REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique

---

Université Dr. YAHIA FARES DE MEDEA



Faculté de technologie

Département du Génie des Procédés et Environnement

Mémoire de fin d' études de Master

Spécialité : Génie des Procédés des Matériaux

THEME

Valorisation d'une argile naturelle dans la récupération des colorants

Présentée par :

Benmami Elhocine

Chahboub Zakaria

Proposé et Dirigé par:

Dr : Hachache. N

Promotion Juin 2021

REMERCIEMENT

Tous d' abord nous tenons à remercie le bon **Dieu** tout puissant et miséricordieux de nous avoir donné la force et le courage de mener à bien ce modeste travail.

Nous exprimons nos profondes gratitudes et respectueuses reconnaissances à notre encadrant **Dr Hachache Naima** pour ses encadrement, conseils et sacrifices afin de donner le meilleur et pour ses suivi durant la période de préparation de notre mémoire d' afin d' étude.

Notre respect aux membres du jury qui ont bien voulu accepter de juger ce modeste travail, d' apporter leurs réflexions et leurs critiques scientifiques. Nos plus vifs remerciements vont aux ingénieurs de laboratoire

Nous témoignons notre reconnaissance à nos familles qui nous ont soutenues tout au long de ces années d' étude, et nos amis pour nous ont encouragés.

Nous adressons nos sincère remerciements à tous les professeurs qui par leurs conseils et leurs efforts durant tous les années passées nous sommes là, vraiment un grand remerciement pour leurs qualité d' enseignement qui nous a été dispensé.

Dédicace

En témoignage d'amour et d'affection, je dédie ce modeste travail avec une grande fierté à tous ceux qui me sont chers :

**Ma très chère mère, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie.*

** Mon très cher père, qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie.*

**Mes chères frères et mes belles sœurs et puisse Dieu vous donne santé, bonheur et réussite.*

** Ma cher binôme Zakaria*

A tous qui m'ont aidé pour préparer ce travail, de pris ou de loin, même avec Un mot d'encouragement et de gentillesse.

Elhocine.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

A mes chers parents

Qu'ils trouvent ici l'hommage de ma gratitude qui, si grande qu'elle puise être, ne sera Jamais à la hauteur de leur éloquence et leur dévouement. Aucune dédicace ne pourra Exprimer la profondeur de mes sentiments.

A mes sœurs

A mes frères

A tous celles qui me sont chère à mon cœur

A tous qui m'ont aidé pour préparer ce travail, de pris ou de loin, même avec Un mot d'encouragement et de gentillesse.

Zakaria.

الملخص:

الغرض من هذه الدراسة هو تقييم امكانات الطين الطبيعي الخام لإزالة الأصباغ (أزرق الميثيلين والكريستال الأرجواني) من المحاليل المائية ،وقد أجريت التجارب على دفعات لمعرفة تأثير بعض العوامل على إمتصاص أزرق الميثيلين والكريستال الأرجواني مثل وقت الاتصال ، ودرجة الحموضة ، ودرجة الحرارة ،والتركيز الأولي.

تم فحص سلوك الإمتزاز لهاذين الصبغين عند التوازن لنموذجي متساوي الحرارة فروندليش و لونغمير

الطين الخام المستعمل في هذه التجربة فعال في القضاء على الأصباغ ويمكن أن تكون مادة بديلة ومثيرة للإهتمام.

كلمات البحث : الطين ،الإمتزاز ،أزرق الميثيلين ،الكريستال الأرجواني ،لونغمير ،فروندليش.

Résumé

Le but de cette étude est valorisation de l'argile naturelle brute pour éliminer les colorants (bleu de méthylène et violet cristal) des solutions aqueuses. Des expériences ont été menées par lots pour connaître l'effet de certains facteurs sur l'absorption du bleu de méthylène et du violet cristal tels que comme le temps de contact, le pH, la température et la concentration initiale.

Le comportement d'adsorption de ces deux colorants à l'équilibre a été étudié pour les modèles isothermes de Freundlich et Langmuir

L'argile brute utilisée dans cette expérience est efficace pour éliminer les colorants et peut être un matériau alternatif intéressant.

Mots-clés : argile, adsorption, bleu de méthylène, violet cristal, Langmuir, Freundlich.

Abstract:

The purpose of this study is to use raw natural clay to remove dyes (methylene blue and crystal violet) from aqueous solutions. Experiments were carried out in batches to find out the effect of certain factors on the absorption of methylene blue and crystal violet such as contact time, pH, temperature and initial concentration.

The adsorption behavior of these two dyes at equilibrium was studied for the isothermal models of Freundlich and Langmuir.

The raw clay used in this experiment is effective in removing dyes and can be an interesting alternative material.

Keywords: clay, adsorption, methylene blue, crystal violet, Langmuir, Freundlich.

Sommaire

Résumé I

Sommaire III

Liste des figures VI

Liste des tableaux VIII

Liste des abréviations IX

Nomenclature X

Introduction générale 1

chapitreI Etude bibliographique 3

I.1. Généralités sur les argiles 2

I.1.1. Définition des Argiles 2

I.1.2. Minéralogie des argiles 2

I.1.3. Les minéraux argileux 3

I.1.4. Les Principales Familles des Argiles 10

I.1.5. Les Sméctites 15

I.1.6. Charge des surfaces argileuses 15

I.1.7. Phénomène de gonflement 17

I.1.8. Domaines d' utilisations des Argiles 18

I.2. Généralités sur les colorant 20

I.2.1. Introduction 20

I.2.2. Utilisation et Application des Colorants 20

I.2.3. Historique des colorants 21

I.2.4. Classification des colorants 22

I.2.5. Colorant thiazine 24

I.2.6. Les colorants et leurs impacts environnementaux 24

I.2.7. Législation sur l' environnement 25

I.3. Généralités sur l' adsorption 26

I.3.1. Introduction 26

I.3.2. Types d'adsorption 26

I.3.3. Différents types d' adsorbants 28

Sommaire

I.3.4. Cinétique d' adsorption 28
I.3.5. Facteurs influençant à l' équilibre d' adsorption 28
I.3.6. Description du mécanisme d'adsorption 29
I.3.7. Isothermes d' adsorption.....30
chapitreII Partie Expérimentale 33
II.1. Introduction 34
II.2. Produits et matériels utilisés 34
II.2.1. Produits Utilisés.....34
II.3. Matériels utilisées 37
II.4. Caractérisation spectrophotométries des produits utilisés (Argile, BM et CV).....39
II.4.1. Spectroscopie infrarouge de l' argile brute 39
II.4.2. Spectroscopie infrarouge de bleu de méthylène.....41
II.4.3. Spectroscopie infrarouge de cristal violet 42
II.5. Mode Opératoire.....43
II.5.1. Préparation Solution mère de BM.....43
II.5.2. Préparation du cristal violet (CV) 43
II.6. Etablissement des courbes d' étalonnage.....44
II.7. Les Courbes d' étalonnage.....45
II.8. Optimisation de l' adsorption du colorant bleu de méthylène sur l' argile brute...47
II.8.1. Les expériences d' adsorption.....47
II.9. Résultat et discussions de BM 48
II.9.1. Effet de la concentration initiale sur la capacité d' adsorption 48
II.9.2. Effet du temps de contact sur la capacité d' adsorption.....49
II.9.3. Effet de pH sur la capacité de l' adsorption 50
II.9.4. Effet de température sur la capacité de l' adsorption 52
II.10. Modélisation des isothermes d' adsorption du BM sur l' argile brute 53
II.10.1. Isotherme de Freundlich 55
II.10.2. Isotherme de Langmuir.....56
II.11. Optimisation de l' adsorption du colorant Cristal violet sur l' argile 56
II.11.1. Les expériences d' adsorption.....56
II.12. Résultat et discussions de CV.....57
II.12.1. Effet de la concentration initiale sur la capacité d' adsorption 57

Sommaire

II.12.2. Effet du temps de contact sur la capacité d' adsorption.....58
II.12.3. Effet de pH sur la capacité de l' adsorption.....60
II.12.4. Effet de température sur la capacité de l' adsorption 62
II.13. Modélisation des isothermes d' adsorption du CV sur l' argile brute 63
II.13.1. Isotherme de Freundlich.....64
II.13.2. Isotherme de Langmuir.....65
Conclusion générale.....68
Références bibliographique 72

Liste des figures

Chapitre I : Etude Bibliographique

Figure I-1: Structure phillitеuse schématisée des argiles. 3

Figure I-2: Représentation schématique d'une couche de phyllo silicates 2/1 [7]. 5

Figure I-3: Représentation cristalline de la kaolinite [8]. 6

Figure I-4: Représentation cristalline de la sméctite selon [9]. 7

Figure I-5: Structure cristalline du chlorite [10]. 8

Figure I-6 : Structure multi-échelle de la montmorillonite [14]. 11

Figure I-7: Modèle structurale l'illite [15]. 11

Figure I-8: Argiles fibreuses, Exemple de la palygorskite [16]. 12

Figure I-9: Modèle structural de kaolinite, a- feuillet tétraédrique, b- octaèdre les atomes coordonnés peuvent être Al, Fe, ou Mg, c- feuillet octaédrique, d- modèle schématique de lacouche de Kaolinite [15]. 13

Figure I-10: Structure d'une plaquette de kaolinite [17]. 14

Figure I-11: vue sur MEB d'une sméctite. [22] 15

Figure I-12: Représentation de mécanisme de gonflement [25]. 17

Figure I-13: Schéma de l'adsorption physique [42]. 27

Figure I-14:Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide 1-diffusion externe; 2-diffusion interne (dans les pores); 3-migration en surface [43]. 30

Figure I-15: Model d'adsorption de Langmuir [38]. 32

Figure I-16: Modèle d'adsorption de multicouches [38]. 32

Figure II-1: L'argile brute. 34

Figure II-2: La formule de bleu de méthylène. 35

Figure II-3: Squelette de cristal violet 36

Figure II-4 : Un spectrophotomètre UV visible 38

Figure II-5 : Spectre infrarouge de l'argile brute 40

Liste des figures

Figure II-6 : Spectre infrarouge Bleu de méthylène.....41

Figure II-7 : Spectre infrarouge de de l'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile brute. 42

Figure II-8: Spectre infrarouge de Cristal violet.....42

Figure II-9: Spectre infrarouge de l'adsorption de Cristal violet sur l'argile brute.....43

Figure II-10: Spectres d'absorption du bleu de méthylène.....44

Figure II-11: Spectres d'absorption en UV-visible du cristal violet.....45

Figure II-12: Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène 46

Figure II-13: Courbe d'étalonnage du cristal violet 46

Figure II-14 : Influence de la concentration initiale de BM sur la capacité d'adsorption du BM sur l'argile brute 48

Figure II-15 : Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption du BM sur l'argile brute. 49

Figure II-16:Influence du pH sur la capacité d'adsorption du BM sur l'argile brute 51

Figure II-17: Influence de la température sur la capacité d'adsorption du BM sur l'argile. 52

Figure II-18: Quantité d'adsorbant en fonction de concentration équilibre de bleu méthylène. 54

Figure II-19: Isotherme de l'adsorption de BM par l'équation de Freundlich 55

Figure II-20: Isotherme de l'adsorption de BM par l'équation de Langmuir 56

Figure II-21: Influence de la concentration initiale de CV sur la capacité d'adsorption du CV sur l'argile brute.....58

Figure II-22: Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption du CV sur l'argile brute. 59

Figure II-23 : Influence du pH sur la capacité d'adsorption du CV sur l'argile brute.....61

Figure II-24 : Influence de la température sur la capacité d'adsorption du CV sur l'argile. 62

Figure II-25: Quantité d'adsorbant en fonction de concentration équilibre de cristal violet. 64

Figure II-26: Isotherme de l'adsorption de CV par l'équation de Freundlich. 64

Figure II-27: Isotherme de l'adsorption de CV par l'équation de Langmuir. 65

Liste des figures

Liste des tableaux

Tableau I-1: Classification des principaux groupes de minéraux argileux selon la littérature [11,12]. 9

Tableau I-2: Valeurs de la capacité d'échange cationique des principales espèces minéralogiques. 16

Tableau I-3: L'importance de l'argile et leur application et utilisation dans déférentes secteurs selon [31]. 19

Tableau I-4: Classification chimique des colorants.....22

Tableau I-5: Valeurs limites de quelques paramètres pour les effluents textiles.....25

Tableau I-6:Principales Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique. 27

Tableau II-1: Propriétés physico -chimiques du bleu de méthylène 35

Tableau II-2 : Propriétés physico-chimiques du Cristal Violet.....36

Tableau II-3: Liste des produits chimiques utilisés. 37

Tableau II-4: Liste des équipements. 39

Tableau II-8: Bandes d'adsorption IR de l'argile brute.....40

Tableau II-5: Les longueurs d'onde maximale obtenue du bleu de méthylène et cristal violet. 45

Tableau II-6: Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du Cristal violet à (λmax = 595 nm), bleu de méthylène à (λmax = 665 nm) 45

Tableau II-7: les équations et coefficients détermination du chaque courbe d'étalonnage. 47

Liste des abréviations

ABS: Absorbance.

B.M : Bleu de Méthylène

C.V : Cristal violet

AINS: Anti-inflammatoire non stéroïdiens.

C.E.C: Capacité d' échange cationique.

CO: Couche octaédrique

CT: Couche tétraédrique

DO: Densité optique

D– R: Dubinin-Radushkevish

Int .Sp: Interfoliare space.

IR: Infrarouge.

IRTF: Infrarouge à transformée de fourrier.

MEB: Microscopie électronique à balayage.

O:Octaédrique.

RMSE: Erreur quadratique moyenne.

T: Tétraédrique.

UV-Visible: Ultra-violet-visible.

Nomenclature

C : Concentration (mg/l).

$\boldsymbol{C0}$: Concentration initiale mg/L.

$\boldsymbol{ce}$: la concentration à l'équilibre en soluté dans la solution (mg/L).

K : Constante de vitesse de diffusion inter particulaire mg/g $min1/2$.

k1 : Constante de vitesse de pseudo-premier ordre $min{-}1$.

k2 : Constante de vitesse de pseudo-second ordre g/ (mg min).

Kc : Constante d'adsorption.

$\boldsymbol{kf}$: Constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant.

$\boldsymbol{kl}$: Constantes de Langmuir caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant (L/mg).

M : masse molaire (g/mol).

m: la masse (g).

N : Coefficient de Freundlich représentant l'intensité d'adsorption.

Q : Capacité d'adsorption mg/g.

$\boldsymbol{qe}$: La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

$\boldsymbol{qm}$: Capacité maximale d'adsorption mg/g.

$\boldsymbol{qt}$: Capacité d'adsorption à l'instant t mg/g.

R : Constante des gaz parfaits $J\ mol{-}1K{-}1$.

T : température (C°) ou (K).

T : le temps (min).

TX : taux d'élimination (%).

V : volume (ml).

V : vitesse (tr/min).

λ : langueur d'onde ($cm{-}1$).

$\boldsymbol{\varepsilon}$: Le potentiel de Polanyi (J/mol).

$\boldsymbol{\alpha}$: La vitesse initiale d'adsorption (mg/g min).

B : La constante de désorption (g/mg).

INTRODUCTION GENERALE



Introduction générale

Les argiles sont des nanoparticules, particulièrement remarquables par leur ubiquité et leur réactivité. Leur taille nanométrique et leur structure en feuillet offre une grande surface spécifique, et leur confère un rôle crucial dans la rétention d' un grand nombre de polluants d' origine naturelle ou anthropique. L' étude de leur réactivité est un enjeu majeur en Science de l' Environnement, avec des retombées importantes, tant sur le plan fondamental appliqué en particulier dans la gestion et la protection des ressources comme l' eau.

L' intérêt qui lui est accordé, se justifie par l' importance de la surface développée par ce matériau, par la présence de charge sur la surface, leur possibilité d' échange des cations et aussi par une large disponibilité dans la nature.

Les rejets de l' industrie constituent d' énormes nuisances pour la santé humaine. En entre autre, on peut citer les différents colorants utilisés souvent en excès pour améliorer la teinture. De ce fait, les eaux de rejet se trouvent fortement concentrées en colorant dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables, ce qui entraine une source de dégradation de l' environnement.

L' élimination de la couleur est devenue un sujet scientifique très important, puisque lors de leurs dégradations biologiques, les colorants produisent des substances cancérigènes et des produits toxiques. Parmi toutes les méthodes de décontamination envisageables; les procédés d' adsorption sont l' une des technique les plus répandues.

Dans ce contexte notre étude a été proposée, et qui a pour centre d' intérêt principal la valorisation de l' argile brute Algérienne dans la décontamination des eaux usées des colorants industriels, Ce mémoire s'articule autour de deux chapitres :

Chapitre I : présente l'étude bibliographique qui décrit des généralités sur les argiles et les Colorants et les phénomènes d' adsorption.

Chapitre II : motionne le matériel et les produits utilisés ainsi que le mode opératoires et les techniques expérimentales utilisées tout au cours de ce travail et rassemble l' ensemble des résultats et discussions relatifs aux manipulations réalisées.

Enfin, la conclusion résume l’ essentiel de notre travail

chapitreI Etude bibliographique



I.1.Généralités sur les argiles

I.1.1.Définition des Argiles

L' argile est une matière première utilisée depuis longtemps dans les différentes activités de la vie humaine. Le mot argile provient du mot grec « Agros » ou du latin « Argilo » qui veut dire blanc. Les argiles sont des produits de décomposition des roches siliceuses, par désagrégation physique et mécanique puis par altération chimique.

L' argile brute contient généralement des particules élémentaires dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres (2µm) **[1,2]** qui représentent les individus cristallins (phaseminérale pure), appelés minéraux argileux responsables de ses propriétés telles que le gonflement, la plasticité, et les propriétés d' adsorption.

Ces dernières années, de nombreux laboratoires dans le monde ont réalisé des études sur les argiles et ça se justifie par leur abondance dans la nature, et leurs propriétés physico- chimiques (formes et surfaces spécifiques, capacité d' adsorption d' eau et de gonflement, possibilité d' échange ionique etc...).

L' importance des surfaces qu' elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l' échangeable des cations inter foliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l' hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie, et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles **[3]**.

I.1.2.Minéralogie des argiles

Les argiles sont des phyllo silicates d' aluminium hydratés **[4]**. Elles ont une organisation complexe, la description suivante va de la structure de base à la texture des argiles et concerne trois catégories :

- Les plans (planes) : sont constitués d'atomes.
- Les couches (sheets) : tétraédriques ou octaédriques, sont formés par une combinaison de plans.

- Les feuillets (layers) : correspondent à des combinaisons de couches, la zone se situant entre les feuillets est appelée zone interfolliaires et peut contenir des cations, de l' eau, des cations hydratés, des molécules organiques ou des feuillets entiers.

Ce type de matériaux présente une structure en feuillets indépendants les uns des autres, comme illustré sur la (Figure I-1).

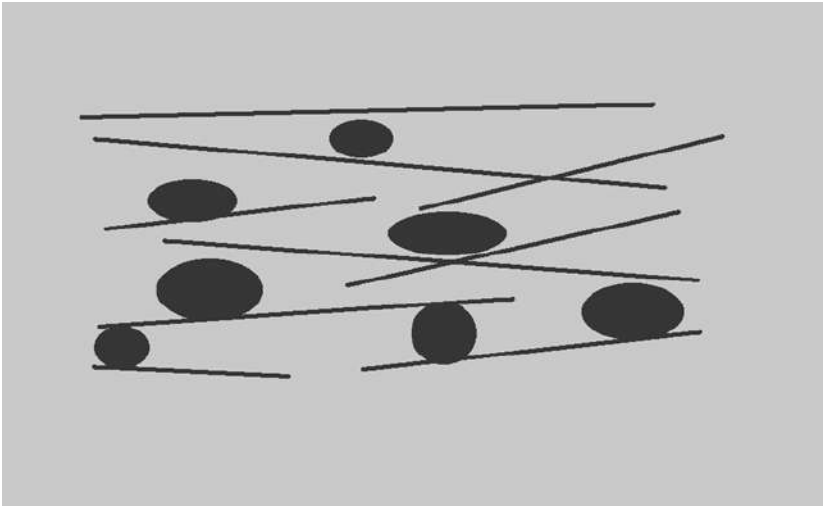


Figure I-1: Structure phillitеuse schématisée des argiles.

1- En trait : les feuillets.

2- Boules noires : différents types des cations.

I.1.3.Les minéraux argileux

Les minéraux argileux sont des substances cristallines qui tirent leur origine d' altération chimique de certains minéraux composant la roche. Sur le plan chimique, ce sont des phyllo silicates d'aluminium dont les feuillets sont constitués de couches d'octaèdres. Al $(OH)_6$ et de couches de tétraèdres SiO_4 reliées par les ions O^{-2} et OH^- mis en commun. La distance inter-réticulaire sépare deux feuillets successifs. Tous les minéraux argileux sont de très petits cristaux colloïdaux.

L'édifice cristallin peut être désorganisé, ce qui conduit à une diminution de cristallinité. Les substitutions d'atomes, fréquentes dans les feuillets, constituent les déséquilibres au niveau des charges, ces déséquilibres sont compensés par l' adsorption de cations dans l'espace inter foliaire, ceci traduit la capacité d'échange des argiles. Les cristaux ressemblent à de minces plaques ou plaquettes.

Leurs formules chimiques sont de la forme suivante **[5]**: (SiO_2) m $(Al_2O_3)_n$ $(H_2O)_p$.

D'après la structure du feuillet, on distingue principalement trois types :

- Les argiles 1/1 (1 couche tétraédrique/1 couche octaédrique).
- Les argiles 2/1 (2 tétraédrique pour 1 octaédrique).
- Les argiles 2/2(2tétraédrique/ 2 octaédrique**) [6]**.
- La figure qui suit montre une représentation schématique d' une couche 2/1.

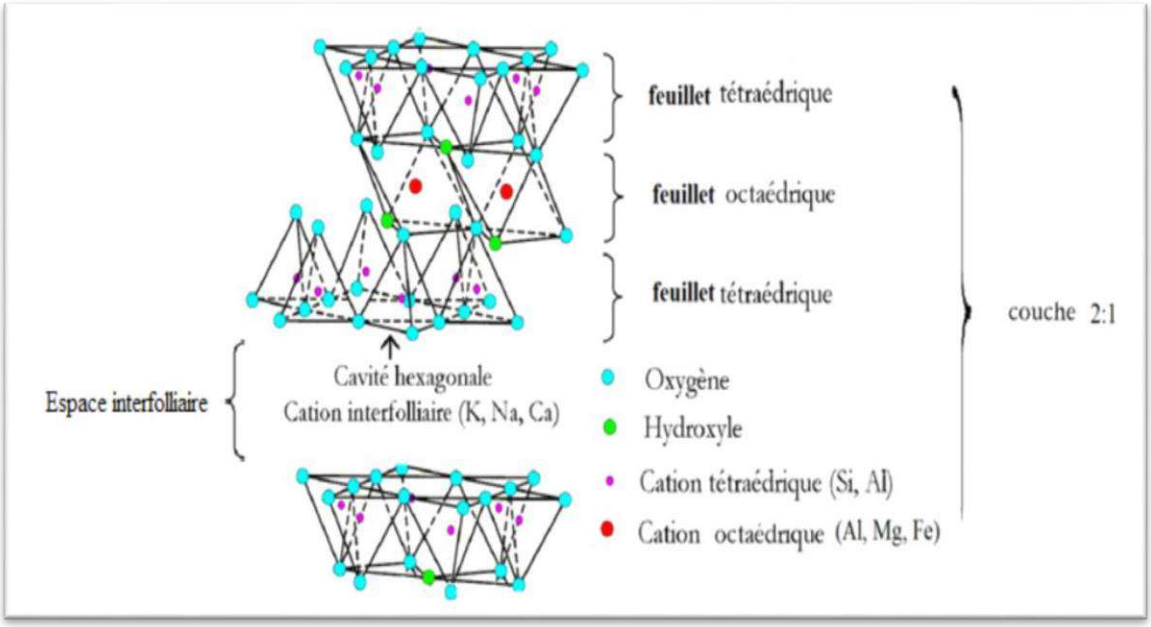


Figure I-2: Représentation schématique d'une couche de phyllo silicates 2/1 **[7]**.

Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par Al^{3+} (ou un autre ion métallique trivalent), la structure est dénommée di octaédrique. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle tri octaédrique.

I.1.3.1.Les types des minéraux argileux

D' après la structure du feuillet, on distingue principalement trois argiles selon la littérature **[6]** :

❖ Les minéraux de type 1/1 (ou T-O) :

Ces minéraux constitués de feuillets comprenant une couche d' octaèdres(O) et une couche de tétraèdres(T). La distance basale de ces minéraux est comprise entre 7,1 et 7,4 Å. Ce type correspond aux groupes de la kaolinite.

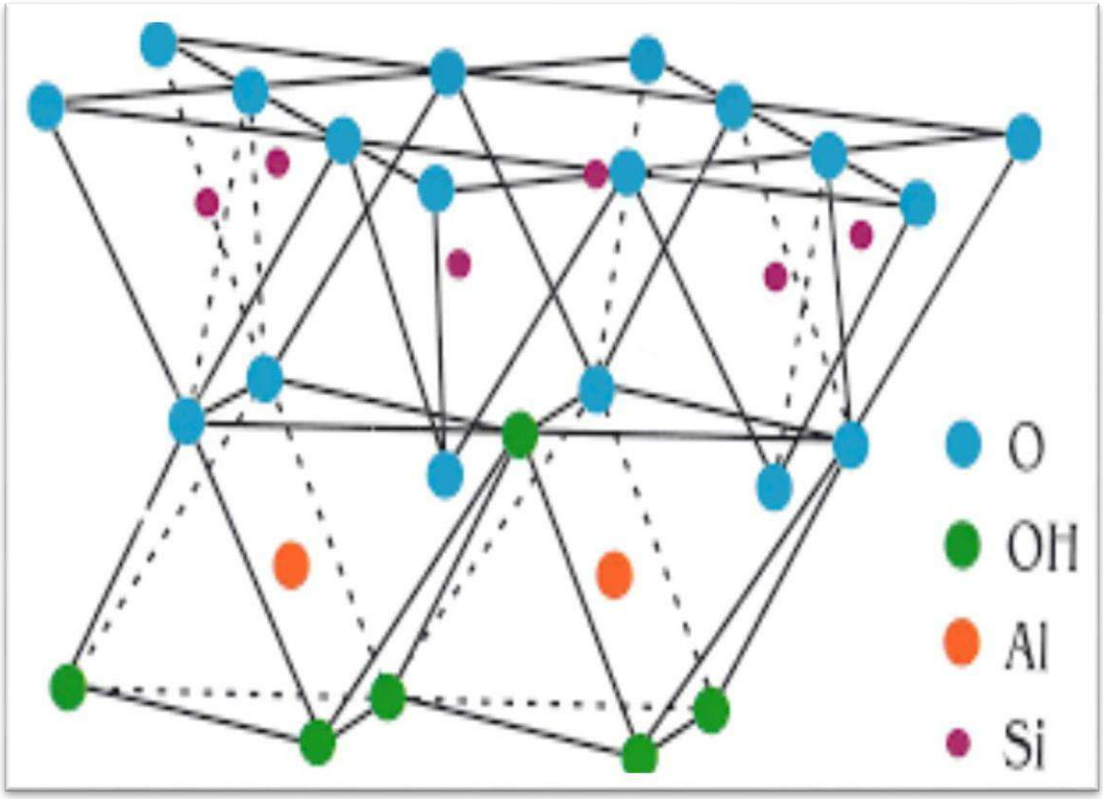


Figure I-3: Représentation cristalline de la kaolinite **[8]**.

❖ Les minéraux de type 2/1 (ou T-O-T) :

Leurs feuillets sont formés par 2 couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique. L'équidistance caractéristique varie de 9,4 à 15 Å, selon le contenu de l'inter feuillet. Ce typecorrespond aux groupes du talc, des smectite, et celui des micas.

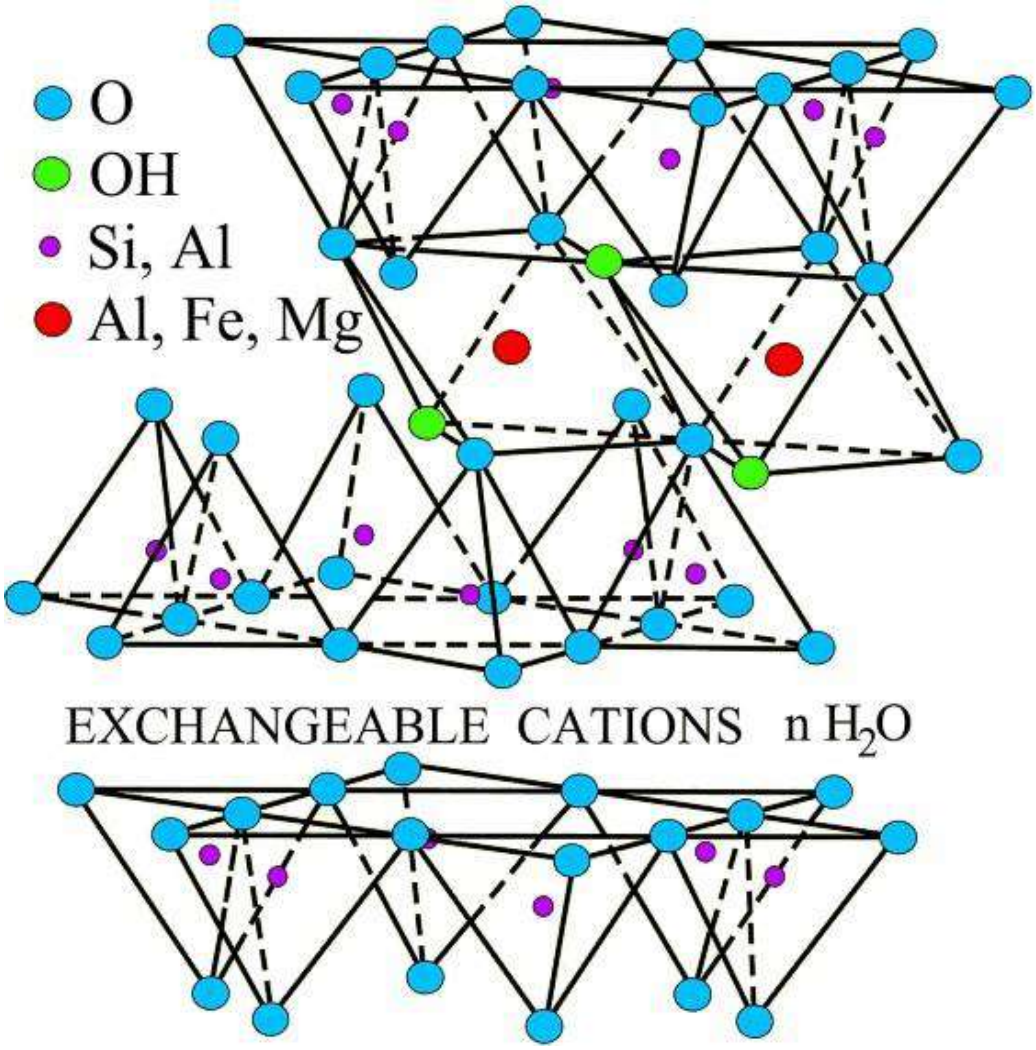


Figure I-4: Représentation cristalline de la sméctite selon **[9]**.

❖ Les minéraux de type 2/1/1 (ou T-O-T-O) :

Ont une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, et un inter feuilletconstitué par une couche d'octaèdres.

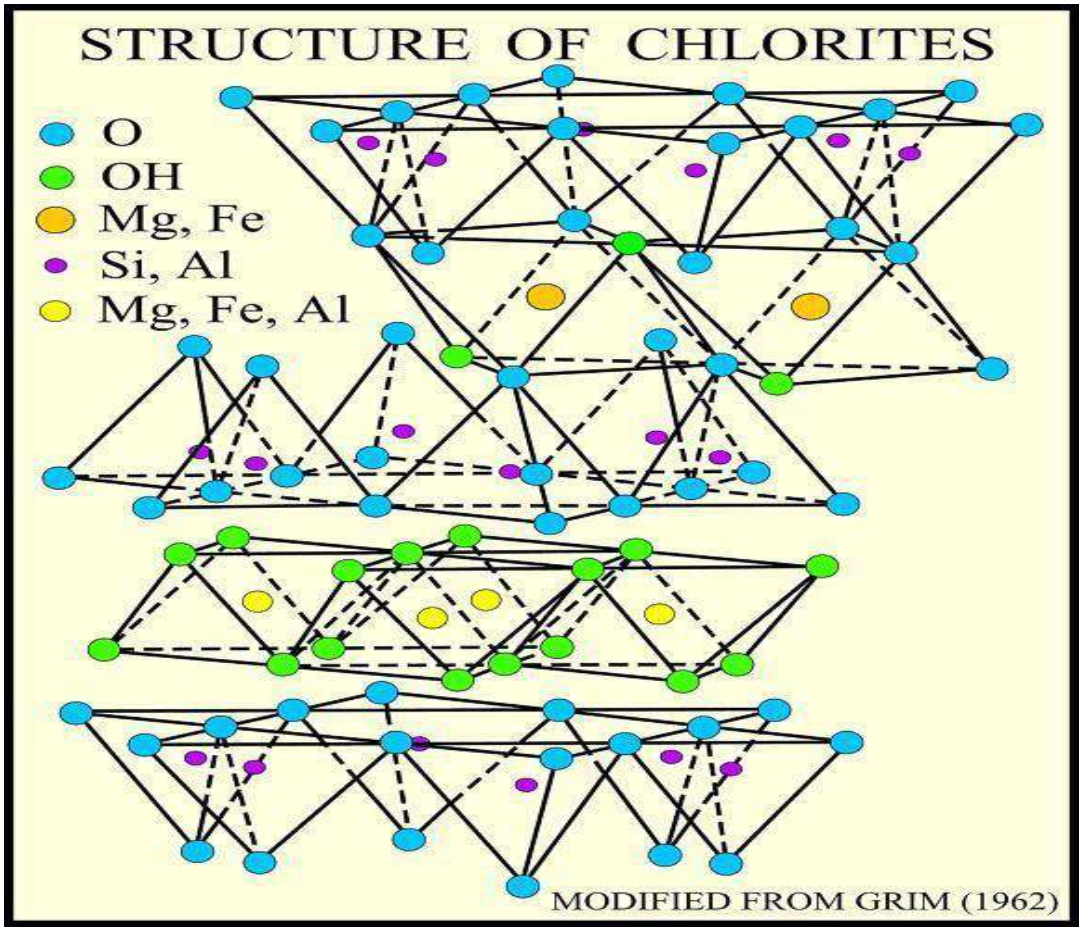


Figure I-5: Structure cristalline du chlorite **[10]**.

L' équidistance caractéristique est alors d' environ 14 Å ; à ce type correspond le groupe duchlorite.

❖ Minéraux Inter stratifiés :

L' épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulierd' argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

I.1.3.2.Les minéraux les plus communs dans les argiles

Tableau I-1: Classification des principaux groupes de minéraux argileux selon la littérature **[11,12]**.

Minéraux Dioctaédrique	Minéraux Trioctaédrique	Caractéristiques des minéraux
1:1 Minéraux		
Kaolinite Kaolinite, dickite, nacrite, halloysite (7 or 10Å)	**Serpentine** Amesite, berthierine, chrysotile, antigorite, lizardite, cronstedtite, greenalite, . . .	Electrique charge de la couche =0 1T+1O+Int.Sp.=7Å
2:1 Minéraux		
Pyrophyllite	Talc	Electrique charge de la couche =0 1T+1O+1T+Int.Sp. = 9 Å
Smectites		
Al: montmorillonite, beidellite Fe: nontronite	Mg: saponite, stevensite, hectorite	Electrique charge de la couche = -0.2 to -0.6 1T+1O+1T+Int.Sp.=10→ 18 Å
Vermiculites		Electrique charge de la couche = -0.6 to -0.9 1T+1O+1T+Int.Sp.=10→15Å
Illite, glauconite		Electrique charge de la couche = -0.9 to -0.75 1T+1O+1T+Int.Sp.=10Å
Micas		
Al: muscovite, phengite, paragonite, Fe:celadonite	Mg-Fe: phlogopite, biotite, lepidolite	Electrique charge de la couche = -1 1T+1O+1T+Int.Sp.=10Å
Brittle micas Al: margarite, clintonite		Electrique charge de la couche = -2 1T+1O+1T+Int.Sp.=10Å
2:1:1 Minéraux		
Dioctahedral chlorites Donbassite	**Trioctahedral chlorites** Diabantite, penninite, chamosite, brunsvigite, clinochlore, thuringite, ripidolite, sheridanite	1T+1O+1T+1O(Int.Sp)=14Å électrique charge variable

T : tétraédrique.

O : octaédrique.

Int.Sp : espace inter foliaire.

I.1.4.Les Principales Familles des Argiles

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l' épaisseur etla structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes **[13]**.

I.1.4.1.Les montmorillonites (1/1, d=10A°)

Les montmorillonites ont la particularité de présenter différents niveaux D' organisation, nous présentons dans cette partie les différentes caractéristiques de cette multi échelle. Ces différentes unités structurales sont schématisées sur la (Figure I-6).

Le feuillet :

C'est la répartition horizontale de la demi-maille dans les directions x et y. Il est assimilable à un disque ou une plaquette, possédant des dimensions latérales de l'ordre du micron, et faisant à peu près un nanomètre d'épaisseur. Ces plaquettes sont considérées comme souples et relativement déformables. L' anisotropie des feuillets est très importante.

Dans la famille des smectites, la charge d' un feuillet varie 0,2 à 0,6 électron par maille, selon la localisation des substitutions, et le taux d' occupation des couches octaédriques. La montmorillonite possède environ 0,3 à 0,4 électron par maille.

La particule primaire :

Elle est constituée de cinq à dix feuillet empilés, maintenus par les forces électrostatiques attractives entres les ions compensateurs et feuillet. Elle fait généralement 8 à 10 nanomètres d' épaisseur. La taille des particules est à peu près constante, c' est à dire que lorsqu' une montmorillonite est gonflée, l' espace interfoliare est augmenté et y a moins de feuillet dans une plaquette.

L' agrégat :

C' est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0,1 à 10 microns.

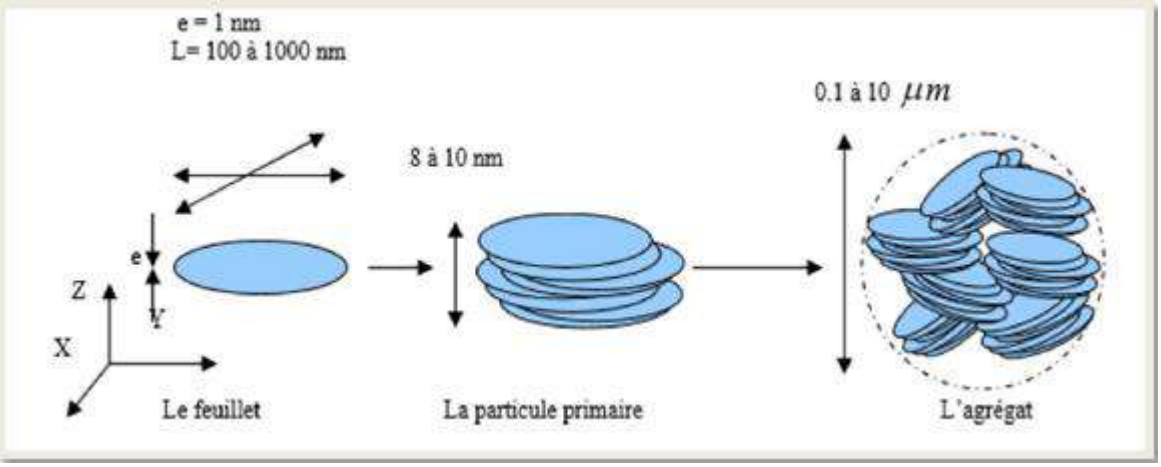


Figure I-6 : Structure multi-échelle de la montmorillonite **[14]**.

I.1.4.2.Les illites (2/1, d=10A°)

Les illites sont des silicates micacés à 3 couches ; au-dessus et en dessous de chaque couche d'Al(OH) 6 octaédrique se trouve une couche de SiO4 tétraédrique.

Ce groupe comprend plusieurs types d'argiles, également riche en silice, et ses propriétés sont intermédiaires entre celles des deux familles précédentes. Association d'une CO (alumineuse) et deux CT (siliceuses). Mais il peut y avoir des substitutions (remplacement de Si par Al). Des cations (K^+) sont adsorbés dans l'espace inter-foliaire afin de compenser le déséquilibre des charges. C'est le minéral ubiquiste par excellence. Sa structure est proche dela muscovite (plus d'eau, moins de K^+).

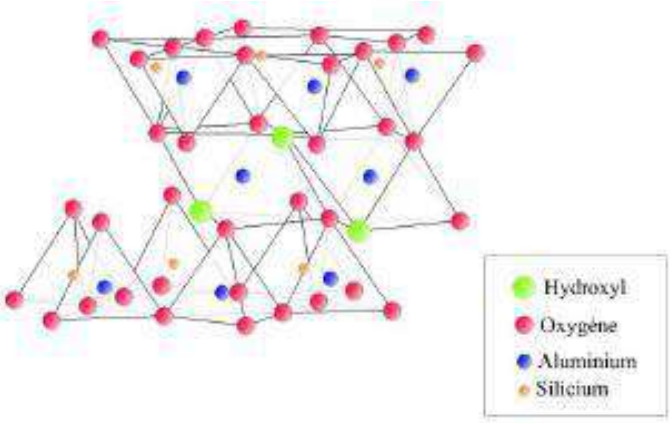


Figure I-7: Modèle structurale l'illite **[15]**.

I.1.4.3.Les argiles fibreuses

Sont caractérisées par une structure fibreuse ou en feuillets rubanés (Figure I-8), elles sont souvent magnésiennes. Les principaux types sont la sépiolite et l'attapulgite oupaligorskite. On les trouve dans les milieux confinés.

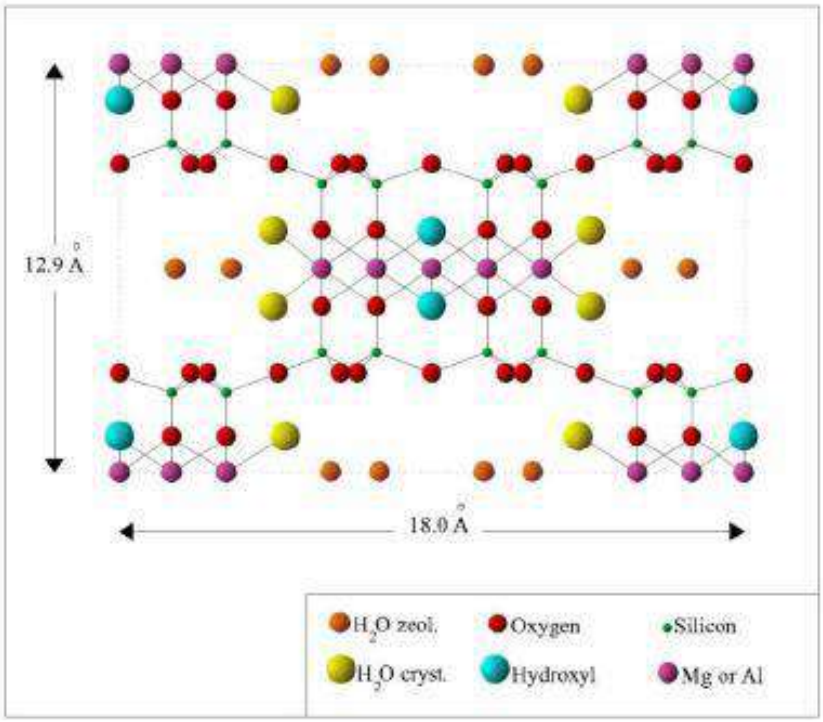


Figure I-8: Argiles fibreuses, Exemple de la palygorskite **[16]**.

I.1.4.4.La kaolinite (1/1, d=7A°)

De formule de base : $2SiO_2$ Al_2O_3 $2H_2O$, la plus pauvre en silice à deux couches, dans le feuillet élémentaire, une couche d' Al (OH) 6 octaédrique disposée au-dessus de chaque couche de SiO_4 tétraédrique. Cela signifie que les kaolinites présentent une teneur élevée en alumine (Al_2O_3) qui peut atteindre 35 à 38% dans le cas d'argile réfractaire de bonne qualité.

Les feuillets sont à peu près fixes les unes par rapport aux autres et ne peuvent fixer ni eau ni cation dans leurs intervalles, les possibilités de gonflement, le pouvoir absorbant des bases sont donc réduits.

Les kaolinites sont donc très résistantes à la chaleur. Pas de substitution dans les couches, le feuillet est neutre. La kaolinite se forme dans les sols bien drainés, par pH acide, surtout en climat subtropical et tropical.

Ces cristaux sont souvent grands (jusqu'à 15µm).

L'équilibre de dissolution de la kaolinite en milieu aqueux acide qui libère de l'aluminium sous forme Al_3+ est comme suit :

$$Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 6H+ \leftrightarrow 2Al_3+ + 2H_4SiO_4 + H_2O$$

La kaolinite de couleur blanche neigée grasse au toucher, savonneuse, plastique.

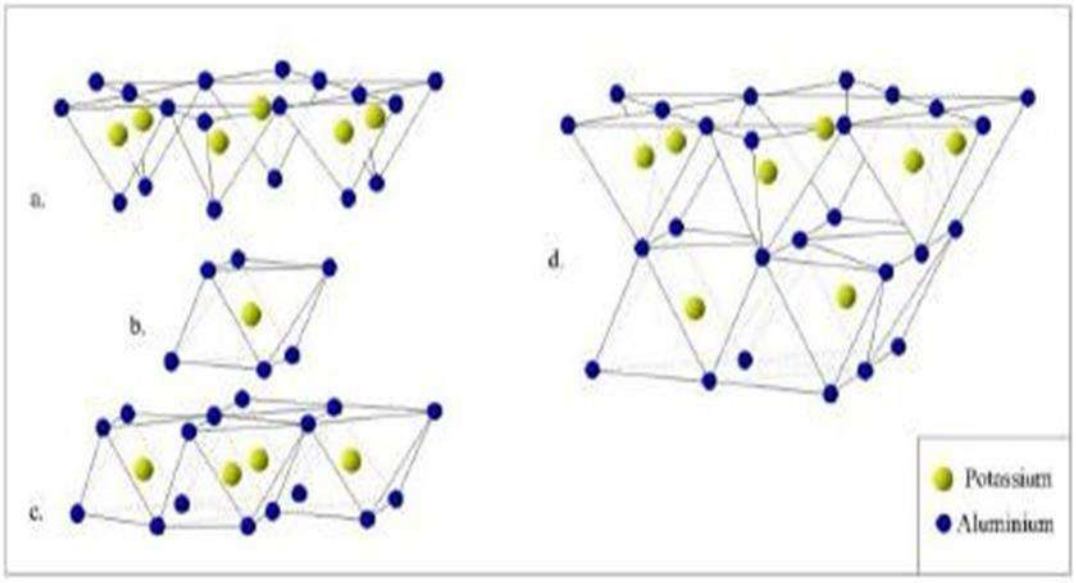


Figure I-9: Modèle structural de kaolinite, a- feuillet tétraédrique, b- octaèdre les atomes coordonnés peuvent être Al, Fe, ou Mg, c- feuillet octaédrique, d- modèle schématique de lacouche de Kaolinite **[15]**.

