent aucune plasticité tels que le quartz, le calcaire, la dolomie, le gypse, les oxydes, les hydroxydes etc.) et qui ne durcissent pas forcément au séchage et la cuisson.

Les minéraux argileux sont des silicates hydratés (il s’agit généralement de silicates d’aluminium, mais parfois de silicates de magnésium), dont la structure feuilletée les a ranger dans la famille des phyllosilicates. Selon la famille du minéral argileux considérée, les particules les plus fines peuvent être constituées d’un feuillet ou d’un assemblage de quelques feuillets, et leur taille est très faible, de l’ordre de 2 à 5  $\mu\text{m}$ . Ces dimensions sont caractéristiques des particules argileuses et ne se retrouvent pas dans d’autres minéraux [36].

## **II.2. Classification des argiles**

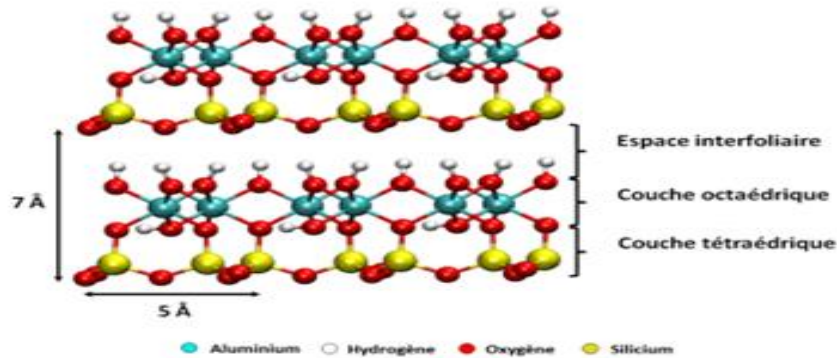
### **II.2.1. Définitions des minéraux argileux**

Le mot argile vient du grec Argilos dérivé d’argos qui veut dire blanc. Les argiles, en général, sont des produits de décomposition des roches siliceuses, par désagréments physique et mécanique puis par altération chimique. Selon Eslinger et Peaver, les argiles sont des particules de phyllosilicates dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres. La fraction fine de l’argile ( $< 2\mu\text{m}$ ) contient souvent des minéraux non phyllosilicates (carbonates, quartz, feldspaths composés minéraux amorphes sous forme d’oxyde ou hydroxyde de fer et d’aluminium). Ces derniers constituent des minéraux dits accessoires ou associés aux minéraux argileux. Les minéraux argileux sont liés entre eux par des liaisons de natures très diverses, en formant des agrégats de tailles beaucoup plus grande [38].

### **II.2.2. Minéraux de type 1:1 (ou T-O)**

A une couche d’octaèdre et une couche de tétraèdres. L’équidistance caractéristique est d’environ 7,1 Å. A ce type correspond le groupe de la kaolinite (figure II.1). Les minéraux de ce type présentent peu de substitutions isomorphiques et ont par conséquent peu ou pas de cations interfoliaires. Dans ce groupe, l’halloysite est une espèce particulière qui s’apparente à

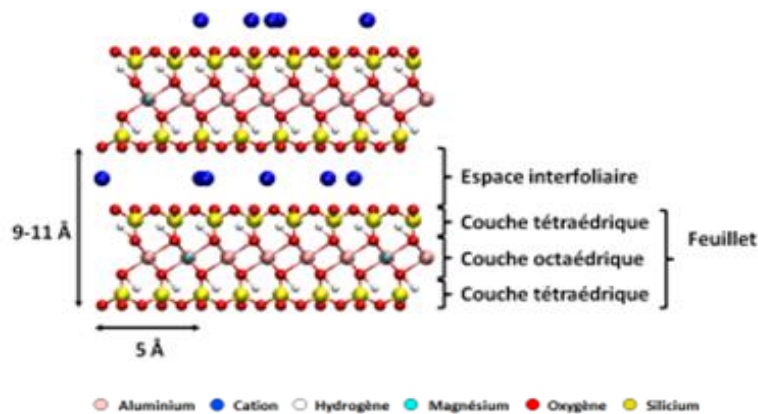
une kaolinite hydratée. Sa morphologie est tubulaire avec un diamètre moyen de 20 nm. Son espace interfoliaire renferme deux couches d'eau et son équidistance à l'état hydraté est de l'ordre de 1 nm [38].



**Figure II.1.** Représente de la nature de la Kaolinite. La distance «h» représente la distance entre les plans des milieux des feuillets (aussi appelée «distance basal» ou « $d_{001}$ ») [39].

### II.2.3. Minéraux de type 2 :1 (ou T-O-T)

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. Par exemple la Montmorillonite, Illite et le Pyrophyllite [38].



**Figure II.2.** Représente de divers minéraux argileux 2/1 [39].

### II.2.4. Minéraux de type 2:1:1 (ou T-O-T-O)<sub>x</sub>

A une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, et un inter feuillet constitué par une couche d'octaèdres ; l'équidistance caractéristique est alors d'environ 14 Å ; à ce type correspond le groupe du chlorite [38].

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

**Tableau II.1.** "Schéma simplifiés montrant la classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces" [40].

Groupe de Minéraux Argileux	Espèce Minérale	Structure
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T-O T-O
Smectites	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite	Minéraux à 3 couches T-O-T ↑ T-O-T
Illites Vermiculites Micas	Illite Vermiculite Muscovite Biotite	H <sub>2</sub> O, cations
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4 couches T-O-T-O T-O-T-O
Sepiolites Palygorskites	Sepiolites (écume de mer) Attapulgite	Minéraux en lattes T-O-T T-O-T T-O-T

### II.3. Espaces interfoliaires

Les espaces 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 espèces 1:1, ou par des liaisons de Van der Waals dans le cas des minéraux 2:1 type talc ou pyrophyllite. Ils sont occupés par des cations dès que les feuillets de l'édifice présentent un déficit de charge à la suite de substitutions isomorphiques. Ces cations rétablissent l'électro-neutralité 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<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup> [38].

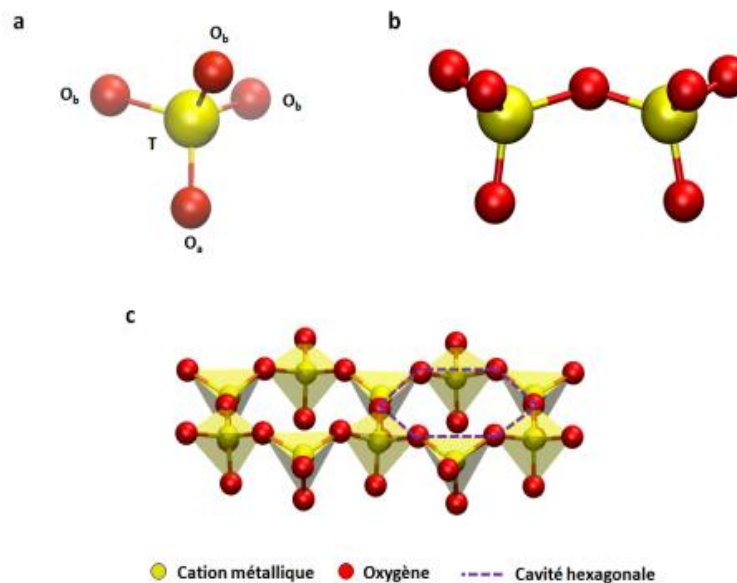
## **II.4. Structure cristalline du feuillet élémentaire**

Les argiles se distinguent les unes des autres de par leur composition ainsi que leur structure. D'un point de vue géologique, une argile est un minéral dont la granulométrie est inférieure à 4 micromètres. Les argiles utilisées en thérapeutique sont de nature phyllosilicate, en feuillets hydratés d'alumine finement cristallisés. Les roches argileuses sont caractérisées par leur maille élémentaire. Quatre niveaux d'organisation de l'argile peuvent être distingués. La maille se répète de façon périodique pour former un réseau ou couche tétraédrique d'atomes, une combinaison de couches est appelée feuillet, un empilement de feuillets forme un cristal. Ce réseau cristallin est identifié par diffractométrie aux RX (rayons X) [41].

La maille élémentaire peut être composée de différents types d'atomes, du silicium ( $\text{SiO}_4$ ) formant un tétraèdre ou une structure octaédrique centrée sur un atome d'aluminium ( $\text{Al}(\text{O})_6$ ) ou un atome de magnésium ( $\text{Mg}(\text{OH})_6$ ), etc. Ce dernier représentant deux tétraèdres accolés [41].

### **II.4.1. Structure de la couche tétraédrique**

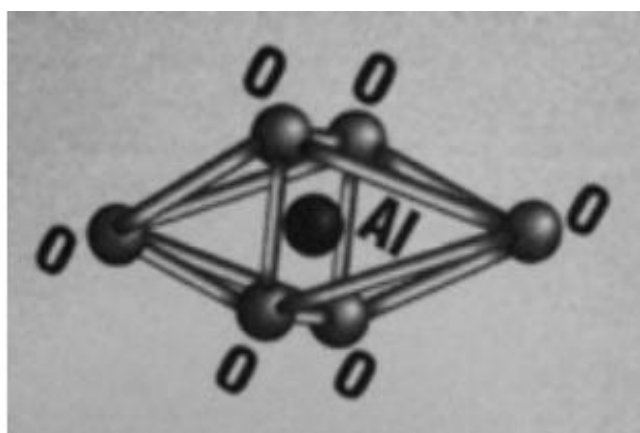
La couche tétraédrique des phyllosilicates est composée d'atomes d'oxygène basal ( $\text{O}_b$ ), d'oxygène apical ( $\text{O}_a$ ) et de cations métalliques (T). La plus petite unité cristallographique de la couche tétraédrique est le tétraèdre  $\text{TO}_4$ . Chacun des tétraèdres est lié à ses voisins par trois de ses sommets. Les oxygènes impliqués dans ces connections sont les oxygènes basaux ( $\text{O}_b$ ). Les tétraèdres ainsi connectés forment un plan basal d'oxygène de symétrie hexagonale dont la structure de base est  $[\text{T}_2\text{O}_5]_n$  (avec n le nombre total de structure de base). A la surface de ce plan hexagonal, des cavités. Elles sont nommées cavité hexagonale. Au sommet de chacun des tétraèdres se trouvent les oxygènes apicaux ( $\text{O}_a$ ), ceux-ci sont dans la direction perpendiculaire au plan basal et orientés vers la couche octaédrique [42].



**Figure II.3.** Représentation de la couche tétraédrique. (a) et (b) mettent respectivement en évidence la plus petite unité cristallographique et la structure de base du plan basal, et (c) montre le plan basal foré par les oxygènes basaux. En rouge et jaune sont respectivement les oxygènes et les cations métalliques et les tirets violets représentent le contour de la cavité hexagonal [42].

#### II.4.2. Structure de la couche octaédrique

La couche octaédrique des phyllosilicates est composée d'atomes d'oxygène apical ( $O_a$ ), de groupement hydroxyle (OOH et HOH) et de cations métalliques (T) (avec  $T = Al^{3+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}$ , etc). La plus petite unité cristallographique de la couche octaédrique est l'octaèdre  $TO_4(OH)_2$ . Chacun des octaèdres partage deux de ses oxygènes avec chacun de ses voisins [42].



**Figure II.4.** Structure octaédrique de  $Al(OH)_6$  [41].

## II.5. Définition de la bentonite

La bentonite est une argile colloïdale découverte aux Etats Unis en 1888 à Fort Benton dans le Wyoming. C'est une catégorie d'argile friable que l'on retrouve dans les cendres volcaniques, par exemple. Sa teinte dépend des composés minéraux et impuretés qui lui sont étroitement associés. Les bentonites sont majoritairement composées de montmorillonite [43].

La montmorillonite est un minéral composé de silicate d'aluminium et de magnésium hydraté, de la formule générale  $M^{n+}_{x/n} \cdot y H_2O [Al_{4.0-x} Mg_x] (Si_{8.0}) O_{20}(OH)$ . Il appartient au groupe des smectites, de la famille des phyllosilicates. Elle a été découverte en 1847 près de Montmorillon par le géologue Mauduit, dans le département de la Vienne (France) [44].

C'est la présence de la montmorillonite qui explique la capacité de rétention d'eau de la bentonite qui est un type de smectite particulièrement gonflant [43].

Il existe deux types de bentonite : la bentonite à base de sodium, qui a un pouvoir de dispersion élevée en eau douce, et la bentonite à base de calcium (calcique), composée d'agrégats plus grands et d'une microstructure plus agrégée [43].

La bentonite possède des propriétés remarquables telles que : une capacité d'échange cationique élevée, une capacité de gonflement dans certains liquides, les propriétés thixotropiques et colloïdales, une grande plasticité, une bonne dispersion, une grande surface spécifique [43].

## II.6. Propriétés de la bentonite

### II.6.1. Capacité d'échange cationique des argiles

La capacité d'échange cationique (CEC) est la mesure de la capacité d'une argile à échanger des cations compensateurs. Elle dépend à la fois de la charge permanente et de la charge variable. Elle mesure, en effet, le nombre de cations échangeable monovalents et divalents ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$  ou  $Mg^{2+}$ ) afin de compenser la charge électrique de 100 g d'argile calcinée, à pH 7. Elle s'exprime en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile ( $m_{eq}/100g$ ) [45].

**II.6.2. 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. 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. 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 [45,46].

**II.6.3. Thixotropie**

Les argiles sont visqueuses si on les laisse au repos, et deviennent plus liquides quand on les agite.

**II.6.4. 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 [46].

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) [47].

**II.6.5. Plasticité**

Les argiles possèdent une propriété caractéristique appelée plasticité. Elles ont la capacité de retenir les molécules d'eau entre les feuillets ou en surface de ceux-ci. C'est pourquoi en addition à une quantité limitée d'eau, on obtient une pâte malléable et facile à mettre en forme.

**II.6.6. 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. 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 [47].

## II.7. Structure de la montmorillonite

Le feuillet élémentaire de la montmorillonite est formé par une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques (Figure II.6).

