REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département du Génie des Procédés



MEMOIRE DE MASTER

Pour l'obtention du Diplôme de Master en Génie des Procédés

Spécialité : Génie des procédés de l'environnement

Thème

Elimination des polluants organiques par des bentonites modifiées

Présentée par :

Selga Fouzia

Zebar Hadjer

Proposée et dirigée par :

Mme.khalladi Razika

Mme.Yous Radhia

Année Universitaire 2023- 2024

Remerciement

En préambule à ce projet, nous remercions ALLAH qui nous aide et nous a donné la patience et le courage durant des langues années d'étude.

Nous tiennons tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude envers Dr. KHALLADI Razika, notre superviseur de projet, pour son soutien constant, ses conseils éclairés et son engagement tout au long de la réalisation de ce projet. Ses précieux conseils ont été d'une aide inestimable et ont grandement contribué à l'aboutissement de ce travail.

Nos remerciements vont également à Dr. Abdelhak Khachay, pour ses suggestions judicieuses et ses remarques constructives qui ont enrichi ce travail de recherche.

Nous adressons nos sincères remerciements aux membres du jury Dr. Yous Radhia, Dr. Kermet Said Hadjira et DR. Cherifi Hakima qui ont accepté d'examiner notre travail.

Aussi à Labo de recherche de Médéa, pour m'avoir offert l'opportunité de réaliser ce projet au sein de leur équipe. Leur accueil chaleureux et leur collaboration ont été essentiels à la réussite de ce travail.

Nous souhaitons exprimer notre reconnaissance envers nos camarades de classe et nos amis, pour leur soutien moral et leurs encouragements tout au long de cette période intense.

Enfin, nous n'oublions pas nos familles, pour leur soutien indéfectible leur patience et leur amour qui ont été les piliers de notre parcours académique.

Ce projet de fin d'études a été une expérience enrichissante et formatrice, et nous sommes reconnaissant envers toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à sa réalisation.

Dédicace

À ma maman chérie,

Tu es la source de lumière qui a guidé chacune de mes étapes. Ta force et ton amour infini m'ont donné le courage de poursuivre mes rêves jusqu'au bout. Avec tout mon amour et ma reconnaissance éternelle

À toi, mon pilier, mon guide et mon modèle,

Tu m'as montré la valeur du travail acharné, de la persévérance et de la détermination.

À ma sœur adorée,

À travers les rires partagés, les moments de complicité et les défis surmontés ensemble, tu as toujours été ma meilleure amie .

À mon frère bien-aimé,

Tu as été bien plus qu'un frère pour moi. Tu as été mon compagnon d'aventures, mon confident .

À ma grand-mère bien-aimée,

Ton amour infini et tes sages conseils ont illuminé chaque étape de ma vie. Ta bienveillance et ta force ont été un phare dans les moments de doute .

À mon cher oncle,

Tu as été bien plus qu'un oncle pour moi. Tu as été un mentor, un modèle et un ami fidèle.

À travers les années, tu m'as guidé avec sagesse et patience, m'encourageant à explorer mes passions et à viser toujours plus haut.

A toute la famille selga et adda, Avec toute ma reconnaissance.

À mes copines adorées Ratiba, Chahinaz, Soumia, Douaa et Amel,

Vous êtes plus que des amies, vous êtes ma famille choisie. À travers les rires partagés Les moments d'écoute et les aventures mémorables, vous avez illuminé chaque jour de ma vie Je t'aime.

FOUZIA

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

A mes parents qui m'ont soutenu et encouragé tout au long de mes études.

Je tiens à leur exprimer ma plus profonde gratitude.

A mes frères et sœurs et à tous ceux qui ont partagé avec moi chaque moment d'émotion.

Ils m'ont chaleureusement soutenu et encouragé tout au long de mon parcours académique.

A ma famille et à mes amis, ainsi qu'à tous ceux qui m'ont donné de l'amour et de l'énergie.

A toutes les personnes qui m'ont toujours encouragé et à qui je souhaite le meilleur.

HADJER

الملخص

تمت دراسة إزالة ملوث عضوي، الكريستال البنفسجي او البنفسج البلوري، عن طريق الامتزاز على البنتونيت الخام و البنتونيت المعدل حراريا عند 300 درجة مئوية و 600 درجة مئوية. تم تحليل حركية الامتزاز بناء على عدة عوامل مثل زمن التلامس ، كتلة المادة الممتزة ،تركيز المادة الممتزة ،درجة حموضة المحلول ، ودرجة الحرارة .

أظهرت التجارب أن البنتونيت كلها تقدم خصائص امتزاز مفيدة لإزالة هذا الصباغ بمردودية تبلغ (البنتونيت الخام 99.55%، البنتونيت المعدل حراريا عند 300 درجة مئوية 99.87% ، البنتونيت المعدل حراريا عند 600 درجة مئوية 99.96%). تم الحصول على معدل إزالة مثالي للكريستال البنفسجي خلال فترة توازن مدتها 60 دقيقة عند درجة حموضة 7. وفقا لقيم معاملات الارتباط، تتوافق حركية امتزاز الاصباغ مع نموذج الرتبة الثانية الكاذبة بنسبة تقدر ب 1، وان منحنى امتزاز SIPS هو الأنسب وفقا للتحليل الديناميكي الحراري ، فان الامتزاز هو عملية فيزيائية طاردة للحرارة.

الكلمات المفتاحية : امتزاز، أصباغ، الكريستال البنفسجي ، بنتونيت، بنتونيت معدل حراريا ، مياه ملوثة ، نموذج حركي.

Résumé

On a étudié l'élimination par adsorption d'un polluant organique, le cristal violet, sur la bentonite brute et les bentonites modifiée thermiquement 300°C et 600°C. On a analysé la cinétique d'adsorption en fonction de divers paramètres tels que le temps de contact, la masse de l'adsorbant, la concentration de l'adsorbat, le pH de la solution, et la température.
Les expériences ont démontré que toutes les bentonites présentent des caractéristiques d'adsorption bénéfiques pour éliminer ce colorant avec un rendement (pour Bn brute 99.55% Bn 300°C 99.87%, Bn 600°C 99.96). On obtient le taux d'élimination optimal du cristal violet pendant une période d'équilibre de 60 minutes à un pH de 7. Selon les valeurs des coefficients de corrélation, la cinétique d'adsorption du colorant correspond au modèle du pseudo-second ordre (R=1) et l'isotherme de SIPS est le plus adapté. Selon l'analyse thermodynamique l'adsorption est exothermique de type physique.

Mots-clés : Adsorption, Colorants, Cristal violet, Bentonite, Bentonite modifiée thermiquement, Eau pollué, Modèle cinétique.

Abstract

The removal of an organic pollutant, crystal violet, by adsorption on raw bentonite and thermally modified bentonites at 300°C and 600°C was studied. The adsorption kinetic was analyzed based on various parameters such as contact time, adsorbent mass, adsorbate concentration, solution pH, and temperature.

The experiments showed that all bentonites at 600C° exhibited favorable adsorption characteristics for the removal of this dye with a recovery of (raw bentonite 99.55%, Bn 300C° 99.87% and Bn 600C° 99.96%). The optimal removal rate of crystal violet is achieved during an equilibrium period of 60 minutes at a pH of 7. According to the correlation coefficient values, the adsorption kinetics of the dye correspond to the pseudo-second order model (R=1) and the SIPS isotherm is the most suitable. According to the thermodynamic analysis the adsorption is of the exothermic physical type.

Keywords: Adsorption, Dyes, Crystal violet, Bentonite, Thermally modified bentonite Polluted water, Kinetic model.

Sommaire

Sommaire……I
Liste nomenclatures……..……...V
Liste des tableaux ……...……...……..VII
Liste des figures……..……... VIII
Introduction générale
Introduction Générale……1
Chapitre I : pollution de l'eau par les colorants
I. Introduction……..……4
I .1. Pollution des eaux ……...……4
I.2.Généralités sur les colorants ……..……4
I.2.1. Définition ……..4
I.2.2. Classification des colorants ……..5
I.3.Utilisation et application des colorants ……7
I.4.Toxicité des colorants ……...……8
I.5.Origine des colorants ……..……..8
I.6.Les sources de rejets des colorants dans l'eau ……..……8
I.7.Cristal violet……..……9
I.7.1. Définition……..……9
I.7.2. Historique du cristal violet……..……10
I.7.3. Utilisation du cristal violet ……10
I.7.4. Toxicité de cristal violet ……..……10
I.8.Conclusion ……...…11
Chapitre II : La bentonite et L'adsorption
II.1. Introduction ……..……...……..13
II.2. La bentonite ……..13
II.2.1. Définition ……..……13
II.2.2. Origine de la bentonite ……..……14
II.2.3. Structure et composition de la bentonite ……..……..14
II.2.4. Propriétés de la bentonite ……..……15
II.2.5. Utilisation de la bentonite ……16
II.2.6. Les méthodes d'activation de bentonite ……16
II.2.6.1. Activation mécanique ……16
II.2.6.2. Activation thermique ……..……17

Sommaire

II.2.6.3. Activation Chimique ……..17
II.3. Adsorption ……..……..18
II.3.1. Définition……..……18
II.3.2. Types d'adsorption……...….18
II.3.2.1. L'adsorption physique ……...….18
II.3.2.2. L'adsorption chimique ……..19
II.3.3. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption ……19
II.3.4. Cinétique d'adsorption……...……..19
II.3.4.1. Le modèle de pseudo premier ordre (PPO) ……..…..19
II.3.4.2. Modèle de pseudo-second-ordre (PSO) ……20
II.3.5. Isothermes d'adsorption……...……..21
II.3.5.1. Classifications des isothermes d'adsorption……..……21
II.3.5.2. Modèles des isothermes……..23
II.3.5.2.1. Modèles de SIPS……..23
II.3.5.2.2. Modèle de Langmuir …….....….23
II.3.5.2.3. . Modèle de Freundlich ……..…..……24
II.3.6. Etude thermodynamique de l'adsorption ……...……24
II.4.Conclusion ……...……...……25

Chapitre III : Méthodes et Matériels

III.1. Introduction……..……27
III.2. Matériels et produits ……...……27
III.2.1. Propriétés physico-chimiques du cristal violet ……28
III.3. Procédures expérimentales ……..30
III.3.1. Modification thermique de la Bentonite ……....……..30
III.3.2. Caractérisation de la bentonite……...……...30
III.3.2.1. Humidité ……..……..30
III.3.2.2. Masse volumique apparente ……...……31
III.3.2.3. Masse volumique réelle ……31
III.3.2.4. Surface spécifique par unité de volume de la solution …….……32
III.3.2.5. Surface spécifique par unité de masse des particules …….……...32
III.3.2.6. Colloïdalité ……...…….....32
III.3.2.7.PH de la bentonite ……..……...…33

III.3.2.8. Conductivité électrique ……33
III.4. Méthodes de calculs ……...……33
III.4.1. La courbe d'étalonnage ……...…….33
III.4.2. Analyse par spectroscopie IR ……..……..34
III.5. Etude paramétrique de l'adsorption……..…..34
III.5.1. Effet de la masse de l'adsorbant…….……..34
III.5.2. Effet du pH ……...……35
III.5.3. Temps de contact ……35
III.5.4. Effet de température……...……..……35
III.6. Cinétique d'adsorption ……..……35
III.7. Isothermes d'adsorption ……35
III.8. Etude thermodynamique ……..……..36
III.9. Conclusion……..36

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1. Caractérisation de la bentonite ……..……38
IV.2. Résultats de spectroscopie IR de la bentonite ……..……39
IV.3. Courbe d'étalonnage du cristal violet ……..……..42
IV.4. Résultats de l'étude paramétrique de l'adsorption……43
IV.4.1. Effet de masse ……..……..43
IV.4.2. Effet du Ph……..43
IV.4.3. Effet du temps de contact ……..44
IV.4.4. Effet de température (600°C) ……..……..46
IV.5. Cinétiques d'adsorption ……..……47
IV.5.1. Modèle de pseudo premier ordre……..……48
IV.5.2. Modèles du pseudo deuxième ordre……..51
IV.6. Etude des isothermes d'adsorption ……..……54
IV.6.1. Modèle de SIPS……54
IV.6.2. Modèle de Langmuir……55
IV.6.3. Modèle de Freundlich ……..56
IV.7. Etude thermodynamique ……..……58
IV.8. Comparaison de quelques adsorbants pour l'élimination du CV……60

Conclusion générale

Conclusion générale……..…..63

Sommaire

Références bibliographiques

Références bibliographiques**……..……66**

LISTE DES NOMENCLATURES

Lecture	***Désignation***	***unité***
A	Surface spécifique de la biomasse	$m^2.g^{-1}$
Bn	Bentonite	–
C	Colloïdalité	%
CV	*Cristal violet*	–
C_B	Concentration de la bentonite	$g.m^{-3}$
C_e	Concentration du soluté à l'équilibre	mg/ l
C_i	Concentration initiale de soluté	mg/l
d_p	Diamètre moyen du grain	m
H	Pourcentage de l'humidité	%
K_1	Constantes de pseudo-premier ordre	g/mg/min
K_2	Constantes de pseudo-second ordre	g/mg/min
K_d	Constante de distribution de la sorption	–
K_L	Constante de Langmuir	l /mg
K_f	Constantes de Freundlich	–
Ks :	Constante tenant compte de la capacité d'adsorption	L/g
M	masse d'adsorbant	g
M_0	La masse du biosorbant	g
M_E	Masse de l'éthanol rajouté pour remplir le pycnomètre	g
m_0	Masse de bentonite avant le séchage	g
m_1	Masse de bentonite après le séchage	g
n	Paramètre énergétique de Freundlich, qui représente l'affinité du soluté vis-à-vis de l'adsorbant	–
Q_e	Quantité adsorbée à l'équilibre	mg/g
Q_m	Quantité maximale de soluté nécessaire Pour couvrir la surface de l'adsorbant d'une couche monomoléculaire	mg/g
Qt	Quantité adsorbée au temps	mg/g
R	Constante des gaz parfaits	$J.mol^{-1}.k$
R^2	Coefficients de régression	–

LISTE DES NOMENCLATURES

S	Surface spécifique de la particule adsorbée par unité de Volume de la solution	$\frac{m^2}{m^3}$
T	température absolue	K
t	Temps de contact	min
V	Volume de la solution	l
V_0	Volume du pycnomètre	cm^3
$\Delta G°$	L'énergie libre de Gibbs	-
D_p	Diamètre moyen du grain	m
$\Delta H°$	L'enthalpie standard	-
$\Delta G°$	L'énergie libre de Gibbs	-
ΔS	Entropie du système	-
ρ_{app}	Masse volumique apparente	g/cm^3
$\rho_{réele}$	Masse volumique réelle	g/cm^3
P_E	Masse volumique de l'éthanol	g/cm^3
λ	Longueur d'onde	nm

Liste des tableaux

Chapitre III :

Tableau III.1 : Les matériels et les produits utilisés**……...……28**

Tableau III.2 : : Propriétés physico-chimiques du cristal viole**……..29**

Chapitre IV :

Tableau IV.1 : Quelque caractéristiques de la bentonite**……...……..38**

Tableau IV.2 : Groupements intenses existants dans les échantillons d'argile**……...41**

Tableau IV.3: Paramètres du modèle de pseudo-premier ordre pour l'adsorption du cristal violet sur les trois adsorbants **…….……50**

Tableau IV.4 : Paramètres du modèle de pseudo- second ordre pour l'adsorption du cristal Violet sur les trois adsorbants**……..……53**

Tableau IV.5 : Paramètres des isothermes d'adsorption SIPS, Langmuir et Freundlich**……57**

Tableau IV.6 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du cristal violet sur la bentonite 600°C**……..59**

Tableau IV.7 : Comparaison de quelques adsorbants pour l'élimination du CV par différents adsorbants**…….……..61**

Liste des figures

Chapitre I :

Figure I.1: Exemple de colorant Azoïque……..5

Figure I.2: Exemple de colorant anthraquinoniques……..5

Figure I.3: Exemple de colorant de l'indigo……..6

Figure I.4: Exemple de colorant xanthènes……...6

Figure I.5: Exemple de colorant phtalocyanines……...…6

Figure I.6: Exemple de colorant nitré……7

Figure I.7: Exemple de colorant triphénylméthane……..…….7

Figure I.8: Structure chimique du cristal violet [12] …….…….10

Chapitre II :

Figure II.1: La Bentonite……..……..13

Figure II.2: Structure de l'argile bentonite……15

Figure II.3: Mécanisme du transfert d'un adsorbat vers le site d'adsorption……...…..18

Figure II.4: Isothermes d'adsorption en phase liquide …….…….22

Chapitre III :

Figure III.1: Dilution du colorant cristal violet…….…….34

Figure III.2: Etude thermodynamique pour le cristal violet…….…..36

Chapitre IV :

Figure IV.1: Spectre IR de la bentonite brute…….……39

Figure IV.2: Spectre IR de Bn 300°C……...……..39

Figure IV.3: Spectre IR de Bn 600°C…….……40

Figure IV.4: Courbe d'étalonnage du cristal violet…….42

Figure IV.5: Effet de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption du cristal violet…….43

Figure IV.6: Effet du pH sur l'adsorption du cristal violet par les différentes bentonites…..44

Figure IV.7: L'effet du temps de contact sur la fixation du cristal violet par la bentonite modifié (Bn brute)…….……45

Liste des figures

Figure IV.8: L'effet du temps de contact sur la fixation du cristal violet par la bentonite modifié (bn300)**……...……..45**

Figure IV.9: L'effet du temps de contact sur la fixation du cristal violet sur la bentonite modifié (Bn600)**……46**

Figure IV.10: Effet de la température sur l'adsorption du cristal violet sur la bentonite modifié (Bn600)**……47**

Figure IV.11: Evolution de ln (Qe-Qt) en fonction du temps**……..48**

Figure IV.12: Evolution de ln (Qe-Qt) en fonction du temps**……..……49**

Figure IV.13: Evolution de ln (Qe-Qt) en fonction du temps**……..……49**

Figure IV.14: Cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption du CV sur la bentonite**……51**

Figure IV.15: Cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption du CV sur la bentonite**……51**

Figure IV.16: Cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption du CV sur la bentonite**……...….52**

Figure IV.17: Isothermes d'adsorption selon le modèle de SIPS**……....54**

Figure IV.18: Isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir**……..…..55**

Figure IV.19: Isothermes d'adsorption selon le modèle de Freundlich**……...……56**

Figure IV.20: Représentation de ln KL en fonction de (1/T)**……..….58**

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La contamination des eaux par certains produits chimiques provenant de l'industrie (hydrocarbures, phénols, colorants,...) ou de l'agriculture (pesticides, engrais,...) est une cause de détérioration de l'environnement et suscite actuellement un intérêt international.