I.1.4.4.1.Structure du kaolin

Le kaolin est constitué d'une couche tétraédrique et octaédrique. La couche tétraédrique est formée par la liaison de tétraèdre SiO_4 dans un arrangement hexagonal. La base des tétraèdres,et leurs sommets pointent dans la même direction.

La couche octaédrique est formée par des octaèdres d' $AlO_2(O_4)_4$, L'aluminium, est l' élément le plus courant en position octaédrique. Les couches successives tétraédriques et octaédriques sont superposées de façon à former la structure de la kaolinite.

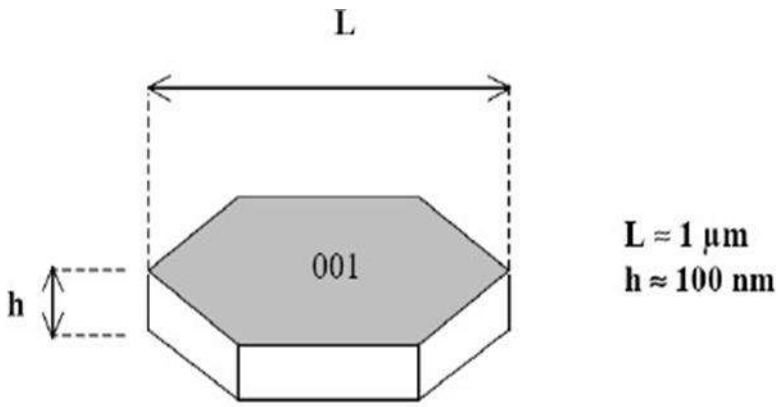


Figure I-10: Structure d'une plaquette de kaolinite **[17]**.

I.1.4.4.2.Domaines d'application des kaolins

Les applications industrielles du kaolin sont nombreuses **[18, 19]** :

Parmi les industries qui utilisent les kaolins sont l' industrie papetière, l' industrie céramique etle domaine pharmaceutique.

I.1.4.4.3.Complexes d' intercalation dans les kaolinites

Les kaolinites et d' autres minéraux du sous-groupe des argiles TO bien qu' étant non gonflantes, peuvent intercaler certains composés organiques et inorganiques **[20]**.

Les composés pénètrent dans l' espace inter-foliaire des feuillets de kaolinite et l' espace Inter-feuillet augmente en passant de 0,72 nm à 1,0 -1,05 nm. Les espèces ayant pénétré qui ont brisé les fortes forces d' interaction électrostatiques et de type Van Der Waals qui retiennent les feuillets TO pourraient former des liaisons H avec les hydroxyles et oxygènes des surfaces internes.

Les hydroxydes basaux sont de pauvres donneurs de protons. Ils ne peuvent former de liaisons hydrogène qu' avec des bases très fortes comme les groupements NH2 de l' hydrazine, le groupement C=O (et dans une certaine mesure aussi les groupements NH2) de l' urée ou de plusieurs amides, le groupement NO de l' oxyde-N-pyridine, et le groupement S=O du diméthyle sulfoxyde (DMSO). Le groupement S=O peut se lier aux hydroxyles de la surface interne soit par le S ou par O. Dans tous les cas, la paire d' électrons seuls du groupement fonctionnel accepteur de proton pointe vers les hydroxyles et la liaison H est obtenue.

De forts donneurs de proton comme le groupement NH_2 dans l' urée ou les amides, peuvent former des liaisons H avec des oxygènes localisés sur le plan des oxygènes. Comme le plan des oxygènes est un très pauvre donneur de pair d' électrons, ces liaisons hydrogène sont très faibles.

I.1.5.Les Sméctites

Cette famille d' argile connue pour sa capacité de piéger les molécules d' eau. Elles sont appelées argiles gonflantes. Sous l' action de l' eau, leur volume peut s' augmenter jusqu'à 30%. En piégeant l' eau elles fixent aussi des cations permettant les échanges par adsorption. Elles prennent une texture de type gel, pouvant transporter des ions ou des molécules actives, cette propriété est à la base des technologies de pansements pour le tube digestif **[21]**.

Leur forme est : Al2(Si4O10) (OH) 2 ou Mg3 (Si4O10) (OH) 2.

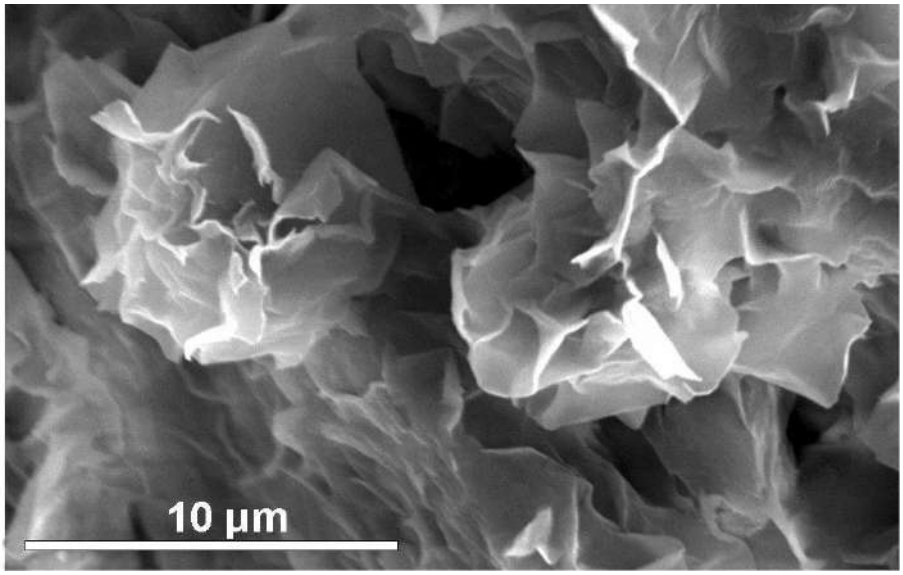


Figure I-11: vue sur MEB d'une sméctite. **[22]**

I.1.6.Charge des surfaces argileuses

La plupart des argiles, se caractérise principalement par une surface électrique, qui est due à la fois aux substitutions iso morphiques et à l' environnement, conduisant à deux contributions différentes.

I.1.6.1.La charge permanente

La charge permanente est principalement négative et située à la surface. Elle provient des substitutions iso morphiques au sein du feuillet, résultant du remplacement des cations métalliques par ceux d' un autre métal, de valence plus faible. Il conduit donc à un déficit de charge en surface des feuillets, compensé par la présence des cations compensateurs tels que Li^+, Na^+, Ca^{2+}, K^+ ou Mg^{2+}.

I.1.6.2.La charge variable

Elle peut être positive ou négative est située aux bords des feuillets. Elle n' apparaît qu' en suspension. Il s' agit donc ici d' une charge dépendante du pH de la solution.

En milieu acide, l' espèce positivement chargée est prédominante, alors qu' en milieu basique, c' est l' espèce négativement chargée qui est majoritaire.

I.1.6.3.Capacité d' échange cationique

La capacité d' échange cationique (CEC) est la mesure de la capacité d' une argile à échangerdes 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).

Tableau I-2: Valeurs de la capacité d'échange cationique des principales espèces minéralogiques.

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

Les capacités d' échange cationique de la montmorillonite sont les plus important (dans lagamme de 80-150 m_{eq}/100g) parmi tous les minerais d' argile en raison de leur substitution Isomorphe élevée dans les couches octaédriques et tétraédriques, respectivement, qui acomme conséquence une grande insuffisance ionique **[23]**.

I.1.6.4.Surface spécifique

C' est la surface des feuillets et de celle de leurs bordures, exprimée en m^2 ou cm^2 par gramme d'argile. La mesure de la surface spécifique présente plusieurs difficultés :

- La disposition ou la superposition des feuillets qui n'est pas uniforme et ordonnée pourestimer théoriquement la surface spécifique.
- L'eau adsorbée par l'argile n' est jamais désorbée en totalité **[24],** lors de ses expériences d' adsorption d' azote sur les minéraux argileux, mesure une surface spécifique apparente inférieure à la surface réelle. Cette surface apparente croît à furia mesure qu' on dés orbe l' eau contenue dans l' argile.

I.1.7.Phénomène de gonflement

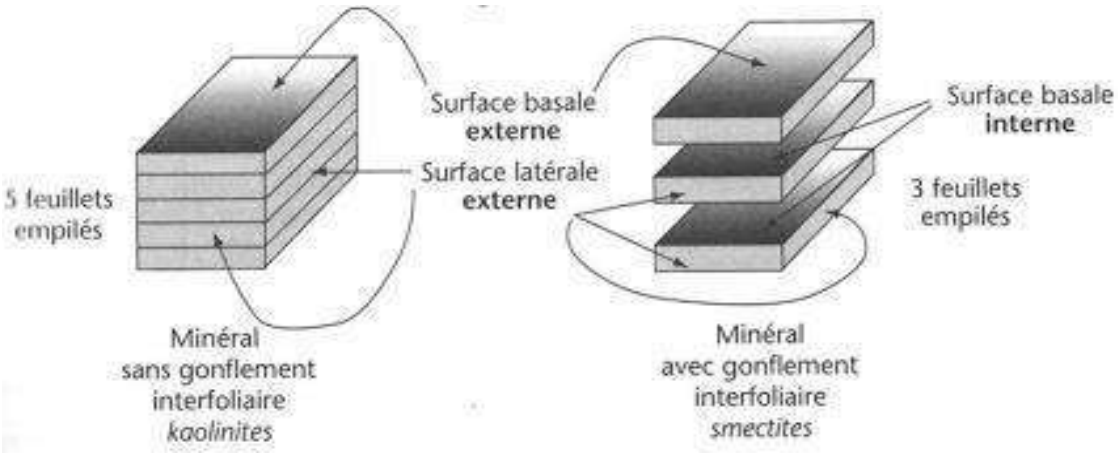


Figure I-12: Représentation de mécanisme de gonflement **[25]**.

Mise en suspension aqueuse, l'argile peut fixer une quantité notable d'eau (c'est plus particulièrement le cas de la montmorillonite) ce qui a pour effet d'écarter les uns des autres en traduisant ainsi un gonflement. On a deux types de gonflement **[26]**.

I.1.7.1.Gonflement inter foliaire

L' eau pénètre à l' intérieur des particules et s' organise en couches mono moléculaires.

I.1.7.2.Gonflement inter particulaire

L' eau ne pénètre pas à l' intérieur des particules d' argile. L' hydratation de l' argile est un phénomène réversible, elle peut être séchée ou gonflée à nouveau en gardant ces propriétés.

Le degré d' hydratation dépend de la charge du réseau cristallin, de la nature des contres ions, des énergies d' hydratation, la mise en jeu de la force ionique du milieu environnant et dela quantité d' eau totale. Il a pu être établi pour la montmorillonite que le gonflement allait croissant dans l' ordre suivant des cations compensateurs : Ba2+ Ca2+ Mg^{2+} Cs^{+} NH^{4+} Rb^{+} K^{+} Na^{+} Li^{+} **[27]**.

I.1.8.Domaines d' utilisations des Argiles

I.1.8.1.Les Produits Pharmaceutiques

Plusieurs types d' argiles sont utilisés comme lubrifiants, émulsifiant, gélifiants et épaississants pour éviter la ségrégation des composantes de l'industrie pharmaceutique en raison de leurs propriétés qui rendent utile est telles que : forte capacité d' adsorption, la surface interne élevée, haute capacité d'échange cationique, inertie chimique faible ou nulle entoxicité.

On prend par exemple Smécta qui est utilisé comme stabilisants dans les produits pharmaceutiques **[28]**. Leur grande capacité d' adsorption de substances telles que les graisses, les toxines pour diminuer les douleurs d' estomac. Dans le cas de brulures, on plonge la partie brulée dans un bain de boue argileuse (argile verte).

Et aussi comme un agent anti-inflammatoire qui améliore la solubilité dans l' eau et la biodisponibilité des médicaments.

I.1.8.2.Produit cosmétique

Les argiles sont riches en éléments alimentaires dont la peau et les cheveux ont besoin, pour la peau les argiles sont utilisées comme masque qui élimine les taches et les rides du visage et aussi comme protecteur dermatologique en protégeant la peau contre

les agents affectant Les argiles ont des effets magnifiques sur la croissance des cheveux parce qu' elles sont riches en minéraux essentiels.

I.1.8.3. Utilisation des Argiles dans le domaine de l' Environnement

Les argiles jouent un rôle considérable dans la réduction de la pollution de l' environnement et leurs applications se découvrent sans cesse. On cite parmi celles-ci **[29,30]** :

- Le rôle des argiles dans les sols contaminés dans le transport des isotopes radioactifs(Rétention du ^{137}Cs après l' accident de Tchernobyl).
- Leur rôle vis-à-vis des pesticides et des éléments métalliques dans les sols.
- Le rôle de barrière d'étanchéité dans les décharges.

Tableau I-3: L'importance de l'argile et leur application et utilisation dans déférentes secteurs selon **[31]**.

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 pharmaceutique set 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.

Pétro 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.

I.2.Généralités sur les colorant

I.2.1.Introduction

Un colorant est par définition une substance fortement colorée qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite, et le colore en s'y dissolvant et en s'y dispersant. Un colorant possède généralement une très grande aptitude à se fixer par teinture ou impression sur la plupart des matériaux **[32]**.

Les colorants sont généralement des composés organiques. Il existe des colorants naturels et d'autre synthétiques. Ces colorants sont utilisés dans différents domaines industriels. Annuellement, plus de 100.000 colorants différents sont produits dans le monde entier, et 8-12% des colorants inutilisés sont directement déchargés dans les milieux naturels ; le plus souvent les cours d' eau. Ces décharges colorées ont causé divers problèmes écologiques et sont dangereux pour certains organismes. Ainsi, le traitement de ces effluents colorés est impératif pour la protection de l' environnement.

I.2.2.Utilisation et Application des Colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voiciquelques-unes essentielles :

- Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres.
- Teinture du bain de filage des fibres chimiques.
- Teinture du papier et du parchemin.
- Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques.
- Préparation des couleurs à la chaux pour les prés-colorations et enduits sur bâtiments.
- Préparation des encres.

- Colorations des denrées alimentaires.
- Colorants pour les emplois médicinaux et cosmétiques.

I.2.3.Historique des colorants

La longue histoire des matières colorantes a connu deux périodes, séparées par une année très importante : l' année 1856. Pendant la première période, les colorants utilisés étaient uniquement des colorants naturels empruntés aux trois règnes : végétal, animal et minéral. Ils étaient nombreux, une trentaine environ **[32]**, dont les noms les plus importants sont :

- L' indigo pour les bleus,
- La garance, l' orseille, la cochenille, le kermès pour les rouges, violets, bruns,
- La gaude, le safran, les grains de perse ou d' Avignon pour les jaunes,
- Le campêche pour les noirs.

L' année 1856 qui sépare les deux grandes périodes de l' histoire des colorants est celle qui vit naître, en Grande Bretagne, le premier colorant synthétique : La Mauvéine, découvert par William Henry Perkin **[33]**. Peu après, en 1859, en France, les frères Renard ont découvert la Fuchsine **[32]**. Dès lors les synthèses se succédèrent rapidement.

Les colorants synthétiques furent tout d' abord baptisés de noms de plantes (amarantes, fuchsine, garance, etc.), puis de noms de minerais (vert de malachite, au ramine, etc.). Les colorants furent ensuite désignés selon leur constitution chimique (bleu de méthylène, violet de méthyle, vert de naphtalène, etc.) **[34]**.

Actuellement, les fabricants de matières colorantes déposent des marques protégées pour les différentes classes de colorants en fonction de leur procédé d' application. Ainsi, chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code le caractérisant **[32]**.

Le développement de la production des colorants de synthèse a marqué le déclin progressif et quasi-total des colorants naturels. La production des colorants synthétiques63 n' a cessé de croître. Actuellement, plus de 100.000 colorants

synthétiques sont disponibles dans le commerce et plus de 700.000 tonnes sont produits annuellement **[32]**.

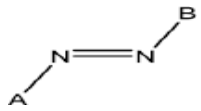
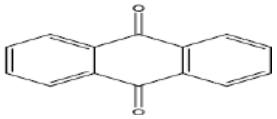
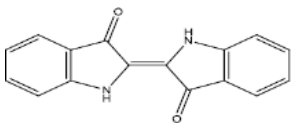
I.2.4.Classification des colorants

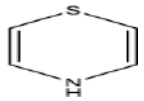
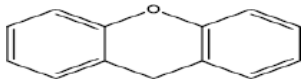
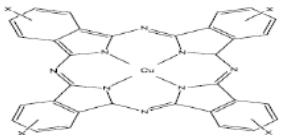
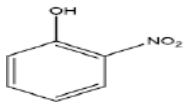
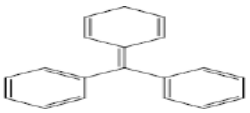
Les colorants peuvent être soit inorganiques ou organiques, d' origine naturelle ou synthétique. La classification des colorants peut être faite selon leur structure chimique, ou selon le domaine d' application.

I.2.4.1.Classification chimique

La classification chimique est faite selon la nature du groupe chromophore (Tableau I-4) :

Tableau I-4: Classification chimique des colorants

Colorants	Utilisations	Structures
Azoïques : Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements (A et B) alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique).	Teinture des fibres cellulosiques.	
Anthraquinoniques : Ce sont les dérivés de 9,10 -anthraquinone. L'anthraquinone constitue un chromogène très important, qui conduit à des colorants par introduction de radicaux auxochromes OH, NH2, NR2.	Teinture de textile	
Indigoïdes : l'indigo est un pigment extrait de l'indigotier donc c' est un colorant naturel. Il a étésynthétisépour la première fois par **Adolf Von Baeyer en 1882.**	Appliqués sur la fibre (Nylon, soie, laine et le coton) par un procédé cuve.	

Thiazines : Composés hétérocycliques contenant un atome de soufre et un autre d' azote.	- Textile, - médecine, - pharmacie, - peinture	
Xanthènes : Composés hétérocycliques de formule C13H10O, dont le squelette se retrouve dans de nombreux colorants naturels et synthétiques. Ces colorants sont dotés d' une intense fluorescence.	- Teinture de textile - fongicide.	
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.).	- Colorants - pigments	
Nitrés et nitrosés : leur structure moléculaire caractérisée par la présence d' un groupe nitro (-NO2) en position ortho d' un groupement électro donneur(hydroxyle ou groupes aminés).	Coloration de papier.	
Triphénylméthanes : Les triphénylméthanes 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 ducarbone méthanique.	- Colorants textile, - Indicateur de pH.	

I.2.4.2.Classification selon le domaine d' application

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, l' utilisateur préfère le classement par domaines d' application.

- Colorants réactifs
- Colorants directs
- Colorants dispersés
- Les colorants acides ou anioniques
- Les colorants basiques ou cationiques
- Les colorants à mordants

- Colorants de cuve

I.2.5.Colorant thiazine

Les colorants thiazines sont analogues aux colorants oxazines sauf que l' atome de soufre remplace l' atome d' oxygène dans l' anneau hétérocyclique. Ces colorants ont un noyau phenazonium comme chromophore, avec des groupes aminés en parallèles par rapport au soufre comme auxochrome. Ils ont un intervalle de couleur du vert au bleu et ils sont stables à la lumière **[35]**. Ils sont utilisés dans le domaine du textile, médecine, pharmacie et biologie, et employés comme antihistaminiques, tranquillisants, et comme des insecticides, des photo- sensibilisateurs, dans le traitement du cancer et agents antimicrobiens **[36]**.

Seulement cinq colorants thiazines sont connus et toujours fabriqués : azure A, azure B, azure C, thionine et bleu de méthylène. Le colorant thiazine le plus important est le « bleu de méthylène » découvert par Heinrich Caro (un chimiste allemand) en 1876 **[35]**.

I.2.6.Les colorants et leurs impacts environnementaux

L' utilisation des colorants peut entrainer des dangers soit sur l' environnement ou bien sur l' être humain.

❖ Sur l' environnement:

Les colorants sont d' une composition chimique très hétérogène, et constituent un danger évident une fois évacués dans l' environnement. Les dangers rencontrés sont entre autre :

- L' eutrophisation, liée à l' appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse, dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes, dû à la prolifération anarchique des plantes aquatiques ayant consommées les eaux colorées.

- La bioaccumulation, qui traduit l' absorption des substances chimiques, présentes dans l' environnement, et leur concentration dans certains tissus par les

organismes vivants. A une certaine concentration, ces substances deviennent nocives pour les organismes.

- La sous-oxygénation, causée par des apports de charges importantes de matière organique au milieu via des rejets ponctuels. Alors, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène.

❖ Les impacts dangereux sur la santé:

Ces impacts sont dus acertaines capacités de ces colorants qui peuvent:

- Etre mutagènes.
- Etre Géotropiques.
- Entraîner des cancers de la thyroïde.
- Entraîner des tumeurs des glandes surrénales.
- Contenir des substances cancérigènes.
- Avoir des actions sur le système nerveux central.
- Inhibition ou déficit de c certaines enzymes
- Augmentation de la perméabilité intestinale.

I.2.7.Législation sur l' environnement

Vus le grand danger que pose l' industrie textile et l' utilisation des colorants dans notre vie quotidienne sur l' environnement et notre santé, tous les pays du monde sont soumis à une réglementation stricte sur les rejets des effluents textiles dans le milieu hydrique : Exemple de l' Algérie, Décret exécutif N°06 -141 du 19 avril 2006 (Tableau I-5) **[37]**.

Tableau I-5: Valeurs limites de quelques paramètres pour les effluents textiles

Paramètres	Valeurs limites
T (°C)	30
pH	6,5 – 8,5

DBO_5 ($mg.L^{-1}$)	150
DCO ($mg.L^{-1}$)	250
Matières décan tablés ($mg.L^{-1}$)	0,4
Matières non dissoutes ($mg.L^{-1}$)	30
Oxydabilité ($mg.L^{-1}$)	100
Permanganate ($mg.L^{-1}$)	20

I.3.Généralités sur l' adsorption

I.3.1.Introduction

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption phénomène de surface, est donc à distinguer de l'absorption, phénomène de profondeur.

II existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases: gaz / liquide, gaz/solide, liquide/liquide, liquide/solide, solide/solide, et pour chacun de ces types d'interfaces, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges.

II sera examiné dans cette étude que les phénomènes d'adsorption se rapportant aux interfaces liquide/solide, à savoir donc l'adsorption des liquides, purs ou en mélange, par les solides considérés généralement comme des phases pures **[38]**.