Les smectites et les groupes de minéraux argileux se différencient d'abord par l'empilement et le décalage de leurs feuillets élémentaires, ainsi que par la substitution des atomes isomorphes dans le réseau cristallin. Ainsi, dans les Montmorillonites, les siliciums  $\text{Si}^{4+}$  sont partiellement substitués par des aluminiums  $\text{Al}^{3+}$  et l'aluminium  $\text{Al}^{3+}$  par des magnésiums  $\text{Mg}^{2+}$ .

La cohésion des couches élémentaires est assurée par les forces (assez faibles) de Van Der Waals. Les ions  $\text{Si}^{4+}$  sont situés à l'intérieur d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène. Les ions  $\text{Al}^{3+}$  sont situés à l'intérieur d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par quatre atomes d'oxygène et de deux ions hydroxyle. Les feuillets élémentaires sont de type 2/1 séparés par des molécules d'eau et des cations échangeables [48,49].

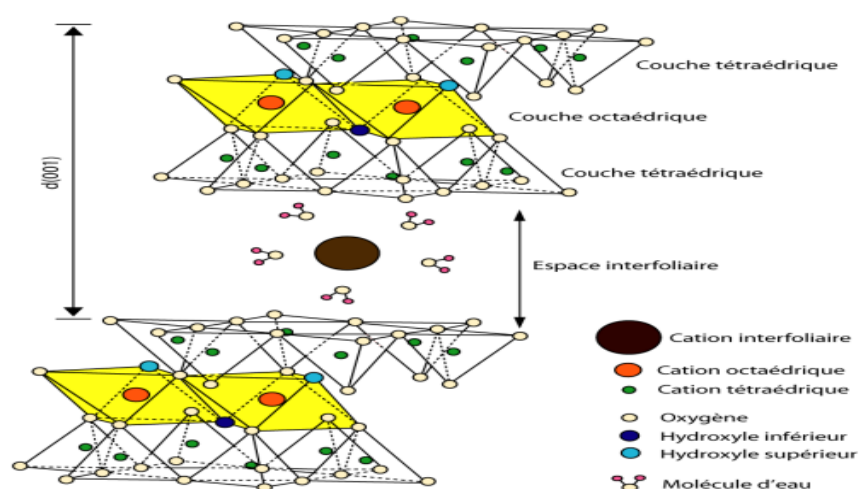


Figure II.5. Représentation schématique de la structure de la montmorillonite [50].

## **II.8. Domaines d'application**

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. 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 [51].

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 [51].

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 [51].

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. Elle est également utilisée dans l'industrie du papier, textile, du cuir et pour les produits cosmétiques [51].

Le tableau II.2 montre l'application et l'utilisation de l'argile dans différents secteurs

**Tableau II.2.** L'application et utilisation de l'argile dans différents secteurs [52].

Secteurs d'utilisation	Exemple d'application
Industrie de forage	Liant et enrobage du forage Ingrédient minéral du forage
Industrie alimentaire	clarification et purification des vins. Décoloration des huiles. Filtration des bières.
Industries pharmaceutiques et cosmétiques	Liant des pommades. Adsorbant de matières pharmaceutiques.
Industrie	Décoloration des effluents de l'industrie textile.
Industrie des colorants	Vernis et lutte thixotropie.
Industrie chimique	Support des pesticides.
Engrais	Additif d'engrais.
Production végétale	Amélioration du rendement de sol.
Matériau de construction	Ingrédient du ciment.
Péto chimie	Catalyseur dans le raffinage du pétrole et les lubrifiants. Dessiccation des gaz et des vapeurs.
Industrie de papier	Papier pour impression et production spéciale.

## Chapitre III. Adsorption

### III.1. Introduction

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques [53].

Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influant l'adsorption [53].

### III.2. Généralités sur l'adsorption

#### III.2.1. Définition

Le terme « adsorption » qui vient du latin, ne doit pas être confondu avec le terme « absorption ». L'adsorption est donc un phénomène de surface contrairement à l'absorption. En effet, le préfixe « ad » indique que les molécules se disposent sur le matériau considéré. Ainsi, sur une poêle à frire, on aura adsorption d'huile, alors qu'avec un buvard, on aura adsorption et absorption d'encre. En anglais, on n'utilise adsorption que dans les cas des interfaces solide/vapeur [54].

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'une phase fluide, appelées adsorbat, viennent se « condenser » sur la surface d'un support solide, appelé adsorbant. La phase fluide peut être liquide ou gazeuse. Les raisons de cette adhésion sont nombreuses et peuvent inclure des différences de charge, des réactions chimiques et des effets de taille ou de forme moléculaire [55].

Deux types d'adsorption peuvent être distingués : l'adsorption physique ou « physisorption » et l'adsorption chimique ou « chimisorption » [55].

#### III.2.2. Principe de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène qui se produit lorsqu'un fluide (gaz ou liquide) est en contact avec un solide. Les éléments qui constituent le fluide sont retenus sur le solide par les atomes

présents à sa surface. Le solide est alors appelé adsorbant et le fluide susceptible d'être retenu à sa surface est appelé adsorbat. Deux types de force sont responsables des interactions qui peuvent s'établir entre le solide adsorbant et l'adsorbat, et permet de distinguer deux types d'adsorption : l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption). Dans le cas de la physisorption, la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van der Waals et les forces d'interactions électrostatiques de polarisation (dipôle et quadripôle). La physisorption se produit sans modification de la structure moléculaire et est réversible. En revanche, la chimisorption résulte d'une réaction chimique avec partage d'électrons entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant. L'énergie de liaison est plus forte qu'en physisorption et le processus est moins réversible [56].

### **III.2. Description du phénomène d'adsorption**

L'adsorption est un phénomène de surface spontané par lequel des molécules de gaz ou de liquide se fixent sur les surfaces des solides selon divers processus plus ou moins intenses [57].

Le terme surface correspond à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide non poreux, à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne des pores, accessible aux molécules du fluide. Elle est traduite par une augmentation de la densité du fluide à l'interface des deux phases. Elle peut donc aller de quelques molécules sur la surface, puis une monocouche et jusqu'à plusieurs couches formant une véritable phase liquide, surtout dans les micropores [57].

On appelle « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption [57].

### **III.3. Types d'adsorption**

L'adsorption est la fixation des molécules sur les surfaces des adsorbants selon divers processus qui peuvent être physique (physisorption) et/ou chimique (chimisorption). Le processus inverse de l'adsorption est appelé désorption [58].

### III.3.1. Adsorption physique ou physisorption

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'interaction des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules d'adsorbants et celles de l'adsorbat. Le déplacement de l'équilibre dans le sens de l'adsorption est favorisé aux basses températures. Les forces d'interaction mises en jeu, qui sont de l'ordre de 30 à 40 k / mol; sont des forces de types Van der Waals ou forces de London, des forces polaires résultant d'un champ électrique à la surface de l'adsorbant ou des liaisons hydrogène dues à la présence de certains groupements à la surface.

### III.3.2. Adsorption chimique ou chimisorption

La chimisorption résulte d'une interaction chimique qui se manifeste par un transfert électronique sous forme de liaison ionique ou covalente entre les molécules adsorbées et le groupement fonctionnel de l'absorbant. Cette réaction chimique provoque alors la formation d'un nouveau type de composé à la surface de l'absorbant. Ce type d'adsorption met en jeu une enthalpie de transformation élevée. Dans ce cas la désorption du produit adsorbé est difficile et nécessite des procédés onéreux à cause de la formation de liaison forte entre l'adsorbat et l'adsorbant.

Le tableau ci-dessous illustre la différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

**Tableau III.1.** Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [59].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Températures du processus	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieure à 10 kcal/mole	Supérieure à 10 kcal/mole
Energies mises en jeu	Faibles	Elevées
Type de formation	Formation en multicouches et monocouche	Formation en monocouche

### III.4. Adsorption en phase liquides

#### III.4.1. Isothermes d'adsorption

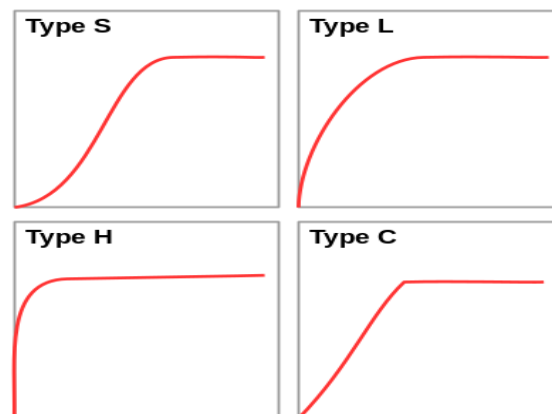
Plusieurs chercheurs ont proposés des molécules, théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbât fixée à l'équilibre ( $q_e$ ) est la concentration sous laquelle elle a lieu ( $C_e$ ). Il s'agit de relation non cinétique  $q_t = f(C_e)$ , que l'on nomme isothermes [60].

#### III.4.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les phénomènes d'adsorption peuvent être décrit par des représentations graphiques, appelées courbes isothermes. Ces courbes décrivent la relation existante, à l'équilibre d'adsorption, entre la quantité de colorant retenue par gramme d'adsorbant ( $q_e$ ) et la concentration du même colorant en solution à l'équilibre ( $C_e$ ) à une température donnée constante [61].

Plusieurs modèles sont utilisés et parfois développés dans la littérature. On distingue : les modèles à deux paramètres : Freundlich, Langmuir, Temkin, Elovich et Dubinin Radushkevich ;

Les modèles plus de deux paramètres : Sips, Tóth, Fritz-Schluender, Jossens, Kislev, Redlich-Peterson.



**Figure III.1.** Les quatre principaux types d'isotherme [61].

Les isothermes les plus utilisés en pratique sont les isothermes de Langmuir et Freundlich

#### III.4.2.1 Isotherme de Langmuir

Dans certains cas, l'adsorption obéit à l'équation de Langmuir qui repose sur un certain nombre d'hypothèses 4 :

- ✓ L'adsorption se produit seulement sur sites spécifiques ;

- ✓ L'adsorption maximale complète une couche mono moléculaire ;
- ✓ Les sites sont énergiquement homogènes ;
- ✓ Les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles.

L'isotherme de Langmuir rend mieux compte de ce que souvent l'adsorption pourrait tendre vers limite quand la concentration du soluté va en croissant [62].

Elle s'exprime de la façon suivante :

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

Avec :

$q_e$ : quantité de soluté absorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

$q_{max}$  : quantité maximale de soluté nécessaire pour couvrir la surface de l'adsorbant d'une couche mono- moléculaire (mg/g).

$C_e$  : concentration en soluté de la solution à l'équilibre (mg/g).

$K_L$  : constante de Langmuir (L/mg).

La représentation d'isotherme sous sa forme linéaire en portant  $C_e/q_e$  en fonction de  $C_e$  [63].

$$\frac{C_e}{q_e} = (1 - q_{max}) \times C_e + \left(\frac{1}{k_l q_{max}}\right) \quad \text{(III.2)}$$

#### III.4.2.2. Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich présentée en 1926, repose sur les hypothèses suivantes [64] :

- ✓ Les sites actifs ont des niveaux d'énergie différents ;
- ✓ Chaque site actif peut fixer plusieurs molécules ;
- ✓ Le nombre de sites actifs n'est pas déterminé.

L'équation de Freundlich est bien adaptée pour décrire l'équilibre en phase aqueuse.

Sa formule empirique est :

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad \text{(III.3)}$$

Où :

$n$ : constante caractéristique du couple adsorbat/adsorbant.

$C_e$ : concentration à l'équilibre en (mg/L).

$K_F$  : constante de Freundlich.

La linéarisation du modèle de Freundlich donne l'équation suivante :

$$\log q_e = \log k_f + 1/n \log C_e \quad (\text{III.4})$$

La représentation graphique de  $\text{Log}(q_e)$  en fonction de  $\log(C_e)$  permet d'accéder aux constantes  $K_F$  et  $n$  [65].

### III.2.2.3. Modèle de Temkin

Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption avec l'augmentation du taux de recouvrement n'est pas logarithmique comme dans le cas des systèmes conduisant à l'équation de Freundlich, mais linéaire notamment à moyen et faible taux de recouvrement.

Cette linéarité peut être due à [66] :

- ✓ La répulsion entre espèces adsorbées sur la surface uniforme ;
- ✓ L'hétérogénéité de la surface.

L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{RT}{b \text{Ln}(k_T \times C_e)} \quad (\text{III.5})$$

La linéarisation du modèle de Temkin donne l'équation suivante :

$$q_e = B_T \text{Ln} k_t + B_T \text{Ln} C_e \quad (\text{III.6})$$

Avec :

R : La constante des gaz parfaits (8,31 J. mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>).

T : La température absolue (K).

$k_t$  : Constante d'équilibre correspondant à l'énergie de liaison maximale (L.mg<sup>-1</sup>).

$B_t$  : Constante liée à la chaleur d'adsorption.

En traçant  $q_e = f(\text{Ln} C_e)$

$q_e = f(\text{Ln} C_e)$ , on obtient une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de déterminer  $B_t$ .

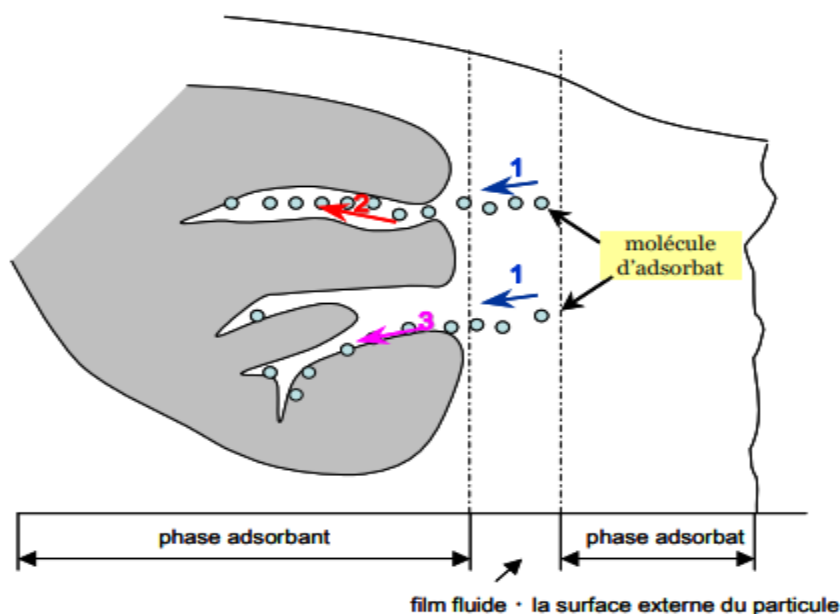
## III.5. Cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable.