Aujourd'hui, la pollution due aux colorants est un enjeu majeur à travers le monde, du fait de leur toxicité et impacts sur la qualité de vie pour les différents écosystèmes. Il est crucial de prendre des mesures appropriées pour manipuler et éliminer ces colorants de manière sécurisée afin de minimiser leurs impacts négatifs[1] ,La propriété des solides poreux, en général, et des argiles en particulier, est certaine. Ils possèdent la capacité d'adsorber les polluants organiques et inorganiques présents dans les solutions aqueuses. L'adsorption est influencée par de nombreux facteurs : structure et texture de l'adsorbant, température, pH, nature de l'élément adsorbé,...etc. Cette catégorie de solides adsorbants comprend la bentonite. Elle est très répandue dans l'industrie céramique, mais peut également être utilisée dans la dépollution en raison de sa stabilité chimique et mécanique[2].

Plusieurs procédés de traitement des eaux polluées ont montrés leur efficacité pour éliminer diverses substances organiques, et notamment l'adsorption reconnue par sa facilité d'application. De plus, le charbon actif figure comme l'adsorbant le plus utilisé en raison de son pouvoir adsorbant élevé. Cependant, son prix est élevé en raison de sa préparation qui nécessite des grandes quantités et sa durée de vie limitée [3].

Dans ce contexte, nous suggérons de remplacer les charbons actifs par des adsorbants naturels concurrents tels que les argiles, qui sont largement disponibles dans notre pays, faciles à être utiliser et ayants un coût abordable. Etant facile à exploiter et de coût raisonnable, l'argile sélectionnée dans cette étude est la bentonite, appartenant à la famille des montmorillonites.

L'objectif principal de cette étude est d'éliminer les polluants organiques tels que le colorant« Cristal violet » en utilisant la bentonite brute et la bentonite modifiée thermiquement.

Une étude paramétrique expérimentale de l'adsorption de ces deux colorants sur la bentonite modifiée et naturelle de Maghnia a été réalisée, et les conditions optimales de l'adsorption ont été déterminées. Plusieurs paramètres ont été étudiés pour améliorer l'efficacité du traitement : le temps de contact, le pH, la température, la concentration initiale de bentonite.

INTRODUCTION GENERALE

Ce manuscrit s'organise en quatre chapitres : Dans le premier chapitre, nous exposons une étude bibliographique sur la pollution des eaux par les colorants. Le deuxième chapitre est consacré aux méthodes de dépollution de l'eau par adsorption sur la bentonite. Et dans le chapitre trois le matériel et les méthodes d'analyses ainsi que la procédure expérimentale sont présentés. Le quatrième chapitre regroupe tous les résultats et leurs discussions. Enfin une conclusion générale clôture ce travail en résumant les principaux résultats obtenus.

Chapitre I : Pollution de l’eau par les colorants

I. Introduction :

La pollution se manifeste par la détérioration de l'environnement en introduisant des substances non naturelles dans l'air, l'eau ou le sol. Cela perturbe l'écosystème et peut entraîner la migration ou la disparition de certaines espèces qui ne peuvent pas s'adapter au changement. La pollution de l'eau peut être causée par diverses sources domestiques et industrielles, et elle peut prendre différentes formes : chimique et également bactériologique[4].

Aujourd'hui, la pollution due aux colorants est un enjeu majeur à travers le monde. Nous vivons dans un monde où tout est coloré, que ce soit nos vêtements, nos aliments, nos produits cosmétiques pharmaceutiques, etc. La chimie joue un rôle essentiel dans l'industrie des colorants. On recourt aux colorants pour imprimer et teindre des fibres textiles, des papiers, des cuirs, des fourrures, du bois, des matières plastiques et des élastomères. Ces produits sont également utilisés pour fabriquer des peintures, des encres d'imprimerie, des vernis et, en tant qu'additifs, pour colorer des produits alimentaires et pharmaceutiques.

I .1. Pollution des eaux :

La pollution de l'eau qui affecte les rivières, les mers, les lacs, et les nappes phréatiques, est fréquemment le résultat du rejet des eaux usées sans traitement ou avec un niveau de traitement insuffisant. Le problème est encore plus grave dans le cas des effluents industriels qui présentent un caractère toxique beaucoup plus prononcé[5].

La pollution des eaux constitue un grand danger pour l'environnement et contribue à la dégradation des différents écosystèmes. En général, cette pollution est le résultat de l'utilisation massive et abusive de diverses substances organiques, tels que les colorants.

I.2.Généralités sur les colorants :

I.2.1. Définition :

Un colorant est un composé chimique qui peut se fixer sur un support. La couleur plus ou moins prononcée des différentes substances est liée à leur composition chimique. Les premiers colorants provenaient de plantes (garance, indigo, gaude, campêche) ou même d'animaux (cochenille). Actuellement, la quasi-totalité des colorants utilisés proviennent des hydrocarbures présents dans le goudron de houille. Les propriétés spécifiques des colorants organiques augmentent leur longévité dans l'environnement et les rendent peu susceptibles de se biodégrader[6].

I.2.2. Classification des colorants :

On distingue deux types de classification[7] :

- La classification chimique, qui dépend de la composition chimique du colorant, en particulier de la nature de son groupe chromophore.
- La typologie de la couleur en fonction du mode d'utilisation et d'application, qui dépend du groupe auxochrome.

Selon leur composition chimique, on peut citer les colorants suivants[8].

- **Les colorants azoïques :**

Les colorants appelés "azoïques" se distinguent par le groupe fonctionnel azo (-N=N) qui se combine avec deux groupements alkyles ou aryles, qu'ils soient identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Généralement basées sur le squelette de l'azobenzène, ces structures sont des systèmes aromatiques liés par un groupe chromophore azo.

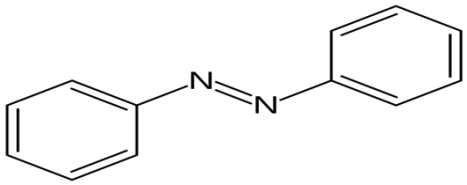


Figure I.1 : Exemple de colorant Azoïque

- **Les colorants anthraquinoniques :**

Ces colorants jouent un rôle crucial après les colorants azoïques. Selon leur formule générale dérivée de l'anthracène, on peut observer que le chromophore est un noyau quinonique qui peut être attaché à des groupes hydroxyles ou amines.

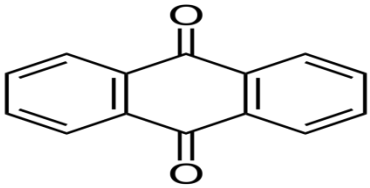


Figure I.2: Exemple de colorant anthraquinoniques

- **Les colorants indigoïdes :**

Ils sont nommés en référence à l'indigo dont ils proviennent. De cette manière, les composés séléniés, soufrés et oxygénés du Bleu Indigo entraînent des variations de couleur pouvant varier de l'orange au turquoise, etc.

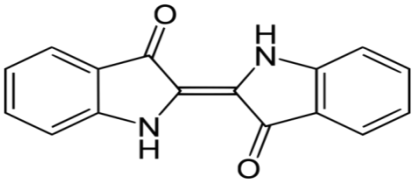


Figure I.3 : Exemple de colorant de l'indigo

- **Les colorants xanthènes :**

Ces colorants présentent une fluorescence intense. La fluorescéine est le composé le plus connu, pour ces propriétés de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines. Ils sont peu utilisés comme teinture.

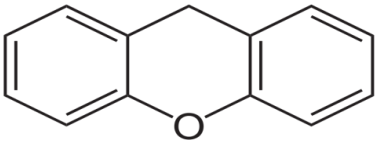


Figure I.4: Exemple de colorant xanthènes

- **Les phtalocyanines :**

Ces colorants sont une catégorie très restreinte en termes de quantité et relativement préhistorique. Ils continuent d'être utilisés aujourd'hui en raison de leur prix très abordable en raison de leur structure moléculaire simple, caractérisée par présence d'un groupe nitro (-NO_2) en position ortho d'un groupement électro -donneur (hydroxyle ou groupes aminés).

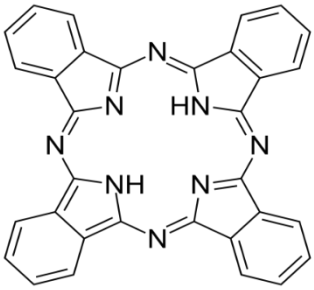


Figure I.5: Exemple de colorant phtalocyanines

- **Les colorants nitrés et nitrosés :**

Ces colorants constituent une catégorie très restreinte en termes de quantité et relativement ancienne. Encore utilisés aujourd'hui, ils sont très abordables en raison de leur structure moléculaire simple, caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-NO_2$) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).

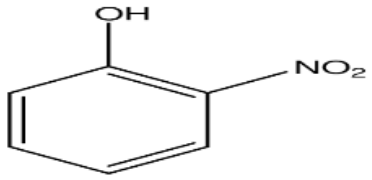


Figure I.6: Exemple de colorant nitré

- **Les colorants triphénylméthanes :**

Les triphénylméthanes sont des composés dérivés du méthane qui sont constitués de groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para par rapport au carbone méthanique.

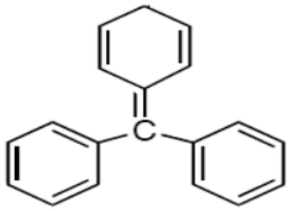


Figure I.7: Exemple de colorant triphénylméthane

I.3.Utilisation et application des colorants :

Les colorants sont utilisés dans les différent secteurs suivants[9] :

- L'industrie du textile
- Le secteur de la peinture, et le secteur du bâtiment : peintures.
- L'industrie pharmaceutique et le secteur de la cosmétique.
- Le secteur de l'agroalimentaire.

I.4.Toxicité des colorants :

La majorité des colorants sont des substances difficilement biodégradables par les micro-organismes, ce qui est préjudiciable à tous les êtres vivants et surtout à l'homme. La toxicité des colorants réside principalement dans leur composition chimique complexe, ce qui entraîne une destruction progressive de la nature. Certains colorants sont à l'origine d'une ou plusieurs maladies chez les humains, tels que le cancer de la thyroïde, l'inhibition ou le déficit de certaines enzymes.

I.5.Origine des colorants :

Les colorants sont d'origine naturelle (végétale , animale) ou synthétique[10] :

- **Végétale** : tels que indigo, garance, safran, orseille, cachou, curcuma, naprum, pastel, noix de galle.
- **Animale** : tels que cochenille, kernès, pourpre, Molusque Murex Brandaris, gaude...
- **Synthétique :** ayant comme matière première issues du pétrole. On cite : la Tartrazine (E102), utilisé dans les boissons gazeuses, les bonbons, les produits de boulangerie, les snacks salés, et certains produits pharmaceutiques, l'Indigotine (E132), utilisé dans les aliments, les capsules de médicaments, les cosmétiques, et les produits textiles.

Les colorants synthétisés à partir de composés pétrochimiques, ont une production à grande échelle et un coût relativement faible par rapport aux colorants naturels. Toutefois, leur utilisation est parfois controversée en raison de préoccupations concernant la santé et la sécurité, notamment des réactions allergiques et des effets sur le comportement neurologique chez certains individus.

I.6.Les sources de rejets des colorants dans l'eau :

Les effluents industriels colorés déversés dans les rivières peuvent entraîner des dégâts considérables pour les espèces animales et végétales, ainsi que pour les différents micro-organismes présents dans l'eau. Les sources de rejets des colorants dans l'eau proviennent principalement de diverses industries et activités humaines.

- **Industrie textile :**

Une partie des colorants utilisés dans les usines de teinture et de finissage des textiles, n'est pas fixée sur les fibres et est rejetée dans les eaux usées industrielles.

- **Industrie du papier et de la pâte à papier :**

Les effluents de ces industries peuvent contenir des résidus de colorants non fixés.

- **Industrie des peintures et des encres :**

Les procédés de fabrication et de nettoyage dans ces industries entraînent des rejets de colorants dans les eaux usées.

- **Industrie alimentaire :**

Les colorants alimentaires utilisés pour améliorer l'apparence des produits peuvent également être rejetés dans les eaux usées des usines de transformation des aliments.

- **Industrie pharmaceutique et cosmétique :**

La production de médicaments et de produits cosmétiques utilise des colorants qui peuvent se retrouver dans les eaux usées industrielles.

- **Effluents domestiques :**

Les détergents et les produits de nettoyage domestiques contiennent souvent des colorants. Lors du lavage de vêtements, les colorants peuvent se détacher des fibres et être rejetés dans les eaux usées domestiques.

- **Agriculture :**

Certains produits chimiques agricoles, tels que les pesticides et les herbicides, peuvent contenir des colorants pour indiquer leur présence et leur application. Ces colorants peuvent se retrouver dans les eaux de ruissellement agricole.

I.7.Cristal violet :

I.7.1. Définition :

Le cristal violet est un colorant cationique fabriqué de manière synthétique. Il est également connu sous les noms de Basic Violet 3, gentiane violet et violet de méthyle 10 B. c'est un colorant de la famille des triphénylméthanes (Figure I-1). Ce colorant est utilisé dans divers secteurs tel que la médecine vétérinaire, comme agent dermatologique, et comme additif

à l'alimentation de volaille pour prévenir la propagation des parasites intestinaux et du mycète. Il est aussi largement employé dans la coloration du textile et l'impression du papier [11].

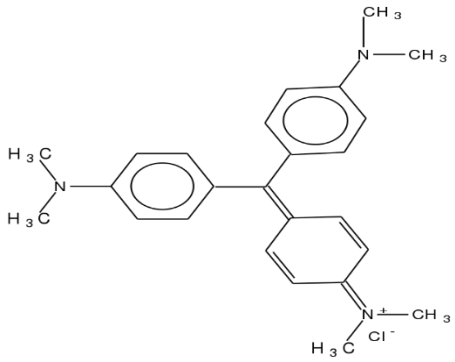


Figure I.8 : Structure chimique du cristal violet[12].

I.7.2. Historique du cristal violet :

Le cristal violet fait partie du violet de méthyle, colorant créé pour la première fois par Charles Lauthen 1861[11]. Le violet de méthyle est produit par la société Poirrier et Chappat de Saint-Denis à partir de 1866 et est vendu sous le nom de « violet de Paris ». Un mélange de pararosanilines tétra-, penta- et hexaméthylées était présent[13]. Après plusieurs travaux, , en 1883Alfred Kern a pu synthétiser le colorant désormais appelé CI 42600 ou CI Basic violet 4[14], [15].