La dynamique d'adsorption obéit d' abord au processus de transport jusqu'à la couche limite de diffusion qui entoure la particule d'adsorbant, puis transport à travers la couche limite, puis diffusion à l'intérieur des pores (microporosité), et enfin réaction (physique ou chimique) à la surface interne de l'adsorbant. Lors de la mise en présence d'un matériau adsorbant et d'une substance chimique, la concentration dans le liquide atteinte à l' équilibre Ce (kg/L) est reliée à la concentration de ce même polluant adsorbé en phase solide Q_e (mol/kg ou kg/kg), par une relation mathématique « $Q = f_{(C)}$ » appelée isotherme d' adsorption **[39].**

I.3.2.Types d'adsorption

Suivant l' importance des énergies mises en jeu entre l'adsorbant et l'adsorbat, Les forces responsables du phénomène d' adsorption peuvent être de nature physique

ou chimique, conduisant ainsi à deux types d' adsorption : l' adsorption physique "physisorption" et l' adsorption chimique "chimisorption"**[40]**.

I.3.2.1.Adsorption physique

L' adsorption physique ou physisorption met en jeu de très faibles interaction entre entités moléculaire comme les forces d' attraction de Van der waals et des forces dues aux interaction électrostatiques de polarisation, Elle est réversible et peu spécifique, L'adsorption physiques rapide et généralement limité par les phénomène de diffusion**[41]**.

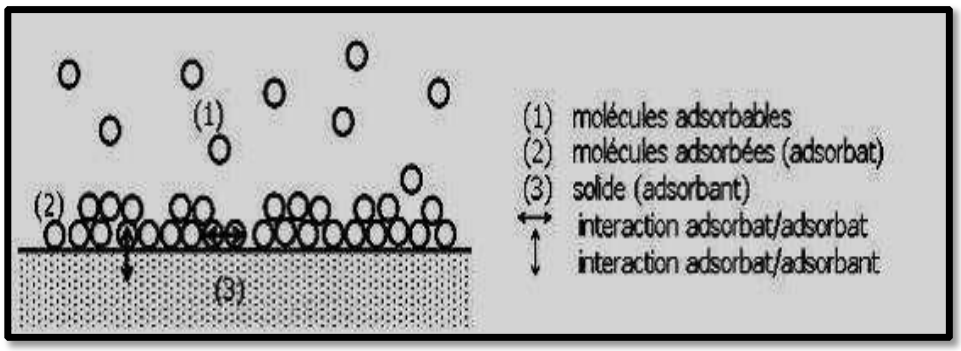


Figure I-13: Schéma de l' adsorption physique **[42]**.

I.3.2.2.Adsorption chimique

Dite chimisorption est un phénomène irréversible due à une liaison chimique forte de type covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées, ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, approchant souvent aux énergies de liaisons chimiques covalentes de l'ordre de 8 à 20 Kcal/mol **[38]**.

Le tableau suivant présente les différences entre les deux types d'adsorption **[43]**.

Tableau I-6: Principales Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
-Température du processus	-Relativement basse	-Plus élevé
-Chaleur d' adsorption	-5Kcal/mol environ	-10Kcal/mol environ

-Liaison	-Physique: Vander waals	-Chimique
-Cinétique	-Rapide, réversible	-Lente irréversible
-Spécificité	-Processus non spécifique	-Processus très spécifique
-Désorption	-Facile	-Difficile
-Couche formée	-Mono ou multicouches	-Uniquement monocouches

I.3.3.Différents types d' adsorbants

Tous les solides agissant comme adsorbants sont caractérisées par une structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse.

Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale. Ils sont employés tels quels ou après un traitement d' activation ayant pour but d' augmenter la porosité.

Les adsorbants les plus utilisés dans les applications de traitement des eaux sont les suivant : Argile, charbon active, gel de silice, zéolite et les oxydes métalliques **[44]**.

I.3.4.Cinétique d' adsorption

La cinétique d' adsorption est définie par l' évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat. La vitesse d' adsorption d' un soluté à partir d' une solution dépend de nombreux facteurs, notamment la nature de l' adsorbant, l' adsorbat, ainsi que de la vitesse d' agitation du milieu. Elles ont montré que l' adsorption des adsorbats est relativement rapide sur un solide non poreux. L' équilibre est atteint en quelques minutes.

Cependant, l' adsorption sur un solide poreux est beaucoup plus lente **[45]**.

I.3.5.Facteurs influençant à l' équilibre d' adsorption

Le phénomène d' adsorption liquide-solide s' effectue selon un partage du soluté entre l' adsorbant et la solution, et dépend donc des caractéristiques des trois composantes du système (adsorbat, adsorbant, solution), dans lequel le solvant (l' eau en général) et le soluté entrent en compétition les conditions (PH, la température, nature de l' adsorbant, influence de l' adsorbat) sont les facteurs majeurs qui influencent et gouvernent les propriétés d' adsorption **[46]**.

I.3.5.1. Influence du pH sur l' adsorption

Le pH a 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 **[47]**.

I.3.5.2. Influence du Température sur l' adsorption

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 attestent de la variabilité des processus thermodynamiques **[47]**.

I.3.5.3. Influence de la nature de l' adsorbant sur l' adsorption

On peut classer les adsorbants en :

- Adsorbant apolaires, ayant plus d' affinité pour les substances non polaires (Exemple du charbon, du graphité, talc etc.)
- Adsorbat polaire, qui adsorbe les électrolytes, dans ce cas l' adsorption est sélective.

Ainsi selon la charge de la surface de l' adsorbant, les cations ou les anions seront fixé parmi ces adsorbants polaires, on cite les silicagel et les argiles diverses **[48]**.

I.3.5.4. Influence de l' adsorbat sur l' adsorption

L' adsorption est aussi influencée par la structure chimique des corps dissous, ainsi: Les composés aromatiques s' adsorbent mieux par rapport aux composés aliphatiques possèdent le même nombre de carbone.

L' introduction dans les composés du groupe hydroxyde, abaisse en principe, la grandeur de l' adsorption **[48]**.

I.3.6. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en trois étapes :

1. Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules.

2. Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores ; les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

3. 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 **[49]**.

La **(**Figure I-15**)** représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction **[43]**.

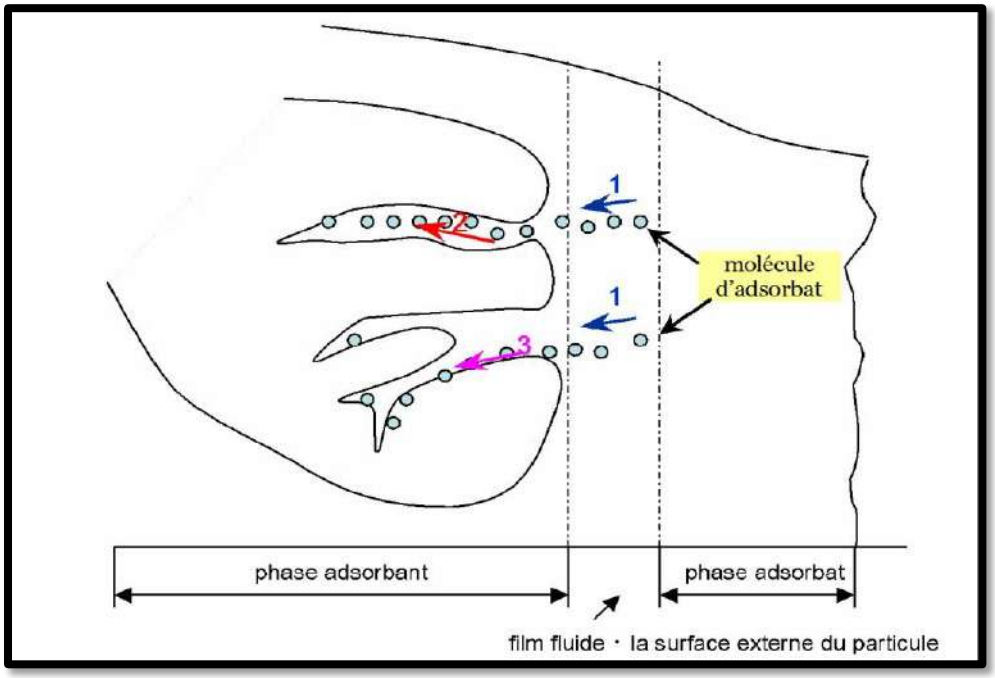


Figure I-14:Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide 1-diffusion externe; 2-diffusion interne (dans les pores); 3-migration en surface **[43]**.

I.3.7.Isothermes d' adsorption

Une isotherme d'adsorption est la variation Qe = f (Ce) de la quantité Q adsorbée sur un solide à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre C du compose

adsorbable, à une température donnée. La quantité adsorbée à l'équilibre peut s'exprimer dans différentes unités; on utilise principalement dans le cas d'adsorption en phase aqueuse la mole d'adsorbat par masse de solide ou masse d'adsorbat par masse de solide **[50]**.

I.3.7.1. Expressions mathématiques de quelques isothermes

Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire les courbes isothermes d' adsorption en milieux aqueux ou gazeux. Les équations de Langmuir, Freundlich et BET ont l' avantage d' être simples et souvent appropriées à la modélisation de cinétiques d' adsorption en milieu aqueux, que nous citons ci-dessous **[51]**.

I.3.7.2. Modèle de Langmuir

L' équation (I-1) est connue sous le nom de l' équation de Langmuir, qui la proposa en 1915 et la confirma en 1916. Elle décrit les isothermes de type I. Une fois les valeurs de q_e et Ce déterminées expérimentalement, cette équation permet l' accès aux valeurs de K_L et q_m, paramètres caractéristiques du modèle de Langmuir. L' équation de Langmuir représente des adsorptions monocouche sans interaction entre les molécules adsorbées, sur une surface ayant un nombre de sites d' adsorption fini, possédant la même énergie.

$$\frac{q}{q_m}=\frac{C_e.K_L}{(1+C_e.k_L)} \quad (\mathbf{I.1})$$

q : quantité adsorbée par le matériau.

$\mathbf{C_e}$: Concentration du soluté en solution à l' équilibre.

$\mathbf{q_m}$: quantité maximale de l' adsorbat adsorbée sur la surface de l' adsorbant à l' équilibre.

$\mathbf{K_L}$: Constant de Langmuir ou la constante d' adsorption à l' équilibre.

La linéarisation de la fonction de saturation par passage aux inverses donne :

$$\frac{1}{q} = \left[\left(\frac{1}{q_m}\,K\right)\left(\frac{1}{C_e}\right)+\frac{1}{q_m}\right] \quad (\mathbf{I.2})$$

L' équation obtenue est celle d' une droite de pente $1/q_m.K$ et d' ordonnée à l' origine $1/q_m$; ce qui permet de déterminer deux paramètres d' équilibre de la relation : q_m et K **[51]**.

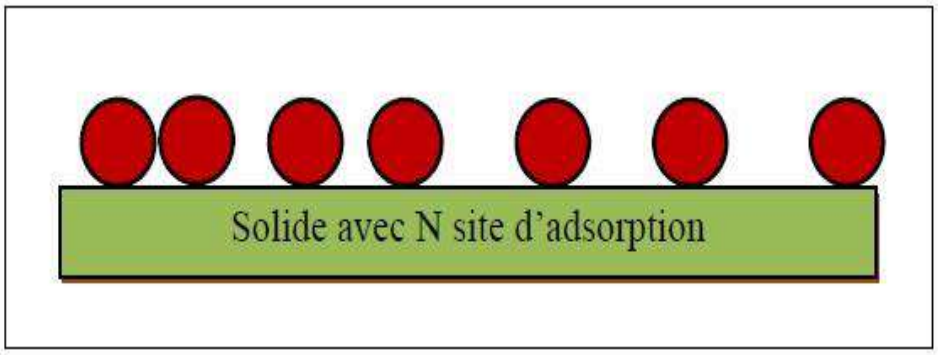


Figure I-15: Model d'adsorption de Langmuir **[38]**.

I.3.7.3.Modèle de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l' expérience montre qu' elle décrit bien les résultats d' adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles. Elle représente sous la forme:

$$q = K.\ C^{1/n} \quad \text{(I.3)}$$

C: Concentration des polluants sur le solide (mg/l).

K : Constante empirique corrélée à la capacité de fixation de l' adsorbat.

n : Constante relative à l' affinité entre l' adsorbat et la surface.

A partir d' une série de points expérimentaux, les constantes K et n sont déterminées par linéarisation de l'équation [I.4] suivante :

$$\text{Log } q = \text{Log } K + \left(\frac{1}{n}\right) \text{Log } Ce \quad \textbf{(I.4)}$$

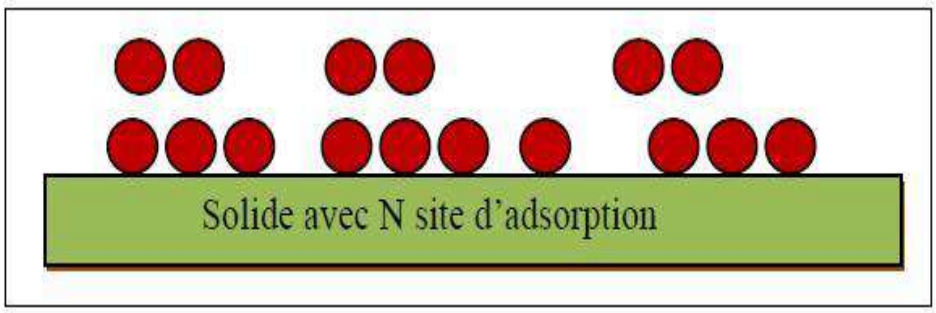


Figure I-16: Modèle d'adsorption de multicouches **[38]**.

chapitreII Partie Expérimentale



II.1.Introduction

L'adsorption est un phénomène physico-chimique résultant d'interactions entre des molécules d'interface liquides et solides. Il est utilisé dans de nombreux procédés tels que la purification et le contrôle de la pollution. Nos expériences consistent à étudier les paramètres affectant l'adsorption à la fois du bleu de méthylène et du cristal violet, sur de l'argile brute.

II.2.Produits et matériels utilisés

II.2.1.Produits Utilisés

II.2.1.1.Argile brute.

L'argile brute est celle utilisée dans cette expérience et elle a été utilisée car elle est disponible en abondance et est considérée comme peu coûteuse par rapport au charbon actif.



Figure II-1: L'argile brute.

❖ **Les propriétés physico-chimiques de l'argile brute**

La structure chimique du l'argile brute est $C_{14}H_{11}Cl_3NO_2$ qui a de faibles propriétés acides (pka environ 4) et sa solubilité dépend du pH du milieu.

Il est peu soluble dans l'acide chlorhydrique à un pH de 1.1.

o Faiblement soluble dans l'eau, très légèrement soluble dans un tampon de phosphate à un pH de 6.8.

o Soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'acétone et pratiquement.

o Insoluble dans l' éther

Il se décompose vers 280°C, sa longueur d'onde d'absorption maximale dans UV visible est de l' ordre de 276 ± 2 nm.

Ci-dessus, une image de l'état brut de l'argile utilisée dans notre étude.

II.2.1.2.Le bleu de méthylène(BM)

Le bleu de méthylène (BM) est un colorant azinique (thiazine) de la famille basique ou cationique, aussi appelé chlorure de bis -(di methylamino)- 3,7 phenazathionium.

Les dérivés du bleu de méthylène sont: Azure de méthylène $C_{16}H_{18}N_3SO_2$, violet de méthylène $C_{14}H_{12}N_2SO$, rouge de méthylène $C_{16}H_{18}N_4S$, 2(HCl), la base libre du bleu de méthylène $C_{16}H_{18}N_3SOH$ et sa masse molaire est de 319,85g / mol. Le bleu de méthylène est utilisé intensivement dans différents domaines tels Que: la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants.

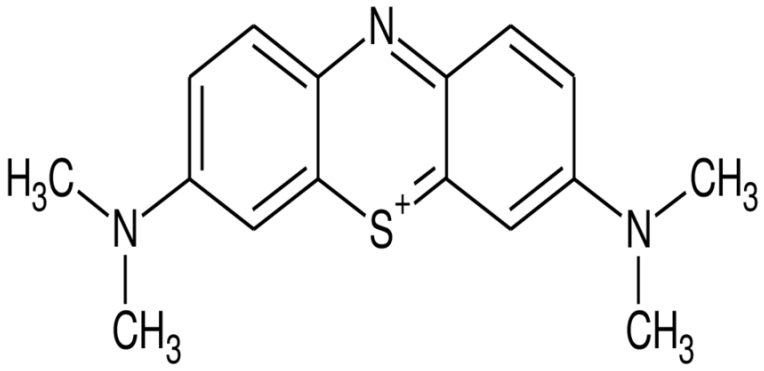
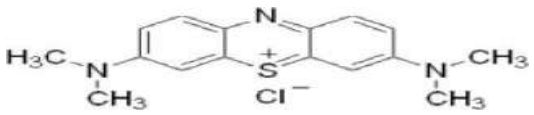


Figure II-2: La formule de bleu de méthylène.

Le (Tableau II-1) résume les principales caractéristiques physico-chimiques de ce colorant.

Tableau II-1: Propriétés physico -chimiques du bleu de méthylène

Propriétés	
Dénomination	Bleu de méthylène ou chlorure de tétra méthyl thionine, Basic Blue 9 (C.I.)
Appellation chimique	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) Phénazathionium
Famille	Colorant basique
Formule brute	$C_{16}H_{18}ClN_3S$

Masse molaire ($mg.L^{-1}$)	319,85
Solubilité dans l' eau($g.L^{-1}$) à20°C	40
Point de fusion (°C)	190
pH	5,9
pKa	3,8
λ_{max} (nm)	665
Structure	

II.2.1.3.Cristal violet

Le cristal violet (parfois appelé violet de gentiane) est un colorant violet de la famille des "violets de méthyle".

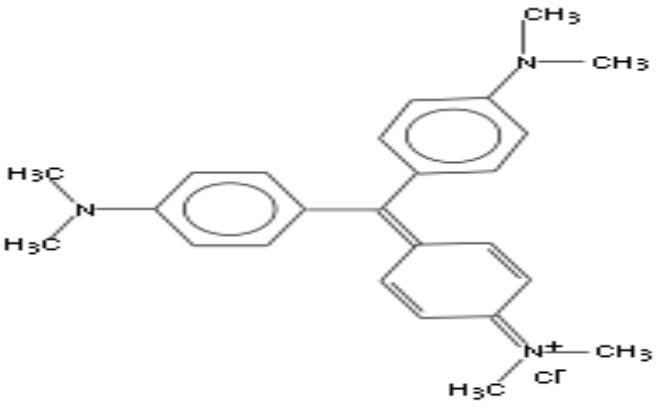


Figure II-3: Squelette de cristal violet

Tableau II-2 : Propriétés physico-chimiques du Cristal Violet

Propriétés	cristal violet
Noms chimique	chlorure de 4-[4,4'-bis (diméthylamino) benzhydrylidène] cyclohexa-2,5-dien-1llidène] di méthyl ammonium
Numéro de CAS	548-62-9
Formule chimique	$C_{25}H_{30}C_lN_3$

Masse moléculaire	407 g/mol
λ_{max}	592(nm)
Caractérisation chimique	Colorant basic
Etat	poudreux
Couleur	Brillant violet
Odeur	inodore

- Hydroxyde de sodium (Na OH) : C=1N.
- Acide Chlorhydrique (H Cl) : C=0,1N.

La réalisation de la partie expérimentale de cette étude a nécessité l'emploi des produits chimiques listés ci-dessous (Tableau II-3).

Tableau II-3: Liste des produits chimiques utilisés.

Produits	***Propriétés***
NaOH	Densité : 2.13g/cm^3.Pureté:98%. Massemolaire:40g/mol.
HCl	Densité:1.83g/cm^{-1}. Pureté:36-37%. Masse molaire:34.46g/mol.

II.3.Matériels utilisées

Les dispositifs expérimentaux sont constituent de :

- ✓ Bécher.
- ✓ Erlenmeyer.
- ✓ Eprouvette graduée.
- ✓ Fiole jaugée.
- ✓ Pipette graduée.
- ✓ Verre de montre.
- ✓ Entonnoir.

- ✓ Spatule
- ✓ Papier filtre

Appareillage :

Un spectrophotomètre UV visible (Figure II-4): l'analyse par cet instrument s'appuie sur le fait que toute solution colorée traversée par un faisceau de lumière laisse passer une fraction de lumière incidente, la quantité de lumière absorbée est proportionnelle à la concentration du composé coloré recherché comme le montre la loi de Béer Lambert :

$$D0 = \log I/I0 = \varepsilon\, l\, c$$

- **D_0 :** Densité optique.
- **I et I_0 :** Intensité du faisceau de lumière monochromatique de longueur d'onde λ à l'entrée et à la sortie de la cellule de référence.
- **l :** épaisseur de la cellule de référence (cm).
- **c :** concentration de l'élément recherché (mg/l ou mol/l).
- **ε :** coefficient d'extinction molaire (l/mg cm ou l/mol cm).



Figure II-4 : Un spectrophotomètre UV visible

Pour mener à bien cette étude nous avons utilisé les équipements ci- dessous et qui sont disponibles au niveau du hall de technologie de notre université.

Tableau II-4: Liste des équipements.

Equipements	*Références*
pH mètre	Marque : OHAUS. Modèle:STARTER3100.
Etuve	Marque: Memmert. Modèle: UNB.
Four à moufle	Marque: Nabertherm. Modèle: L-151T3RNLT.
Agitateur chouffant	Marque: OVAN/HELDOLPH. Modèle:MCG15E / MRHei-Standard.
Agitateur secoueur va-et-vient	Marque: GFL. Modèle:3006.
Balance	Marque: Sertorius. Modèle : ED124S.
Thermomètre	Marque: HANNA. Modèle: Checktemp °C.
Spectrophotomètre UV-visible	Marque: UV mini-1240 Modèle : UV-1240.
FTIR	Marque: SHIMADZU. Modèle: RTIR8400.

II.4.Caractérisation spectrophotométries des produits utilisés (Argile, BM et CV)

II.4.1.Spectroscopie infrarouge de l' argile brute

La spectroscopie infrarouge peut fournir des informations précieuses sur les substituants qui peuvent exister dans notre matériau argileux, et les molécules d'eau adsorbées et les groupes hydroxyles structurels des minéraux argileux complètent et complètent souvent l'analyse par diffraction des rayons X.

Les spectres I.R ont été acquis dans la gamme 500-4000cmP-1P. Les échantillons ont été préparés sous forme de poudre par dispersion dans une poudre.