Tout d'abord, pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans une opération industrielle fondée sur les phénomènes d'adsorptions et encore pour connaître les facteurs qu'il faut optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide [67].

Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant se fait en plusieurs étapes (figure III.2) dont une ou plusieurs peuvent être déterminante de la cinétique globale du processus [68] :

- ✓ Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du Soluté du sein de la solution à la surface externe des particules ;
- ✓ Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores. En effet, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores ;
- ✓ Diffusion de surface : pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant ;
- ✓ Adsorption proprement dite.



**Figure III.2.** Mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain d'adsorbant [68].

### III.5.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Afin d'étudier le mécanisme du processus d'adsorption, les modèles cinétiques pseudo-premiers-ordres et pseudo-deuxième ordre sont appliqués pour évaluer les données expérimentales d'adsorption [69].

#### A. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

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

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{III.7})$$

Avec :

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

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

La forme linéaire :

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2,303}\right) t \quad (\text{III.8})$$

#### B. Modèle cinétique du pseudo second ordre

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

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{III.9})$$

### III.6. Facteurs influençant l'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés peuvent affecter l'adsorption d'une substance sur un support, desquels nous citons [69] :

- ✓ La polarité et la polarisabilité des molécules adsorbées ;
- ✓ La taille de ces molécules ;
- ✓ La nature de leurs groupements fonctionnels ;
- ✓ Leur  $pK_a$
- ✓ Leur solubilité ;
- ✓ La composition du milieu adsorbant (teneur en argile, en matière organique, en eau, température, ...) ;
- ✓ Le pH du milieu.

#### A. Nature d'adsorbant

«Tout solide est un adsorbant potentiel». Un bel exemple de ceci est la difficulté de doser des polluants à l'état de traces à cause de l'adsorption dont ils sont l'objet de la part du flacon qui les contient.

La quantité adsorbée est proportionnelle à la surface de l'adsorbant accessible à l'adsorbat qui est souvent différente de la surface spécifique totale du matériau. L'adsorption n'est donc souvent pas proportionnelle à la surface spécifique du solide. L'adsorption dépend donc de la surface accessible du matériau qui est parfois difficile à estimer.

Il existe une adsorption localisée et une adsorption non localisée. Une surface solide peut être représentée comme une fluctuation d'énergie potentielle qui peut être uniforme ou non uniforme. Dans l'adsorption localisée, la fluctuation d'énergie est homogène entre les sites, et si tous les sites ont la même énergie alors la surface est uniforme. Si, au contraire, les fluctuations d'énergie sont irrégulières, et si les sites ont des énergies différentes, alors la surface est non uniforme. Une fois le polluant adsorbé à la surface d'un site, il peut migrer de site en site s'il acquiert suffisamment d'énergie cinétique pour vaincre la barrière énergétique entre sites. Dans ce cas, l'adsorption est mobile. Si l'énergie cinétique est inférieure à la barrière énergétique, l'adsorption est localisée.

L'adsorption dépend également de la distribution de la taille des pores du matériau. Il faut que ce dernier possède une porosité adaptée à la taille de l'adsorbat. Un des effets de l'activation chimique est l'élargissement des pores afin de faciliter l'accès de l'adsorbat. Il faut souligner que la chimie de surface du matériau conditionne l'adsorption, on peut citer le  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  (pH de point de charge nulle), les groupements fonctionnels de surface etc.) [70].

## **B. Nature de l'adsorbat**

### **✓ Solubilité**

La solubilité d'un adsorbat ou son affinité pour un solvant, joue un rôle important lors de son adsorption sur du charbon actif; plus la solubilité est grande, plus les forces reliant le soluté au solvant sont fortes et plus faible sera l'adsorption. Par exemple, les molécules de méthanol et d'éthanol (de petite taille) très solvatées sont peu adsorbées sur le charbon actif car leur adsorption dépend principalement des interactions du groupement hydroxyle de la molécule

avec les fonctions de surface de charbon. Donc moins une substance est soluble dans un solvant mieux elle est adsorbée [71].

✓ **Polarité**

Plus une substance est polaire, plus grande sera son adsorption sur une surface polaire. De même, moins une substance est polaire, plus grande sera son adsorption sur une surface non polaire [71].

✓ **Dimensions moléculaires**

La dimension des molécules à adsorber joue un rôle important sur la capacité d'adsorption. Selon l'exemple dans l'effet de la compétions on constate que la différence de taille des composés aromatiques, engendre l'encombrement stérique d'une molécule qui peut diminuer le nombre de sites d'adsorption pour une autre molécule [71].

**C. pH**

Le Ph parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux Ph les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [72].

**D. Température**

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées. De nombreuses valeurs d'enthalpie d'adsorption sont présentées dans la littérature qui atteste de la variabilité des processus thermodynamique. Quelques exemples sont présentés pour des adsorbants (Low-Cost) variés et des colorants divers [72].

### III.8. 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 ( $\Delta S$ ), l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption ( $\Delta H$ ) et la spontanéité du processus ( $\Delta G$ ).

Les paramètres thermodynamiques tels que ( $\Delta H$ ), entropie ( $\Delta S$ ) est l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) sont déterminés par les équations suivantes [73] :

$$Ln \left( \frac{q_e}{C_e} \right) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad \text{(III.10)}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{(III.11)}$$

Avec :

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

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

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

T : température (K).

### **III.9. Domaines d'application**

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencie des autres procédés de séparation, à savoir [74] :

- ✓ La rétention des très petites particules, comme par exemple les colloïdes;
- ✓ La rétention des composants à très faible concentration, par exemples des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent au produit couleurs, odeurs ou saveurs désagréables, voir une toxicité;
- ✓ La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange.

Parmi les applications, on cite :

- ✓ Le séchage, purification et désodorisation des gaz;
- ✓ Le raffinage des produits pétroliers;
- ✓ La catalyse de contact;
- ✓ La déshumidification et la désodorisation de l'air;
- ✓ La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation;
- ✓ La décoloration des liquides;
- ✓ La chromatographie gazeuse (méthode de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'adsorption de substances différentes, sur un adsorbant donné).

## Chapitre IV. Matériels et méthodes expérimentales

### IV.1. Introduction

Ce chapitre expose les réactifs et les matériels, les techniques utilisées pour la caractérisation de la bentonite commerciale et la montmorillonite sodique ainsi que les méthodes expérimentales dues à l'élimination du colorant cationique vert de méthyle sur les adsorbants, tout au long de l'étude, nous avons étudié l'influence des différents paramètres sur le processus d'adsorption à savoir :

- ✓ Influence du temps de contact.
- ✓ Influence de la masse d'adsorbant.
- ✓ Influence du pH du milieu.
- ✓ Influence de la concentration initiale de vert de méthyle.
- ✓ Influence de la température.

### IV.2. Produits et matériels

#### IV.2.1. Produits

- ✓ Hydroxyde de sodium NaOH (98%) (Biochem, Chemopharma).
- ✓ Acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98%) (Biochem, Chemopharma).
- ✓ Colorant vert de méthyle (Biochem chemopharma).
- ✓ Eau distillée.

Montmorillonite sodique (Maghnia - Algérie) : la bentonite brute dite "Roussel" obtenue des gisements de Maghnia-Algérie, est connue par sa meilleure pureté comparée à celle des gisements de Mostaganem-Algérie qui contient un peu plus d'oxydes de fer. La purification de la bentonite a été réalisée par H. Rezala [75]. (Voir annexe).

Bentonite commerciale : la bentonite commerciale utilisée dans notre travail est obtenue de la société biochem chemopharma, France. Elle se présente sous forme d'une poudre de fine granulométrie (figure IV.1) [76].



**Figure IV.1.** Bentonite commerciale utilisée.

Les caractéristiques données par le fournisseur sont reportées dans le tableau (IV .1).

**Tableau IV.1.** Caractéristiques de la bentonite commerciale utilisée.

<b>pH (2% suspension)</b>	<b>9-10,5</b>
<b>Teneur en humidité (105°C)</b>	<b>15%</b>
<b>Force du gel</b>	<b>12 *vol</b>
<b>Teneur en arsenic</b>	<b>0,0008%</b>
<b>Teneur en métaux lourds (Pb)</b>	<b>0,0001%</b>

#### **IV.2.2. Matériels**

- ✓ Balance analytique opticivymen system (FA2204B).
- ✓ pH mètre (Basic 20).
- ✓ Spectrophotomètre UV-Visible (selecta).
- ✓ Secoueur (rotabitmodélselecta).
- ✓ Plaque de chauffage et d'agitation (selecta)
- ✓ Thermomètre.

#### **IV.3. Techniques de caractérisation des adsorbants**

Pour étudier les propriétés des adsorbants, nous avons procédé à leur caractérisation par deux techniques : Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (IRTF) et Spectroscopie de la Fluorescence des rayons X (FX).

**IV.3.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (IRTF)**

La spectroscopie infrarouge est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour la caractérisation des liaisons moléculaires. En effet, la position des bandes d'absorption est directement liée à la force de la liaison entre les noyaux atomiques. Et comme la plupart des fréquences de vibration moléculaires correspondent au domaine infrarouge du rayonnement électromagnétique, il y aura absorption de l'onde incidente à chaque fois que la fréquence de l'onde incidente sera égale à l'une des fréquences de la molécule. L'analyse des bandes d'absorption permettra alors de remonter à la structure des molécules.

En plus de sa rapidité d'exécution, cette méthode de caractérisation est relativement sensible et non destructrice. Elle est surtout utilisée pour la détermination des groupements fonctionnels dans une solution ou un matériau solide donné. En outre, elle permet d'obtenir des informations précises sur l'organisation structurale du matériau.

Cette technique utilise un faisceau contenant une combinaison de multiples fréquences de la lumière, et l'absorption par l'échantillon est mesurée. Le faisceau est ensuite modifié pour contenir une combinaison de fréquences différentes, l'absorption est mesurée de nouveau, et l'opération est répétée plusieurs fois. Une fois toutes les données acquises, l'absorption à chaque longueur d'onde est déduite.

La spectroscopie infrarouge mesure l'excitation vibrationnelle des atomes autour des liaisons qui les unissent. Seule la zone centrale de l'infrarouge dont les longueurs d'ondes s'étendent de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$  est habituellement explorée. L'absorption d'une radiation infrarouge aura pour effet de faire vibrer les différentes liaisons chimiques en modifiant les distances interatomiques et les angles normaux de liaisons. On distingue deux modes de vibrations :

- ✓ Les vibrations d'élongation (stretching), dites vibration de valences. Elles ont lieu quand deux atomes se rapprochent ou s'éloignent périodiquement le long de leur axe commun. Ces vibrations sont observées habituellement dans le domaine d'énergie élevée.
- ✓ Les vibrations de déformation (bending) correspondant à une modification de l'angle de liaison.

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre à transformée de Fourier de marque Shimadzu type 8900. L'appareil est piloté par un micro-ordinateur muni d'un logiciel spécialisé pour l'acquisition et le traitement des résultats, sur une gamme de 400 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

La préparation des échantillons consiste à mélanger 2 mg du produit solide, sec et finement broyé avec 20 mg de KBr pur séché à 105 °C. Le mélange ainsi obtenu est compressé sous vide à température ambiante, à l'aide d'une pastilleuse. On obtient ainsi des pastilles solides et transparentes prêtes pour l'analyse.

### **IV.3.2. Spectroscopie de la Fluorescence des rayons X (FRX)**

La spectrométrie de fluorescence X, est une technique d'analyse élémentaire globale de choix en minéralogie. Elle conduit à l'identification et au dosage de la plupart des éléments présents dans un échantillon solide ou liquide.

Le principe de cette méthode consiste à bombarder la matière à analyser par un faisceau de rayons X, ce qui aboutit à une émission secondaire des rayons X. On obtient donc un spectre de rayons X émis qui présente les pics caractéristiques des différents éléments existant dans l'échantillon. L'analyse du spectre peut se faire de deux manières : analyse dispersive en longueur d'onde et analyse dispersive en énergie. La position des pics renseigne sur la nature de l'élément (analyse qualitative) alors que son intensité permet de quantifier la teneur de chaque élément.

La composition chimique a été déterminée par fluorescence X (FRX), en utilisant l'appareil Epsilon 3-XL (Panalytical), équipé d'un tube Rh, Ag, Mo et piloté par un ordinateur. La gamme de détection est de F (Fluore) à U (Uranium), de l'ordre de ppm à 100%.

L'échantillon à analyser doit occuper la surface du porte échantillon.

## **IV.4. Méthodes d'analyse des solutions**

### **IV.4.1. Spectrophotomètre UV /visible**

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

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

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

Avec :

$I_0$  : faisceau incident.

$I$  : faisceau transmis.

$A$  : l'absorbance.

$\varepsilon$  : coefficient d'extinction molaire.

$C$  : concentration.

$L$  : épaisseur de la cellule.

#### **IV.4.2.Appareillage**

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

- ✓ Une source lumineuse d'intensité  $I_0$ .
- ✓ Un détecteur.
- ✓ Des cuves en quartz d'épaisseur  $L=1$  cm.

#### **IV.4.3.Méthode d'analyse**

##### **IV.4.3.1. Balayage**

Le balayage dans le domaine 600 à 700 nm de solution de colorant vert de méthyle à une concentration de 100 mg/l, nous a permis de fixer la longueur d'onde maximale d'absorption de colorant.