I.7.3. Utilisation du cristal violet :

Le cristal violet est largement est utilisé en microbiologie et en médecine. Il possède les activités antifongique, antimycosique et antiseptique, étant également employé comme traitement pour les problèmes de peau et de santé buccodentaire, le traitement des aphtes, des blessures, et des brûlures. De plus il est employé teinture des cheveux et comme colorant pour les textiles, les papiers et certains matériaux plastiques en raison de sa couleur vive et de sa capacité à se lier fortement aux matériaux[16].

I.7.4. Toxicité de cristal violet :

Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues. Ce résultat a été prouvé par le test de mortalité des poissons effectués sur 3000 colorants commerciaux où il s'est avéré que les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques [17].

La toxicité du cristal violet dans l'eau est souvent mesurée en termes de Concentration Létale 50 (CL50), qui est la concentration de la substance qui cause la mort de 50 % de la population testée d'organismes aquatiques, généralement sur une période de 24 à 96 heures[18].

Les fiches de sécurité des producteurs chimiques indiquent que le cristal violet est toxique pour diverses formes de vie aquatique, tels que les poissons (CL50=0,7 mg/L), les invertébrés aquatiques, et les algues vertes (concentration inhibitrice CI50 pour la croissance des algues peuvent être de l'ordre de 0,5 à 1 mg/L)[16].

La présence du cristal violet dans les milieux aquatiques peut avoir des conséquences graves sur les écosystèmes en perturbant la chaîne alimentaire et en affectant la biodiversité. En raison de sa toxicité élevée et de son potentiel de bioaccumulation [16].

Le cristal violet est considéré comme un polluant préoccupant. Il est donc crucial de traiter et de gérer les effluents contenant du cristal violet avant qu'ils n'atteignent les masses d'eau naturelles.

I.8.Conclusion :

Selon les recherches menées dans le domaine des colorants utilisés dans l'industrie ou ailleurs, il est démontré que leurs conséquences sur l'environnement et la santé humaine sont importantes, et il est possible de les éliminer en utilisant des adsorbants à base de terre tels que l'argile.

Chapitre II : La bentonite et L’adsorption

II.1. Introduction

L'adsorption est l'une des technologies de séparation les plus importantes aujourd'hui et est largement utilisée pour la décontamination et la purification dans un grand nombre de domaines, et il existe de nombreux adsorbants à base d'argile.

L'argile utilisée dans notre travail est connue sous le nom de bentonite, qui est un minéral en poudre (Figure II.1) composé principalement d'argile montmorillonite (famille des smectites).



Figure II.1 : La Bentonite

II.2. La bentonite :

II.2.1. Définition :

Les matériaux argileux ont d'abord été appelés tayloristes, en référence aux recherches de William Taylor sur leurs sources aux États-Unis. Le terme bentonite a été employé par Knight en 1898, car le premier site découvert était près de Fort Benton dans la région Wyoming[19].

La bentonite est une roche volcanique formée de cendres volcaniques depuis des millions d'années dans des eaux douces ou salées. Ces cendres ont subi une transformation chimique en bentonite. Les cendres déposées dans l'eau de mer constituent la bentonite sodique, tandis que les cendres déposées dans l'eau douce constituent la bentonite calcique. Les roches siliceuses telles que le basalte et le granite sont également responsables de la formation de bentonite[20].

II.2.2. Origine de la bentonite :

Les minéraux argileux sont néoformés par l'altération et la transformation hydrothermale de cendres de tufs volcaniques riches en verre, principalement du groupe des Smectites. Les roches argileuses qui se forment ainsi sont appelées bentonite. Plus de 75 % de sa composition est du montmorillonite, qui a été découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne, en France[21].

Les bentonites ont une grande capacité d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que des caractéristiques rhéologiques. Par conséquent, elles ont de nombreuses applications dans divers domaines[22].

II.2.3. Structure et composition de la bentonite :

Dans sa nature brute, la bentonite est une roche tendre avec une consistance similaire au kaolin, c'est-à-dire friable, onctueuse au toucher. Elle peut être blanche, grise ou grise-peu jaunâtre. Outre la montmorillonite, cette terre peut renfermer d'autres minéraux argileux (kaolinite, illite,...) ainsi que des impuretés (gypses, carbonates, etc.) [23]. La montmorillonite est constituée de feuillets à trois couches complexes séparés par des molécules d'eau (Figure II.2). En plus du facteur de forme exceptionnel Longueur/Epaisseur, les montmorillonites ont des feuilles mesurant entre cent et mille feuilles, dont les propriétés de gonflement sont les plus intéressantes de tous les minéraux de la famille des phyllosilicates. Ils peuvent être utilisés dans la fabrication de composites grâce à leur capacité à se gonfler[24].

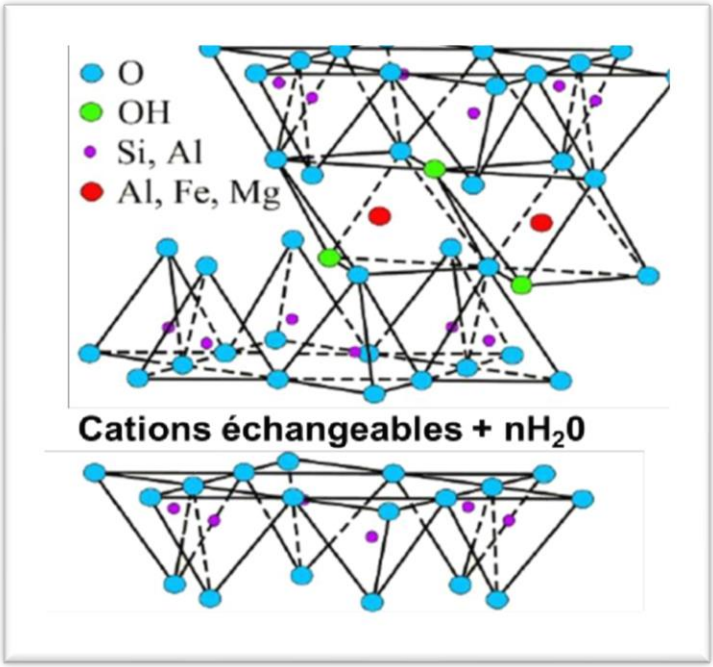


Figure II.2 : Structure de bentonite

II.2.4. Propriétés de la bentonite :

La bentonite est facile à se disperser dans l'eau. Quand il n'y a pas de clivage, l'eau et ses électrolytes entrent « entre les feuillets » et les font s'écarter, d'où le la propriété du gonflement spécifique de cette argile. Par ailleurs, les suspensions de bentonite très fines, qui sont extrêmement sensibles au pH, à la nature et à la concentration des électrolytes, possèdent largement les caractéristiques des suspensions colloïdales. En effet, la bentonite possède des caractéristiques particulières telles que son hydratation, son gonflement, son absorption d'eau, sa viscosité et sa thixotropie[23].

- La surface spécifique :

La surface spécifique d'une argile est constituée de la surface externe située entre les particules et de la surface interne correspondant à l'espace interfoliaire. l'augmentation de la surface spécifique entraîne une augmentation du pouvoir de gonflement, ce qui entraîne un potentiel de gonflement[25].

Elle est exprimée en m² par gramme d'argile, La surface spécifique semble être un paramètre très important dans la caractérisation précise de l'argile, La montmorillonite possède

une surface spécifique élevée (700-800 $m^2.g^{-1}$), et également un facteur de forme (longueur/épaisseur) qui varie de 200 à 1000[26].

II.2.5. Utilisation de la bentonite :

Grace à ces multiples propriétés, la bentonite a diverses utilisations et applications :

- Dans le domaine du génie civil, la bentonite est généralement utilisée comme agent thixotropique, de soutien et de lubrification pour les murs.

- La bentonite présente des propriétés « adsorption/absorption » très bénéfiques pour purifier l'eau usagée. Il est recommandé d'utiliser des bas sols de perméabilité, qui devraient naturellement contenir de la bentonite, comme matériau de cachetage dans la construction et la réadaptation des remblais afin de préserver les eaux souterraines des polluants.

- Une utilisation traditionnelle et très importante de la bentonite, est en tant que composant de boue pour le forage des puits de pétrole.

- Dans le domaine médical, la bentonite est utilisée comme remède contre l'intoxication par les métaux lourds.

- En outre, des bentonites modifiées sont employés dans les procédés d'alkylation afin de préparer des additifs carburants par la catalyse acide[27].

II.2.6. Les méthodes d'activation de bentonite :

L'amélioration de la valeur d'utilisation de la bentonite implique l'utilisation de différentes méthodes physiques, chimiques, mécaniques et autres pour modifier la structure de la surface, l'énergie de surface, les caractéristiques électriques, les performances d'adsorption et la réactivité de la bentonite[28].

II.2.6.1. Activation mécanique :

Elle consiste à utiliser la force mécanique afin d'améliorer certaines activités et caractéristiques de la bentonite, telles que la pulvérisation ultrafine et l'extrusion. La force de l'effet du broyage ultrafin est influencée par le temps de broyage, le type d'équipement utilisé la force mécanique et l'environnement de broyage.

II.2.6.2. Activation thermique :

Dans ce travail nous avons utilisé cette technique pour l'activation de la bentonite. L'activation thermique de la bentonite est une méthode adoptée pour améliorer les propriétés d'adsorption et de décoloration de cette argile naturelle. Le processus d'activation thermique implique le chauffage de la bentonite à des températures spécifiques, ce qui modifie sa structure cristalline et augmente sa surface spécifique. La bentonite activée thermiquement trouve des applications dans divers domaines, y compris les industries pétrolière, pharmaceutique, cosmétique, et alimentaire. Les étapes principales de cette activation incluent[29] :

1. Sélection de la température : Les températures varient généralement entre 200 °C et 800 °C selon les propriétés désirées.

2. Durée de chauffage : La durée du traitement thermique peut influencer la déshydratation et la déshydroxylation de la bentonite.

3. Refroidissement contrôlé : Le mode de refroidissement (rapide ou lent) peut aussi affecter les propriétés finales de la bentonite.

II.2.6.3. Activation Chimique :

L'activation chimique implique le traitement de la bentonite avec des agents chimiques, tels que des acides ou des bases. Les étapes de cette technique sont[30]:

1. Préparation de la solution chimique : Utilisation d'acides (comme H2SO4 ou HCl) ou de bases (comme NaOH) à des concentrations spécifiques.

2. Immersion de la bentonite : La bentonite est immergée dans la solution pour une période déterminée, permettant aux agents chimiques de pénétrer et de modifier la structure de l'argile.

3. Neutralisation et lavage : Après le traitement, la bentonite est lavée pour enlever les résidus chimiques et neutraliser le pH.

4. Séchage : La bentonite activée est ensuite séchée pour être utilisée dans diverses applications.

L'activation acide de la bentonite consiste à utiliser différentes concentrations d'acides (acide sulfurique, acide nitrique, acide chlorhydrique, acide oxalique) afin d'activer la bentonite dans certaines conditions.

II.3. Adsorption :

II.3.1. Définition

L'adsorption est un processus physico-chimique interfacial; c.-à-d. de surface, qui permet à des molécules de gaz ou de liquides (Adsorbat) de se fixer sur les surfaces solides des adsorbants grâce à différents processus plus ou moins intenses[31]. La désorption est le phénomène inverse où les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, grâce à l'élévation de la température ou à la diminution de la pression[32].

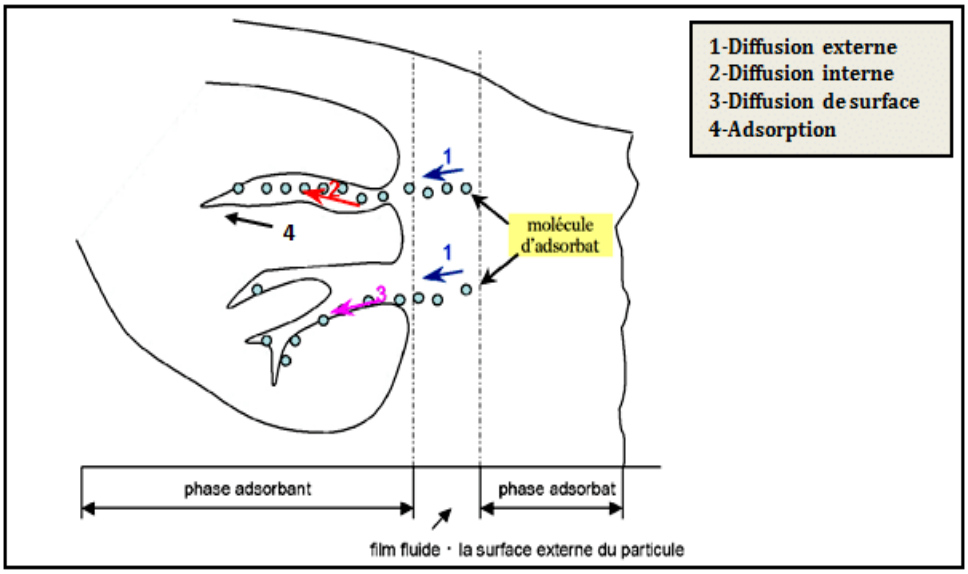


Figure II.3 : Mécanisme du transfert d'un adsorbat vers le site d'adsorption.

II.3.2. Types d'adsorption :

Il existe deux types d'adsorption physique et chimique :

II.3.2.1. L'adsorption physique :

L'adsorption physique est un processus réversible qui découle de l'attraction entre les molécules d'adsorbant présentes sur la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluide. Ces forces attractives sont de nature physique, y compris les forces dites de Van der Waals qui ne détruisent pas l'individualité des molécules. Lorsqu'elles sont actives, elles génèrent des énergies faibles d'environ quelques kilocalories par molécule[33].

II.3.2.2. L'adsorption chimique :

L'adsorption chimique implique une modification significative de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées, ce qui entraîne la formation des liaisons chimiques entre l'adsorbant et l'adsorbat. Elle peut être covalente ou ionique. Lorsque tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat, la chimisorption atteint l'équilibre (saturation des sites de l'adsorbant). Les forces mises en jeu sont similaires à celles qui interviennent lors de la formation des liaisons chimiques [34].

La chimisorption est principalement irréversible et se produit en une couche monomoléculaire[35].

II.3.3. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption :

L'adsorption d'un composé dépend essentiellement des paramètres suivants[36] :

• Les propriétés des matériaux adsorbants incluent la surface spécifique, la granulométrie, la fonction de surface et la porosité.

• Les propriétés de l'adsorbant une influence remarquable sur l'évolution de l'adsorption, telles que sa concentration dans la solution, sa solubilité, la taille de ses molécules, ainsi que la nature des fonctions chimiques présentes.

• Des facteurs externes tels que le pH, la température, la force ionique de la solution et la vitesse d'agitation.

II.3.4. Cinétique d'adsorption :

La cinétique d'adsorption est l'étude de la variation de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat. La vitesse d'adsorption d'un soluté à partir d'une solution est influencée par divers facteurs cités précédemment, tels que la nature de l'adsorbant, de l'adsorbat et la vitesse d'agitation du milieu[37].

II.3.4.1. Le modèle de pseudo premier ordre (PPO) :

Dans ce modèle la vitesse d'adsorption de l'adsorbat est donnée par l'équation de Legergen sous sa forme linéaire suivante[38]:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \qquad \text{II. 1}$$

K_1 : Constante de vitesse de réaction de second ordre d'adsorption en (g/mg/min).

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g)

Q_t : Quantité adsorbée au temps t en (mg/g)

T : Temps de contact en (min).

Après intégration, l'équation s'écrit :

$$\mathbf{ln(Q_e - Q_t) = lnQ_e - k_1.t} \qquad \mathbf{II.2}$$

L'application de ce modèle pour un système donné peut être vérifiée en examinant la linéarité de la droite obtenue en portant $\ln(Q_e - Q_t)$ en fonction de t.

II.3.4.2. Modèle de pseudo-second-ordre (PSO) :

Dans ce modèle la vitesse d'adsorption de l'adsorbat est donnée par une équation, dont la forme linéaire est la suivante[39].

$$\mathbf{\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2} \qquad \mathbf{II.3}$$

Avec :

k_2 : Constante de vitesse de réaction de second ordre d'adsorption en (g/mg/min).

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g),

Q_t : Quantité adsorbée au temps t en (mg/g).

t : Temps de contact en (min).