L'examen des spectres infrarouges du l'argile brute a conduit aux résultats suivants :

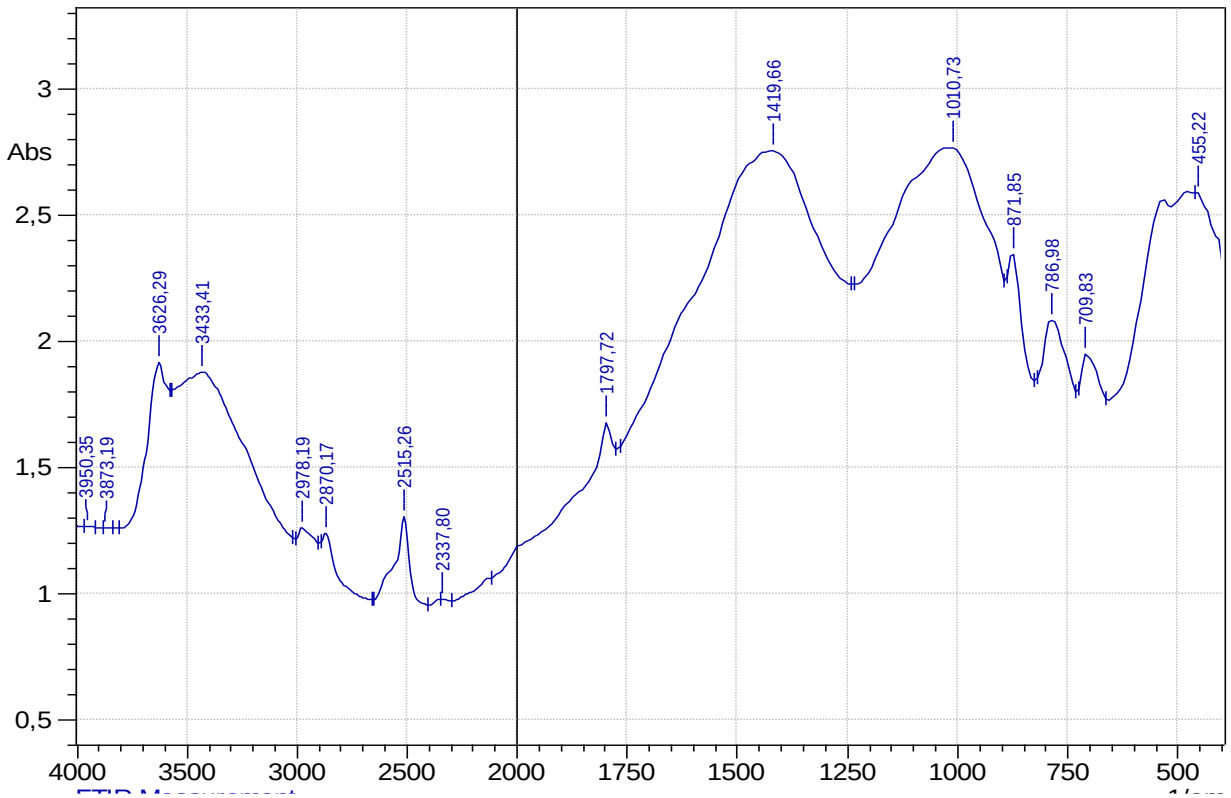


Figure II-5 : Spectre infrarouge de l'argile brute

Tableau II-5: Bandes d'adsorption IR de l'argile brute

Nombre d'onde ν (cm-1)	Types de vibrations
3626	al .O–H des hydroxyles de structure (de la couche octaédrique liés à 2atomes de Al)
3433	al. O–H de l'eau
1797	déf. O–H de l'eau adsorbée entre feuillets
1010	Al. Si–O
871	déf.Al–Mg–OH
4555-786	déf. Si–O–AlVI et Si– O–MgVI

Al : allongement, **déf** : déformation, l'exposant VI désigne les métaux situés en position

Octaédrique

II.4.2.Spectroscopie infrarouge de bleu de méthylène

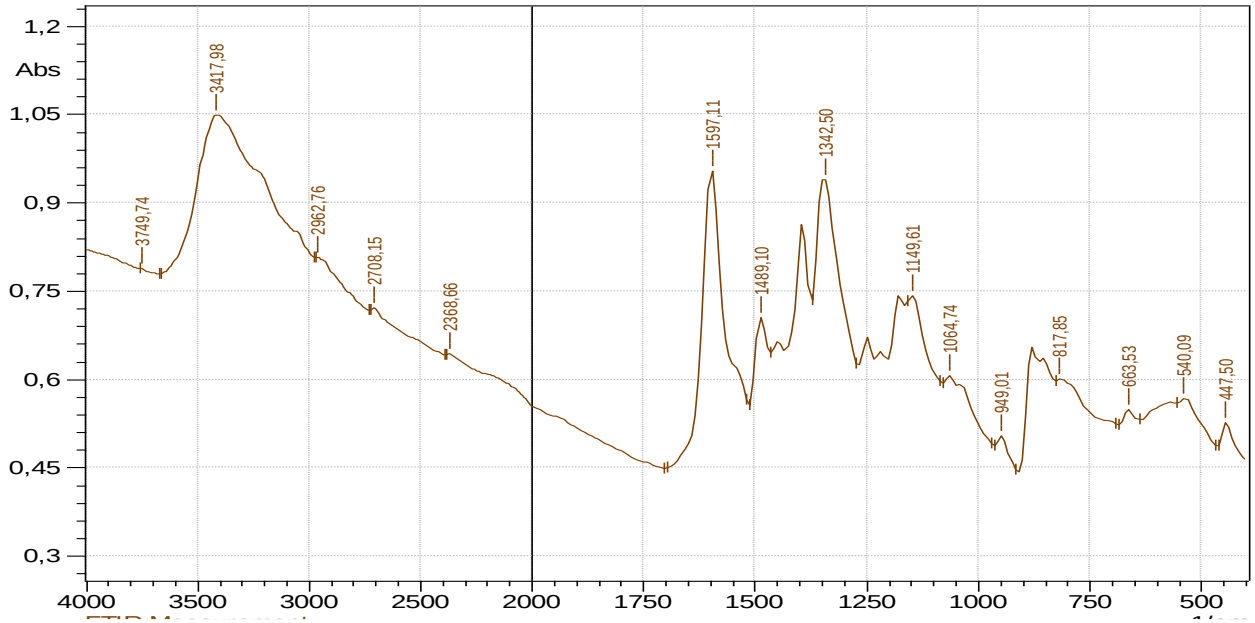


Figure II-6 : Spectre infrarouge Bleu de méthylène

Les spectres IR obtenus après traitement l'argile purifiée en présence du mélange de deux colorants (Bleu de méthylène) montrent l'apparition de nouvelles bandes d'absorption sur les spectres infrarouges de l'adsorbant utilisé. Ces bandes sont attribuables aux molécules de Bleu de méthylène. Ceci confirme la fixation de ce dernier sur l'argile utilisée.

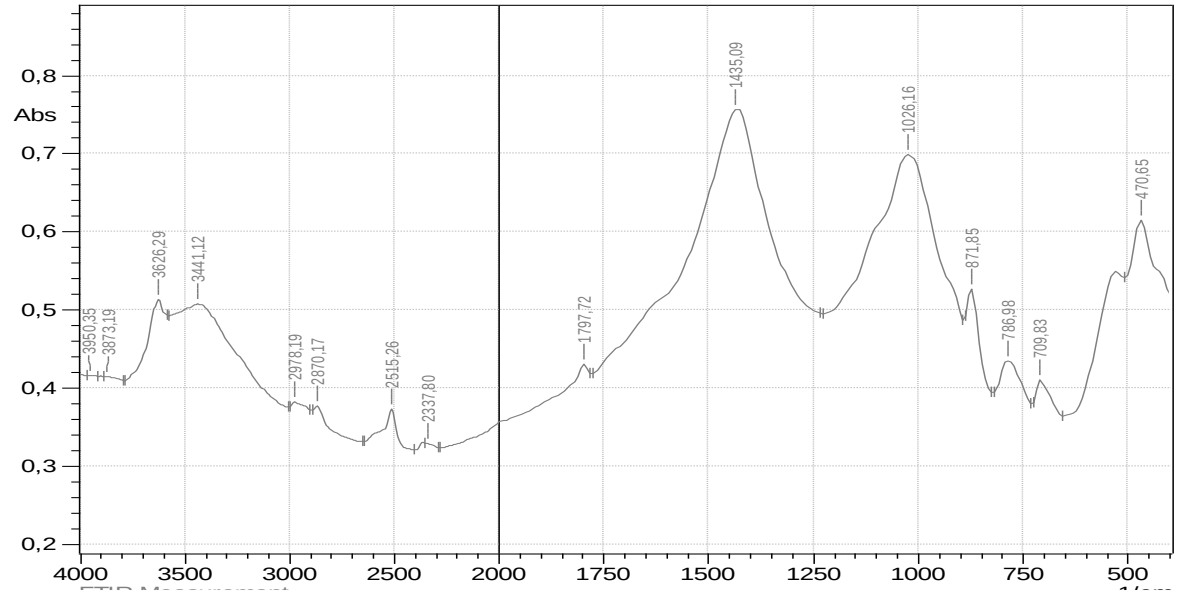


Figure II-7 : Spectre infrarouge de de l' adsorption du bleu de méthylène sur l' argile brute.

II.4.3.Spectroscopie infrarouge de cristal violet

Cette méthode est efficace et précieuse dans le domaine des atomes légers et des ions tels que Protons, car les propriétés de l'argile sont étroitement liées à la présence d'hydroxydes molécules structurales et adsorbants. La spectroscopie est très sensible à la présence de protons dans la structure argileuse, ce qui permet l'utilisation d'hydroxydes (OH-) Sonde IR pour la détermination des propriétés, de la nature et du type de minéraux de l'argile Qu' elles soient di octaédriques ou di octaédriques.

Vibration des liaisons chimiques entre les ions excités Par l'énergie fournie par le rayonnement infrarouge d'une longueur d'onde donnée, le spectromètre identifie les longueurs d'onde absorbées et identifie les feuillets excité chimiquement.

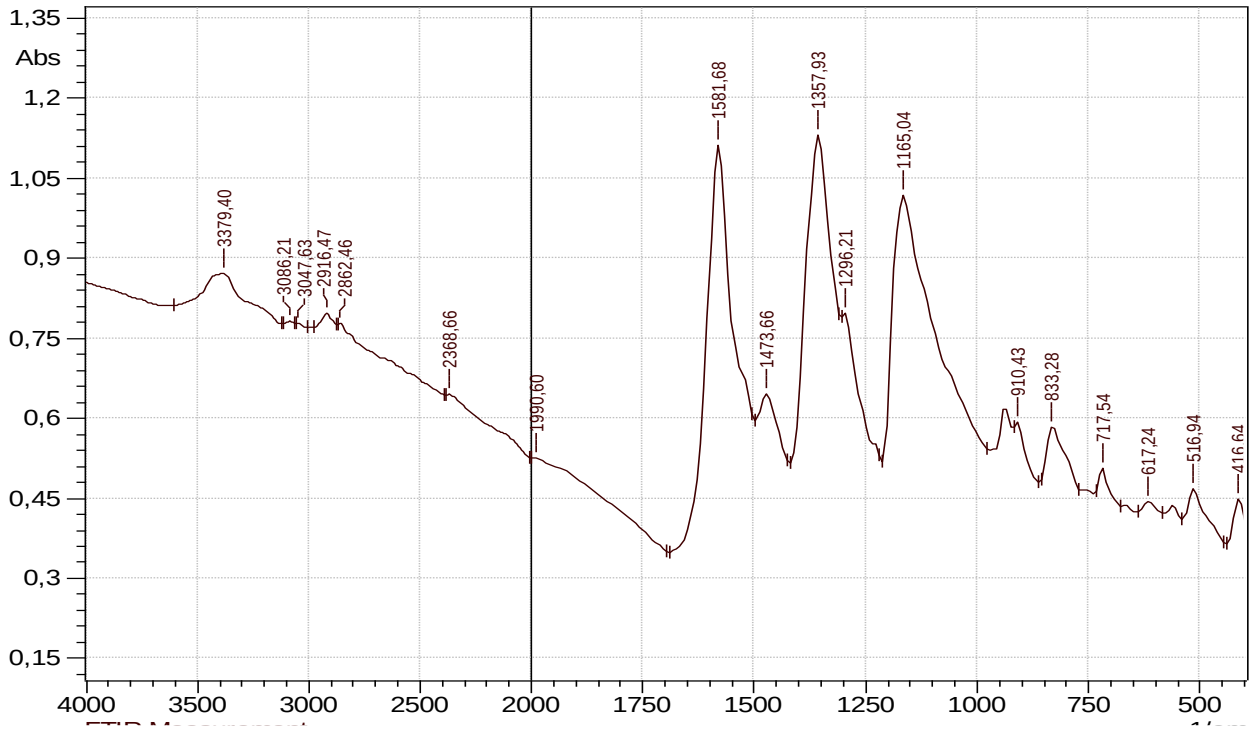


Figure II-8: Spectre infrarouge de Cristal violet.

Les spectres IR obtenus après traitement l'argile purifiée en présence du mélange de deux colorants (Cristal violet) montrent l'apparition de nouvelles bandes d'absorption sur les spectres infrarouges de l'adsorbant utilisé. Ces bandes sont attribuables aux molécules de Cristal violet. Ceci confirme la fixation de ce dernier sur l'argile utilisée.

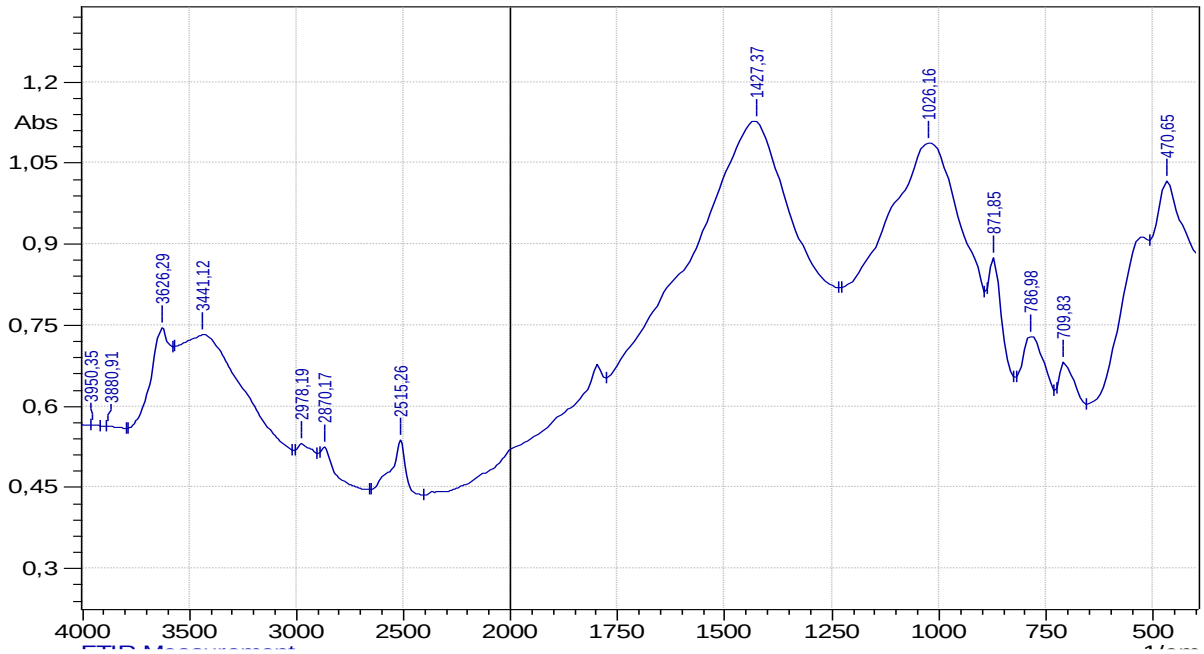


Figure II-9: Spectre infrarouge de l' adsorption de Cristal violet sur l' argile brute.

II.5.Mode Opératoire

II.5.1.Préparation Solution mère de BM

Une solution mère a été préparée en pesant 0.0105g de colorant bleu de méthylène qu' on dissout dans une fiole de 1L, Pui complète avec de l' eau distillée (pH=6.80 ; T=25C°), la concentration correspondante est de 52.5mg/l.

Des dilutions successives sont réalisées (1.05, 2.1, 3.15, 4.2,5.25mg/l),

II.5.2.Préparation du cristal violet (CV)

Une solution mère a été préparée en pesant 0.0102g de colorant cristal violet qu' on dissout dans une fiole de 200 ml, Pui complète avec de l' eau distillée, la concentration correspondante est de 51mg/l.

Le but de cette étude est de connaître l'effet de certains facteurs tels que le temps, la température et le pH sur l'absorption de ces pigments par l'argile brute.

Nous avons d'abord pris différentes quantités de colorants et ces quantités sont les suivantes :

- Bleu de méthylène : (5, 10, 15, 20, 25) ml

- Cristal violet : (5, 10, 15, 20, 25) ml
- Ces quantités sont placées dans 250 ml d'eau distillée.
- Ensuite, nous prenons 30 ml de chaque solution et y mettons 0,5 mg d'argile brute et remuons pendant différents temps
- En attendant, nous modifions les facteurs affectant l'adsorption que nous avons mentionnés précédemment, par exemple, nous modifions la température de 15 à 60 °C et nous modifions le pH de 2 à 11 dans NaOH et Hcl pour voir comment le processus d'adsorption est affecté.
- Temps d'agitation entre 0,5 et 10 minutes
- Les résultats de l'expérience sont présentés ci-dessous.

II.6.Etablissement des courbes d' étalonnage

Avant d' établir les courbes d' étalonnage du chaque colorants par spectrophotométrie, un balayage est nécessaire afin de déterminer les longueurs d' onde maximales d' absorption du bleu de méthylène et cristal violet, sont regroupés dans le (Tableau II-6) et représentés graphiquement sur la (Figure II-10) et (Figure II-11).

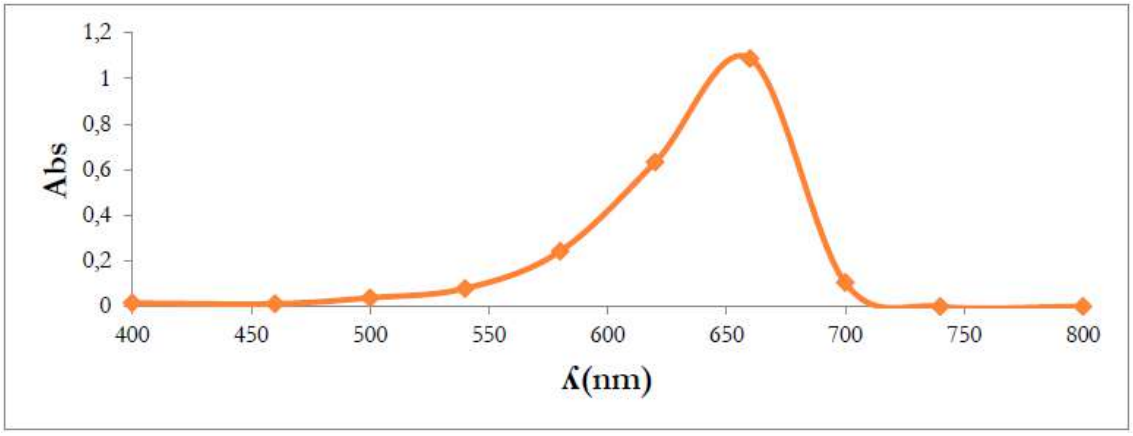


Figure II-10: Spectres d'absorption du bleu de méthylène.

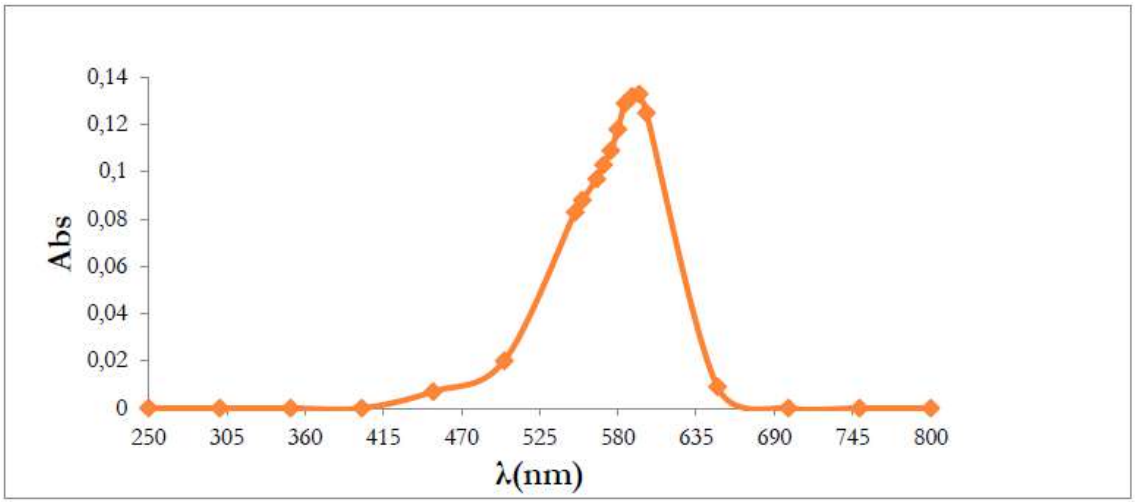


Figure II-11: Spectres d'absorption en UV-visible du cristal violet.

Tableau II-6: Les longueurs d'onde maximale obtenue du bleu de méthylène et cristal violet.

Les colorants	les longueurs d'ondes maximales (ʎ) en (nm)
bleu de méthylène	676nm
Cristal violet	592nm

Pour établir les courbes d'étalonnage, le domaine des concentrations des colorants variait entre 0 à 5.1 mg/ pour le cristal violet et bleu de méthylène.

II.7.Les Courbes d'étalonnage

Tableau II-7: Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du Cristal violet à (λ_{max} = 595 nm), bleu de méthylène à (λ_{max} = 665 nm)

C0 (mg/l)	0	1.05	2.1	3.15	4.2	5.25
Absorbance bleu méthylène	0	0.147	0.300	0.362	0.553	0.68
Absorbance cristal violet	0	0.141	0.382	0.445	0.518	0.775

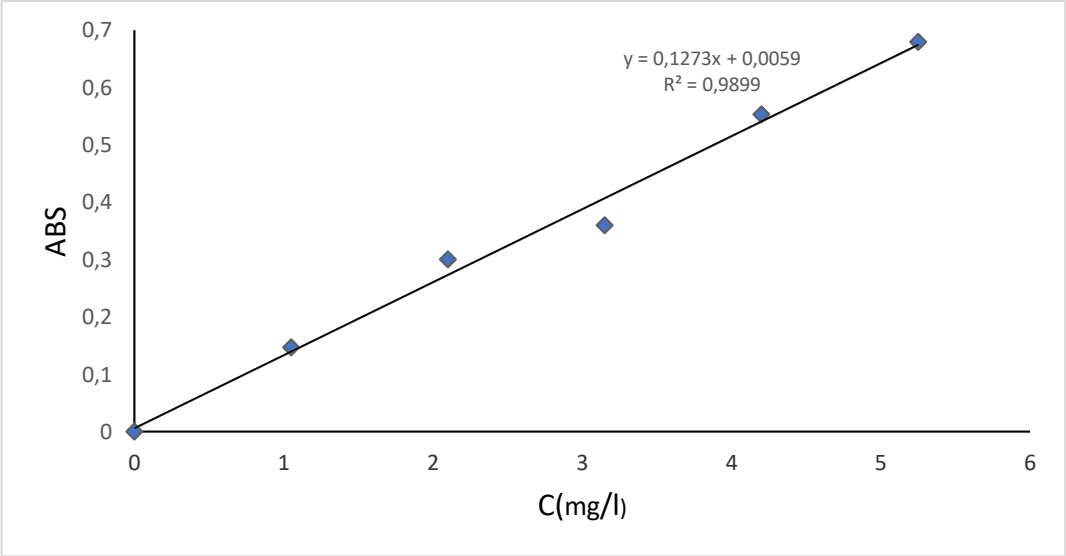


Figure II-12: Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.

La concentration résiduelle du bleu de méthylène est également déterminée à partir de l'absorbance sur un spectrophotomètre UV Visible à λ=676 nm.