##### **IV.4.3.2. Etalonnage des solutions**

Nous avons utilisé la méthode qui consiste à préparer d'abord une solution-mère de concentration donnée (100 mg/L), à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentration bien déterminées. Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV.

A travers une série de solutions des différentes concentrations connue, le tracé de la courbe d'étalonnage s'effectue, et à partir de l'équation de celle-ci, les concentrations des solutions inconnues seront déterminées.

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

### IV.5.1. Choix de colorant de vert de méthyle

De nombreuses industries sont de gros consommateurs d'eau et utilisent des colorants organiques pour colorer leurs produits. Ces colorants synthétiques sont à la fois toxiques et responsables de la coloration des eaux. Il en résulte alors des eaux de rejet colorées qu'il est nécessaire de les traiter avant leurs rejets. Le choix de ce colorant a été motivé d'une part, par leur caractère nocif pour l'environnement et d'autre part, par la facilité de leur dosage dans l'eau [76].

Le vert de méthyle est un colorant cationique de formule chimique  $C_{27}H_{35}Cl_2N_3 \cdot ZnCl_2$  (Figure IV.2).

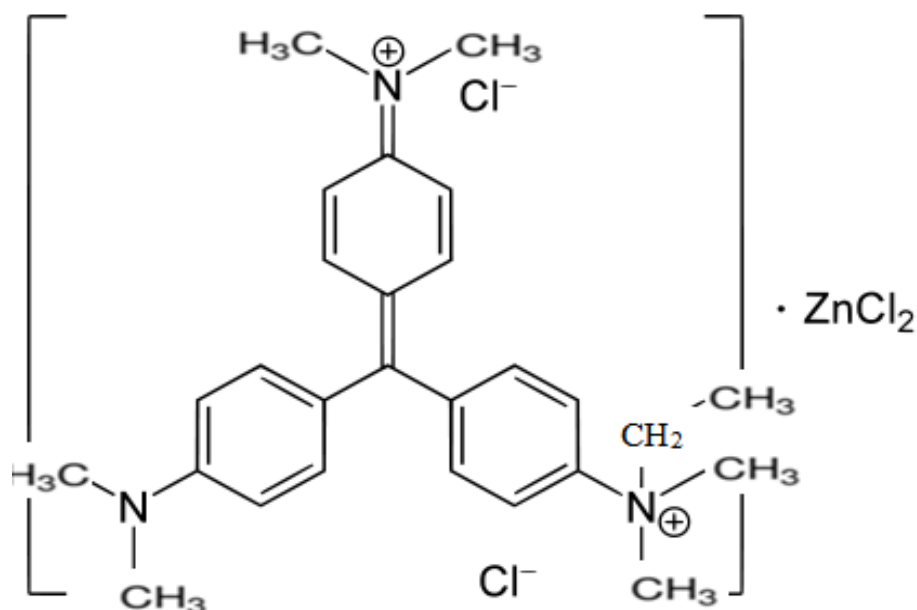


Figure VI.2. Structure chimique du colorant vert de méthyle.

Les propriétés de vert de méthyle sont résumées dans le tableau (IV.2).

**Tableau VI.2.** Propriétés physico-chimiques du colorant vert de méthyle.

Vert de méthyle (VM)	
Marque	Biochem chemopharma
Apparence	Vert foncé
Solubilité dans l'eau (g/l)	1
Maximale adsorption dans l'eau (nm)	630-635
Masse molaire (g/mol)	608.78
Odore	Inodore
Numéro de CAS	7114-03-6
Numéro de CE	230-415-4

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

Dans une série des fioles jaugées de 100 ml, nous procédons à la dilution de la solution mère de concentration initiale  $C_0 = 100$  mg/l. Les solutions filles de concentration différentes (4, 8, 10, 12, 14, 16, 20, 28, 32, 36, 40 mg/l) sont analysées par spectrophotomètre UV-visible à la longueur d'onde maximale égale à 632 nm.

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

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

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

Nous mettons des quantités constantes de l'adsorbant (bentonite commerciale, montmorillonite sodique) ( $m = 25$  mg) en contact avec des volumes égaux tous à 25 ml de solution de vert de méthyle ( $C_0 = 100$  mg/l) dans une série de flacons en verre placés sur un secoueur à une vitesse d'agitation de 150 tr/min. Les temps de contact choisis sont : 5, 10, 15, 20, 25, 30 et 90 minutes.

Les solutions de vert de méthyle obtenus sont séparées par décantation, puis analysées par un spectrophotomètre UV-visible à la longueur d'onde maximale ( $\lambda_{\max} = 632 \text{ nm}$ ).

#### **IV.5.4. Influence de la masse d'adsorbant**

Nous introduisons dans une série de flacons en verre, différentes masses d'adsorbant (5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 et 100 mg), auxquelles nous ajoutons un volume constant de 25 ml de vert de méthyle ( $C_0=100 \text{ mg/l}$ ). Ces flacons sont fermés et laissés sous agitation pendant 5 minutes pour la bentonite commerciale et 15 minutes pour la montmorillonite sodique à température ambiante.

Après les temps de contact optimaux, les solutions de VM sont séparées par décantation, puis analysés par un spectrophotomètre UV / Visible à la longueur d'onde maximale de 632 nm.

#### **IV.5.5. Influence du pH du milieu**

Le pH est un facteur important des mécanismes d'adsorption car il conditionne à la fois la charge superficielle de l'adsorbant et éventuellement la structure de l'adsorbat. Cette grandeur caractérise les eaux et sa valeur dépendra de l'origine de l'effluent. La technique de traitement à adopter dépendra fortement de la valeur du pH. C'est la raison pour laquelle, dans toute étude relative à l'adsorption l'optimisation de la capacité d'adsorption en fonction du pH est indisponible.

Pour étudier l'influence du pH sur la capacité d'adsorption du vert de méthyle, des expériences ont été menées pour des valeurs de pH variant entre 2 à 10. L'ajustement de pH se fait par ajout de quelques gouttes d'une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0.1M) ou par NaOH (0,1M).

Nous mettons des quantités constantes d'adsorbant ( $m = 15\text{mg}$  pour la bentonite commerciale et  $m = 20 \text{ mg}$  pour la montmorillonite sodique) en contact avec des volumes égaux à 25ml de solution de vert de méthyle ( $C_0=100 \text{ mg/l}$ ) dans une série de flacons en verre fermes sous agitation pendant les temps optimaux.

Les pH choisis sont : 2, 4, 6, 7, 8 et 10. Après les temps de contacts optimaux, les solutions de vert de méthyle sont séparées par décantation, puis analysées par un spectrophotomètre UV-visible à la longueur d'onde maximale de 632 nm.

**IV.5.6. Isotherme d'adsorption**

Nous mettons les deux adsorbants aux tests d'adsorption du vert de méthyle. Pour cela, nous introduisons dans une série de flacons en verre des masses optimales à lesquelles nous ajoutons un volume constant de 25 ml de VM de différentes concentrations initiales (4, 10, 20, 40, 80, 100 et 200 mg/L).

Ces flacons sont fermés et laissés sous agitation pendant les temps optimales. Après ces temps de contact, les solutions de VM sont séparées par décantation puis analysées par un spectrophotomètre UV / Visible à la longueur d'onde maximale 632 nm.

**IV.5.7. Influence de la température**

L'effet de la température sur la capacité d'élimination du colorant VM a été également étudié. Nous mettons dans une série de flacons en verre, une masse constante d'adsorbat (15 mg de bentonite commerciale et 20 mg de montmorillonite sodique) à laquelle nous ajoutons un volume constant de 25 ml de VM de concentration 100 mg/l. Les flacons sont fermés et laissés sous agitation magnétique pendant les temps de contacts optimaux à pH naturel à différentes températures (20, 30, 40 et 50 °C).

Après les temps de contacts optimaux, les solutions de VM sont séparées par décantation, puis analysées par un spectrophotomètre UV-visible à la longueur d'onde maximale de 632 nm.

**✓ Calcul des quantités adsorbées et les taux d'éliminations**

Dans tous les tests d'adsorption, les quantités adsorbées ( $Q_e$ ) et les taux d'éliminations ( $E(\%)$ ) de vert de méthyle sont calculés par les relations suivantes :

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

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

Avec :

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

$V$  : Volume de la solution de VM (ml).

$m$  : Masse de l'adsorbant (mg).

$C_0$  : Concentration initiale de VM (mg/l).

$C_e$  : Concentration adsorbée à l'équilibre de MO (mg/l).

E : Taux d'élimination de MO (%).

## Chapitre V. Résultats et discussion

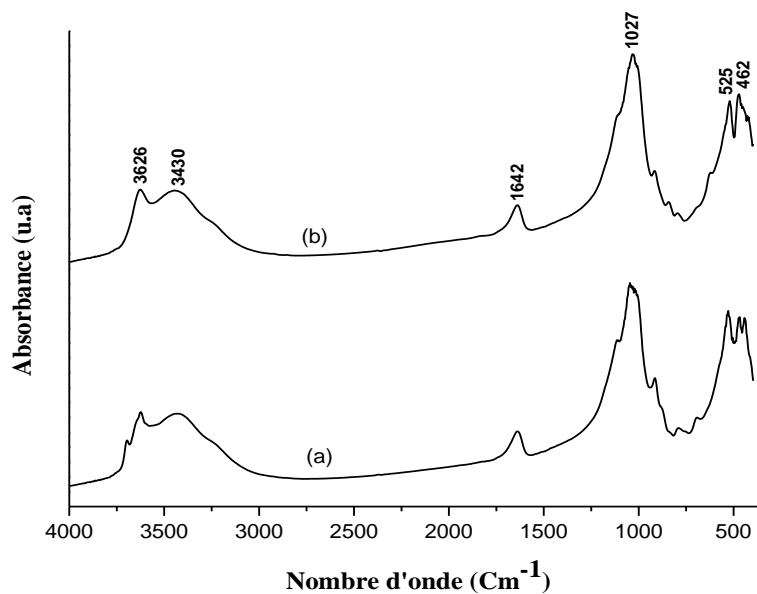
### V.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous résumons nos résultats expérimentaux ainsi que leurs interprétations. Nous analyserons respectivement les résultats relatifs aux caractérisations physico-chimiques des matériaux, suivis par ceux des tests d'adsorption de colorant cationique vert de méthyle en phase liquide.

### V.2. Caractérisation des matériaux

Cette caractérisation vise principalement l'étude des propriétés physico-chimiques de nos adsorbants dont une meilleure compréhension pourrait permettre une exploitation de ces matériaux en vue d'applications spécifiques.

#### V.2.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (IRTF)



**Figure V.1.** Spectre IRTF de : (a) bentonite commerciale et (b) Na-Mt.

Les spectres IRTF de la bentonite commerciale et de la montmorillonite sodique dans la gamme de 4000-400  $\text{Cm}^{-1}$  sont présentés dans la figure V.1. La bande à environ 3626  $\text{Cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'étirement des groupes OH octaédriques, qui sont attachés à  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$  [77]. La large bande d'absorption centrée sur 3430  $\text{Cm}^{-1}$  est attribuée au groupe

silanol superficiel caractéristique (SiO-H) [78,79]. Le pic à environ  $1642\text{ cm}^{-1}$  est attribué aux vibrations de flexion des O-H dans les molécules d'eau adsorbées [80, 81-83]. La bande intense centrée sur  $1027\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations d'étirement asymétriques Si-O-Si Dans le feuillet tétraédrique [78,80, 84-86]. Les bandes situées à  $525$  et  $462\text{ cm}^{-1}$  caractérisent la montmorillonite et correspondent aux vibrations de flexion Si-O [77].

### V.2.2. Spectroscopie de la Fluorescence des rayons X (FRX)

#### A. Bentonite commerciale

Tableau V.1. Analyse chimique de bentonite commerciale (% en poids).

<b>Composé</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
<b>Pourcentage %</b>	6,898	22,215	0,243	0,489	0,234	0,888	0,997	1,693	0,043
<b>Composé</b>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	CuO	ZnO	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Br	Rb <sub>2</sub> O
<b>Pourcentage %</b>	6,898	22,215	0,243	0,489	0,010	0,016	0,003	0,0007	0,0072
<b>Composé</b>	SrO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	IrO <sub>2</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	
<b>Pourcentage %</b>	0,04	0,004	0,051	0,005	0,028	0,0019	0,0002	0,010	

#### B. Na-Mt

Tableau V.2. Analyse chimique de montmorillonite-Na (% en poids).

<b>Composé</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cl	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Pourcentage %</b>	5,412	21,245	0,219	0,055	0,84	0,149	0,146	00,047	0,0059
<b>Composé</b>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	CuO	ZnO	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rb <sub>2</sub> O	SrO
<b>Pourcentage %</b>	0,0132	3,308	0,0024	0,0025	0,0163	0,0054	0,0008	0,0146	0,0068
<b>Composé</b>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	IrO <sub>2</sub>	PbO	ThO <sub>2</sub>	
<b>Pourcentage %</b>	0,0069	0,009	0,0068	0,0077	0,0002	0,0003	0,0057	0,0069	

Les tableaux ci-dessus englobent la composition chimique en (%) en oxydes de la bentonite commerciale et de la montmorillonite sodique, obtenue par l'analyse fluorescence des rayons X (FRX).

Les principaux composants sont contenus dans la bentonite commerciale et la Na-Mt sont SiO<sub>2</sub> (22,215 % et 21,245 % respectivement) et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6,898 % et 5,412 % respectivement),

ce qui indique que ces argiles appartiennent aux matériaux aluminosilicates suivi de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (10,767 % et 3,308 % respectivement) alors que les autres oxydes se trouvent en petits pourcentages.

### V.3. Application à l'adsorption

La pollution des eaux par les colorants a fait l'objectif de nombreuses recherches dont notre étude est l'adsorption en batch de vert de méthyle (VM) sur la bentonite commerciale et la montmorillonite sodique. Ainsi on présente les résultats de l'influence de certains paramètres sur l'adsorption à savoir : le temps de contact (cinétique d'adsorption), la masse d'adsorption, le pH de la solution, la concentration initiale (isothermes d'adsorption) et la température (paramètres thermodynamiques).