Après intégration, l'équation s'écrit :

$$\mathbf{\frac{t}{Q_t} = \left(\frac{1}{k_2}.Q_e^{\,2}\right) + \frac{t}{Q_e}} \qquad \mathbf{II.4}$$

Le tracé de $\frac{t}{Q_t}$ en fonction du temps t donnera une droite de pente égale à $\frac{1}{Q_e}$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\frac{1}{k_2}.Q_e$.

II-3-5-Isothermes d'adsorption :

Une isotherme d'adsorption représente la quantité adsorbée à l'équilibre Q_e (mg/g) en fonction de la concentration à l'équilibre$C_e(mg/g)$, à une température spécifique. La quantité d'adsorbat à l'équilibre peut être exprimée par diverses unités, en général la masse d'adsorbat (mg) par unité de masse du solide (g) [40].

La quantité adsorbée à l'équilibre est exprimé par l'équation suivante :

$$\mathbf{Q_e = (C_i - C_e).\frac{V}{m}} \qquad \mathbf{II.5}$$

Le rendement d'un procédé d'adsorption est exprimé par l'équation suivante :

$$\mathbf{R\% = \frac{C_i - C_e}{C_i}.100} \qquad \mathbf{II.6}$$

Q_e : Quantité adsorbé exprimée en mg de soluté par gramme d'adsorbant (mg/g).

C_i : Concentration initiale de soluté en (mg/L).

C_e : Concentration du soluté à l'équilibre en (mg/L).

m : Masse d'adsorbant en gramme (g).

V : Volume du soluté en litre (L).

II.3.5.1. Classifications des isothermes d'adsorption :

Selon la classification de Giles, on distingue quatre classes principales nommées :

S« Sigmoïdale », L« Langmuir », H« Haute affinité » et C« Partition constante »[41]. La (Figure I.4) illustre la forme de chaque type de ces isothermes.

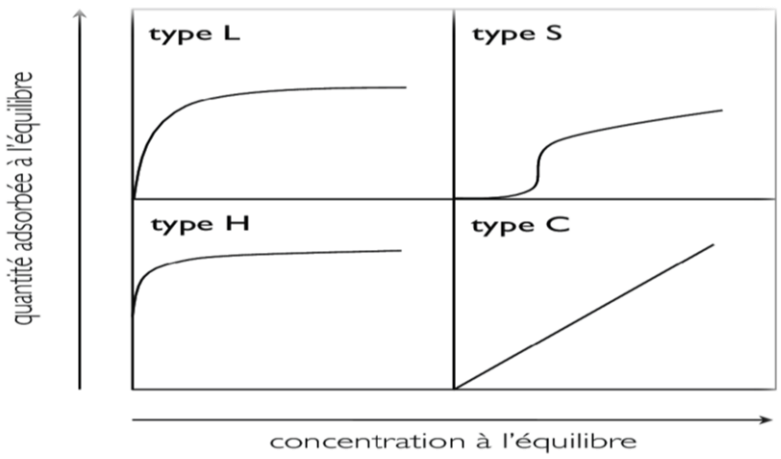


Figure II.4: Isothermes d'adsorption en phase liquide[41].

- **Classe L :**

Les isothermes de classe L présentent une concavité tournée vers le bas lorsque la concentration en solution est faible, ce qui indique une diminution des sites libres au fur et à mesure de l'adsorption[42].

- **Classe S :**

Les isothermes de cette catégorie ont une concavité tournée vers le haut à faible concentration. Les molécules qui sont adsorbées permettent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption collaborative). Il s'agit des molécules qui se rassemblent par des forces de Van Der Waal et se regroupent en ilots dans lesquels elles se tassent[43] .

- **Classe H :**

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparait importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution[42].

- **Classe C :**

Ces isothermes présentent une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. Selon la linéarité, il est évident que le nombre de sites libres demeure constant pendant l'adsorption. Cela implique que les sites sont développés lors de l'adsorption[43].

II.3.5.2. Modèles des isothermes :

Les isothermes d'adsorption permettent de saisir les mécanismes d'équilibre entre l'adsorbat et l'adsorbant en mesurant la quantité de soluté adsorbé en fonction de la concentration à l'équilibre[44].

Parmi les modèles les plus courants, on peut identifier :

II.3.5.2.1. Modèle de SIPS :

La formule de SIPS est un mélange des formules de Langmuir et Freundlich. Son avantage réside dans la diminution de l'isotherme de Freundlich aux basses pressions et dans sa capacité à former une monocouche à hautes pressions, à l'instar de l'isotherme de Langmuir. Dans le but de résoudre le problème de l'augmentation continue de la quantité adsorbée avec l'augmentation de la concentration, SIPS a suggéré de modifier cette équation. Cependant, il est limité à une concentration suffisamment élevée. La formule est la suivante :

$$Q_e = Q_m \cdot \frac{(K_{LF}\, C_e)^{1/n}}{1+(K_{LF}\, C_e)^{1/n}} \qquad \textbf{II.7}$$

Avec :

Ks : constante tenant compte de la capacité d'adsorption (L/g)

n: constante tenant compte de l'intensité d'adsorption (pour n=1 cette équation renvoie au modèle de Langmuir).

II.3.5.2.2. Modèle de Langmuir :

Un modèle plus couramment utilisé repose sur des hypothèses réactionnelles (Langmuir, 1918). On suppose que le solide possède une capacité d'adsorption limitée en raison d'un nombre restreint de sites d'adsorption (couche monomoléculaire) [45].

$$\mathbf{Q_e = Q_m \cdot \left[\frac{K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}\right]} \qquad \textbf{II. 8}$$

Avec :

Q_e : La quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

Q_m : Quantité maximale de soluté nécessaire pour couvrir la surface de l'adsorbant d'une couche monomoléculaire (mg/g).

C_e : Concentration en soluté de la solution à l'équilibre (mg/L).

K_L : Constante de Langmuir (L/mg).

La linéarisation de l'équation II.7 conduit à l'équation suivante :

$$\frac{1}{Q_e} = \left[\frac{1}{Q_m . K_L} . \frac{1}{C_e}\right] + \frac{1}{Q_m} \qquad \textbf{II. 9}$$

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente $\frac{1}{Q_m . K_L}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{Q_m}$, ce qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation : $Q_m et\ k$.

II.3.5.2.3. Modèle de Freundlich :

Le modèle de Freundlich, est le plus couramment employé. Il s'applique à diverses situations, en particulier celles liées à l'adsorption multicouche, où des interactions peuvent se produire entre les molécules adsorbées. Il s'agit d'un modèle empirique employé pour illustrer expérimentalement l'équilibre de l'adsorption. L'isotherme de Freundlich suit l'équation suivante[46] :

$$Q_e = k_f . C_e^{\frac{1}{n}} \qquad \textbf{II. 10}$$

La linéarisation de cette équation en échelle logarithmique a la forme suivante :

$$\ln Q_e = \frac{1}{n} . \ln C_e + \ln k_f \qquad \textbf{II. 11}$$

II.3.6. Etude thermodynamique de l'adsorption :

La mesure des paramètres thermodynamiques revêt une grande importance afin de mieux appréhender l'impact de la température sur l'adsorption. Il est également possible de prédire la force des liaisons entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption sont calculés en combinant l'équation de Van 't Hoff avec l'équation :

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S \qquad \text{II. 12}$$

Pour obtenir l'équation d'Eyring :

$$\ln k_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \qquad \text{II. 13}$$

$$k_d = \frac{Q_e}{C_e} \qquad \text{II. 14}$$

Avec :

k_d : Ceofficient de distribution de la sorption.

$\Delta G°$: Représente l'énergie libre de Gibbs. Une valeur négative de $\Delta G°$ signifie que la réaction est thermodynamiquement possible (spontanée).

$\Delta H°$: Représente l'enthalpie standard qui exprime l'énergie d'interaction entre les molécules et la surface absorbante. Une valeur négative de $\Delta H°$ implique que le processus d'adsorption est exothermique, et si $\Delta H°$ est positive, le processus d'adsorption est endothermique.

T : Température du système en K.

ΔS : Entropie du système. Elle mesure le désordre dans l'interface solide-liquide et exprime l'affinité de l'adsorbat envers l'adsorbant.

II.4. Conclusion :

l'adsorption représente une stratégie prometteuse pour améliorer la qualité de l'eau en retirant une gamme variée de polluants. Son développement continu et son application judicieuse sont essentiels pour atteindre des objectifs de gestion durable des ressources en eau à l'échelle mondiale.

Chapitre III : Méthodes et Matériels

III.1. Introduction

Ce chapitre expose les détails du matériel utilisé ainsi que les méthodes employées dans le cadre de cette étude. Une description complète du matériel expérimental, des instruments de mesure, des protocoles de collecte de données et des méthodes d'analyse est fournie afin de garantir la reproductibilité des résultats et d'assurer la rigueur méthodologique de cette recherche.

- **Le but :**

L'objectif est de présenter de manière transparente et systématique les étapes suivies pour atteindre les objectifs de l'étude et répondre aux questions de recherche formulées. En outre, cette section met en lumière les considérations éthiques et les précautions prises pour assurer la validité et la fiabilité des résultats obtenus.

III.2. Matériels et produits :

Notre travail expérimental a été réalisé au niveau du Laboratoire pédagogique de l'Université de Médéa. Les produits chimiques et équipements utilisés dans cette étude sont regroupés ci-dessous.

Tableau III.1 : Les matériels et les produits utilisés

MATERIELS	PRODUITS
• Verreries divers (pipette, , fioles, bécher, barreau……) • Spectrophotomètre UV-VISIBLE (UV-mini 1240 SHIMADZU) • PH mètre (HANNA instruments HI8519N) • Conductimètre (HANNA instruments) • Plaques chauffantes • Agitateur (HEIDOLPH de type MR 3001K (100_1400 tr/min) • FTIR Spectrophotomètre infrarouge (SHIMADZU) • Four à moufle (nüve MF 180). • Balance de précision (METTLER) • Thermomètre chektemps °C	• L'hydroxyde de sodium (NaOH) M=40g/mol de pureté 98% et de type Reidel-de Haën... • Acide chlorhydrique (HCl) M=36,46 g/mol de pureté 37% et de type Reidel-de Haën... • Cristal violet (CV) P>90 % • L'eau distillée • Argile (bentonite en poudre) • Papier filtre (diamètre= 0,45 µm)

III.2.1.Propriétés physico-chimiques du cristal violet :

Dans le Tableau III.2 on cite quelque propriété physico-chimique du cristal violet.

Tableau III.2 : Propriétés physico-chimiques du cristal violet

Denomination	**Crystal violet**
Nom chimique	Chlorure de méthylrosaniline-Basic violet3
Famille	Colorant basique
Formule chimique	$C_{25}H_{30}ClN_3$
Masse molaire (g/mol)	407,979 ± 0,025 g/mol (C 73,6 %, H 7,41 %, Cl 8,69 %, N 10,3 %)
Solubilité	4 g/L (eau, 25 °C)
Pureté (%)	>90
λ max	590nm
pH	5,9
pKa	0,8
Couleur	Forme acide (jaune) **;** zone de virage (pH= 0 à pH= 1,8) ; pH 1.8 forme basique (bleu-violet), pH 9 (transparent)

III.3. Procédures expérimentales :

III.3.1. Modification thermique de la Bentonite :

La modification thermique de la Bentonite est réalisée en suivant les étapes suivantes.

1. Prélevez 2 échantillons d'argile bentonite naturelle (Bn1 et Bn2) (70 grammes Pour chaque échantillon).
2. Placez l'échantillon 1 (Bn1) dans un four à 300 °C en maintenant une augmentation de température de 5 °C/minute.
3. Placez l'échantillon 2 (Bn2) dans un four à 600 °C avec la même augmentation de température.
4. Laissez refroidir les deux échantillons à l'air libre (température ambiante).
5. Mettez chacun des 3 échantillons (Bn brute, Bn1, Bn2) dans des bouteilles sombres et assurez-vous de les fermer hermétiquement.

III.3.2. Caractérisation de la bentonite :

III.3.2.1. Humidité :

L'humidité désigne la présence d'eau ou de vapeur d'eau dans l'air ou dans une substance (comme le linge, l'argile, le produit chimique, etc.).

La notion d'humidité en chimie désigne une présence remarquable d'eau dans une substance étudiée (bentonite). Elle peut se présenter sous forme de liquide ou de vapeur d'eau.

La détermination du taux de l'humidité est faite comme suit. Prendre 0,01 g (m_0) de bentonite, laisser sécher à l'aide d'une étuve pendant 2 heures à une température de 105 °C puis peser l'échantillon séché (m_1).

$$\mathbf{H}(\%) = \frac{\mathbf{m_0 - m_1}}{\mathbf{m_0}} . \mathbf{100} \qquad \mathbf{III.1}$$

$H(\%)$: Pourcentage de l'humidité.

m_0 : Masse de bentonite avant le séchage(g).

m_1 : Masse de bentonite après le séchage(g).

III.3.2.2. Masse volumique apparente :

La masse volumique apparente de la bentonite (ρ_{app}) peut différer selon le mode de manipulation, selon qu'elle soit plus ou moins tassée ou, au contraire, aérée. Afin d'évaluer la masse volumique apparente, la démarche suivante a été réalisée. En utilisant une éprouvette de 10 cm^3, il est nécessaire de mesurer la masse initiale m_0 de la bentonite, en mesurant son volume à sec, V_0=10ml. La relation suivante a été appliquée le calcul de la masse volumique apparente de la bentonite :

$$\rho_{app} = \frac{M_0}{V_0} \qquad \text{III. 2}$$

ρ_{app} : Masse volumique apparente (g/cm^3).

M_0 : La masse du biosorbant (g).

V_0 : Volume du pycnomètre (cm^3).

III.3.2.3. Masse volumique réelle :

La masse réelle a été calculée en ajoutant une quantité de M_0 de bentonite broyée et séchée.

On a rempli le vide entre les particules avec un liquide, l'éthanol, dont la masse volumique est de 0,8172 g/cm^3, à une température d'expérience de 25°C. La formule suivante permet de calculer la masse volumique.

$$\rho_{réele} = \frac{M_0}{V_0 - V_T} = \frac{M_0}{\left(V_0 - \frac{M_E}{\rho_E}\right)} \qquad \text{III. 3}$$

$\rho_{réele}$: Masse volumique réelle (g/cm^3).

P_E : Masse volumique de l'éthanol ρ_E =0,8172 g/cm3

M_0 : Masse de biomasse qui occupe le volume v_0 du pycnomètre (g),

M_E : Masse de l'éthanol rajouté pour remplir le pycnomètre (g).

III.3.2.4. Surface spécifique par unité de volume de la solution :

La surface spécifique d'une particule correspond au rapport entre sa surface et son volume. Néanmoins, ces particules sont considérées comme sphériques. La valeur de la surface peut être calculée en utilisant la relation suivante :

$$\mathbf{S = \frac{6C_B}{d_p . \rho_{app}}} \qquad \textbf{III. 4}$$

Avec

S : Surface spécifique de la particule adsorbée par unité de volume de la solution(m^2/m^3)

C_B : Concentration de la bentonite $C_B = 1{,}5.10^3$ $g.m^{-3}$

D_p : Diamètre moyen du grain de la bentonite $d_p = 2.10^{-6}$m

P_{app}: Masse volumique apparente de la bentonite ($g.cm^{-3}$)

III.3.2.5. Surface spécifique par unité de masse des particules :

La caractérisation d'une poudre ou d'un solide nécessite une connaissance de la surface spécifique. La surface spécifique correspond à la surface totale du produit par unité de masse. On la calcule en utilisant l'expression suivante :

$$\mathbf{A = \frac{6}{d_p . p_{app}}} \qquad \textbf{III. 5}$$

Avec :

D_p : Diamètre moyen du grain du biosorbant d_p (m)

P_{app} : Masse volumique apparente du biosorbant (g/cm^3)

A : Surface spécifique de la biomasse ($m^2.g^{-1}$)

III.3.2.6. Colloïdalité :

La Colloïdalité est déterminée par une mise en suspension de 4 g d'argile brute dans 100 ml d'eau, auxquels on ajoute 0,2 g de MgO pour permettre la défloculation. On agite la suspension pendant quelque temps puis on la laisse au repos pendant 24 heures.

La Colloïdalité C de la bentonite est mesurée, en appliquant la formule suivante :

$$\mathbf{C = 100 - V} \qquad \mathbf{III.6}$$

C : Colloïdalité en %

V : volume du surnageant en ml

100 : volume d'eau versé en ml

III.3.2.7.PH de la bentonite :

Pour la mesure du pH des échantillons, nous avons utilisé un pH-mètre d'une électrode combinée. 10g de bentonite a été met dans 100 ml d'eau, agiter bien puis mesurer le pH de la dispersion.