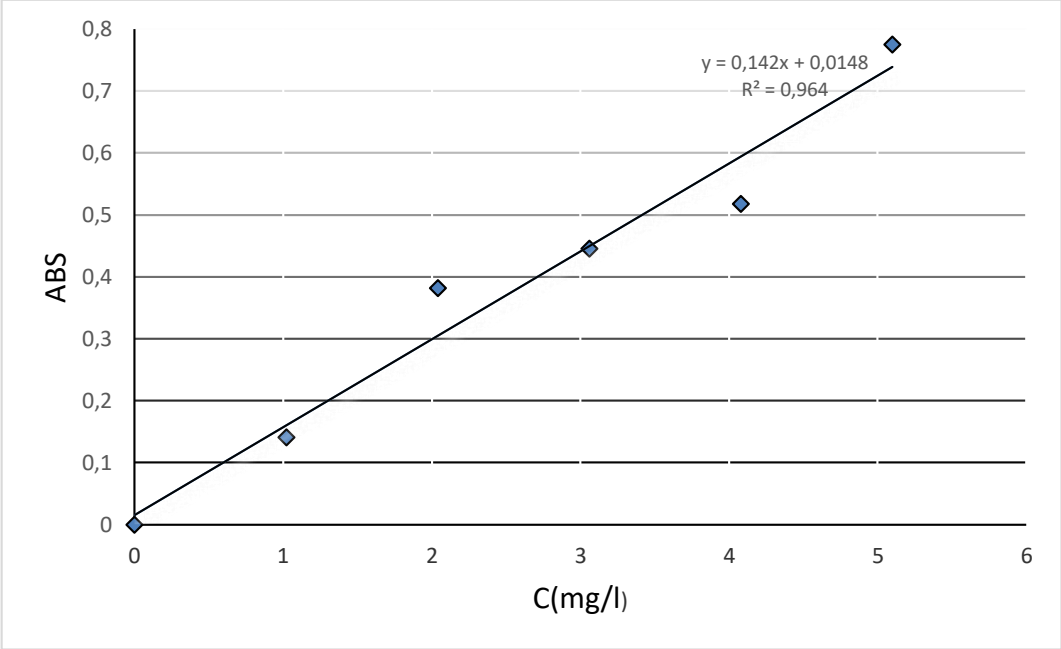


Figure II-13: Courbe d' étalonnage du cristal violet.

On constate que les courbes sont des droites représentant un bon ajustement linéaire.

On utilise les équations de chaque courbe pour déterminer la concentration en bleu de méthylène et cristal violet successivement d'une solution donné.

Ses équations et les coefficients de détermination (R^2) des colorants représentés sur le Tableau II-8.

Tableau II-8: les équations et coefficients détermination du chaque courbe d'étalonnage.

Les colorantes	Bleu de méthylène	Cristal violet
l'équation	Y=0.1273x+0.0069	Y=0.142x+0.0148
coefficient de détermination(R^2)	R^2=0.9899	R^2=0.964

II.8.Optimisation de l' adsorption du colorant bleu de méthylène sur l' argile brute

II.8.1.Les expériences d' adsorption

Les expériences d' adsorption ont été effectuées en batch à différentes valeurs initiales de la concentration en colorant, le temps de contact entre l' adsorbat (bleu de méthylène) et l' adsorbant (l' argile brute), la masse de l' argile brute utilisé, la température et le pH.

La solution coloré a été séparée de l' adsorbant par les papiers filtres après l' agitation par le j' er teste (0.5 ; 1 ; 1.5 ; 2 ; 2.5 ; 10) min avec une vitesse d' agitation de 250tr/min.

L' absorbance de la solution filtrée a été mesuré en utilisant un spectrophotomètre UV/visible à la longueur d' onde qui correspond à l' absorbance maximale de l' échantillon (670nm).Les isothermes et la cinétique d' adsorption ont étés étudiées pour avoir une information précise sur l' efficacité d' adsorption.

La capacité d' adsorption du colorant bleu de méthylène a été calculée en utilisant la formule suivante :

$$Q = (C_0-C)*V/m$$

Q =La quantité adsorbée à l' instant t (min) (mg/g).

C_0 =La concentration initiale en colorant (mg/l).

C =La concentration en colorant à l' instant t (mg/l).

V =Le volume de la solution (ml)

m =La quantité de l' adsorbant en solution (g).

II.9.Résultat et discussions de BM

II.9.1.Effet de la concentration initiale sur la capacité d' adsorption

Nous avons réalisé cette expérience pour des teneurs initiales en BM variant de 1.05 à 5.25 mg/l. La masse de l' argile brute introduite est de 0,5 g. selon les résultats présentés sur la (Figure II-14) nous pouvons constater que les rendements augment progressivement avec l'augmentation de la teneur initiale en colorant.

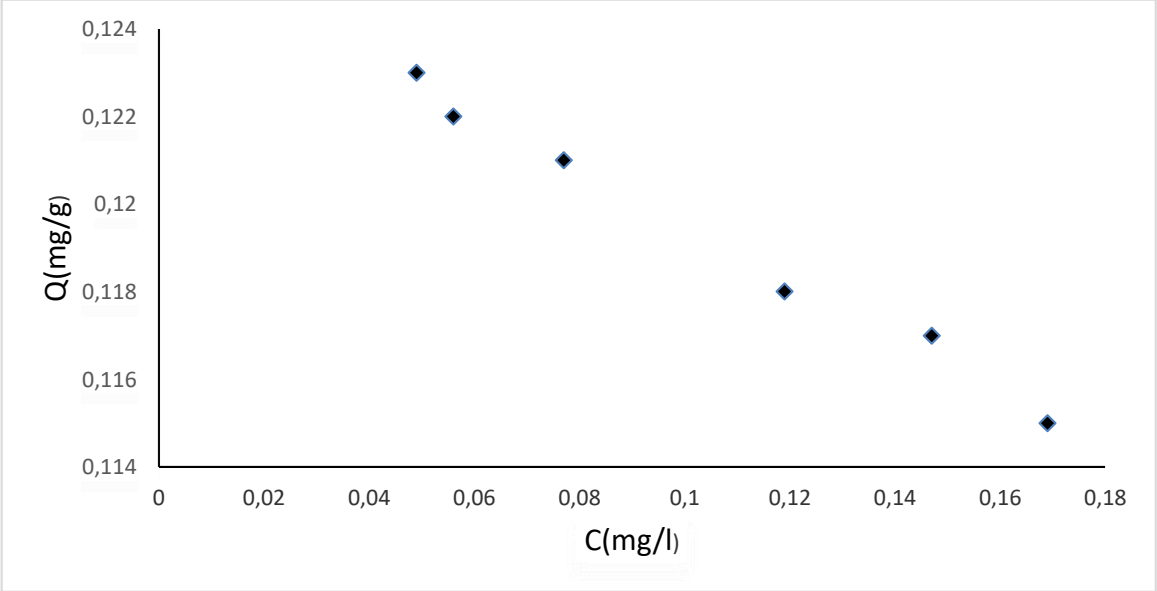


Figure II-14 : Influence de la concentration initiale de BM sur la capacité d' adsorption du BM sur l' argile brute.

On peut conclure que la performance d' adsorption dépend du nombre de sites vacants sur la surface de l' argile brut.

II.9.2.Effet du temps de contact sur la capacité d' adsorption

Nous avons suivi les cinétiques d' adsorption du BM pour une teneur initiale en égale à (1.05,2.1,3.15,4.2,5.25)mg/l et pour une masse constante de l' adsorbant (0,5g) et au pH égal à 6.8, température est de25) °C. Le suivi de la teneur résiduelle en BM a été effectué en fonction du temps d'agitation (0;0.5;1;1.5;2;2.5;10) min.

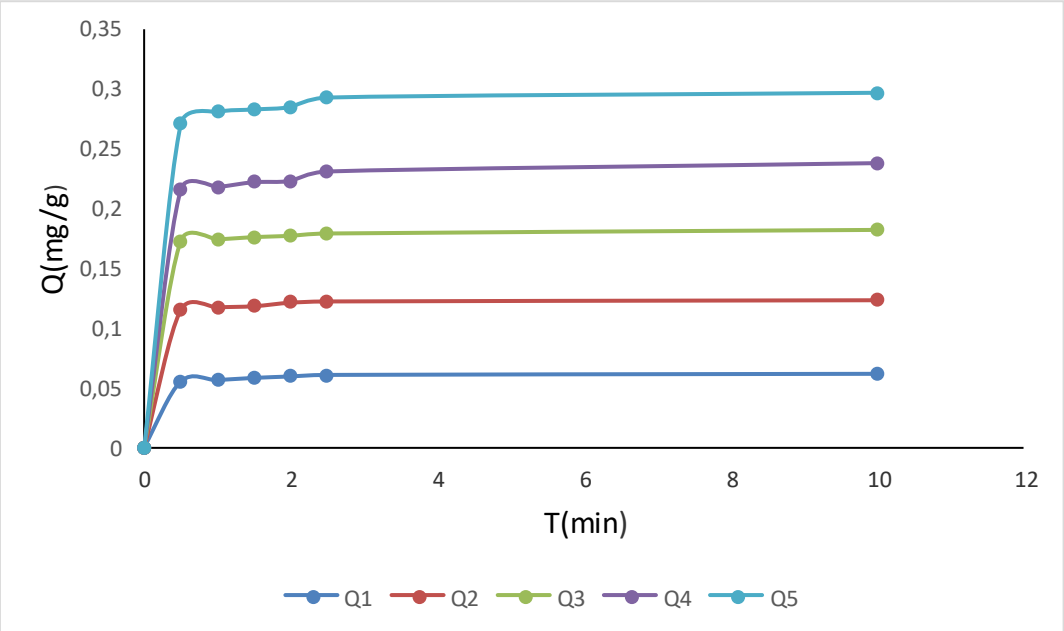


Figure II-15 : Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption du BM sur l'argile brute.

Q_1(C=1.05mg/l), Q_2(C=2.1mg/l, Q_3=3.15mg/l, Q_4(C=4.2mg/l),Q_5(C=5.25mg/l)

Les résultats obtenus (Figure II-15) montrent que le rendement d'élimination du BM varie avec le temps d'agitation, on a obtenu un maximum d'efficacité au bout de 10 minutes pour l'argile brute. En effet, la valeur maximale d'élimination correspondante à ce temps est de (97.5) % pour une vitesse d'agitation égale à 250 tr/min, par la suite, le taux d'adsorption devenir pratiquement stable .La différence dans le degré d'adsorption peut être dû au fait que, au début de l' adsorption tous les sites de la surface de l'adsorbant sont libres et le gradient de concentration du soluté est relativement élevé.

En conséquence, la stabilisation d'élimination du BM après 10 min du temps de contact entre l' argile et le BM (la saturation), qui dépend du nombre de sites vacants sur la surface de l' argile brute.

L'évolution de la capacité de rétention du bleu de méthylène sur l'argile brute utilisée en fonction du temps de contact a la forme de courbes de saturation, mais l'adsorption sur l'argile se manifeste différemment.

En fait, on peut constater que les courbes de fixation du bleu de méthylène peuvent se diviser en deux parties : la première partie de la cinétique correspondant à une phase très courte, où la fixation du bleu de méthylène est très rapide, elle est réalisée dans les premières minutes de l' adsorption et d' une phase deuxième de rapidité moyenne où la quantité adsorbée évolue plus lentement et le taux d'adsorption est relativement faible.

Cette dernière est bien représentée par un palier de saturation. Ce phénomène peut être expliqué par l'existence d'une première étape d'adsorption du bleu de méthylène sur des sites facilement accessibles probablement localisés sur les surfaces externes des supports solides, suivie d'une diffusion moléculaire des colorants vers les sites d'adsorption moins accessibles tels que, les espaces inter foliaires des solides, ou à l' intérieur de la matière organique avant d'atteindre un équilibre d'adsorption où tous les sites deviennent occupés.

La fixation rapide s'explique par la grande affinité des supports à la rétention du bleu de méthylène et par une meilleure diffusion du substrat à travers les pores de ces adsorbants.

II.9.3. Effet de pH sur la capacité de l' adsorption

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure d'adsorbant et d'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption.

Dans ce travail, nous avons étudié l' efficacité d' adsorption du BM en variant le pH de 2 à 11 à l' aide d' une solution d' acide chlorhydrique H Cl (0.1N) ou de la soude Na OH (1N) selon le pH voulu. Sous ces conditions de pH, une masse de 0,5g de l' adsorbant a été

agitée dans 30 ml de la solution colorée à 2.1 mg/l. Les résultats obtenus lors de ces essais, sont présentés sur la (Figure II-16).

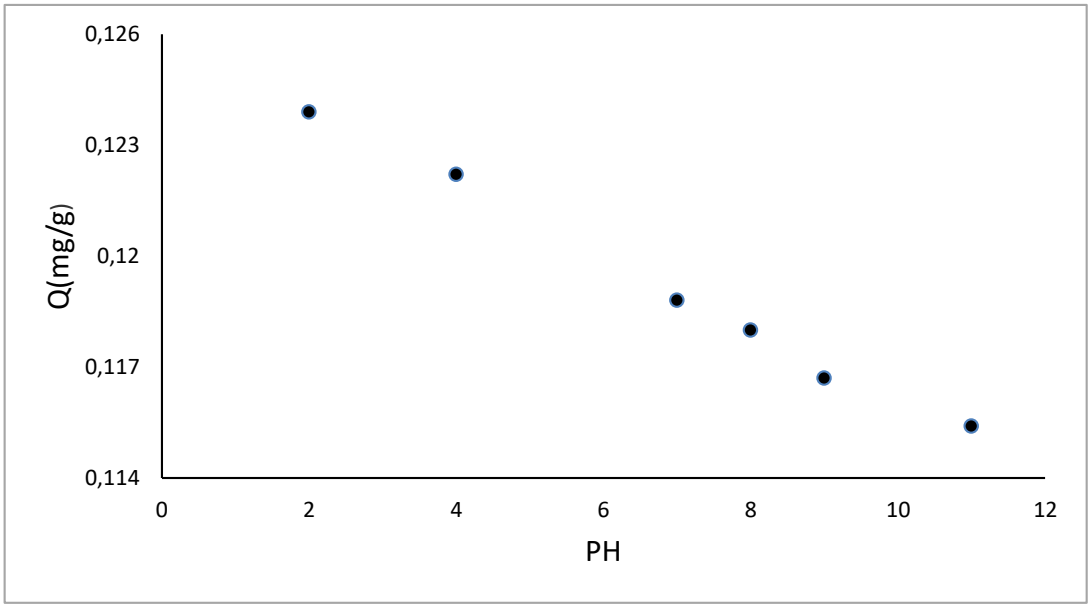


Figure II-16: Influence du pH sur la capacité d'adsorption du BM sur l'argile brute.

Les résultats obtenus ont montré que la variance de la quantité absorbée de bleu de méthylène varie relativement. Ainsi, le changement de couleur est affecté par la différence de pH. Au vu de ces résultats si le pH diminue, la quantité absorbée augmente.

Les résultats obtenus ont montré que la variance de la quantité absorbée de bleu de méthylène varie relativement. Ainsi, le changement de couleur est affecté par la différence de pH. Au vu de ces résultats si le pH diminue, la quantité absorbée augmente.

II.9.3.1.Milieu acide (pH< 7)

Dans cette région, la capacité d'adsorption du colorant BM sur l'adsorbant argile augmente nettement avec la diminution du pH. En revanche, à pH fortement acide, il existe une attraction électrostatique significativement élevée entre la surface des deux adsorbants fortement chargés et la forme acide (anionique) du colorant chargé négativement. De plus, le phénomène d'agglomération des particules diminue.

II.9.3.2.Milieu basique (pH>7)

La capacité d'adsorption du colorant BM diminue avec l'augmentation du pH; cette

diminution peut être expliquée par :

-En milieu basique, la charge du solide est négative; si le pH est supérieur au PKa du colorant, on a la forme ionisé de cette molécule, il y a donc une répulsion électrostatique entre la charge négative du solide (l'argile) et la forme anionique du colorant BM.

-La faible adsorption des colorants à pH basique est accentuée par une compétition à l'adsorption des ions hydroxyles qui occupent les sites actifs.

II.9.4.Effet de température sur la capacité de l' adsorption

L' influence de la température a été étudiée en utilisant des chauffes balances permettant le maintien de la température à la valeur désirée (15, 25, 35,50 et 60°C) et en utilisant le thermomètre pour garder la température voulu. Les expériences ont été réalisées en ajoutant 0,5 g d' argile brute dans 30 ml de la solution du bleu de méthylène de concentration 2.1mg/l et en agitant par le j' er test avec une vitesse d' agitation (250tr/min) et un temps de 10min.

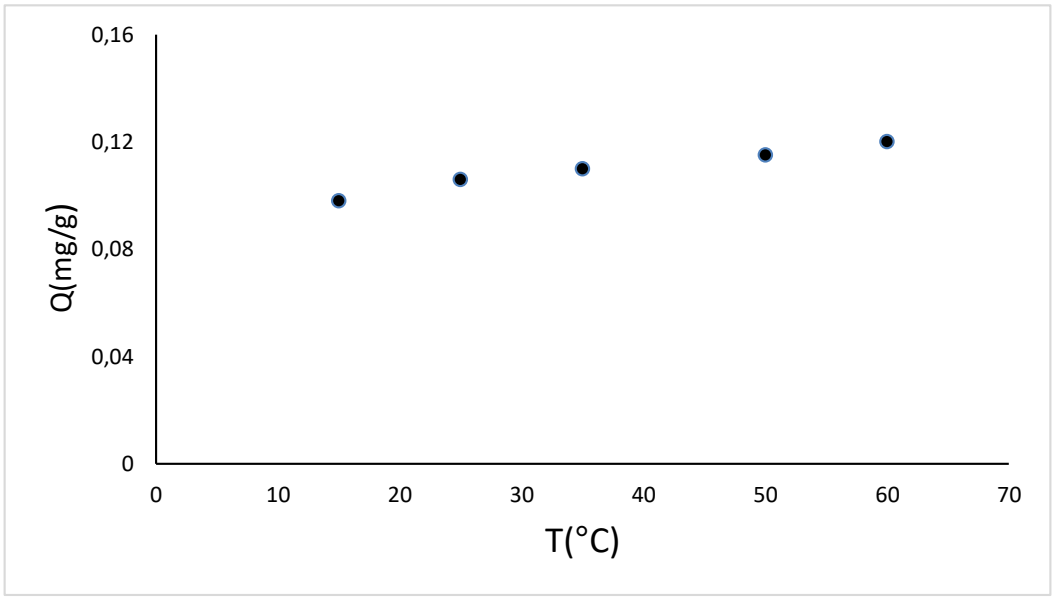


Figure II-17: Influence de la température sur la capacité d'adsorption du BM sur l'argile.

On constate qu'une diminution de la température entraîne une diminution de la capacité d'adsorption. Les résultats expérimentaux obtenus ont prouvé que ce paramètre

affecte favorablement ce processus avec un fort apport énergétique, ce qui permet de vaincre les forces répulsives présentes au niveau des interfaces des milieux liquides et solides.

Par conséquent, il est intéressant de noter que l'apport de chauffage joue un rôle important dans l'augmentation du taux d'adsorption. On peut conclure qu'il existe une valeur de température idéale pour améliorer l'absorption du colorant et du mélange.

La (Figure II-17Figure II-17) montre l'évolution de la capacité d'adsorption du BM par le l'argile brut. Il est à noter que la température a un effet positif sur l'absorption des colorants. L'augmentation de la température améliore la capacité d'adsorption des pigments par l'argile brute indiquant le caractère endothermique de l'adsorption. L'effet de la température sur l'adsorption de BM a été étudié, et l'effet positif de la température sur la capacité d'adsorption de BM a été noté. Puisque l'augmentation de la température facilite la diffusion des molécules adsorbants dans les pores internes des molécules adsorbants en diminuant la viscosité de la solution.

Un changement aussi important de la capacité d'absorption est dû à la composition minérale de cette argile, qui est une argile qui se dilate sous l'influence de la température. Il en résulte une meilleure incorporation des molécules organiques dans le compartiment cloisonné.

II.10.Modélisation des isothermes d' adsorption du BM sur l' argile brute

Les isothermes d' adsorption sont souvent exploitées pour la détermination des capacités maximales de fixation des polluants et pour l' identification du type d' adsorption. Les résultats traités selon les modèles mathématiques de Langmuir, Freundlich, elles sont permis de calculer la capacité maximale d' adsorption ainsi que les paramètres d' adsorption.

Les isothermes d'adsorption ont été étudiées en agitant une masse de l' adsorbant 0,5g dans des solutions colorées à même concentrations de 2.1 mg/l. L' adsorbant et l' adsorbât ont été mis en contact pendant (0.5, 1,1.5, 2 ,2.5, 10) min sous une agitation de 250tr/min avec le j' er test. Après détermination des concentrations résiduelles, nous avons suivi, d' une part l' évolution de lnqt en fonction de lnCe selon le modèle de

Freundlich et d' autre part, l' évolution de Ce /qt en fonction de Ce selon le modèle de Langmuir

Il peut L' isotherme de Freundlich est le plus ancien des isothermes non linéaires, il est appliqué à de nombreux cas notamment dans l' adsorption multicouche avec possibilité d' interactions entre les molécules adsorbées. L' équation de Freundlich est bien adaptée pour décrire les systèmes hétérogènes, caractérisés par le facteur 1/n d' hétérogénéité.

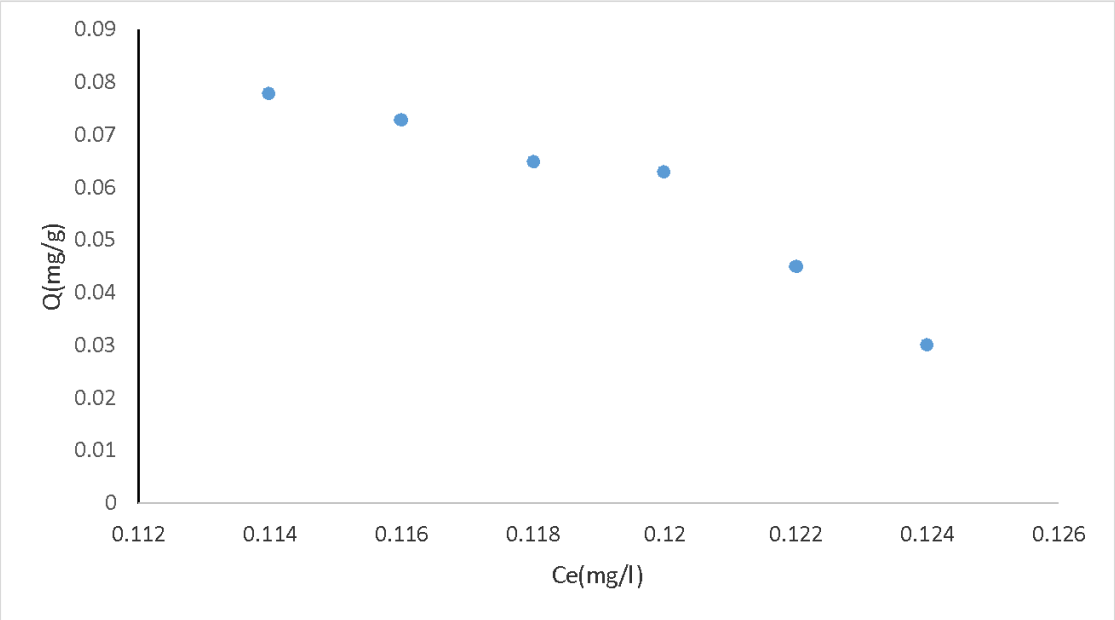


Figure II-18: Quantité d'adsorbant en fonction de concentration équilibre de bleu méthylène.