#### V.3.1. Courbe d'étalonnage

La longueur d'onde maximale de l'adsorption de colorant vert de méthyle est  $\lambda_{\text{max}} = 632 \text{ nm}$ .

La courbe d'étalonnage de colorant vert de méthyle est présentée ci-dessous.

Nous établissons la courbe d'étalonnage représentant les absorbances relatives au maximum d'adsorption en fonction des concentrations des solutions aqueuses du colorant vert de méthyle.

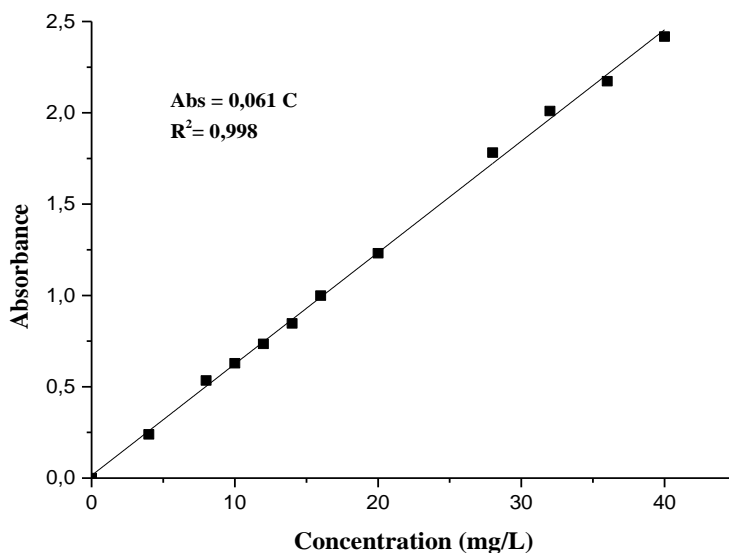


Figure V.2. Courbe d'étalonnage de vert de méthyle.

La courbe ci-dessus est une droite indiquant la vérification de la loi de Beer-Lambert dans ce domaine de concentration. Cette dernière nous permis de déterminer les concentrations résiduelles en solutions à partir des absorbances.

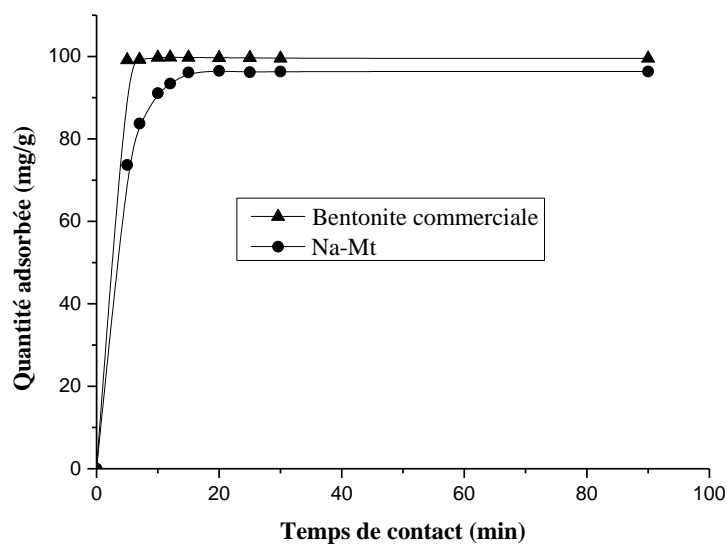
### V.3.2. Etude de la cinétique d'adsorption

#### V.3.2.1. Détermination du temps de contact

Plusieurs études ont établi l'influence du temps de contact sur les quantités de colorant adsorbé [87-90].

Le temps de contact est un paramètre important car il peut déterminer le temps requis à atteindre l'équilibre thermodynamique pour le processus d'adsorption et prévoir la faisabilité d'un adsorbant pour son utilisation dans le traitement des eaux usées [91].

L'influence de temps de contact sur l'adsorption de vert de méthyle sur nos adsorbants est illustrée sur la figure (V.3).



**Figure V.3.** Influence du temps de contact sur la quantité adsorbée de VM sur la bentonite commerciale et la montmorillonite sodique (VM: 100 mg/L, masse d'adsorbant: 1 g/L).

On constate que la quantité adsorbée est augmentée rapidement avec le temps de contact jusqu'à atteindre une valeur constante, caractéristique de l'état d'équilibre entre La bentonite commerciale et le vert de méthyle présent dans la solution aqueuse. Ceci peut être interprété par le fait qu'au début de l'adsorption, le nombre de sites actifs disponibles à la surface de la

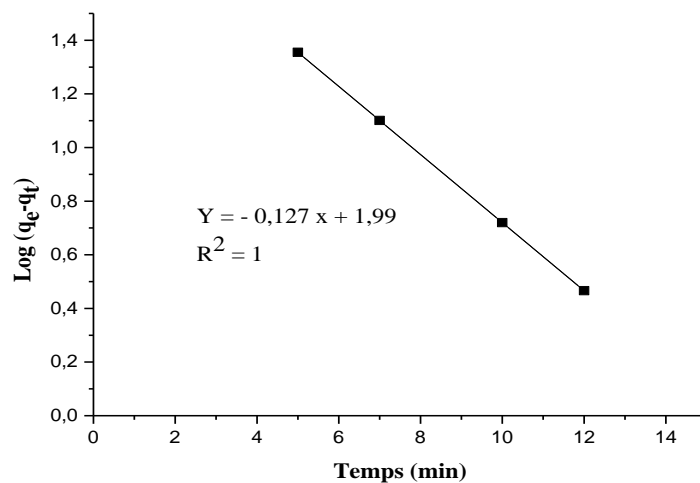
l'adsorbant est beaucoup plus important que celui des sites restant après un certain temps [92].

D'autre part, pour la montmorillonite sodique, la quantité adsorbée est rapide pendant les premières 5 minutes. Ensuite elle devient lente avec le temps jusqu'à atteindre l'équilibre. Ceci est dû à l'adsorption de colorant sur la surface extérieure d'adsorbant à la période initiale de temps de contact. Lorsque l'adsorption sur la surface extérieure a atteint le point de saturation, le colorant est diffusé dans les pores d'adsorbant et il est adsorbé par la surface intérieure des adsorbants. Par la suite, aucune adsorption supplémentaire n'est survenue avec un temps prolongé [93].

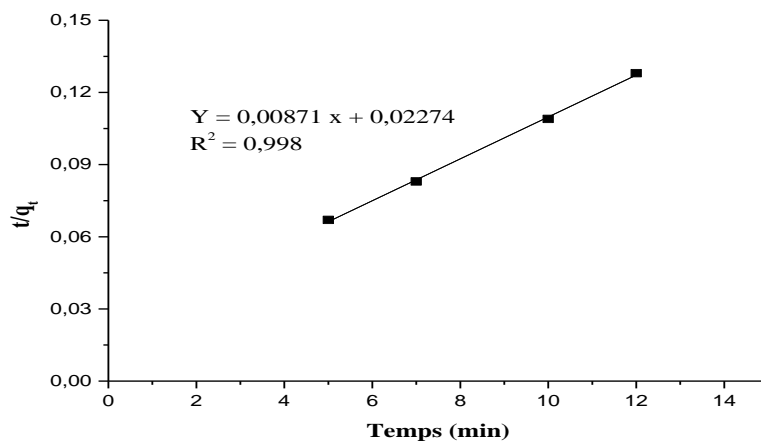
Ils correspondent alors à la quantité adsorbée de 99,155 mg/g et 96,345 mg/g par la bentonite commerciale et la montmorillonite sodique, respectivement. Ces résultats montrent que l'équilibre est atteint assez rapidement, un temps supposé suffisant pour atteindre l'équilibre est de 5 min pour la bentonite commerciale et de 15 min pour Na-Mt.

#### ***V.3.2.2. Cinétique d'adsorption***

La cinétique d'adsorption est une caractéristique essentielle dans l'étude de la décoloration des polluants. Afin d'étudier la cinétique d'adsorption de VM sur nos adsorbants, des modèles du pseudo premier ordre et pseudo second ordre ont été utilisés. Les lois cinétiques sont décrites au chapitre III. On n'a pas fait la cinétique d'adsorption de vert de méthyle par la bentonite commerciale car la quantité adsorbée a été très rapide et elle a atteint l'équilibre dès les premières 5 minutes. Les modèles linéaires des cinétiques d'adsorption par la Na-Mt sont représentés sur les figures ci-dessous.

**A. Modèle cinétique de pseudo-premier ordre**

**Figure V.4.** Représentation graphique d'une cinétique de pseudo premier ordre pour la montmorillonite sodique.

**B. Modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre**

**Figure V.5.** Représentation graphique d'une cinétique de pseudo deuxième ordre pour la montmorillonite sodique.

Les paramètres cinétiques pour les deux modèles ainsi que les valeurs des coefficients de corrélation sont rassemblés dans le tableau (V.5).

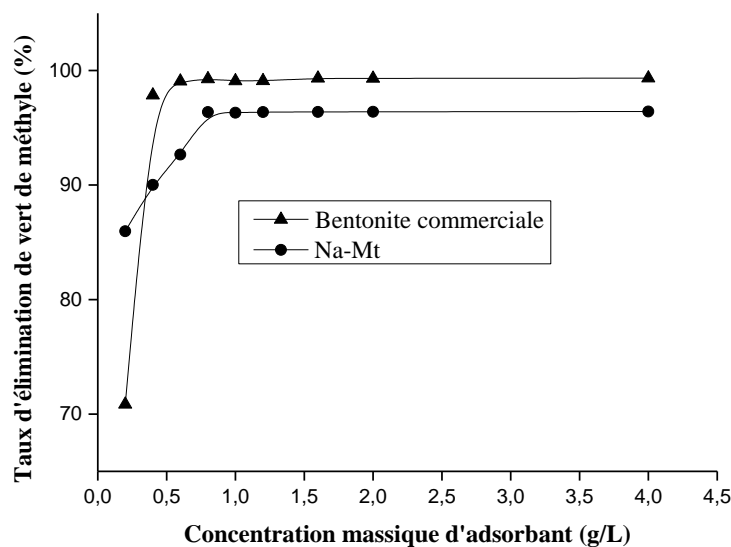
Tableau V.3. Paramètres de cinétique d'adsorption de VM sur la montmorillonite sodique.

Adsorbant	$Q_e^{(exp)}$ (mg/g)	Modèle de pseudo premier ordre			Modèle de pseudo-second ordre		
		$Q_e^{(theo)}$ (mg/g)	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$Q_e^{(theo)}$ (mg/g)	$k_2$ (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	$R^2$
Na-Mt	96,345	97,723	0,2924	1	114,810	$3,33 \cdot 10^{-3}$	0,99

Le tableau (V.3) montre que la valeur de coefficient de corrélation  $R^2$  pour le modèle du pseudo premier ordre était 1 que le modèle du pseudo deuxième ordre (0,99). De plus, nous avons constaté que la quantité maximale de VM adsorbée calculée par le modèle pseudo premier, ordre (97 mg/g) est proche de celle qui a été déterminée expérimentalement (96 mg/g). Les résultats indiquent clairement que le modèle pseudo premier ordre a donné une meilleure description de la cinétique d'adsorption du colorant vert de méthyle sur la Na-Mt. Des résultats similaires ont été reportés par des travaux antérieurs [94, 95].

### V.3.3. Influence de la quantité d'adsorbant

Parmi les facteurs influençant les propriétés de l'adsorption, la dose d'adsorbant, parce qu'elle détermine le degré de l'adsorption et peut être utilisée pour prédire le coût par unité de solution traitée. Afin de déterminer une quantité maximale d'adsorbant qui est économiquement réalisable dans le traitement des eaux usées, nous avons étudié l'influence de la quantité d'adsorbant sur l'élimination de VM (figure V.6).



**Figure V.6.** Influence de la concentration massique d'adsorption sur le taux d'élimination de vert de méthyle (VM: 100 mg/L).

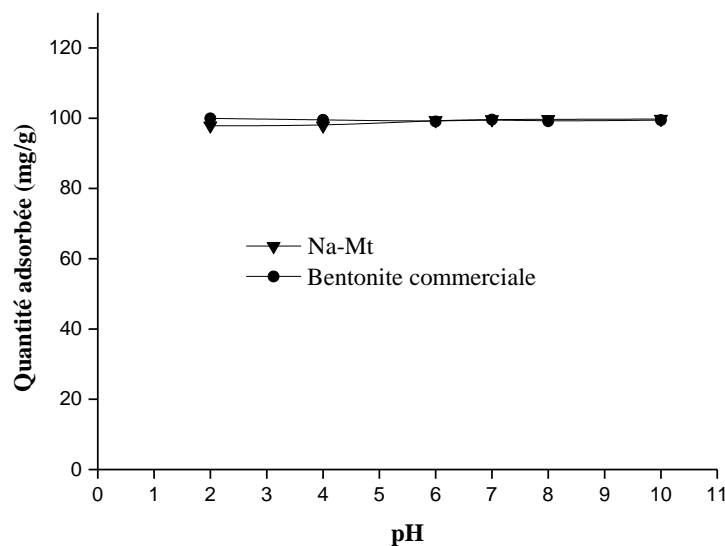
Cette figure montre que les taux d'élimination de vert de méthyle augmentent avec l'augmentation des concentrations massiques des adsorbants employés, ceci est due à la disponibilité de nombreux des sites d'adsorption au fur et à mesure que la concentration massique d'adsorbant augmente, l'équilibre est atteint en indiquant l'effet de la partition du flux (atteint l'état de saturation).

Compte tenu de cout de l'adsorbant et de l'efficacité de l'élimination, le dosage a été fixé à 0,6 g/L et 0,8 g/L pour la bentonite commerciale et Na-Mt, respectivement.