III.3.2.8. Conductivité électrique :

On combine 10g de bentonite avec 100ml d'eau distillée. Suite à l'agitation, la conductivité de la solution est mesurée à l'aide d'un conductimètre.

III.4. Méthodes de calculs :

III.4.1. La courbe d'étalonnage :

La concentration de colorant étudié a été mesurée par le Spectrophotomètre UV-VISIBLE UV mini 1240, disponible dans le Labo pédagogique.

Selon la loi de Beer-Lambert qui relie dans certaines conditions, l'absorption de la lumière à la concentration d'un composé en solution, la concentration des différentes solutions a été déduite à partir des courbes d'étalonnage qui relient l'absorbance à la concentration de la solution. La courbe d'étalonnage est réalisée à une longueur d'onde spécifique, où l'absorbance est maximale, d'où l'appellation Lambda max (λmax).

Pour tracer l'absorbance en fonction de la concentration de la solution en cristal violet nous avons préparé d'abord une solution mère et à partir de celle-ci nous avons préparé des solutions filles par des dilutions successives. La densité optique a été déterminé par Spectrophotomètre UV réglé à une longueur d'onde 590 nm pour le cristal violet. Une série des solutions des concentrations bien déterminées au même pH sont représentées sur les figures

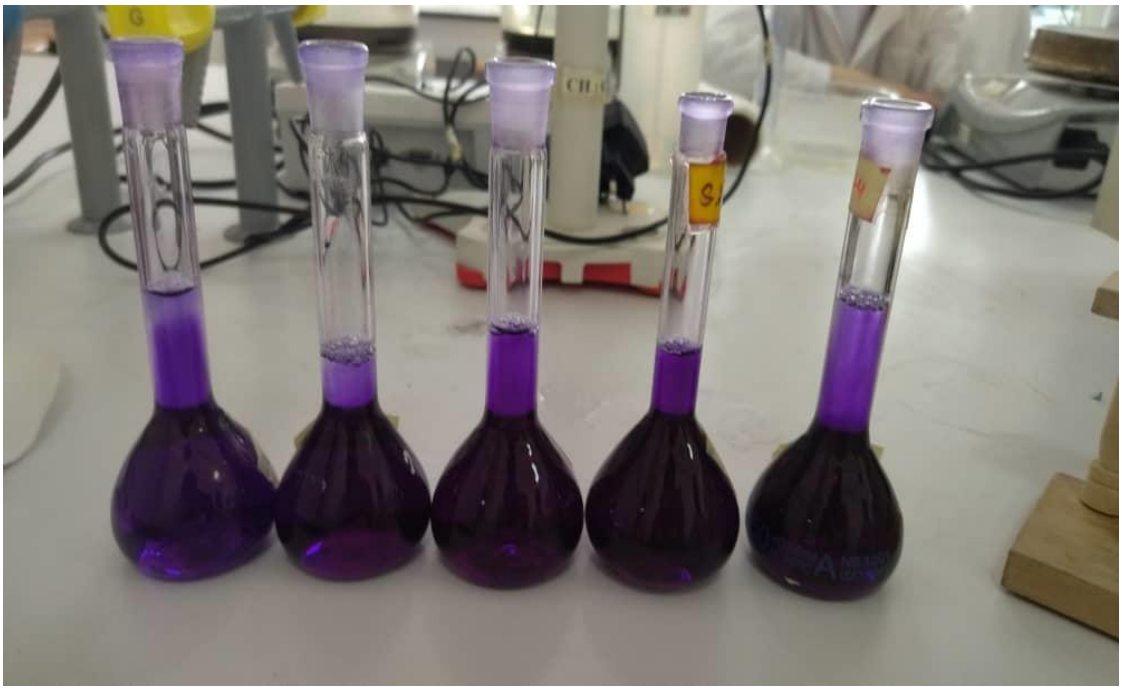


Figure III.1 : Dilution du colorant cristal violet

III.4.2. Analyse par spectroscopie IR :

Le spectrophotomètre infrarouge offre une grande rapidité pour réaliser des déterminations qualitatives et même quantitatives, comme l'identification des groupes fonctionnels en fonction de la présence ou non des bandes caractéristiques de ces groupes. Ainsi dans le cas de notre argile, les groupes fonctionnels présents sur la surface de l'adsorbant par le spectrophotomètre infrarouge avec transformé de Fourrier (FTIR-SHIMADZU)

III.5. Etude paramétrique de l'adsorption :

Dans le but d'optimiser le processus d'adsorption de colorant, nous avons étudié l'influence des paramètres, masse, pH, température,, sur l'adsorption du colorant. Les valeurs optimales sont ensuite appliquées dans l'étude cinétique et thermodynamique du procédé.

III.5.1. Effet de la masse de l'adsorbant :

L'expérience a été effectuée en agitant avec une vitesse d'agitation de 250tours/min, à la température ambiante (25°C), différentes masses de bentonite brute et modifiée de 0,025g 0,05g - 0,075g et 0,1g avec des solutions de cristal violet (100mg/L) à pH=7, et de volumes 25mL pendant 30min.

III.5.2. Effet du pH :

Dans cette série d'expériences, nous avons examiné l'influence du pH sur l'adsorption du cristal violet en présence de 0,075 g de bentonite à des pH différents (2, 4, 7, 9, 11).Les expériences sont faites à la température ambiante et vitesse d'agitation 250tours/min.

III.5.3. Temps de contact :

Nous avons étudié l'effet du temps de contact sur l'adsorption pour déterminer le temps de l'équilibre d'adsorption, qui correspond à un état de saturation de l'adsorbant par l'adsorbat. 0,075 g de la bentonite (masse optimale) brute et modifiée en fonction du temps (2, 4, 6, 10, 20, 30, 60 min) avec une vitesse d'agitation de 250tours/min.

III.5.4. Effet de température :

Afin de déterminer la température optimale qui permettra d'avoir la meilleure adsorption, des études ont été faites, en utilisant un bain marie, permettant le maintien de la température à la valeur désirer (22°C, 35°C, 45°C, 55°C), Sous les conditions : Différentes concentrations de colorant : V=25ml, m=0,075g, C_1 =50mg/l, $C_{2=}$75mg/l, C_3 =100mg/l, C_4 =125mg/l et C_5 =150 mg /l, V agitation= 250 tours/min, t=60 min.

III.6. Cinétique d'adsorption :

Pour étudier la cinétique d'adsorption d'un colorant de CV sur l'argile de bentonite, nous avons réalisé une expérience en fonction du temps de contact, allant de 0 à 60 minutes, pour les concentrations 50mg/l, 100mg/l, 150mg/l, dans les conditions suivantes : V= 25ml,
T= 25°C, pH=7, m=0,075g, V agitation= 250 tours/min, t=60min, λ=590 nm.

Nous avons agité un volume de 25ml de solution colorée en présence de 0,075 g d'argile et à un pH normal. À chaque fois, nous avons prélevé un échantillon et le placé dans le spectromètre afin d'évaluer les quantités de colorant absorbées.

III.7. Isothermes d'adsorption :

L'étude de l'isotherme d'adsorption est fondamentale pour la détermination de la capacité et la nature d'adsorption.

Les isothermes d'adsorption de Cristal violet à 22°C, 35°C, 45°C, 55°C par la bentonite (Bn600°C), sont exploités par l'application de trois modèles ; à savoir : modèles de SIPS

Langmuir et Freundlich, Sous les conditions: V= 25ml, m=0n,075g, $T_{1=}$ 22°C, $T_{2=}$ 35°C $T_{3=}$ 45°C, $T_{4=}$55°C, t= 30min, pH=7, V agitation= 250tours/min, t=60min.

III.8. Etude thermodynamique :

La méthode d'adsorption peut être exothermique ou endothermique. Ainsi, nous avons étudié l'impact de la température sur l'adsorption du cristal violet par la bentonite à une température de 600°C, pour les concentrations 50mg/l, 75mg/l, 100mg/l, 125mg/l, 150mg/l dans les conditions suivantes : V = 25ml, m=0,075, $T_{1=}$ 22°C, $T_{2=}$ 35°C, $T_{3=}$ 45°C, $T_{4=}$55°C pH=7, V agitation = 250tours/min, t=60min.



Figure III.2 : Etude thermodynamique pour le cristal violet

III.9. Conclusion :

le chapitre sur les matériaux et méthodes constitue un pilier fondamental de la recherche scientifique, assurant la crédibilité et la fiabilité des résultats obtenus. Sa rigueur et sa cohérence sont cruciales pour faciliter la compréhension et la reproduction des expériences, ainsi que pour encourager le progrès continu dans tous les domaines de la science et de l'ingénierie.

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1. Caractérisation de la bentonite :

Les résultats obtenus des analyses caractéristiques de la bentonite brute utilisée dans cette étude sont regroupés dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Quelque caractéristiques de la bentonite

Paramètre	Valeur
Humidité (%)	10,3
Masse volumique apparente (g/cm^3)	1,11
Masse volumique réelle (g/cm^3)	4,28
Diamètre moyen des particules (cm)	$2\ 10^{-3}$
Surface spécifique par unité de volume (m^2/m^3)	$4.05\ 10^4$
Surface spécifique par unité de masse (m^2/g)	2,7
Surface spécifique BET (m^2/g)	56,44
Colloidalité (%)	95
Conductivité électrique (µS)	297

• La valeur de la surface spécifique massique obtenue est petite comparée aux valeurs fréquemment publiées pour la bentonite. Ceci dit ; cet écart est due car cette méthode de calcul est très approximative est basée sur le postulat que les grains sont tous sphériques.

• La bentonite étant formée d'oxydes, présente une faible conductivité électrique car ces oxydes sont considérés comme non conducteur (10^{-12} S).

• La dispersion de bentonite présente une valeur de pH>7, ce qui reflète la libération des hydroxyles dans la solution aqueuse provenant de ce matériau solide.

• La différence entre la masse volumique apparente et réelle, montre la présence d'un volume poreux important dans la texture solide de la bentonite.

• Le diamètre des pores de la bentonite utilisée est 2.10^{-5}m**,** et sa surface spécifique selon la méthode BET et 56.44 m^2/g**.**

IV.2. Résultats de spectroscopie IR de la bentonite :

Les figures IV.1, 2 et 3 présentent les spectres IR de la bentonite brute, Bn 300°C et Bn600°C, respectivement.

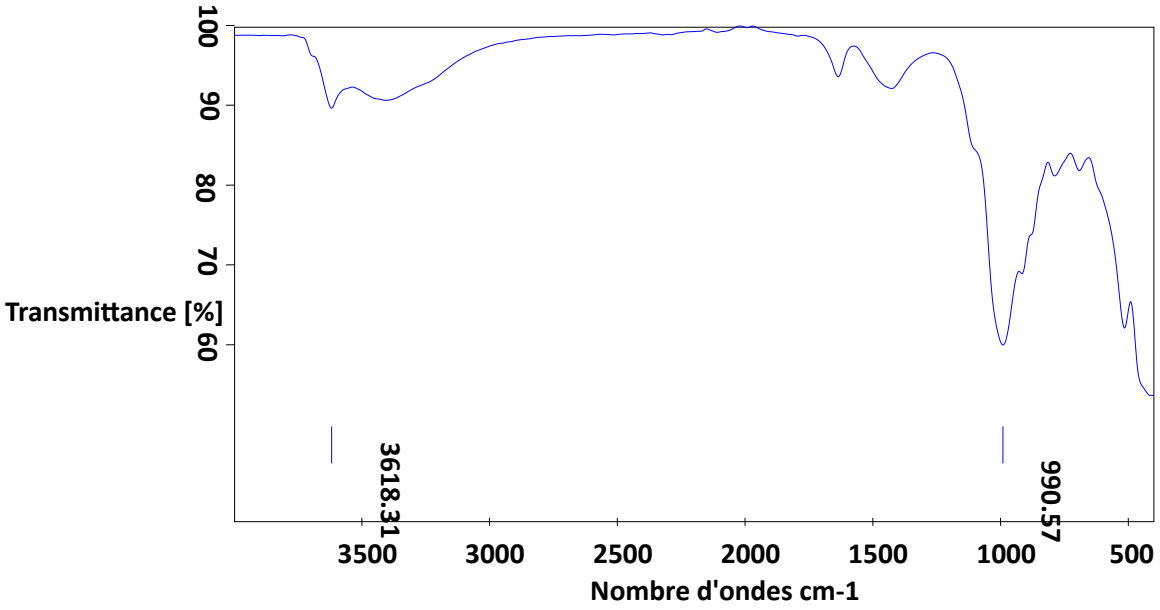


Figure IV.1: Spectre IR de la bentonite brute

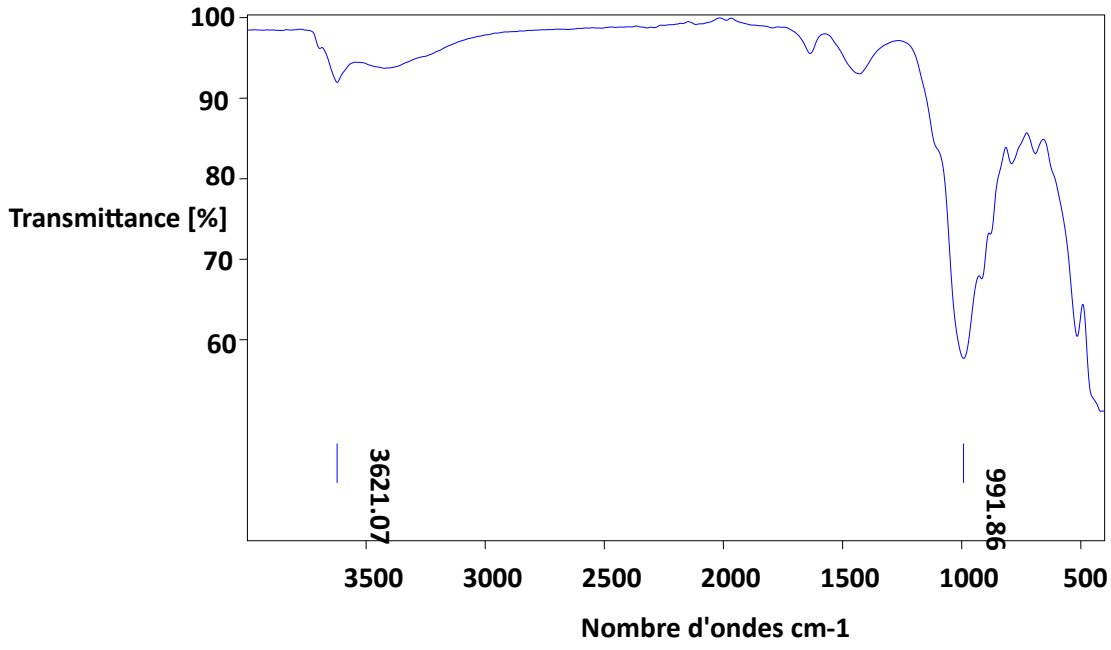


Figure IV-2 : Spectre IR de Bn 300°C

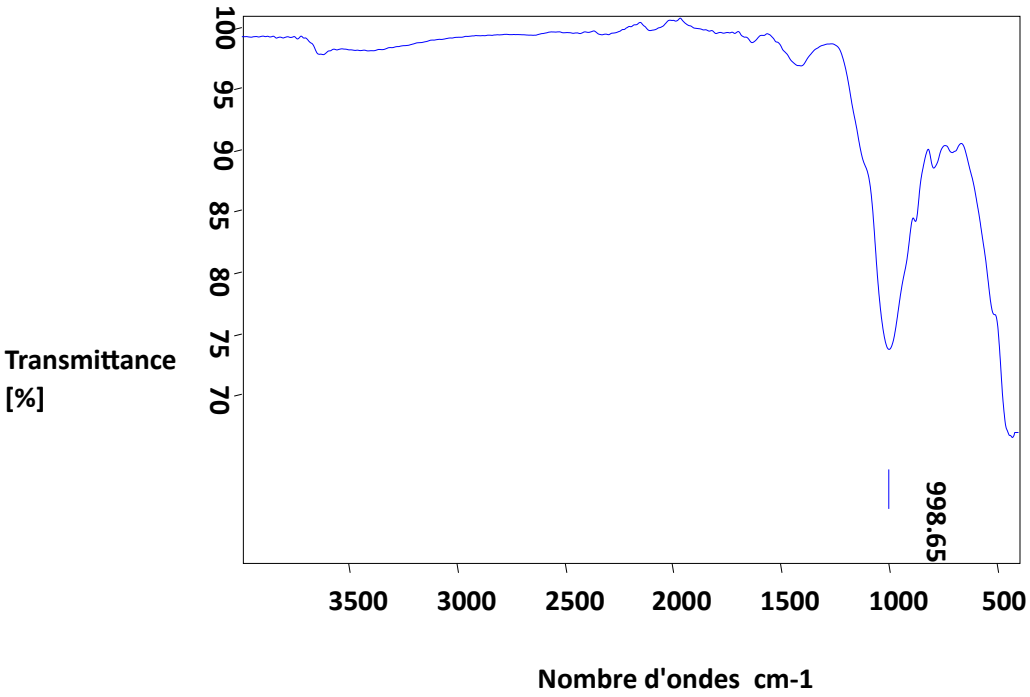


Figure IV.3: Spectre IR de Bn 600°C

L'analyse des spectres obtenus par infrarouge avec transformé de fourrier (FTIR) nous a permet d'identifier et de confirmer la présence des groupes fonctionnels caractéristiques de la bentonite. Une simple comparaison par rapport à la bentonite brute, en utilisant le Tableau IV.2, peut monter s'il y a une modification ou une différence entre les trois adsorbants. Les spectres de la bentonite ont été traités sur la base des données théoriques disponibles pour les modes vibrationnels de certains groupements chimiques.