II.10.1.Isotherme de Freundlich

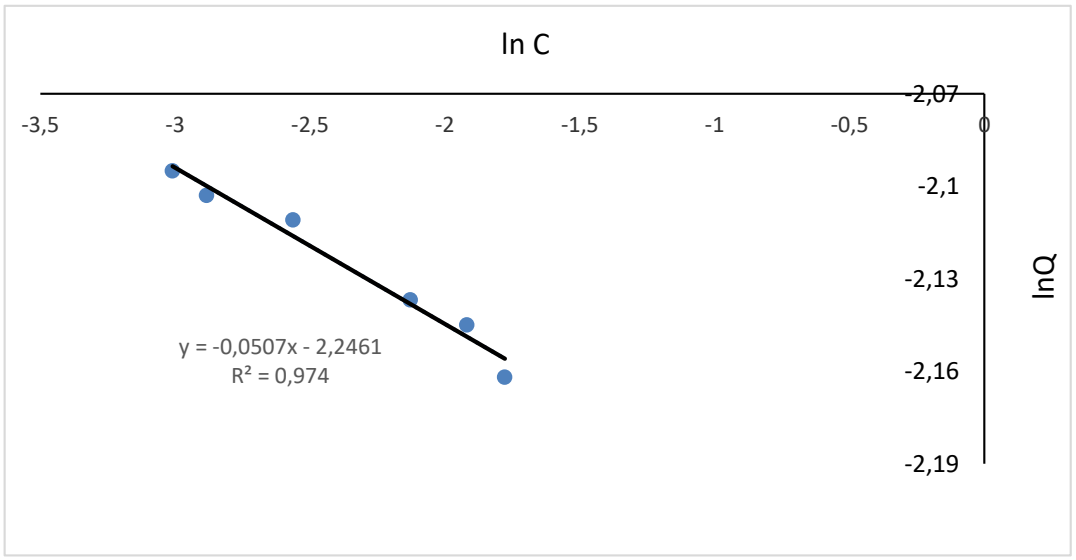


Figure II-19: Isotherme de l'adsorption de BM par l' équation de Freundlich.

Le modèle de Langmuir est valide pour une couverture monocouche d' adsorption de chaque molécule sur une surface complètement homogène. Selon ce modèle, une fois qu' une molécule, de colorant occupe un site, aucune autre adsorption ne peut avoir lieu sur ce site.

II.10.2.Isotherme de Langmuir

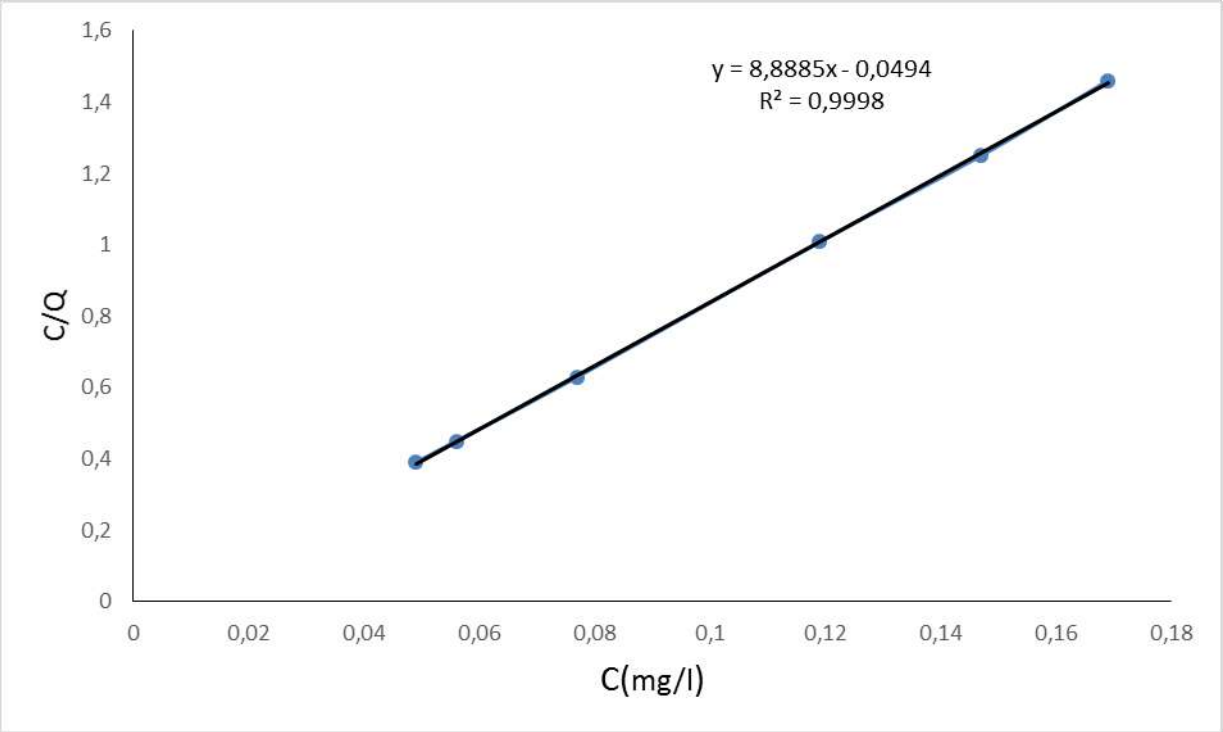


Figure II-20: Isotherme de l'adsorption de BM par l'équation de Langmuir.

Nous avons exploité les résultats selon les formes linéarités des modèles de Freundlich, Langmuir, en considérant les conditions opératoires suivantes : concentration initial du BM est de 2.1 mg/l, masse de l'argile brute utilisée égale à 0,5 g, vitesse d'agitation 250 tr/mn, pH=6,8, temps de contacte (0.5, 1,1.5, 2,2.5, 10) et la température 25 C°.

Les droites obtenues avec un bon coefficient de corrélation montrent que dans nos conditions expérimentales, l'adsorption du BM sur l'argile brute suit les deux lois : de Langmuir, Freundlich d'une façon acceptable dans les deux (Figure II-19;Figure II-20) Ce qui a été trouvé également par les différentes études réalisées sur l' argile.

II.11.Optimisation de l' adsorption du colorant Cristal violet sur l' argile

II.11.1.Les expériences d' adsorption

Les expériences d' adsorption ont été effectuées en batch à différentes valeurs initiales de la concentration en colorant, le temps de contact entre l' adsorbat (Cristal

violet) et l' adsorbant (l' argile brute), la masse de l' argile brute utilisé, la température et le pH.

La solution coloré a été séparée de l' adsorbant par les papiers filtres après l' agitation par le j' er teste (0.5 ; 1 ; 1.5 ; 2 ; 2.5 ; 10) min avec une vitesse d' agitation de 250tr/min.

L' absorbance de la solution filtrée a été mesuré en utilisant un spectrophotomètre UV/visible à la longueur d' onde qui correspond à l' absorbance maximale de l' échantillon (670nm).Les isothermes et la cinétique d' adsorption ont étés étudiées pour avoir une information précise sur l' efficacité d' adsorption

La capacité d' adsorption du colorant Cristal violet a été calculée en utilisant la formule suivante :

$$Q_t = (C_{0-C)} * V/m$$

Q = La quantité adsorbée à l' instant t (min) (mg/g).
$\mathbf{C_0}$ =La concentration initiale en colorant (mg/l).
C =La concentration en colorant à l' instant t (mg/l).
V =Le volume de la solution (ml)
m =La quantité de l' adsorbant en solution (g)

II.12.Résultat et discussions de CV

II.12.1.Effet de la concentration initiale sur la capacité d' adsorption

Nous avons réalisé cette expérience pour des teneurs initiales en CV variant de 1.02 à 5.1 mg/l. La masse de l' argile brute introduite est de 0,5 g. selon les résultats présentés sur la (Figure II-21) nous pouvons constater que les rendements augment progressivement avec l'augmentation de la teneur initiale en colorant.

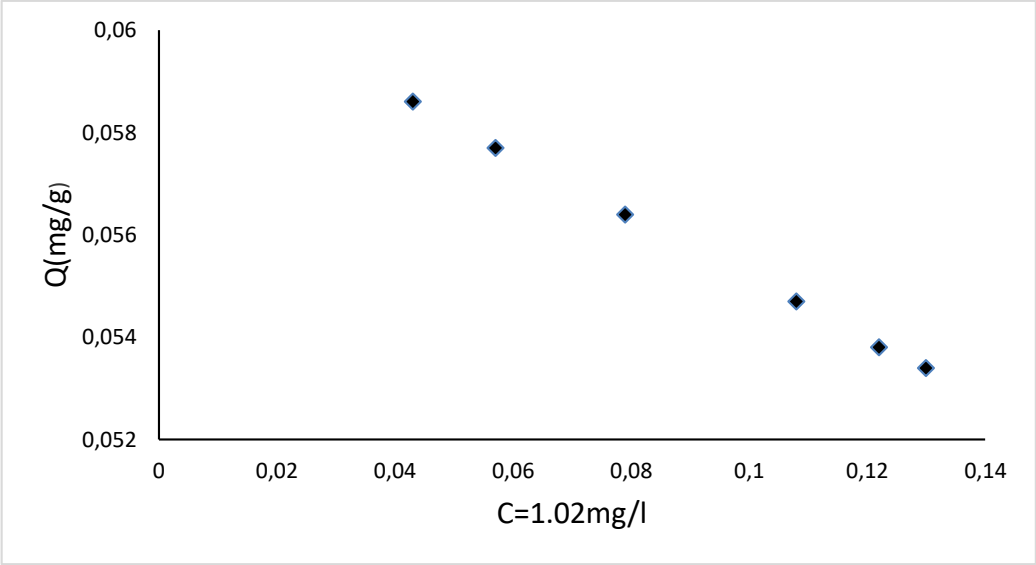


Figure II-21: Influence de la concentration initiale de CV sur la capacité d'adsorption du CV sur l'argile brute.

La courbe montre la relation entre la concentration initiale de cristal violet par rapport au taux d'absorption de cristal violet et la capacité d'absorption. On peut voir sur la figure que le taux d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de cristal violet. La concentration initiale de colorant fournit la force motrice pour surmonter la résistance à la transition de qualité de colorant entre la solution aqueuse et la phase solide, et l'augmentation de la concentration initiale de colorant peut également augmenter l'interaction entre l'adsorbant et le colorant.

La diminution du taux d'élimination est probablement due à l'augmentation du nombre d'ions CV dans la solution pour le même nombre de sites et la même surface de l'adsorbant.

II.12.2.Effet du temps de contact sur la capacité d' adsorption

Nous avons suivi les cinétiques d' adsorption du CV pour une teneur initiale en égale à (1.02,2.04,3.06,4.08,5.1)mg/l et pour une masse constante de l' adsorbant (0,5g) et au pH égal à 6.58, température est de250C. Le suivi de la teneur résiduelle en CV a été effectué en fonction du temps d'agitation (0;0.5;1;1.5;2;2.5;10) min.

D'après la figure, nous pouvons voir que l'équilibre est presque atteint au bout de 10 minutes. Les résultats ont montré la présence de deux phases : la première est rapide et la seconde est lente.

Ceci est lié à la haute disponibilité de sites actifs exempts d'adsorbants au début de l'expérience, qui diminue au fur et à mesure que l'adsorption progresse. Ces courbes montrent également que la quantité constante qt augmente avec C_0.

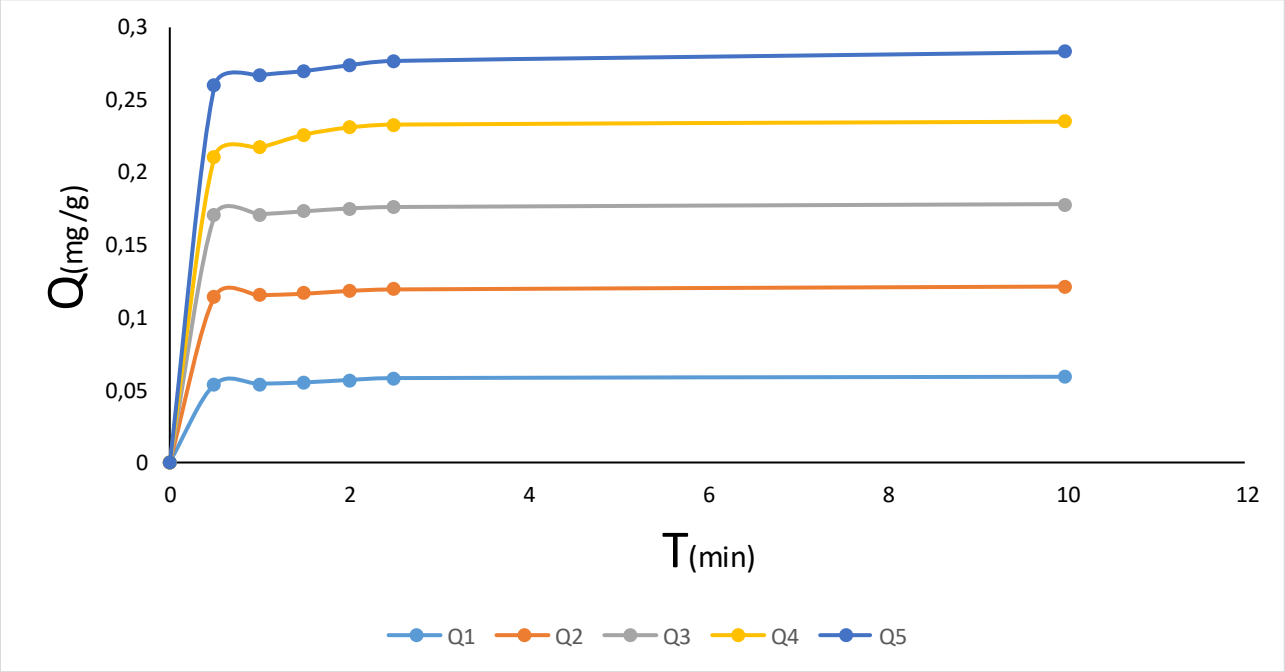


Figure II-22: Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption du CV sur l'argile brute.

Q_1(C=1.02mg/l), Q_2(C=2.04mg/l), Q_3(C=3.06mg/l), Q_4(C=4.08mg/l), Q_5(C=5.1mg/l)

Les résultats obtenus (Figure II-22) montrent que le rendement d'élimination du CV varie avec le temps d'agitation, on a obtenu un maximum d'efficacité au bout de 10 minutes pour l'argile brute. En effet, la valeur maximale d'élimination correspondante à ce temps est de97.65 %) pour une vitesse d' agitation égale à 250 tr/min, par la suite, le taux d'adsorption devenir pratiquement stable .La différence dans le degré d'adsorption peut être dû au fait que, au début de l' adsorption tous les sites de la surface de l'adsorbant sont libres et le gradient de concentration du soluté est relativement élevé.

En conséquence, la stabilisation d'élimination du CV après 10 min du temps de contact entre l' argile et le CV (la saturation), qui dépend du nombre de sites vacants sur la surface de l' argile brute.

Le processus d'adsorption peut être divisé en trois phases : la phase d'adsorption rapide en 2 minutes au début ; absorption lente pendant 2-10 minutes; Le processus d'absorption d'équilibre après 10 minutes. Dans la première étape d'adsorption, les molécules de colorant diffusent rapidement à la surface de l'adsorbant à partir de la solution au moyen d'une fonction de transfert de masse. Ensuite, comme de nombreux groupes fonctionnels actifs à la surface de l'adsorbant ont déjà été occupés par les molécules de colorant, les molécules de colorant diffusent lentement vers la surface de l'adsorbant et la partie interne de la couche limite, et enfin l'équilibre dynamique de l'adsorption est réalisé. Le temps d'absorption optimal pour l'argile brute cristal violet a été déterminé à 10 minutes.

II.12.3.Effet de pH sur la capacité de l' adsorption

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure d'adsorbant et d'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption.

Dans ce travail, nous avons étudié l' efficacité d' adsorption du CV en variant le pH de 2 à 11 à l' aide d' une solution d' acide chlorhydrique H Cl (0.1N) ou de la soude Na OH (1N) selon le pH voulu. Sous ces conditions de pH, une masse de 0,5g de l' adsorbant a été agitée dans 30 ml de la solution colorée à 2.1 mg/l. Les résultats obtenus lors de ces essais, sont présentés sur la (Figure II-23).

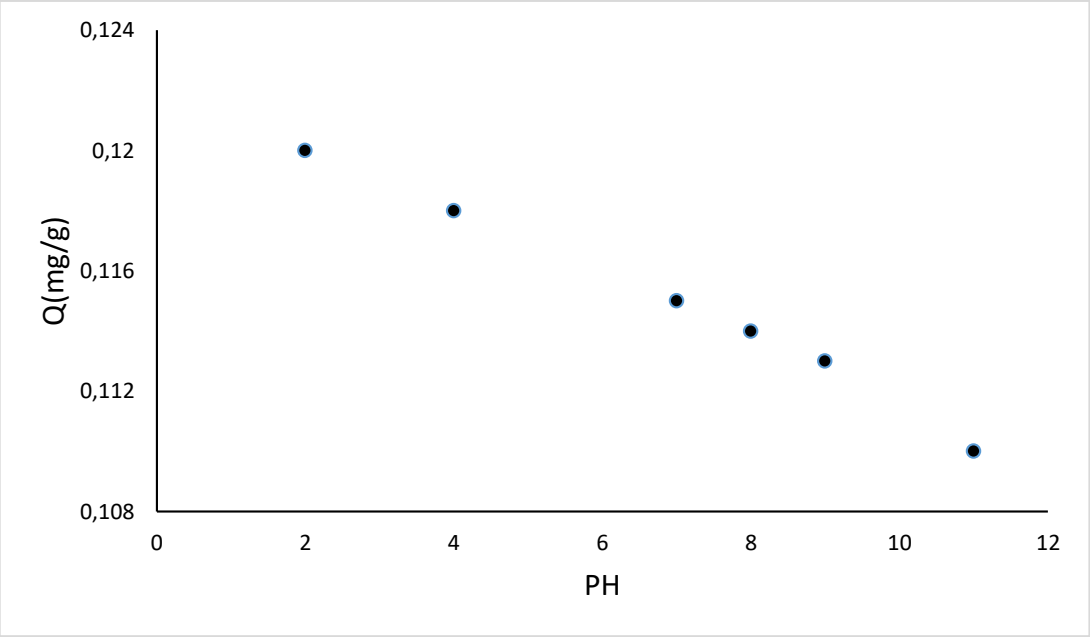


Figure II-23 : Influence du pH sur la capacité d'adsorption du CV sur l'argile brute.

Les résultats obtenus ont montré que la variance de la quantité absorbée de Cristal violet varie relativement. Ainsi, le changement de couleur est affecté par la différence de pH. Au vu de ces résultats si le pH diminue, la quantité absorbée augmente.

Le pH est un paramètre important à considérer lors de l'élimination des colorants. Le pourcentage d'élimination du CV par la suspension brute a ensuite été étudié à différentes valeurs de pH, en maintenant les autres paramètres à des valeurs constantes.

Les résultats ont montré que l'efficacité d'élimination du CV la plus élevée a été observée dans la plage de pH 6-2. Cette efficacité diminue à pH 2. En effet, à pH >pHpzc, la surface argileuse rugueuse est chargée négativement, et cette charge augmente proportionnellement au pH. Par conséquent, l'efficacité d'élimination augmente lorsque le pH est compris entre 2 et 6 en raison des forces d'attraction qui se produisent entre le colorant cationique et la surface chargée négativement. Ainsi, la valeur de pH optimale qui augmente l'élimination du colorant de la solution aqueuse est de 2.

II.12.4.Effet de température sur la capacité de l' adsorption

L' influence de la température a été étudiée en utilisant des chauffes balances permettant le maintien de la température à la valeur désirée (15, 25, 35,50et60°C) et en utilisant le thermomètre pour garder la température voulu. Les expériences ont été réalisées en ajoutant 0,5 g d' argile brute dans 30 ml de la solution du Cristal violet de concentration 2.1mg/l et en agitant par le j' er test avec une vitesse d' agitation (250tr/min) et un temps de 10min.

On constate qu'une diminution de la température entraîne une diminution de la capacité d'adsorption. Les résultats expérimentaux obtenus ont prouvé que ce paramètre affecte favorablement ce processus avec un fort apport énergétique, ce qui permet de vaincre les forces répulsives présentes au niveau des interfaces des milieux liquides et solides.

Par conséquent, il est intéressant de noter que l'apport de chauffage joue un rôle important dans l'augmentation du taux d'adsorption. On peut conclure qu'il existe une valeur de température idéale pour améliorer l'absorption du colorant et du mélange.

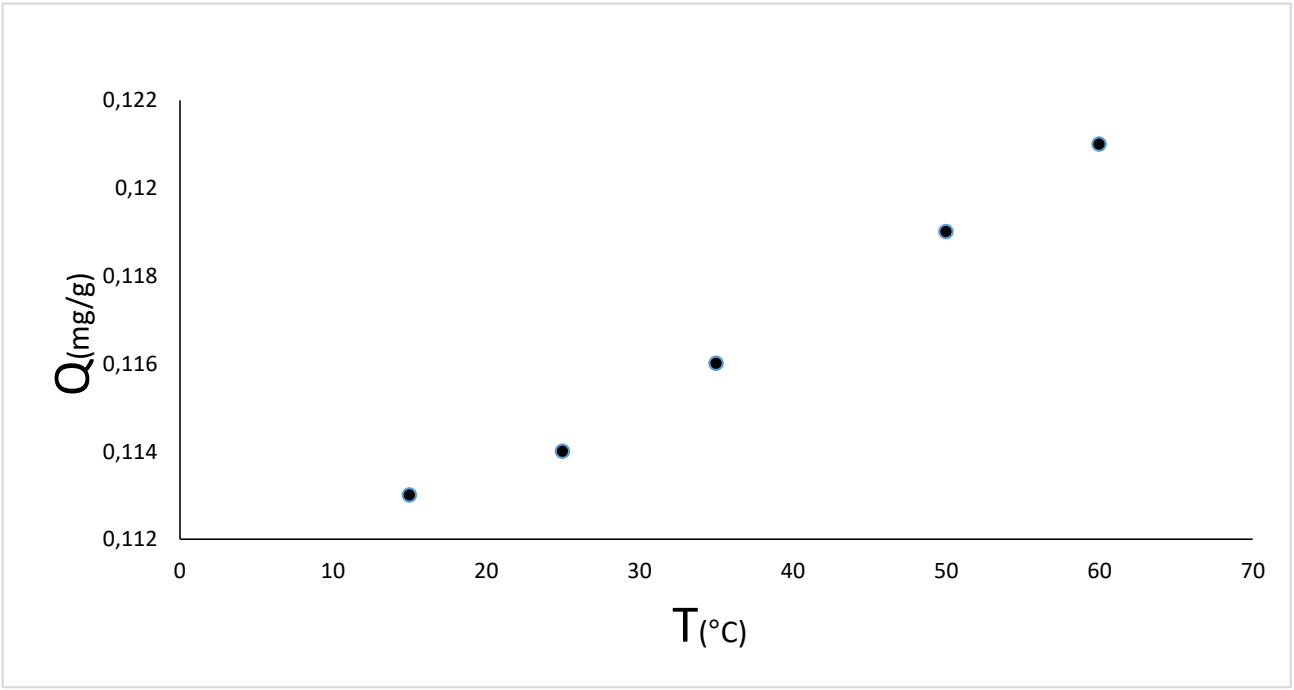


Figure II-24 : Influence de la température sur la capacité d'adsorption du CV sur l'argile.