### V.3.4. Influence du pH sur l'adsorption

Le pH joue un rôle important dans le processus d'adsorption. Beaucoup d'études ont montré que le pH est un facteur important pour la détermination du potentiel d'adsorption des composés organiques cationiques et anioniques.

Afin de varier l'influence du pH sur l'efficacité de l'adsorption, nous avons varié le pH de la solution de VM de 2 à 10 (figure V.7).



**Figure V.7.** Influence du pH de solution sur la quantité adsorbée de VM sur la bentonite commerciale et la Na-Mt.

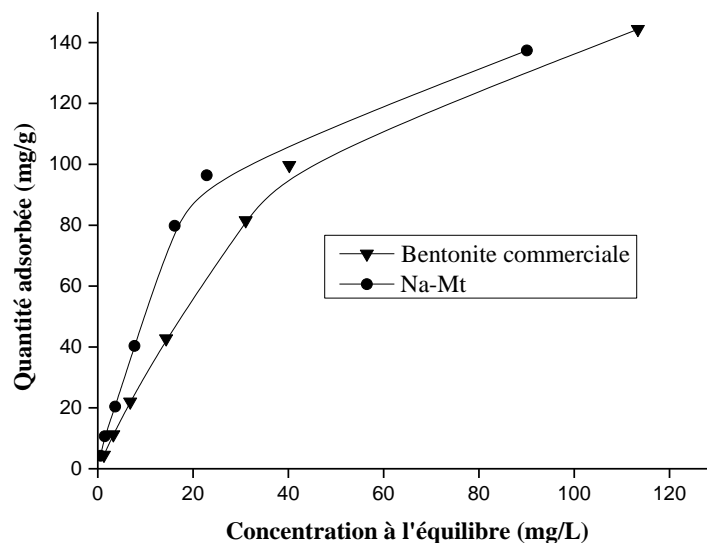
Cette figure montre que l'adsorption de VM sur la bentonite commerciale et la montmorillonite sodique n'a pas été affectée par le pH. Narine et Guy [96] ont rapporté que la

capacité d'adsorption de la bentonite était essentiellement indépendante du pH dans la gamme de 4,5 – 8,5. Le pH des eaux usées est de 6 à 9 et le pH naturel de la solution de VM est de 7 (mesuré expérimentalement). Par conséquent, le pH de la solution a été maintenu sans ajustement dans le reste des expériences.

Remarque : Pour des pH de solution de vert de méthyle supérieur à 10, la couleur change de vert foncé en incolore (disparition de la couleur de la solution), ceci peut être due à l'interaction entre la solution de colorant et la solution alcaline. Des résultats similaires ont été reportés par des travaux antérieurs [97, 98, 99].

### V.2.5. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est d'une grande importance dans la compréhension de l'efficacité et la capacité d'adsorption. La figure (V.6) représente l'isotherme d'adsorption de vert de méthyle sur la bentonite commerciale et la montmorillonite sodique établi pour des concentrations initiales de colorant de 4 à 200 mg/L.



**Figure V.8.** Isotherme d'adsorption de VM sur la bentonite commerciale et la Na-Mt.

On remarque que pour les deux adsorbants, la quantité adsorbée de vert de méthyle a augmenté avec l'augmentation de la concentration à l'équilibre, ceci est dû principalement à l'augmentation de la force motrice du gradient de la concentration [100]. Des résultats similaires ont été reportés par l'adsorption de vert de méthyle sur les feuilles de graphène [101].

L'examen de cette figure montre qu'il n'y a pas une différence pratiquement significative au niveau des quantités adsorbées pour les deux matériaux, en raison de la similarité de leur composition chimique.

Pour décrire l'adsorption de vert de méthyle, différents modèles sont étudiés à savoir les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin. L'ensemble de leurs équations ainsi que leurs linéarisations sont dictées dans le chapitre III. Les modèles linéaires des isothermes sont représentés sur les figures (V.9 à V.11).

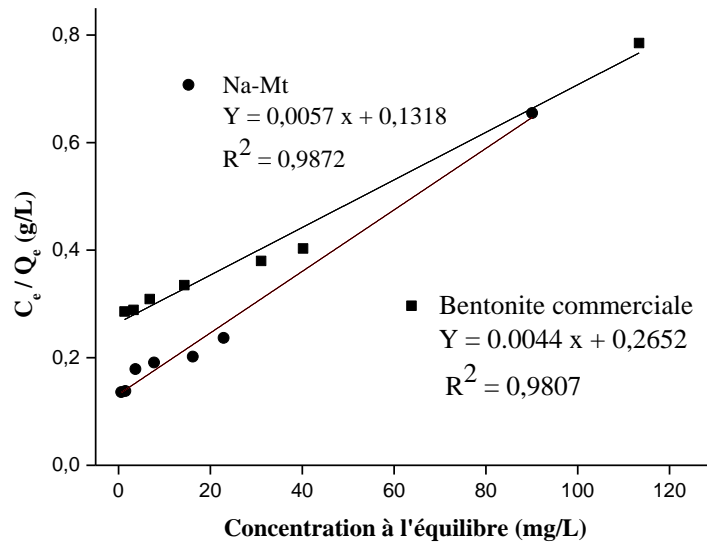


Figure V.9. Représentation graphique de modèle de Langmuir

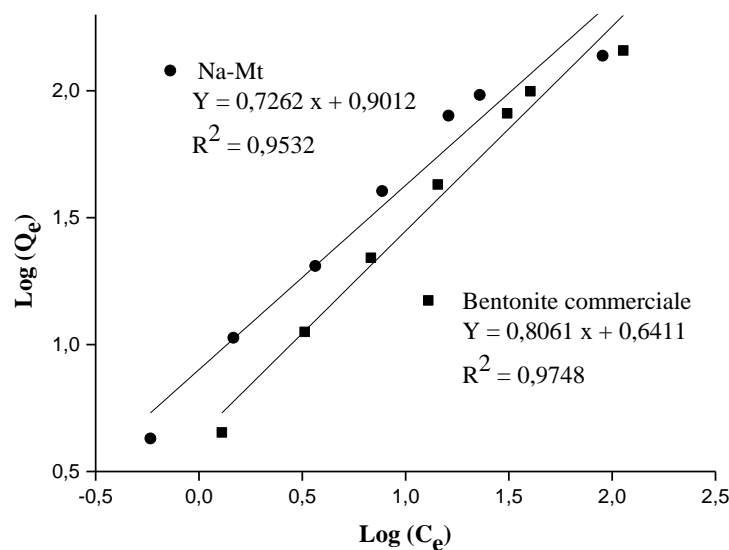


Figure V.10. Représentation graphique de modèle de Freundlich.

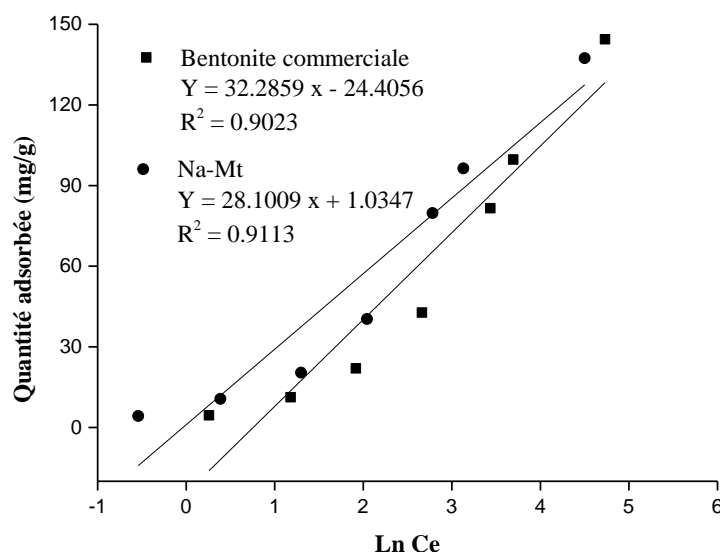


Figure V.11. Représentation graphique de modèle de Temkin.

Les valeurs des différents paramètres calculés pour chaque modèle sont regroupées dans le tableau (V.4).

Tableau V.4. Valeurs des constantes de Langmuir, Freundlich et Temkin pour l'adsorption de VM sur la bentonite commerciale et la Na-Mt.

Adsorbant	Langmuir			Freundlich			Temkin		
	R <sup>2</sup>	K <sub>L</sub>	Q <sub>m</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub>	n	R <sup>2</sup>	K <sub>T</sub>	B <sub>T</sub>
Bentonite Commerciale	0,9807	0,0165	227,272	0,9748	4,376	1,240	0,9023	0,4695	32,285
Na-Mt	0,9872	0,043	175,438	0,9532	7,965	1,377	0,9113	1,0375	28,1009

La validité d'un modèle théorique vis-à-vis des résultats expérimentaux est basée principalement sur le coefficient de corrélation R<sup>2</sup>. Les valeurs de ce dernier dans le modèle de Langmuir (0,98 et 0,987 pour la bentonite commerciale et Na-Mt, respectivement) étaient supérieures à celles des modèles de Freundlich (0,974 et 0,953 pour la bentonite commerciale et Na-Mt, respectivement) et Temkin (0,9023 et 0,9113 pour la bentonite commerciale et Na-Mt, respectivement), indiquant que le modèle de Langmuir décrit bien nos résultats expérimentaux. Des résultats similaires ont été reportés par des travaux antérieurs [101, 94, 102,99].

Une supposition fondamentale de la théorie de Langmuir est que l'adsorption a lieu sur des sites homogènes spécifiques de l'adsorbant [103]. Généralement, la valeur d'adsorption de tout contaminant est considérée comme favorable ( $0 < K_L < 1$ ) ; défavorable ( $K_L > 1$ ), linéaire ( $K_L = 1$ ) et irréversible ( $K_L = 0$ ) [104]. Dans la présente étude, les valeurs de  $K_L$

( $0 < K_L < 1$ ) favorisent l'adsorption de VM sur les adsorbants.

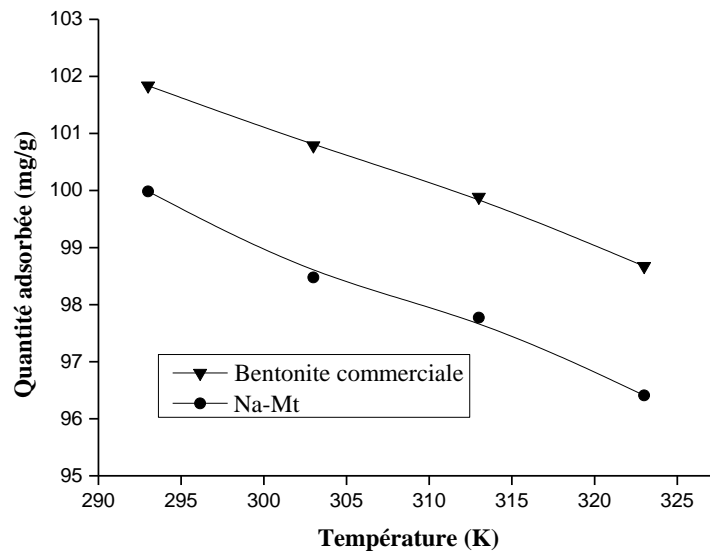
Sur la base de la littérature, les résultats d'une étude comparative des performances d'adsorption de la VM sur la bentonite commerciale et la montmorillonite sodique avec d'autres adsorbants rapportés dans la littérature ont été synthétisés et regroupés dans le tableau V.5. Les capacités d'adsorption maximales de nos adsorbants dans cette étude se sont avérées comparables et dans certains cas supérieures à de nombreux adsorbants rapportés dans la littérature.

**Tableau V.5.** Capacités maximales d'adsorption du VM sur divers adsorbants.

Adsorbant	$q_{\max}$ (mg/g)	Référence
Sepiolite	65,32	[105]
Graphite oxide	29,42	[106]
Graphene oxide	28,5	[107]
Bamboo	15,5	[108]
Halloysite nanotubes	187,18	[109]
Montmorillonite	96	Notre étude
Bentonite commerciale	99	Notre étude

### V.7. Etude des paramètres thermodynamiques

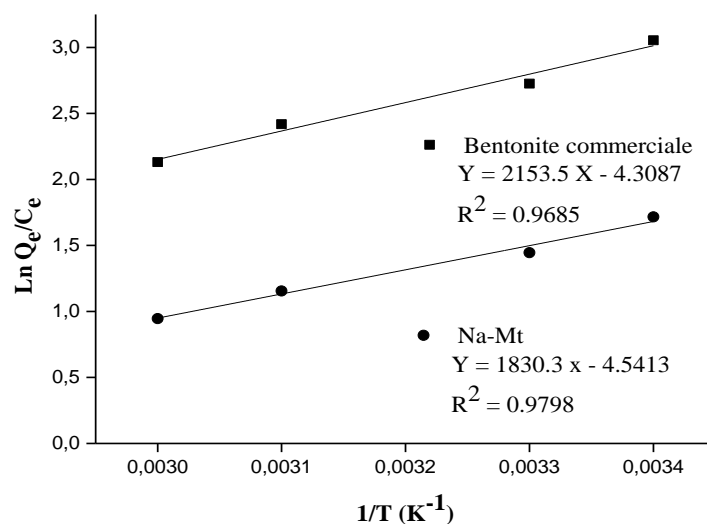
Dans l'utilisation pratique d'une méthode d'adsorption, les valeurs d'énergies et d'entropie doivent être prises en considération pour déterminer quel processus se produira spontanément. L'étude thermodynamique de VM par la bentonite commerciale et Na-Mt, a été étudiée à quatre différentes températures (20, 30, 40 et 50 °C).



**Figure V.12.** Influence de la température sur la quantité adsorbée de VM sur la bentonite commerciale et la Na-Mt.

Avec une augmentation de la température de 20 °C à 50 °C, l'élimination de VM a diminuée de 101,83 à 98,67 mg/g et de 99,98 à 96,41 mg/g par bentonite commerciale et Na-Mt respectivement, indiquant que le processus d'adsorption est exothermique dans la nature. Cela, peut être due à la tendance des molécules du VM à échappée de la phase solide avec l'augmentation de la température [110].