Tableau IV.2 : Groupements intenses existants dans les échantillons d'argile.

	Nombre d'onde (cm^{-1})	Les groupements fonctionnels
Bn brute	3618,31	Liaison O-H (montmorillonite)
	990,57	Liaison Si-O
	500 - 570 (plusieurs pic)	Liaison Si-O-Al
	1500 - 1700 (2 pics intense)	Liaison O-H
Bn 300°C	3621,07	Liaison O-H (montmorillonite)
	991,86	Liaison Si-O
	500 - 570 (plusieurs pics)	Liaison Si-O-Al
	1500 - 1700 (2 pics intense)	Liaison O-H
Bn 600°C	998,65	Liaison Si-O
	500- 570 (plusieurs pics moins intenses)	Liaison Si-O-Al
	1500- 1700 (2 pics moins intense)	Liaison O-H

Selon les trois figures précédentes, nous constatons que l'activation thermique de la bentonite a légèrement modifiée la surface de la bentonite brute. Mais en ayant recours au tableau (III.2), nous remarquons l'effet particulier de la haute température de calcination (600°C) comparée à celle de 300°C. Où, les pics caractéristiques de la montmorillonite (O-H ; Si-O-Al) sont moins marqués dans le spectre de la Bn600.

Le chauffage intense de la bentonite peut engendrer la perte des liaisons O-H présentent dans les molécules d'eau qui s'évaporent.

IV.3. Courbe d'étalonnage du cristal violet:

La courbe d'étalonnage du cristal violet est représentée dans la figure IV.4. Les valeurs obtenues, montrent qu'il y a une proportionnalité linéaire entre l'absorbance et la concentration du cristal violet avec un coefficient de corrélation égale à R^2= 0,99.

L'équation utilisée pour le calcul des concentrations de ce colorant est donnée ci-dessous.

$$\mathbf{Y = 0.0283X} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \mathbf{IV.1}$$

Où :

Y : Absorbance à λ=590 nm ;

X : Concentration du cristal violet en mg/L.

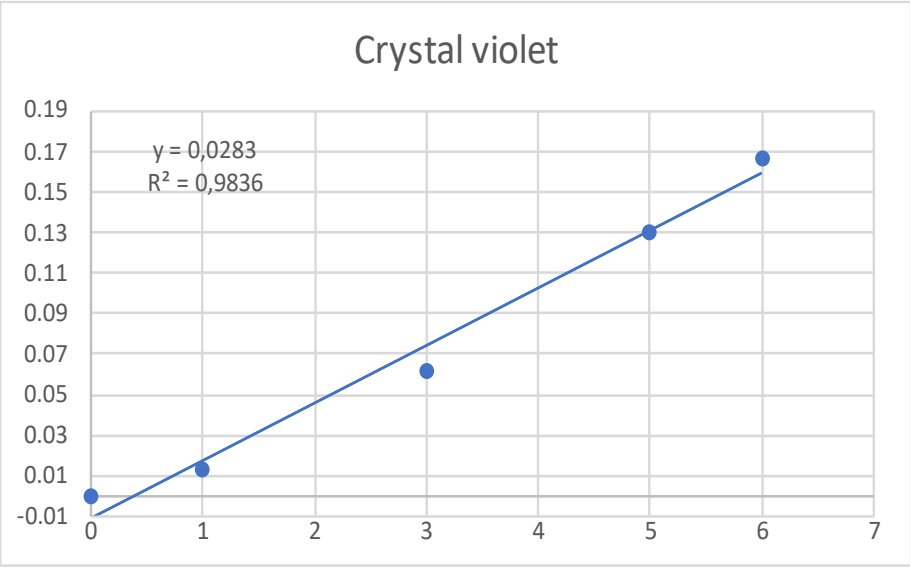


Figure IV.4: Courbe d'étalonnage du cristal violet

IV.4. Résultats de l'étude paramétrique de l'adsorption :

IV.4.1. Effet de masse :

La figure (Figure IV.5) montre l'effet de la variation de la masse de chaque adsorbant sur le rendement de l'adsorption.

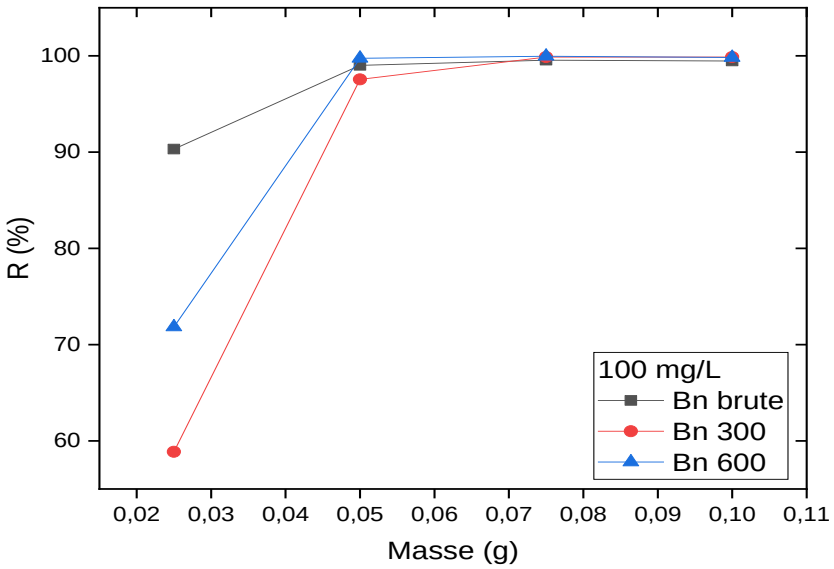


Figure IV.5 : Effet de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption du cristal violet

Condition : V=25ml, pH=7, t=30min, T=25°C, V agitation=250tours/min

Il est observé que les rendements maximaux ; 99,01% pour Bn brute, 97,56% pour Bn 300C°, et 99,74% pour Bn 600C°, correspondent à une masse de bentonite brute et modifiées de 0,075g dans une solution de concentration 100mg/L de cristal violet.

Ainsi, on attribue la meilleure performance d'adsorption du cristal violet à une masse d'adsorbant optimale de 0,075g pour les différents types de bentonite (Bn brute, Bn300, Bn600).

D'après les résultats, nous conclurons que la Bn 600°C est plus efficace que Bn 300°C et Bn brute avec le cristal violet.

IV.4.2. Effet du pH :

Nous avons étudié l'impact du pH sur des valeurs allant de 2 à 11. La Figure IV.6 montre que le pH du milieu a un impact significatif sur l'adsorption du cristal violet pour la bentonite

brute, qui est très performante à pH neutre.et moins efficace aux pH acides et alcalins. Contrairement à la bentonite brute, l'augmentation du pH améliore simultanément l'efficacité des adsorbants modifiés Bn300 et Bn600, allant du pH acide (pH< 4), jusqu'à atteindre une efficacité maximale au voisinage du pH=7. En gros, les valeurs les plus élevées du rendement d'adsorption sont observés à pH=7.Notons, un point abriant probable à ph=7 pour la bn brute.

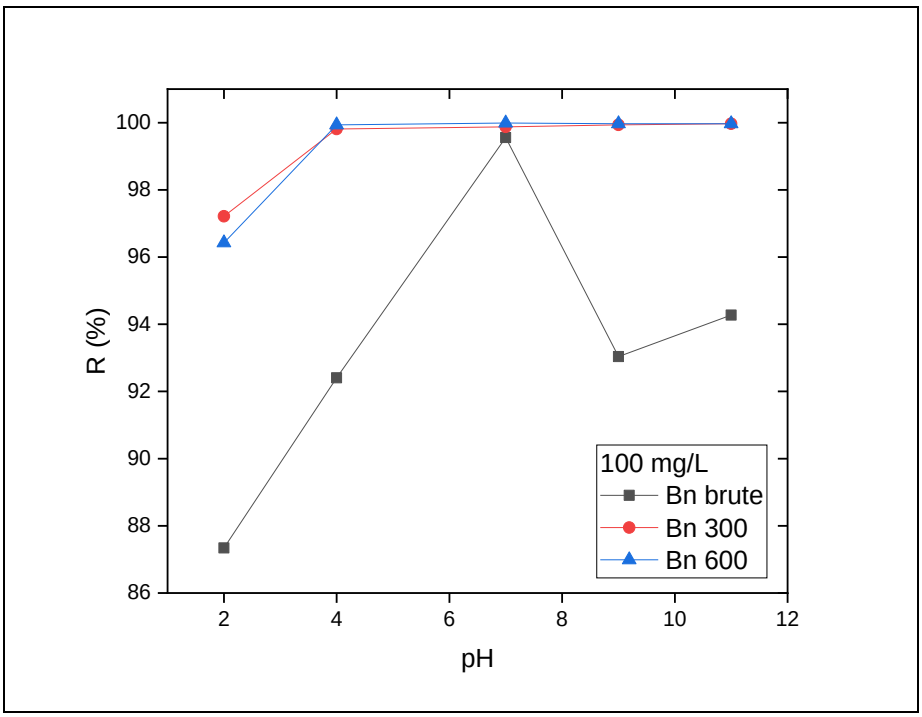


Figure IV.6 : Effet du pH sur l'adsorption du cristal violet par les différentes bentonites.

Condition : V=25ml, C=100mg/l, T=25°C, t=30 min, V agitation=250 tours/min

La figure IV.6. Qui présente le rendement de la bentonite brute et modifiée en fonction de ph. Les résultats montrent que les valeurs les plus élevées du rendement d'adsorption sont observées à ph=7 (pour Bn brute 99.55% ‹ Bn 300°C 99.87% et Bn 600°C 99.96%).

IV.4.3. Effet du temps de contact :

Le temps de contact a un impact sur la fixation du cristal violet par Bn brute, Bn300 et Bn600, comme illustré dans les figures IV.7, 8 et 9 respectivement.

Les conditions sont :

m= 0,075, C= 100mg/l, V= 25ml, T= 25°C, pH= 7, V agitation= 250tours/min t=60min.

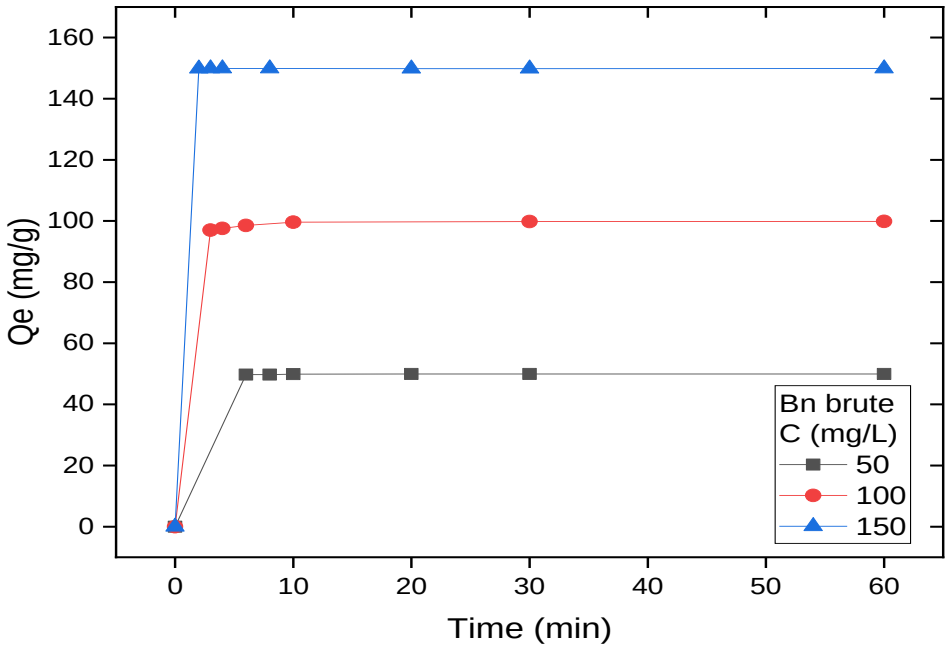


Figure IV.7 : L'effet du temps de contact sur la fixation du cristal violet par la bentonite modifié (Bn brute)

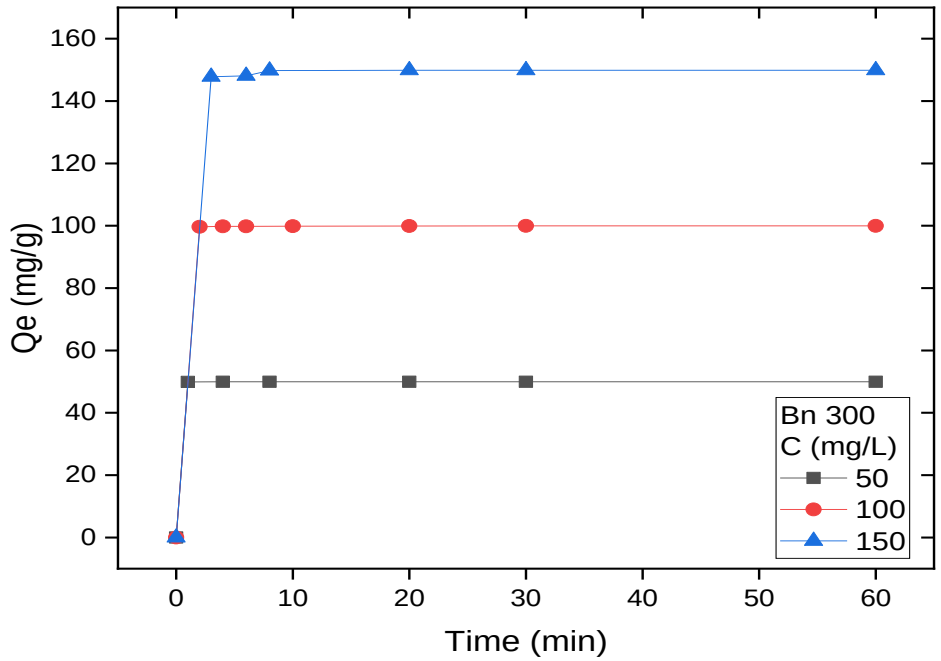


Figure IV.8 : L'effet du temps de contact sur la fixation du cristal violet par la bentonite modifié (bn300)

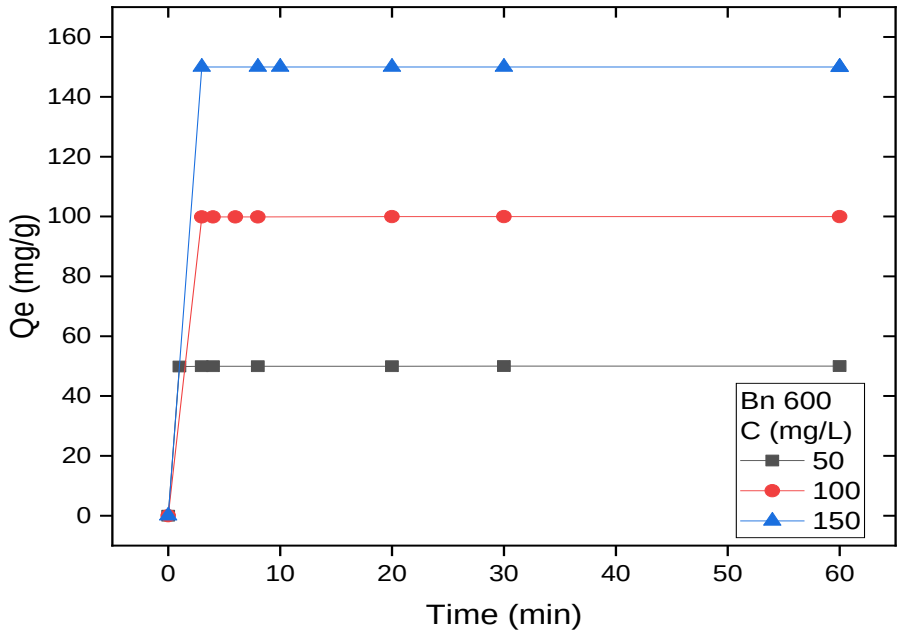


Figure IV.9 : L'effet du temps de contact sur la fixation du cristal violet sur la bentonite modifié (Bn600)

Selon les courbes, la quantité adsorbée du cristal violet (100mg/l) augmente dans les cinq premières minutes à 25°C et se stabilise ensuite à une valeur constante dite quantité adsorbée à l'équilibre. L'équilibre d'adsorption se traduit par la saturation des sites d'adsorption présentent sur la surface active du solide adsorbant par les molécules du polluant. Ainsi, on peut dire qu'il y a une forte interaction d'attraction entre la surface des trois bentonites les molécules du cristal violet basique.