La (Figure II-24) montre l'évolution de la capacité d'adsorption CV par le l'argile brut. Il est à noter que la température a un effet positif sur l'absorption des colorants. L'augmentation de la température améliore la capacité d'adsorption des pigments par l'argile brute indiquant le caractère endothermique de l'adsorption. L'effet de la température sur l'adsorption CV a été étudié, et l'effet positif de la température sur la capacité d'adsorption CV a été observé. Puisque l'augmentation de température facilite la diffusion des molécules adsorbants dans les pores internes des molécules adsorbants en diminuant la viscosité de la solution. Un changement aussi important de la capacité d'absorption est dû à la composition minérale de cette argile, qui est une argile qui se dilate sous l'influence de la température. Il en résulte une meilleure incorporation des molécules organiques dans le compartiment cloisonné.

II.13.Modélisation des isothermes d' adsorption du CV sur l' argile brute

Les isothermes d' adsorption sont souvent exploitées pour la détermination des capacités maximales de fixation des polluants et pour l' identification du type d' adsorption. Les résultats traités selon les modèles mathématiques de Langmuir, Freundlich, elles sont permis de calculer la capacité

Maximale d' adsorption ainsi que les paramètres d' adsorption.

Les isothermes d'adsorption ont été étudiées en agitant une masse de l' adsorbant 0,5g dans des solutions colorées à même concentrations de 2.1 mg/l. L' adsorbant et l' adsorbât ont été mis en contact pendant (0.5, 1,1.5, 2 ,2.5, 10) min sous une agitation de 250tr/min avec le j' er test. Après détermination des concentrations résiduelles, nous avons suivi, d' une part l' évolution de lnqt en fonction de lnCe selon le modèle de Freundlich et d'autre part, l'évolution de Ce /qt en fonction de Ce selon le modèle de Langmuir.

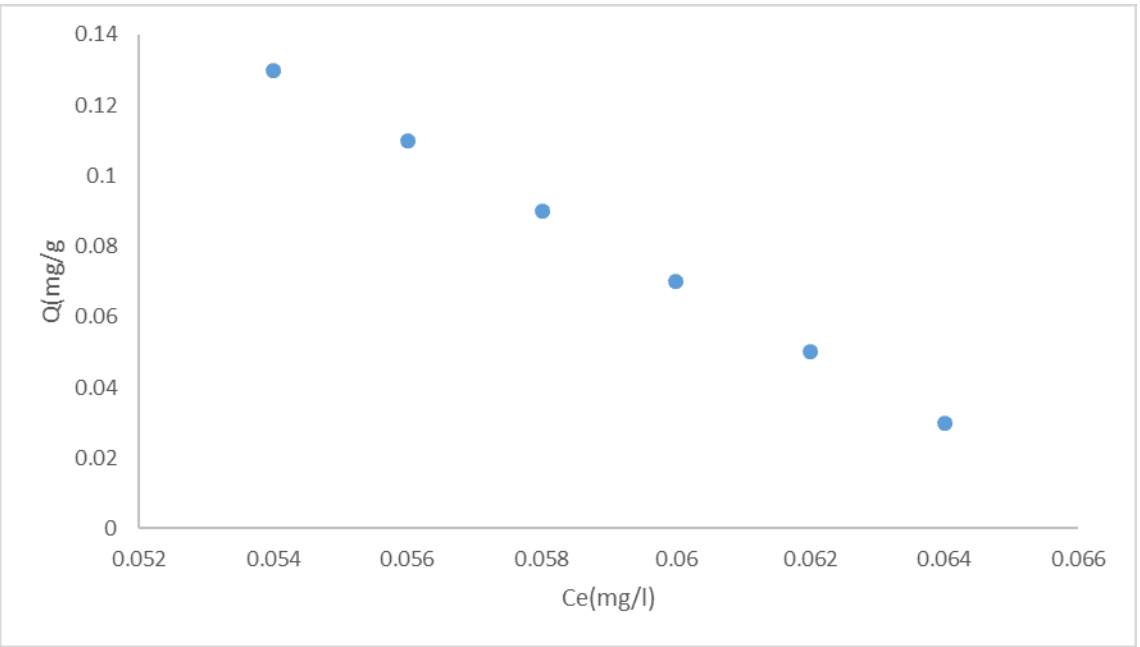


Figure II-25: Quantité d'adsorbant en fonction de concentration équilibre de cristal violet.

II.13.1. Isotherme de Freundlich

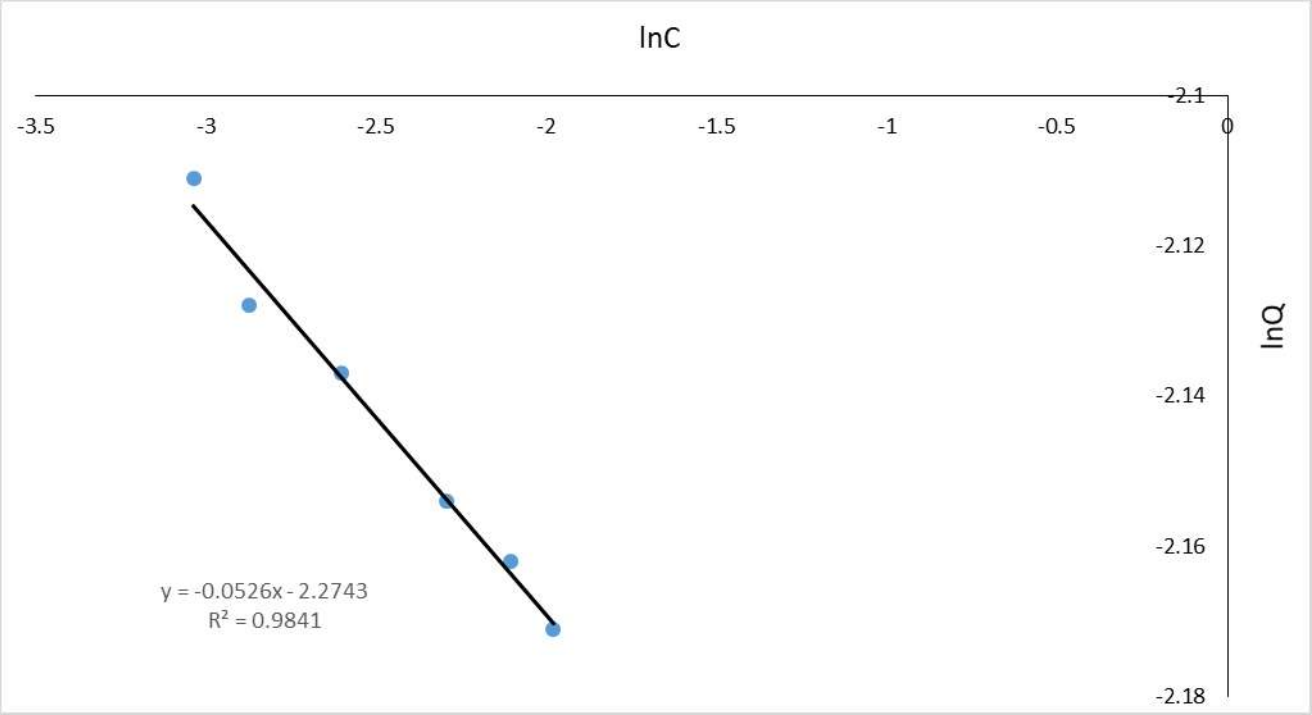


Figure II-26: Isotherme de l'adsorption de CV par l'équation de Freundlich.

II.13.2.Isotherme de Langmuir

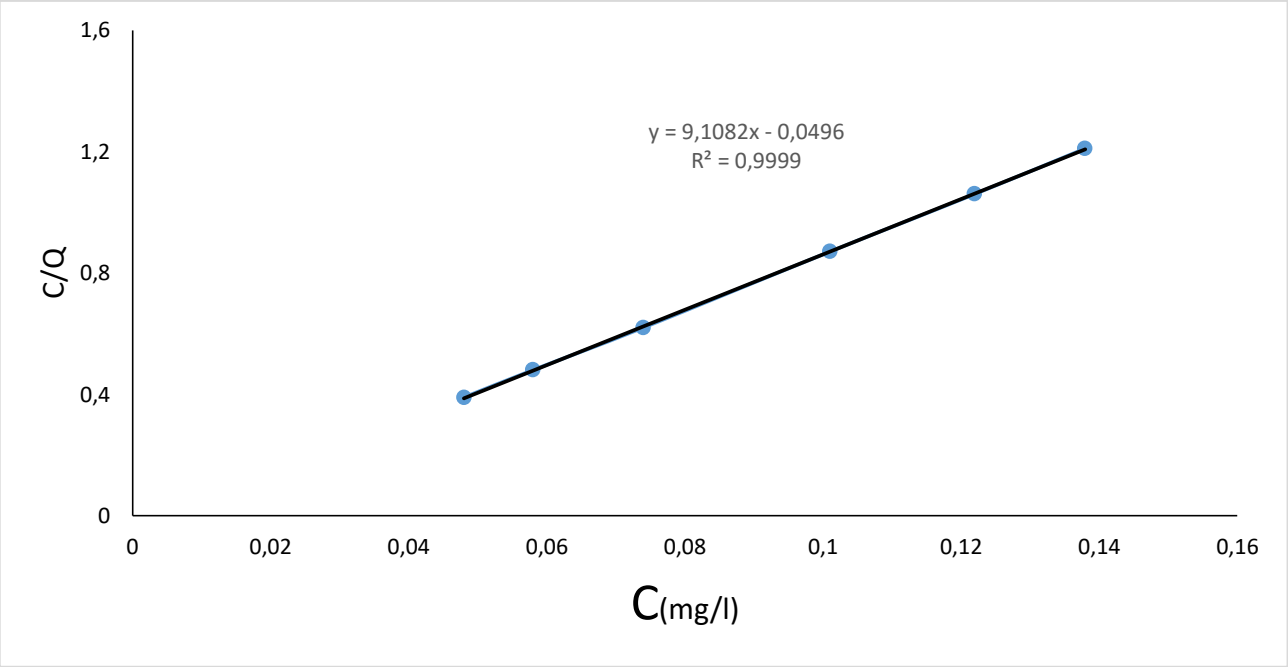


Figure II-27: Isotherme de l'adsorption de CV par l'équation de Langmuir.

Nous avons exploité les résultats selon les formes linéarités des modèles de Freundlich, Langmuir, en considérant les conditions opératoires suivantes : concentration initial du CV est de 2.1 mg/l, masse de l' argile brute utilisée égale à 0,5 g, vitesse d' agitation 250 tr/mn, pH=6,58, temps de contacte (0.5, 1,1.5, 2,2.5, 10) et la température 25°C.

Les droites obtenues avec un bon coefficient de corrélation montrent que dans nos conditions expérimentales, l' adsorption du CV sur l' argile brute suit les deux lois : de Langmuir, Freundlich d' une façon acceptable dans les deux figures (Figure II-26 ; Figure II-27).Ce qui a été trouvé également par les différentes études réalisées sur l'argile.

Conclusion

L'argile brute, un matériau peu coûteux et facilement disponible, s'est avérée très efficace pour éliminer le cristal violet et bleu méthylène des solutions aqueuses. Les données d'équilibre ont été analysées à l'aide des modèles isothermes de Langmuir et Freundlich. . Les données expérimentales pour l'isotherme d'adsorption suivent le modèle

de Langmuir. Ce travail démontre clairement que l'élimination du cristal violet et bleu méthylène par l'argile brute est faisable, efficace et économique**.**

D' après les résultats obtenus lors de l' adsorption du colorant (bleu de méthylène et cristal violet) en solution sur l' argile brute, nous pouvons conclure que :

- L' argile brute est un meilleur adsorbant(le rendement 97.6%).
- Les résultats ont montrés que la rétention du BM et CV sur l' argile brute est rapide, 10 min est suffisante pour atteindre l' équilibre adsorbant/ adsorbât.
- La quantité du BM et CV adsorbé sur l' argile brute diminue avec l' augmentation du pH, et les conditions optimales ont été trouvées à un pH est égale 2.

CONCLUSION GENERALE



Conclusion générale

Le but de notre travail est de tester la force d'adsorption de l'argile brute pour le bleu de méthylène et le cristal violet, et les résultats ont montré ce qui suit :

- Efficacité d'élimination accrue avec augmentation de la concentration et de l'absorption initiale (BM, CV) jusqu'à 97,6%.

Les résultats de cinétique d'adsorption ont montré que l'adsorption du bleu de méthylène et du violet sur l' argile brute est rapide et l'efficacité maximale est atteinte après 10 minutes d'adsorption.

L'efficacité d'élimination du cristal violet et du bleu de méthylène est augmentée en introduisant une dose d'adsorbant (argile brut), une dose optimale (0,5 g) et un rendement (97,6%).

De nombreux facteurs influencent le processus d'adsorption, tels que le pH et la température. La capacité d'adsorption et le taux d'élimination du cristal violet et du bleu de méthylène augmentent avec la diminution du pH. Meilleur rendement à pH 2, taux d'élimination égal à 97,6 %.

L'efficacité d'adsorption du bleu de méthylène et du cristal violet augmente avec l'augmentation de la température,

Le meilleur rendement est à 60°C et donc le processus d'adsorption est endothermique.

Les résultats expérimentaux peuvent être obtenus en utilisant le modèle de Langmuir et Freundlich.

A la lumière de cette étude, on peut juger que l'argile brute est bonne.

Le sorbant fonctionne à faible coût et a une grande capacité à éliminer le BM et le CV des solutions aqueuses.

Conclusion générale

L'argile brute, un matériau peu coûteux et facilement disponible, est très efficace pour éliminer le cristal violet et le bleu de méthylène des solutions aqueuses.

Les données d'équilibre ont été analysées à l'aide de modèles isothermes de Langmuir et Freundlich.

Les données expérimentales pour les isothermes d'adsorption suivent le modèle de Langmuir. Ce travail montre clairement que l'élimination du cristal violet et du bleu de méthylène par le lisier brut est faisable, efficace et économique, et qu'elle est moins coûteuse que le charbon actif.

Ce travail ouvre donc de nouvelles perspectives vis-à-vis des matériaux étudiés. Le contrôle de la charge superficiel est un paramètre important à explorer dans le futur, par la modification progressive des argiles via l'intercalation des surfactants. Une étude en régime dynamique permettra de mieux se rapprocher aux conditions de traitement réel afin d'envisager une future application de ces matériaux à l'échelle des stations de traitement des effluents industriels. L'eau traitée pourra être valorisée dans l'irrigation des zones vertes ou dans des taches de nettoyage des équipements industriels.

L'étude de la régénération de la surface des argiles ou l'incorporation d'une étape de dégradation ou photo dégradation des polluants organiques seront aussi envisagées comme suite légitime à ce travail.

Conclusion générale

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE



Références bibliographique

[1]: S.Caillère, S.Heninet M.Rautureau, ouvrage : «Minéralogie des argiles»2ème Edition, Tome-1, Masson-Paris (1982).

[2]: M.L.OccelliandH.E.Robson, ouvrage: "Expanded Clays and Other Micro porous Solids" , Synthesis of Micro porous Materials Volume II, Edition: Van No strand Reinhold-New-York (1992).

[3]: A.Chauvel, G. Monnier, Sur la signification générale de l' analyse granulométrique en pédologie ; examen des problèmes posés par la caractérisation de la structure de certains sols tropicaux. C.R.Acad. Sci., 264, série D, 1969-1972(1967).

[4]: C. PLUMELLE, B6 Chapitre1 (version 8/10/02) CNA Paris–GEOTECHIQUE.

[5]: Hafsi, A. (1993). " Théorie de la double couche et gonflement des argiles nonsaturées".EuromechcolloquiumN°209:Mechanicsofswelling, Rhodos, Greece, August 23-27.1993.

[6]: Dandurand, G. (2011). Cavités et remplissages de la nappe karstique de Charente (bassin de la Touvre, La Rochefoucauld). Spéléogenèse par, archives pléistocène et holocène, rôle de l'effet de site (Doctoral dissertation, Université Michel de Montaigne-Bordeaux III).

[7]: Luckham, P.F. andSRossi, Adv.Colloi. Inter.Sci.82, 43-92(1999).

[8]: http://shreeramminerals.com/minerals/about-kaolin/

[9]: https://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/htmldocs/clays/smc.htm.

[10]: MessersmithP.B.,GiannelisE.P.,Synthes is and barrier properties of poly(e-caprolactone) -layered silicate nano composites. J. Polym. Sci., Part A, 33, 1047– 1057(1995).).

[11]: S. Ouidri, C. Guillard, V. Caps, H.Khalaf,Appl.ClaySci.,48(2010)431– 437.

[12]: H.Khalaf, O.Bouras,V. Perrichon ,Microporous Materials,8(1997),141-150.

[13]: C.Guillard,H.Lachheb, A.Houas, M.Ksibi, E.Elaloui, J-M. Herrmann , J . Photochem .Photobio. A, Chem.,158, 27-36,2003.

[14]: A.Szücs, Z. Király, F. Berger, I. Dékány, Colloids and Surfaces A: Physisico chemical and Engineering Aspects139 (1998) 109-118.

[15]: J.Q. Jiang , C . Cooper, S. Ouki , Comparison of modified montmorillonite adsorbents Part I, preparation ,characterization and phenol adsorption. Chemosphere , 47,711-716,2002.

[16]: E.Shaaya,M.Kostjukovski, J.Eilberg et C.Sukprakarn, J.Sto. Pro.Res. , 33, 7-15,1997.

[17]: V.C.Farmer,Differingef fects of particle size and shape in the infrared and Raman spectra of kaolinite, Clay Minerals, 33, 601-604, 1974.

[18]: G.Gerard, J. Herbillon, Infrared studies of Ni-bearing clay minerals of the kerolitepime lite series, Clay set Clay Miner, 31,143-15,1983.

[19]: A.Bendjama ,Etude des bentonites Algériennes: Application à la décoloration des huiles,Thèse de magister, E.N.Polyt. ALGER, 1981.

[20]: M.Ghoshc,A.K. Meikapb,S.K. Chattopadhyayb,S.Chatterjeea, J.PhysicsetChem. Sol., 62,475-484,2001.

[21]: Grim,W.F.Bradley,G.L .Carck,Z.F.Krist,97,(1933)216.

[22]: http://www.minersoc.org/photo.php?id=117

[23]: E.T.Kang, K.G. Neoh, T.C.Tan, S. H.Khor, Macromolecules,23, 29-18,1990.

[24]: T.K.Routetal, Surface andCoatingTechnology, 167,16-24,2003.

[25]: http://www.supagro.fr/resspepites/Opale/ProcessusEcologiques/co/RecreerPorosite.html

[26]: B.Frédéric, Prise en compte du gonflement des terrains pour le dimensionnement des revêtements des tunnels, Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, 2001.

[27]: S.Swartzen,Chem.Rev.,74,385-400,1974.

[28]: Sposito, G.," The Surface Chemistry of Soils ." Oxford Univ. Press, Oxford, 1984.

[29]: NagendrappaG.(2011).Organic synthesis using clay and clay-supported catalysts. Applied Clay Science, 53(2), 106-138.

[30]: Elmore, A.R., 2003. Final report on the safety assessment of aluminum silicate,calcium silicate, magnesium aluminum silicate, magnesium silicate, magnesium trisilicate, sodium magnesium silicate, zirconium silicate, attapulgite, bentonite, Fuller's earth, hectorite ,kaolin, lithium magnesium silicate, lithium magnesium sodium silicate, montmorillonite, pyrophyllite, and zeolite. Int. J.Toxicol.22 (Suppl 1), 37– 102.

[31]: DidierG(1972).Gonflementcristallinetmacroscopiquedebentonite.ThèsedeDoctorat, Université Claude Bernard,Lyon, France.

[32]: B. Maba (2014), dégradation des effluents textiles (cas d' un colorant synthétique : le bleu de méthylène) par procède «Fenton » en utilisant la latérite, Mémoire de mas ter, Eau et Assainissement, Institut International d' Ingénierie (2IE), Burkina Faso, 44p.

[33]: S.A. Kabore(2015), Décoloration du bleu de méthylène en solution aqueuse par des charbons fonctionnalises avec des oxydes de manganèse, Mémoire de master, Eau et Assainissement, Institut International d' Ingénierie (2IE), Burkina Faso, 50p.

[34]: R.Djeralfia,A.A. Fakir (2015), Elimination du bleu de méthylène par le procédé d' oxydation avancée «Fenton», Mémoire de master ,Chimie, Université Akli Mohand Oulhadj-Bouira-,76p.

[35]: T.M. Wilson (1907), The chemistry and staining properties of certains de rivatives of the methylene blue, American Journal ofPhysiology19,647-670.

[36]: F.Z.Saidi(2013), Elimination du bleu de méthylène par des procédés d' oxydation avancée,Mémoire de magister, Chimie inorganique et environnement, Université Abou BakrBelkaid -Tlemcen-,88p.

[37]: Journal Officiel Algérien (2006), Les valeurs limites des rejets de l' industrie textile, Décret exécutifn°06-141du19Avril.

[38]: S.Bouacherine, Eliminations des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée, Diplôme de Magister, Université Mohamed Chérif Messaadia – Souk-Ahras-Algérie, 2013.

[39]: A. Tahar, J. MarcChoubert, M. Pascal, M. Coquery, Matériaux adsorbants pour la rétention et le traitement de substances pharmaceutiques et phytosanitaires Caractéristiques et éléments de Choix, Rapport bibliographique, Université de France, 2010.

[40]: N.Bahlouli, Etude de l' adsorption du colorant anionique Rouge 2 sur charbons actifs et argiles modifiées, Diplôme Master, Université des sciences et de la technologie d' Oran Algérie, 2013-2014.

[41]: M.Djabbar, Argile de Maghnia : Purification et adsorption des polluants, Thèse de Doctorat, Université d' Oran-Algérie, 2014.

[42]: N. Joachim Krou, Etude expérimentale et modélisation d' un procédé séquentiel AD-OX d' élimination de polluants organiques, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2010.

[43]: [45] N.Yahiaoui, Etude de l' adsorption des composes phénoliques des margines d' olive sur carbonate calcium hydroxypatite et charbon actif, Diplôme de Magister, université Mouloud Mameeri Tizi ouzo-Algérie, 2012.

[44]: [46] A.Abssi, Optimisation d' adsorption du Zn(II) sur la bentonite de Maghnia, Diplôme de Master, Université Mohamed Khider- Biskra-Algérie, 2015.

[45]: G.Derafa, Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l' adsorption des colorants cationiques, Diplôme de Magister, Université Farhat Abbas Sétif Algérie, 2014.

[46]: D.Sandrine, Impact d' une polarisation électrochimique pour le piégeage réversible de la bentazone, Thèse de Doctorat, l' université d' Orléans, 2010.

[47]: E. Errais, Réactivité de surface d' argiles naturelles étude de l' adsorption de colorants anioniques, Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg -Tunis ,2011.

[48]: S.Benbou, Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, Diplôme de Magister, Université M' Hamed Bougara- Boumerdes-Algérie, 2009.

[49]: M.Madani, Adsorption d' un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite), Diplôme de Master, Université Mohamed Khider – Biskra-Algérie, 2014.

[50]: N. Bouanimba, Modélisation et optimisation de la cinétique de dégradation photo catalytique de polluants organiques en solution, Diplôme de Magister, Université Mentouri Constantine-Algérie,2009.

[51]: F. Bouzza, Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées, Diplôme de Magister, Université Abou BekrBelkaid – Tlemcen-Algérie, 2012