Le tracé de la droite  $\ln(q_e / C_e) = f(1 / T)$ , nous permet de calculer les valeurs de  $\Delta H$  (pente =  $-\Delta H/R$ ) et de  $\Delta S$  (ordonnée à l'origine =  $\Delta S/R$ ). Les valeurs de  $\Delta G$  ont été calculées en utilisant l'équation décrite au chapitre III.



**Figure V.13.** Variation de  $\ln Q_e / C_e$  en fonction de  $1 / T$ .

Les paramètres thermodynamiques sont rassemblés dans le tableau (V.6).

**Tableau V 6.** Paramètres thermodynamiques d'adsorption de VM sur la bentonite commerciale et la Na-Mt.

Adsorbant	$\Delta H$ (KJ/mol)	$\Delta S$ (J/mol/K)	$\Delta G$ (KJ/mol)			
			293	303	313	323
<b>Bentonite commerciale</b>	- 17,9041	-35,8231	-7,408	-7,0497	- 6,6915	- 6,3333
<b>Na-Mt</b>	- 15,2171	- 37,7568	- 4,1543	-3,7768	- 3,3992	- 3,0216

Les valeurs de  $\Delta G$  et de  $\Delta H$  à différentes températures sont des valeurs négatives, indiquant que l'adsorption de vert de méthyle par nos adsorbants est spontanée et exothermique et que le système ne gagne pas l'énergie d'une source externe. Des résultats similaires ont été reportés par des travaux antérieurs [111].

Les valeurs négatives de  $\Delta S$  indiquent une diminution de caractère aléatoire à l'interface du solide / solution lors de l'adsorption de VM par nos adsorbants.

## **Conclusion générale**

La protection du milieu naturel et l'amélioration des eaux ne cesse de croître au fur et à mesure de la préoccupation de plusieurs organismes à l'échelle mondiale. Parmi les industries qui engendrent une pollution importante, l'industrie textile dont ces rejets engendrent des problèmes toxicologiques et écologiques pour l'environnement.

Cette étude avait pour but d'adsorber le colorant cationique vert de méthyle par la bentonite commerciale et la montmorillonite sodique. Le choix de cette molécule a été motivé d'une part, par leur caractère nocif pour l'environnement et la santé (toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme, provoque de graves brûlures de la peau et de graves lésions des yeux et irrite les voies respiratoires) et d'autre part, par la facilité de leur dosage dans l'eau.

Les résultats de caractérisation par infrarouge à transformé de Fourier et l'analyse par spectroscopie de la fluorescence X ont montré que nos adsorbants appartiennent aux matériaux aluminosilicates.

Cette adsorption a été effectuée en tenant compte de plusieurs paramètres. L'équilibre est atteint au bout de cinq minutes pour la bentonite commerciale et 15 minutes pour Na-Mt.

L'étude cinétique a été réalisée en appliquant les deux modèles : pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre. Les résultats montrent que la cinétique d'adsorption de notre colorant sur Na-Mt suit le modèle pseudo- premier ordre.

La capacité d'adsorption de VM a été au maximale avec un pH naturel (pH = 7 expérimentalement) et la meilleure masse était trouvée 0.6 g/L pour la bentonite commerciale et 0.8 g/L pour la Na-Mt.

La modélisation des isothermes a été menée en utilisant trois modèles ; Langmuir, Freundlich et Temkin. L'ajustement des données expérimentales suit convenablement le modèle de Langmuir. L'adsorption de VM par nos adsorbants est un processus favorable car les valeurs de  $K_L$  sont inférieures à 1. Cette adsorption est encore plus favorable pour les faibles concentrations car les valeurs de  $n$  sont toujours supérieures à 1.

L'étude de l'influence de la température sur l'adsorption de vert de méthyle a montré que les quantités adsorbées sont diminués légèrement, indiquant la possibilité d'adsorber le VM à température ambiante. Les valeurs négatives de  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  ont indiqué la spontanéité et l'exothermicité et que le système ne gagne pas l'énergie d'une source externe. Les valeurs négatives de  $\Delta S$  ont indiqué une diminution de désordre à l'interface solide / solution.

## *Conclusion générale*

De fait de l'importance économique et stratégique de ce domaine, nous suggérons pour la suite de notre travail : utilisation de l'adsorption dynamique en colonne et application de nos matériaux à des rejets réels.

## **Références bibliographiques**

- [1] [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 bio material using cactus)», J. Mater. Environ. Sci. 6 (2015) 397-406.
- [2] S. Bekheira, «Etude de l'élimination de certains colorants de l'industrie du textile», Thèse de Doctorat, département Génie des procédés et Matériaux, Ecole Nationale Polytechnique d'Oran, Algérie, 2021].
- [3] [F. Lakel, «Adsorption des ions  $Zn^{+2}$  en solutions aqueuses par la bentonite de SIG», mémoire de Magister, université Houari Boumediene, Alger, Algérie, 2013.
- [4]. 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, 2014, 23-34.
- [5] 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, Algérie, 2008].
- [6] M. Tiaiba, Traitement des eaux résiduaires d'industrie de textile par électrocoagulation en réacteur continu, Thèse de Doctorat, Université Belhadj Bouchaib-Ain Témouchent, Algérie, 2019.
- [7] M. Benosman, Dépollution des eaux usées sur un support naturel Chitosane-Bentonite, Thèse de Magister, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, Algérie, 2011.
- [8] S. Bertrand, Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejets industriels : abattement chimique et gain environnemental, Thèse de Doctorat, Université de Franche-Comté, France, 2011.
- [9] B. Benkaddour, Contribution à l'étude de la contamination des eaux et des sédiments de l'Oued Chélif (Algérie), Thèse de Doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, Algérie, 2018.
- [10] A. Mizi, Traitement des eaux de rejet d'une raffinerie-région de Bejaia et valorisation de déchet Oleicoles, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie, 2006.
- [11] S. Gaamoune, Le rôle des biofilms d'algues dans les traitements biologiques des eaux, Thèse de Magister, Université Farhat Abbas-Sétif, Algérie, 2010.
- [12] F. Mekhalif, Réutilisation des eaux résiduaires industrielles épurées comme eaux d'appoint dans un circuit de refroidissement, Thèse de Magister, Université 20 Aout 1955 Skikda, Algérie, 2009.

- [13] S. Fassi, Elimination de deux colorants (Vert de Bromocrésol et Rouge de Crésol) de structure semblable, par des techniques photochimiques et sonochimiques en milieux aqueux homogène et hétérogène, Thèse de Doctorat, Université Constantine 1, Algérie, 2014.
- [14] Z.R. Salah, Elimination d'un polluant organique par photodégradation par des photo-inducteurs en phase homogène et hétérogène, Thèse de Magister, Université Mentouri de Constantine, Algérie, 2010.
- [15] I. Feddale, Contribution à l'élimination d'un polluant organique, en milieu hydrique : Bleu Méthylène (BM), sur des matériaux argileux modifiés, Thèse de Doctorat, Université Djilali Liabes de Sidi Bel Abbas, Algérie, 2016.
- [16] A. Bouteiba, Elaboration des électrodes Pb/PbO<sub>2</sub> par anodisation, application dans l'oxydation électrocatalytique du Cristal Violet et le Phénol, Thèse de Magister, Université d'Oran Mohamed Boudiaf, Algérie, 2014.
- [17] S. Hammami, Etude 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, France, Tunisie, 2008.
- [18] I. Labib, Etude de la dégradation sonophotocatalytique de deux colorants synthétiques dans l'eau, Thèse Doctorat, Université Blida 1, Algérie, 2021.
- [19] A. Belhadj-Kacem, Sorption d'un colorant sur des biosolides modifiés par des procédés chimiques, Thèse de Magister, Université d'Oran Mohamed Boudiaf, Algérie, 2017.
- [20] Y. Bentahar, Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, Thèse de Doctorat, Université de Nice-Sophia Antipolis, Maroc, 2016.
- [21] I. Bousnoubra, Contribution à l'élimination de colorants (Vert de Méthyle et Bromocrésol Pourpre) par procédés photochimiques en phase homogène (séparés et mélangés), en phase hétérogène en milieu aqueux et par adsorption (Vert de Méthyle) sur ZnO), Thèse de Doctorat, Université des Freres Mentouri-Constantine 1, Algérie, 2017.
- [22] F.B. Mezioud, Adsorption de différents colorants sur différents type de biomasses, Mémoire de Master, Ecole nationale polytechnique, Algérie, 2017.
- [23] M. Amourache-Benazzouz, Etude de l'élimination du Bleu de Méthylène et de composés organiques toxiques à partir de solutions aqueuses par un biosorbant non conventionnel, *Claviceps Purpurea* héberge par *Elytrigia Repens L* : Implications sur la dépollution de l'eau et cas d'étude, Thèse de Doctorat, Université 8 Mai 1945 Guelma, Algérie, 2019.

- [24] N. Berkane, Développement et caractérisation de nouveaux adsorbants pour l'élimination des polluants organiques en solution aqueuses, Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, Algérie, 2019.
- [25] D. Lounici, Z. Kahlerras, Traitement des effluents textiles et de l'eau de mer par électrocoagulation, Mémoire d'ingénieur d'état, Ecole nationale polytechnique, Algérie, 2013.
- [26] J.B. Tarkwa, Elimination des polluants organiques des effluents industriels aqueux par plasma non-thermique de type glidarc et le procédé photo-fenton : optimisation des procédés et mécanisme d'oxydation des polluants, Thèse de Doctorat, Université Paris-Est et l'Université de Yaoundé I, France et Cameroun, 2019.
- [27] N. Boucherit, Traitement des colorants textiles par procédés de couplage : fenton-enzyme, Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, Algérie, 2016.
- [28] F. Gomri, Etude des interfaces solide-liquide : Application à l'adsorption des micropolluants, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif-1, Algérie, 2017.
- [29] J.C. Greene, G.L. Baughman, Effects of 46 dyes on population Growth of Freshwater Greene Alga *Scenedesmus capricornutum*, journal *Textile Chemist and Colorist*, 28 (1996) 23-30.
- [30] H. Ollgaard, L. Galster, O.C. Hansen, Consumption, Survey of azo-colorants in Denmark: Use, Health and environmental aspects, *Journal Danish Technological Institute, Environment*, 509 (1998) 147-343.
- [31] H. Chenini, Etude de la dégradation par voie photochimique de polluants organique (orange G) en milieu aqueux homogène et hétérogène, Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine, Algérie, 2012.
- [32] H. Zeghache, Etude de l'adsorption des colorants sur un matériau poreux (charbon actif), Thèse de Doctorat, Université Larbi Ben M'hidi Oum-El-Bouaghi, Algérie, 2019.
- [33] N. Benselka, Synthèses d'argiles anioniques ( $MgFeCO_3$ ) 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 d'Oran, Algérie, 2015.
- [34] N. Lamri, Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, Thèse de Magister, Université Mentouri de Constantine, 2010.
- [35] H. Trabelsi, Etude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photocatalyse, Thèse de Doctorat, Université Monastir, Tunisie, 2014.
- [36] A. Khenifi, Elaboration de matériaux à base d'argiles, caractérisation, et application à l'élimination des polluants organiques, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Boudiaf, Oran, 2010.

- [37] M.T. Diatta, Matière premières argileuses du Sénégal : caractéristiques et applications aux produits céramiques de grande diffusion, Thèse de Doctorat, Ecole Doctorale Sciences, Technologies et Ingénierie & Ecole Doctorale, Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique, France, 2016.
- [38] O. Khireddine, Etude de matériaux argileux et leur impact sur l'adsorption de certains polluants, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie, 2016.
- [39] N. Bougdah, Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Mémoire de Magister, Université 20 Août 55 Skikda, Algérie, 2007.
- [40] K. Jasmund, G. Lagaly, Ton-minerale und tone. Strukturen, Eigenschaften. Anwendung und Einsatz industrie und umwelt, Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1992.
- [41] A.M. Le Ray, L'argile, son utilisation a l'officine, Thèse de Doctorat, Université Agers, France, 2016.
- [42] S. Tesson, Un champ de force polarisable pour l'étude des argiles à l'échelle moléculaire, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, France, 2016.
- [43] Y. El Ouardi, Bentonite et diatomite modifiées versus polymères a empreintes ioniques : vers de nouveaux matériaux pour l'extraction du nickel et de l'argent d'effluents contaminés, Thèse de Doctorat, Université Toulon, France, 2020.
- [44] A. Ahmed, Etude des propriétés physico-chimiques de nouveaux supports argileux modifiés par des liquides ioniques dans la perspective d'applications au traitement de déchets toxiques, Thèse de Doctorat, Université Picardie Jules Verne, France, 2019.
- [45] F. Bouazza, Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées, Mémoire de Magister, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, Algérie, 2012.
- [46] M.A. 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 Lorraine, France, 2015.
- [47] M.H. Zaidi, 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, Algérie, 2019.
- [48] J. Méring, G. Pedro, Discussion a propos des critères de classification des phyllosilicates 2/1, Bulletin du groupe français des argiles, 21 (1969) 1-30.
- [49] P.F. Luckham, S. Rossi, Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions, Colloid Interface Sci, 82 (1999) 43-92.