Le temps de contact sous les conditions opératoires choisis est entre 10 et 60 minutes pour tous les échantillons. Donc, on choisit 60 minutes comme un temps d'arrêt des expériences d'adsorption pour les trois adsorbants dans la suite des expériences.

IV.4.4. Effet de température (600°C) :

L'étude de l'impact de ce paramètre sur le processus d'adsorption a été menée à différentes températures (22, 35, 45 et 55C°) Avec :

- Différentes concentrations de colorant : 50, 75, 100, 125 et 150 mg /l.
- Volume de la solution V= 25 ml.
- Vitesse d'agitation : V= 250 tours/min.
- Le temps d'équilibre=60 min.

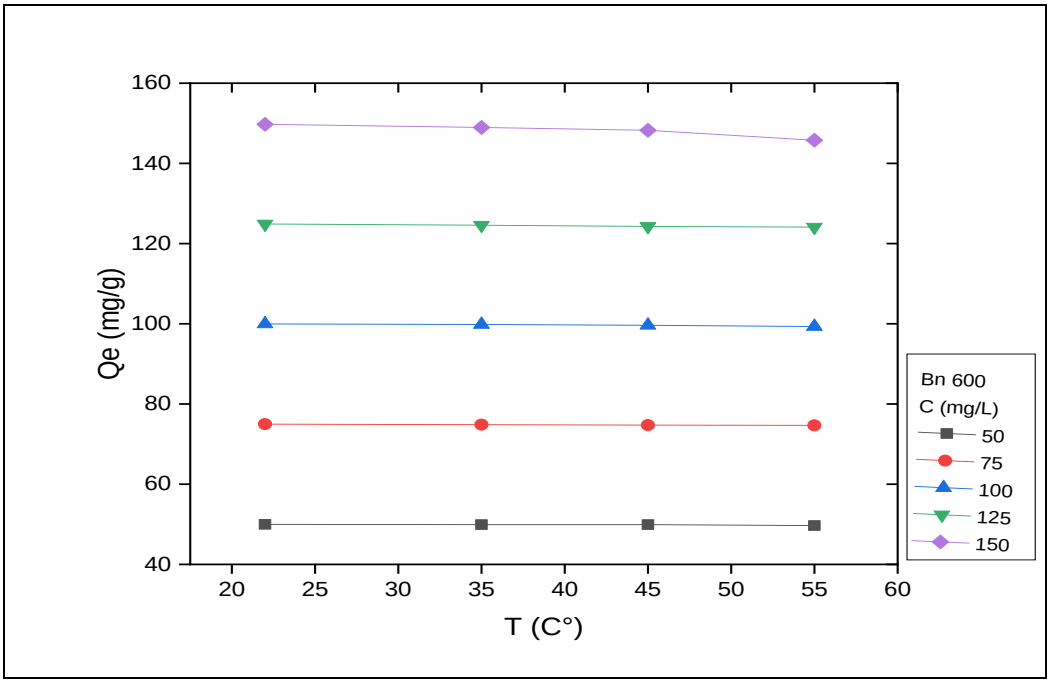


Figure IV.10 : Effet de la température sur l'adsorption du cristal violet sur la bentonite modifié (Bn600)

La représentation graphique de la quantité de cristal violet adsorbé en fonction de la température démontre que cette dernière n'a aucun impact.

La température joue un rôle essentiel dans la plupart des processus d'adsorption de type physique. Où, elle a deux conséquences majeures :

- Elle favorise une diffusion plus rapide des molécules d'adsorbat à travers la couche limite externe (filme liquide-solide externe) et à l'intérieur des pores des particules de l'adsorbant en réduisant la viscosité de la solution.
- Elle favorise également la solubilité de l'adsorbat.

Pour Conclure, dans ce travail, il est possible de dire que la température ambiante est idéale pour l'adsorption du cristal violet sur la bentonite.

IV.5. Cinétiques d'adsorption :

L'étude de la cinétique d'adsorption permet d'évaluer la vitesse de ce phénomène ainsi que le mécanisme avec le quel se déroule la fixation de l'adsorbat sur les sites actifs présents à la surface du matériau adsorbant. Elle donne également une vision du processus d'adsorption et du transfert entre les deux phases liquide et solide.

Dans ce travail, deux modèles cinétiques sont testés pour décrire le processus de la cinétique d'adsorption ; à savoir : le modèle de pseudo premier ordre et le modèle de pseudo-second ordre.

IV.5.1. Modèle de pseudo premier ordre :

Les figures IV.11, 12 et 13 présentent la linéarisation du modèle de pseudo premier ordre appliqué sur les résultats d'adsorption pour les systèmes 50 mg/L, 100mg/L et 150 mg/l sous les conditions : V= 25ml, pH= 7, t= 60min, V agitation= 250 tours/min agité respectivement.

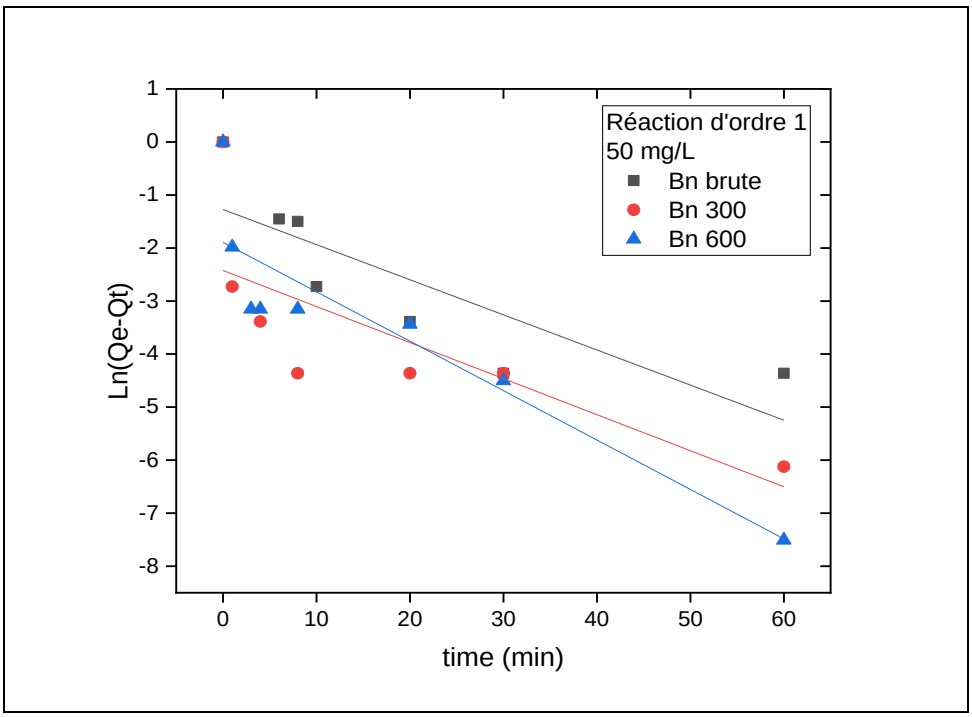


Figure IV.11 : Evolution de ln (Qe-Qt) en fonction du temps.

Condition : V= 25ml, C= 50mg/l, T= 25°C, t= 60min, V agitation= 250 tours/min

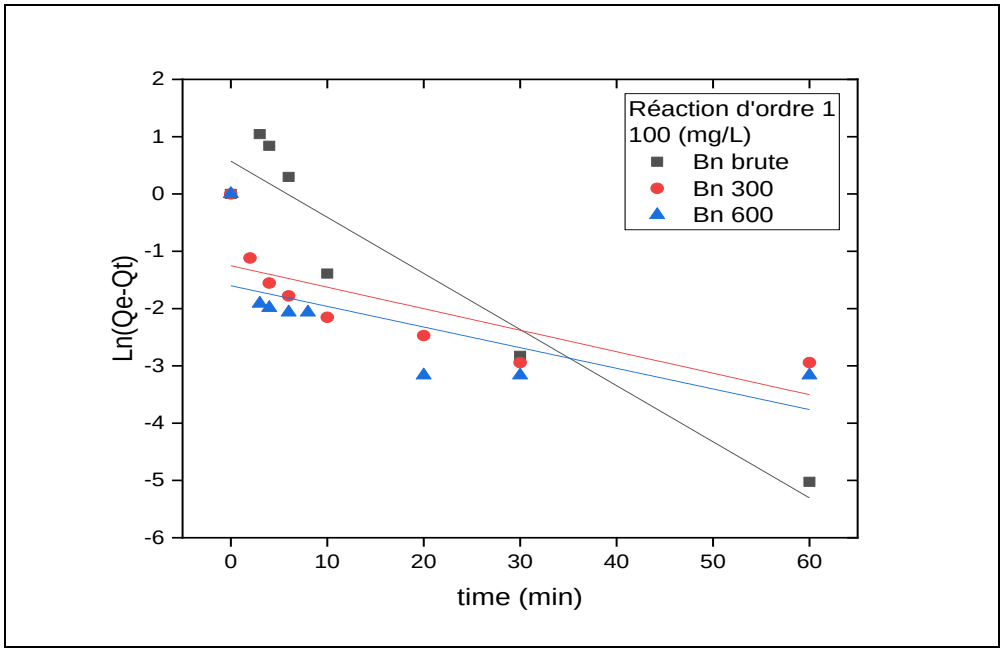


Figure IV.12 : Evolution de ln (Qe-Qt) en fonction du temps

Condition : V= 25ml, C= 100mg/l, T= 25°C, t= 60min, V agitation= 250 tours/min

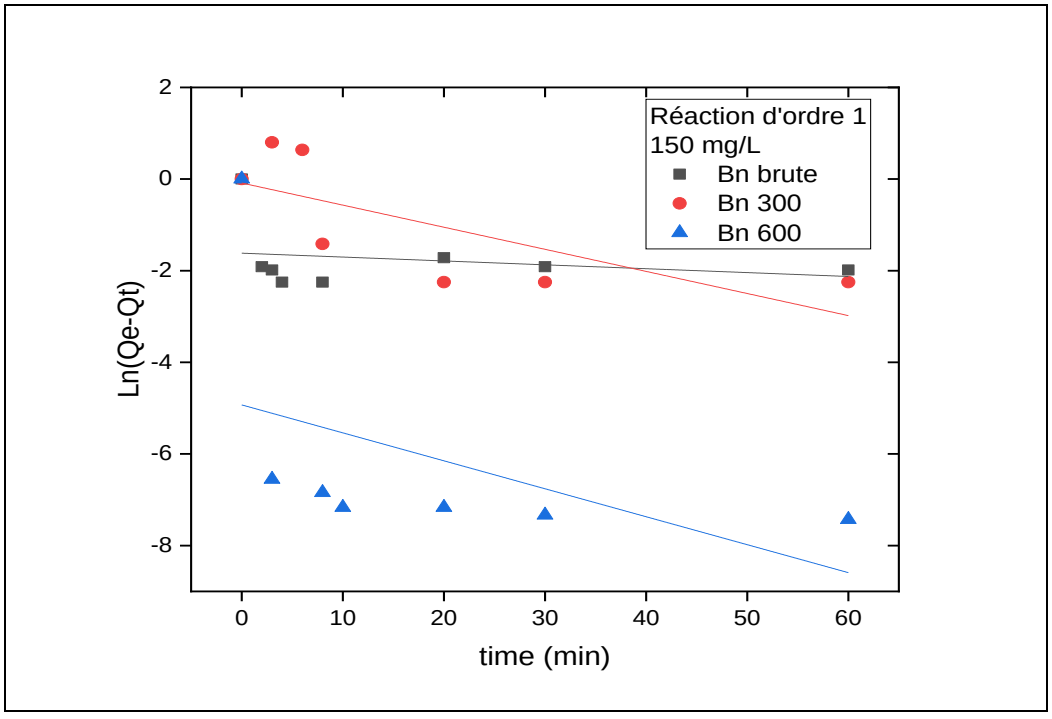


Figure IV.13 : Evolution de ln (Qe-Qt) en fonction du temps.

Condition : V= 25ml, C= 150mg/l, T= 25°C, t= 60min, V agitation= 250 tours/min

Le tableau IV.3 regroupe les paramètres du modèle de pseudo-premier ordre après la régression linéaire des courbes expérimentales des résultats d'adsorption pour les systèmes 50 mg/L 100mg/L et 150 mg/l, sous les conditions : V= 25ml, T= 25°C, t= 60min, pH= 7
V agitation = 250tours/min, respectivement.

Tableau IV.3: Paramètres du modèle de pseudo-premier ordre pour l'adsorption du cristal violet sur les trois adsorbants : V= 25ml, C_1= 50mg, C_2 =100mg/l, C_3 =150mg/l, T=25°C pH= 7, V agitation=250tours/min.

	Adsorbant	Modèle de pseudo-premier ordre			
		Q exp (mg/g)	Qcal (mg/g)	k_1 (min^{-1})	R^2
50 mg/L	Bn brute	49,9578	0,2798	-0,0011	0,6273
	Bn 300C°	49,9472	0,0886	-0,0011	0,5148
	Bn 600C°	49,9894	0,1506	-0,0015	0,7898
100mg/l	Bn brute	99,9472	1,7742	-0,0016	0,8916
	Bn 300C°	99,8734	0,2861	-0,0006	0,5176
	Bn 600C°	99,9578	0,2016	-0,0006	0,3927
150mg/l	Bn brute	149,8945	0,1984	-0,0001	-0,09971
	Bn 300C°	149,8628	1,0899	-0,0008	0,4420
	Bn 600C°	149,9994	0,0072	-0,0010	0,0691

Selon les figures (Figure IV.11, 12 et 13) de linéarisation et les paramètres de régression regroupés dans les tableaux précédents, il est clair que ce modèle de pseudo 1er ordre ne correspond pas correctement à nos résultats, car les valeurs du coefficient de régression linéaire R^2 sont trop inférieures à 1. De plus, il y a une grande disparité entre les quantités adsorbées expérimentales, Qexp, et calculées, Qcal.

Donc, l'd'adsorption du cristal violet ne suit pas le modèle de pseudo 1er ordre pour les systèmes 50 mg/L, 100mg/L et 150 mg/l.

IV.5.2. Modèles du pseudo deuxième ordre :

Les figures IV.14, 15 et 16 présentent la linéarisation du modèle de pseudo second-ordre appliqué sur les résultats d'adsorption pour les systèmes 50 mg/L, 100mg/L et 150 mg/l, sous les conditions : V= 25ml, T= 25°C, pH= 7, V agitation = 250tours/min, respectivement.