- [50] L. Bouna, Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO<sub>2</sub> en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux, Thèse de Doctorat, Université Cadi Ayyad Marrakech, Maroc, 2012.
- [51] A. Boucheta, Adsorption de composés organiques par la houille et la bentonite, Thèse de Doctorat, Université Djillali-Liabes Sidi Bel-Abbes, Algérie, 2017.
- [52] F. Derroueche, Décoloration par adsorption des eaux résiduares textiles chargées en colorants acides par les bentonites locales, Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougara-Boumerdes, Algérie, 2007.
- [53] N. Sedira, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Thèse Magister, Université Mohamed Cherif Messaadia Souk-Ahras, Algérie, 2013.
- [54] V. Mouton-Chazel, Analyse des processus d'adsorption à l'interface solide-gaz par l'étude du phénomène de polarisation, Thèse de Doctorat, Université de Montpellier II, France, 1994.
- [55] N. Chouikhi, Production de biométhane à partir de biogaz par technologie de séparation par adsorption PSA : Optimisation numérique par approche multi-échelle, Thèse de Doctorat, Université Paris-Saclay, France, 2020.
- [56] C. Telegang Chekem, Elaboration de matériaux composites bifonctionnels charbon actif-TiO<sub>2</sub> à partir des ressources végétales tropicales pour des applications de traitement de l'eau par voie solaire, Thèse de Doctorat, Université de Perpignan Via Domitia, France, 2017.
- [57] A. Temmar, Synthèse d'un support poly pyrrole intercalé dans la bentonite. Application à l'élimination des métaux lourds (Cr<sub>6</sub><sup>+</sup>, Pb<sub>2</sub><sup>+</sup>, Zn<sub>2</sub><sup>+</sup>, Cd<sub>2</sub><sup>+</sup>), Thèse de Doctorat, Université M'Hamed Bougara-Boumerdes, Algérie, 2016.
- [58] M. Gueye, Développement de charbon actif à partir de biomasses lignocellulosiques pour des applications dans le traitement de l'eau, Thèse de Doctorat, Institut International de l'Ingénierie de l'eau et de l'environnement, Burkina Faso, 2015.
- [59] A. Bouaziz, Biosorption du Nickel par la biomasse pleurotusmutilus, Diplôme d'Ingénieur d'Etat, Ecole Nationale Polytechnique, Algérie, 2009.
- [60] I. Belbachir, Modification de la bentonite de Meghnia et applications dans l'adsorption des colorants textiles et de métaux lourds, Thèse de Doctorat, Université Abou-Bekr-Belkaid-Tlemcen, Algérie, 2018.
- [61] H. Benchekor, Contribution à l'épuration des eaux par des matériaux à base de chitine, Thèse de Doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, Algérie, 2021.
- [62] E. Errais, « Réactivité de surface d'argiles naturelles : «Etude de l'adsorption de colorants anioniques», Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, Tunis, 2011.

- [63] R. Desjardins. « Le traitement des eaux ». 2<sup>ème</sup> Edition, Paris, France, 1997.
- [64] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties and liquids, Journal of the American Chemical Society, 38 (1916) 2221-2295.
- [65] F.A. Al-Rub, M. KandahN. Al-Dabaybeh. « Nickel removal from aqueous solutions using she epmanure wastes». Engineering in Life Science, 2 (2002) 111 –116.
- [66] S. Brunauer, L.S. Deming, W. Edwards Deming, T. Edward, On a theory of the Van der Waals adsorption of gases, Journal of the American Chemical Society, 62 (1940) 1723-1732.
- [67] L. Jimmy, Y. Humphery, E. George, IL. Keller, Techniques, sélection, dimensionnement, Edition Dunod, Paris, France, 2001.
- [68] C. Creanga-Manole, Procédés AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), Thèse de Doctorat, L'institut National de Toulouse, France, 2007.
- [69] Y. Gouichich, Elimination d'un colorant acide textile par des argiles échangées aux métaux, Thèse de Magister, Université Ferhat Abbas-Sétif, Algérie, 2010.
- [70] A. Reffas, Etude de l'adsorption de colorants organiques (Rouge Nylosan et Bleu de Méthylène) sur des charbons actifs préparés a partir du marc de café, Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine, Algérie, 2010.
- [71] A. M.Seghier, Synthèse d'un charbon actif à base de grignons d'abricot pour la dépollution des eaux usées, Thèse de Magister, Université Mohamed Boudiaf d'Oran, Algérie, 2010.
- [72] E. Errais, Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption des colorants anioniques, Thèse de Doctorat, Université Strasbourg, France, 2011.
- [73] F. Larbi, Contribution à la décoloration des eaux résiduaires textiles par des argiles naturelles, Mémoire de Magister, Université Es-Sénia d'Oran, Algérie, 2008.
- [74] E. Koller, Aide mémoire Génie Chimique, 3<sup>ème</sup> édition, Paris, France, 2009.
- [75] H. Rezala, Etude de l'oxydation des alkylaromatiques sur des argiles montmorillonite pontées par des le TiO<sub>2</sub>-Photoirradié, Thèse de Doctorat, Université de Blida I, Algérie, 2009.
- [76] M.Y. Latreche, Synthèse de caractérisation d'un AL-MCM-41 et application à l'adsorption d'un colorant cationique, Mémoire de Master, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, Algérie, 2016.
- [77] H. Rezala, H. Douba, H. Boukhatem & A. Romero, J Chem Soc Pak, 42 (2020) 550].
- [78] M.R. Abukhadra, M.A. Sayed, A.M. Rabie, S.A. Ahmed, Surface decoration of diatomite by Ni/NiO nano particles as hybrid composite of enhanced adsorption properties for malachite

green dye and hexavalent chromium, *Colloids Surf A: Physico, Chem. Eng. Asp.* 577 (2019) 583-593.

[79] A.M. Rabie, M. Shaban, M.R. Abukhadra, R. Hosney, S.A. Ahmed, N.A. Neg, Diatomite supported by Cao/MagO nano composite as heterogeneous catalyst for biodiesel production from waste water cooking oil, *J. Mol. Liq.*, 278 (2019) 224-231.

[80] H. Boukhatem, H. Khalaf, L. Djouadi, F.V. Gonzalez, R.M. Navarro, J.A. Santaballa, M. Canle Lopez, Photo catalytic activity of Mont-La (6%)-Cu<sub>0.6</sub> Cd<sub>0.4</sub> S catalust for phenol degradation under near UV visible light irradiation, *Appl Catal B: Environ*, 211 (2017) 114-125.

[81] C. Lei, M. Pi, B. Cheng, C. Jiang, J. Qin, Fabrication of hierarchical porous ZnO/NiO hollow microspheres for adsorptive removal of Congo red, *Appl. Surf. Sci.*, 435 (2018) 1002-1010.

[82] H. Niu, D. Zhou, X. Yang, X. Liq, Q. Wang, F. Qu, Towards three-dimensional hierarchical ZnO nano fiber Ni(OH)<sub>2</sub> nanoflake core-shell hetero structures for high-performance asymmetric super capacitors , *J. Mater. Chem. A*, 3 (2015) 18413-18421.

[83] F. Motahri, M.R. Mozdianfard, M. Salavati-Niasari, Synthesis and adsorption studies of NiO nano particles in presence of H<sub>2</sub>acacen ligand, for removing Rhodamine B in waste water treatment, *Process Saf. Environ. prot*, 93 (2015) 282-292.

[84] D. Dutta, D.K. Dutta, Selective and efficient hydrogenation of halo nitro benzene catalyzed by clay supported NiO-nano particles, *Appl Catal A: Gen*, 487 (2014) 158-164.

[85] X. Geo, H. Mao, M. Lu, J. Yang, B. Li, Facile synthesis route to NiO-SiO<sub>2</sub> inter catalated clay with ordered porous structure: Intra gallery facially controlled functionalization using Nickel-Ammonia coplex for deep desulfurization, *Microporous Mesoporous Mater*, 148 (2012) 25-53.

[86] E. Modiba, C. Enweremadu, H. Rutto, Production of biodiesel from waste vegetable oil using impregnated diatomite as heterogeneous catalyst, *Chin. J. Chem. Eng*, 23 (2015) 281-289.

[87] K. Chinoune, K. Bentale, Z. Bouberka, A. Nadim, U. Maschke, Adsorption of reactive dyes from aqueous solution by dirty bentonite, *Appl. Clay Sci*, 123 (2016) 64-75.

[88] R. Elmoubarki, F.Z. Mahjoub, H. Tounsadi, J. Moustadraf, M. Abdennouri, A. Zouhri, A. Elalban, N. Barka, Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: kinetics, equilibrium and thermodynamics, *Water Resour. Ind*, 9 (2015) 64-75.

- [89] M. Fayazi, D. Afzali, M.A. Taher, A. Mostafavi, V.K. Gupta, Removal of Safranin dye from aqueous solution using magnetic meso porous clay: optimization study, *J. mol. Liq.*, 2012 (2015) 675-685.
- [90] S.C.R Santos, R.A.R. Boaventura, Adsorption of cationic and anionic dyes on sepiolite clay: equilibrium and kinetic studies in batch mode, *J. Environ. Chem. Eng.*, 4(2016) 1473-1483.
- [91] D. Amrouche, A. Drouiche, Adsorption des acides humiques par une bentonite Algérienne, Mémoire d'Ingénieur d'Etat, Université de Blida, Algérie, 1996.
- [92] M. Fayazi, D. Afzali, M.A. Taher, A. Mostafavi, V.K. Gupta, «Removal of Safranin dye from aqueous solution using magnetic mesoporous clay: optimization study», *J. Mol. Liq.*, 212 (2015) 675-685.
- [93] G. Wang, X. Su, Y. Hua, S. Ma, Y. Wang, X. Xue, Q. Tao, S. Komarneni, Kinetics and thermodynamic analysis of the adsorption of hydroxyl-Al cations by montmorillonite, *Applied Clay Science*, 109 (2016) 79-87.
- [94] M. Baghat, A.A. Farghali, W. El-Rouby, M. Khedr, Y. Mohassab, A. Mohassab, Adsorption of methyl green dye onto multi-walled carbon nanotubes decorated with Ni nanoferrite, *Appl Nanosci*, 3 (2013) 251-261.
- [95] K. Ahmouda, B. Boubaker, Preferential and enhanced adsorption of methyl green on different green synthesized magnetite nanoparticles: investigation of the influence of the mediating plant extract's acidity, *the Royal Society of Chemistry*, 12 (2022) 14593-14609.
- [96] D.R. Narine, R.D. Guy, Interactions of some large organic cations with bentonite in dilute aqueous systems, *Clays. Clay Miner.* 29 (1981) 205-212.
- [97] L.G.T. Dos Reis, N.F. Robaina, W.F. Pacheco, R.J. Cassella, Separation of Malachite Green and Methyl Green cationic dyes from aqueous medium by adsorption on Amberlite XAD-2 and XAD-4 resins using sodium dodecyl sulfate as carrier, *Elsevier, Chemical Engineering Journal*, 171 (2011) 532-540.
- [98] S.M. Alardhi, J.M. Alrubaye, T.M. Albayati, Adsorption of Methyl Green dye onto MCM-41: equilibrium, kinetics and thermodynamic studies, *Desalination and Water Treatment*, 179 (2020) 323-331.
- [99] O. Baghriche, K. Djebbar, T. Sehili, Etude cinétique de l'adsorption d'un colorant cationique (Vert de Méthyle) sur du charbon actif en milieu aqueux, *Sciences & Technologie*, 27 (2008) 57-62.
- [100] M.J. Temkin, V. Pyzhev, Recent modifications to langmuir isotherms, *Acta Physiochim URSS*, 12 (1940) 217.

- [101] A.A Farghali, M. Bahgat, W.M.A El Rouby, M.H. Khedr, Preparation, decoration and characterization of graphene sheets for methyl green adsorption, *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, 555 (2013) 793-200.
- [102] F. Marahel, Adsorption of hazardous Methylene Green dye from aqueous solution onto tin sulfide nanoparticles loaded activated carbon: isotherm and kinetics study, *Iran.J Chem Eng, Research Article*, 38 (2019) 129-142.
- [103] J. Chang, J. Ma, Q. Ma, D. Zhang, N. Qiao, M. Hu, H. Ma, Adsorption of Methylene bleu onto Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ activated montmorillonite nanocomposite, *Appl Clay Sci*, 199 (2016) 132-140.
- [104] M.T. Amin, A.A. Alazba, M. Shafiq, Adsorptive removal of reactive black 5 from waste water using bentonite clay: isotherms, kinetics and thermodynamics, *Sustainability*, 7 (2015) 15302.
- [105] G. Rytwo, S. Nir, M. Crespin, L. Margulies, (2000). Adsorption and Interactions of Methyl with Montmorillonite and Sepiolite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 222(1)12-19.
- [106] A.A. Farghali, M. Bahgat, W.M.A. El Rouby, M.H. Khedr, Preparation, decoration and characterization of graphene sheets for methyl green adsorption. *Journal of Alloys and Compounds*, 555 (2013) 193-200.
- [107] P. Sharma, B.K. Saikia, M.R. Dasa, Removal of methyl green dye molecule from aqueous system using reduced graphene oxide as an efficient adsorbent: Kinetics, isotherms and thermodynamic parameters. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 457 (2014) 125-123.
- [108] A.A. Atsahan, Adsorption of methyl green dye onto bamboo in batch and continuous system, *Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, 15 (2014), 65-72.
- [109] Y.M. Vargas-Rodríguez, A. Obaya, J.E. García-Petronilo, G.I. Vargas-Rodríguez, A. Gómez-Cortés, G. Tavizón, J. A. Chávez-Carvayar, Adsorption Studies of Aqueous Solutions of Methyl Green for Halloysite Nanotubes: Kinetics, Isotherms, and Thermodynamic Parameters, *American Journal of Nanomaterials*, Science and Education Publishing, 9 (2021) 1-11.
- [110] M. Kiransan, R. Darvishi, C. Soltani, A. Hassni, S. Karaca, A. Khataee, Preparation of cetyltrimethylammonium bromide modified montmorillonite nanomaterial for adsorption of a textile dye, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45 (2014) 2565-2577.
- [111] L. Maaza, F. Djafri, Bouchekara, A. Djafri, Adsorption of Methyl Green onto Zeolite ZSM-5 (pyrr) in aqueous solution, *Oriental Journal of Chemistry*, 32 (2016) 171-80.

## **Annexe**

### **Purification de la bentonite**

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

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

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

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

Enfin, pour éliminer les sels résiduels, nous avons procédé au traitement final des échantillons par dialyse. Les montmorillonites sodiques en suspension ainsi obtenues

sont mises dans des sacs d'acétate de cellulose. Ces derniers sont plongés dans des cristallisoirs remplis à moitié d'eau distillée. Celle-ci est changée régulièrement toutes les 24 heures jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent s'avère négatif.

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

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