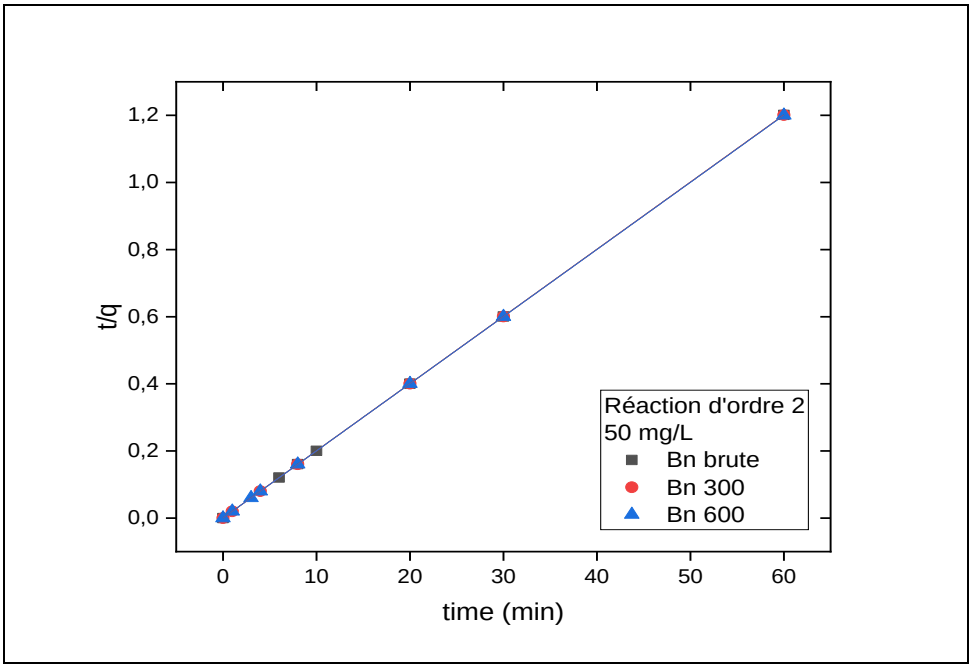


Figure IV.14 : Cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption du CV sur la bentonite
Condition : V= 25ml, C= 50mg/l, T= 25°C, t = 60min, pH= 7, V agitation = 250tours/min,

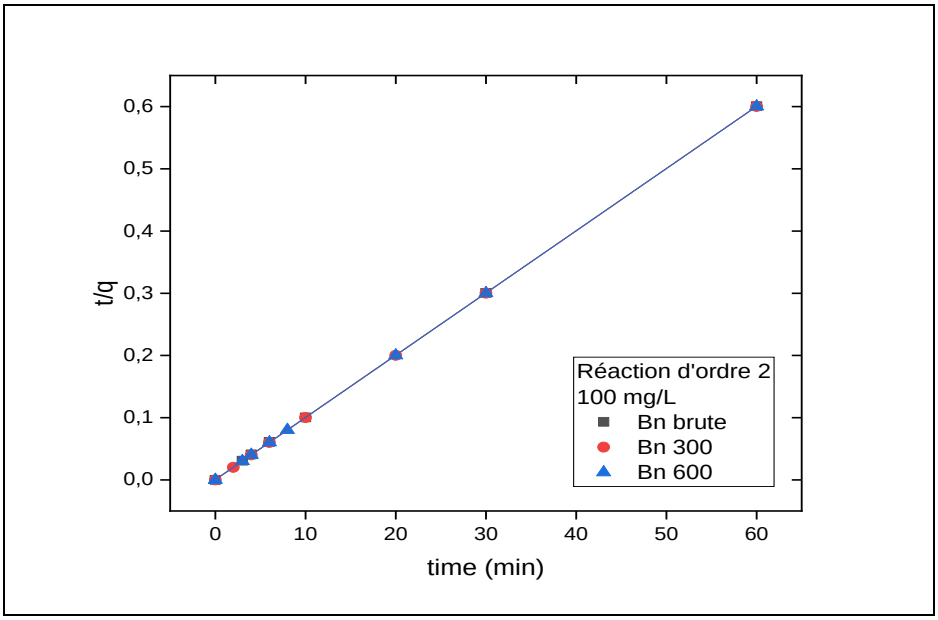


Figure IV.15 : Cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption du CV sur la bentonite

Condition : V= 25ml, C= 100mg/l, T= 25°C, t = 60min, pH= 7, V agitation = 250tours/min,

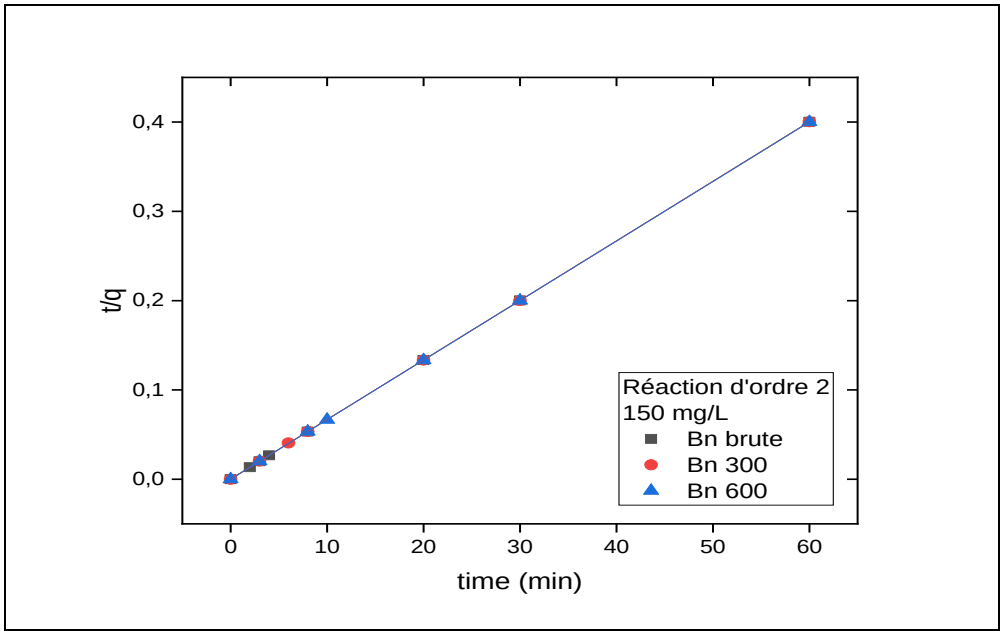


Figure IV.16 : Cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption du CV sur la bentonite

Condition : V= 25ml, C= 150mg/l, T= 25°C, t = 60min, pH= 7, V agitation = 250tours/min.

Tableau IV.4 : Paramètres du modèle de pseudo- second ordre pour l'adsorption du cristal violet sur les trois adsorbants. Condition : V= 25ml, C_1= 50mg, C_2 =100mg/l, C_3 =150mg/l T=25°C, pH= 7, V agitation = 250tours/min

	Adsorbant	Modèle de pseudo-second ordre			
		Q exp (mg/g)	Qcal (mg/g)	k_2 (min^{-1})	R^2
50mg/l	Bn brute	49,9578059	49,9750	1,14E+00	1
	Bn 300°C	49,9472574	49,9500	9,16E+00	1
	Bn 600°C	49,9894515	50	4,53E+00	1
100mg/l	Bn brute	99,9472	100	1,64E-01	1
	Bn 300°C	99,8734	100	1,86E+00	1
	Bn 600°C	99,9578	100	2,87E+00	1
150mg/l	Bn brute	149,8945	149,9255	2,45E+01	1
	Bn 300°C	149,8628	149,9250	2,36E-01	1
	Bn 600°C	149,9994	149,9250	4,14E+02	1

Selon les figures (Figure IV.14, 15 et 16) de linéarisation et les paramètres de régression regroupés dans les tableaux précédents, il est clair que le modèle de pseudo 2nd ordre correspond très bien à tous nos résultats, car les valeurs du coefficient de régression linéaire R^2 sont tous égale à 1. De plus, il y a une grande similarité entre les valeurs des quantités adsorbées expérimentales Qexp, et les valeurs calculées Qcal.

Donc, l'adsorption du cristal violet suit parfaitement le modèle de pseudo second ordre pour les systèmes 50 mg/L, 100mg/L et 150 mg/l, sous les conditions opératoires étudiées : V= 25ml, C= 50mg/l, T= 25°C, t = 60min, pH= 7, V agitation = 250tours/min.

Selon ce modèle, la diffusion des molécules de cristal violet est beaucoup plus rapide à l'intérieur de l'argile, au début du processus, et l'adsorption est influencée par les interactions entre le couple adsorbat-adsorbant.

IV.6. Etude des isothermes d'adsorption :

IV.6.1. Modèle de SIPS :

Un isotherme d'adsorption représente la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant Qe (mg/g), en fonction de la quantité d'ions du cristal violet restante en solution à l'équilibre Ce (mg/L). Les isothermes d'adsorption de cristal violet à 22°C, 35°C, 45°C, 55°C, sur la bentonite brute et modifiée thermiquement, sont exploités par l'application de trois modèles à savoir : modèles de SIPS, Langmuir et Freundlich.

La figure IV.17, illustre la corrélation entre les résultats expérimentaux et le modèles de SIPS pour la bentonite 600°C, sous les Condition : V= 25ml, C= 50mg/l, T= 25°C
t = 60min, pH=7, V agitation= 250tours/min.

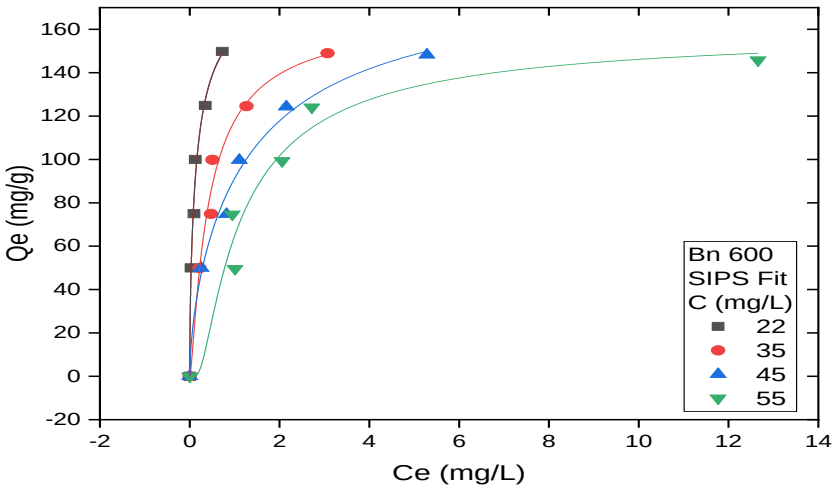


Figure IV.17 : Isothermes d'adsorption selon le modèle de SIPS
Condition : V= 25ml, $T_{1=}$ 22°C, $T_{2=}$ 35°C, $T_{3=}$ 45°C, $T_{4=}$55°C, t= 60min, pH=7
V agitation= 250tours/min.

On constate d'après la figure IV.17 qui représente l'isotherme d'adsorption de cristal violet par la bentonite 600 que le tracé suit une isotherme de type L.

On remarque sur cette figure que :

- La capacité d'adsorption augmente avec la concentration initiale.
- La capacité d'adsorption maximale est de l'ordre de 150 mg/g, obtenue à T=22°C.
- Les isothermes d'adsorption de CV ont la même allure à diffèrent température, elles révèlent que lorsque la concentration de CV augmente, la quantité adsorbée augmente jusqu'à un stade

bien définit, ce qui montre que le CV s'adsorbent de manière homogène, assurée par les interactions ioniques entre la surface négative de l'adsorbant et les molécules du colorant cationique.

IV.6.2. Modèle de Langmuir :

La figure IV.18, illustre la corrélation entre les résultats expérimentaux et le modèles de Langmuir pour la bentonite 600°C, sous les Condition : V= 25ml, $T_{1=}$ 22°C, $T_{2=}$ 35°C $T_{3=}$ 45°C, $T_{4=}$55°C, t= 60min, pH=7, V agitation = 250tours/min.

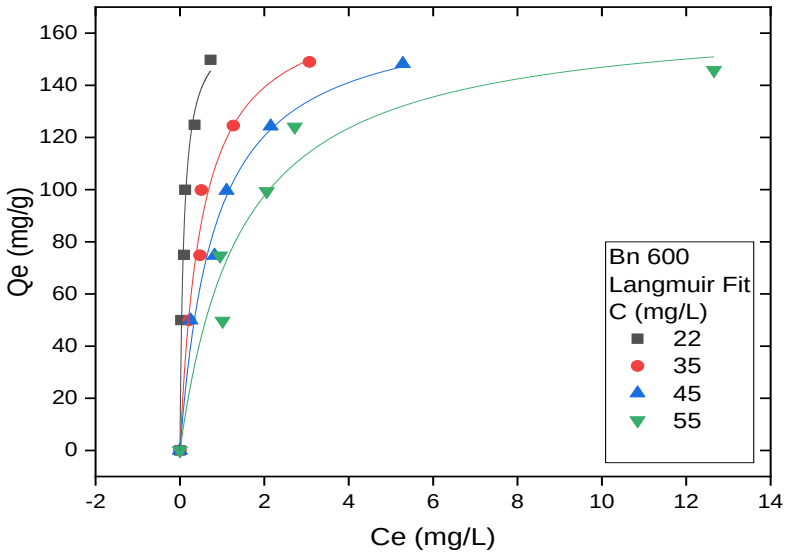


Figure IV.18 : Isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir
Condition : V= 25ml, $T_{1=}$ 22°C, $T_{2=}$ 35°C, $T_{3=}$ 45°C, $T_{4=}$55°C, t= 60min, pH=7
V agitation = 250tours/min.

On constate d'après la figure IV.18 qui représente les isothermes d'adsorption de cristal violet sur la bentonite 600 que le tracé suit la même allure à diffèrent température.

En effet lorsque la concentration de CV augmente, la quantité adsorbée augmente jusqu'à un stade bien définit.

De plus, le modèle de Langmuir correspond comme celui de SIPS aux résultats expérimentaux.

IV.6.3. Modèle de Freundlich :

La figure IV.19, illustre la corrélation entre les résultats expérimentaux et le modèles de Freundlich pour la bentonite 600°C, sous les Condition : V= 25ml, $T_{1=}$ 22°C, $T_{2=}$ 35°C $T_{3=}$ 45°C, $T_{4=}$55°C, t= 60min, pH=7, V agitation= 250tours/min.

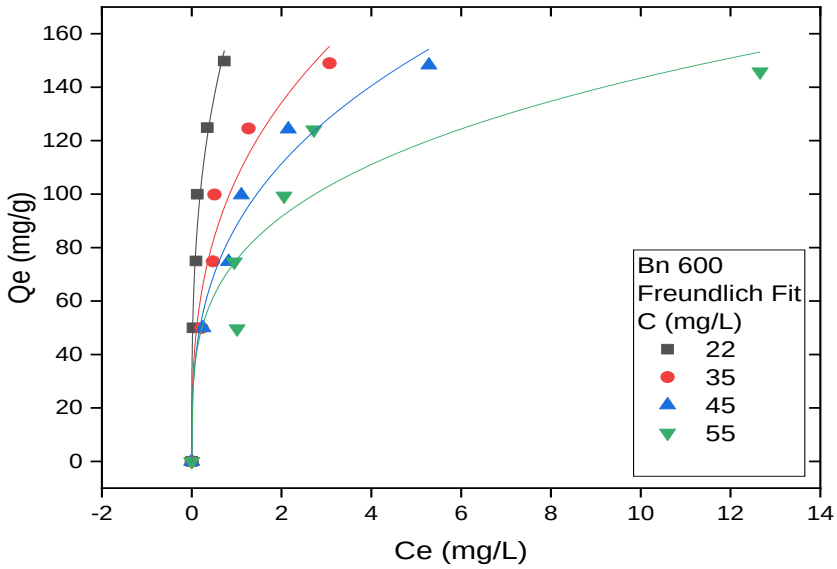


Figure IV.19 : Isothermes d'adsorption selon le modèle de Freundlich
Condition : V= 25ml, $T_{1=}$ 22°C, $T_{2=}$ 35°C, $T_{3=}$ 45°C, $T_{4=}$55°C, t= 60min, pH=7
V agitation = 250tours/min.

La figure IV.19, montre une grande ressemblance entre les résultats expérimentaux et le modèle de Freundlich. Ainsi, on doit se référer aux paramètres de corrélation (R^2), pour déduire le quels des trois modèles est le plus adapté pour représenter l'isotherme d'adsorption du cristal violet sur la bentonite 600.

Les paramètres de corrélation des résultats expérimentaux selon les isothermes de SIPS, Langmuir et Freundlich, relatives à l'adsorption du cristal violet sur la bentonite 600°C, sont représentés dans le tableau IV.5

Tableau IV.5 : Paramètres des isothermes d'adsorption SIPS, Langmuir et Freundlich.

Isothermes	Paramètres	T (°C)			
		22	35	45	55
SIPS	Q_s (mg/g)	180,665	168,003	185,965	160,046
	k_s (L/mg)	3,211	4,267	0,430	106 ,792
	n	0,544	1,686	0,592	97,112
	R^2	0,991	0,983	0,990	0,961
Langmuir	Q_m(mg/g)	163,651	174,555	169,985	168,128
	k_L (L/mg)	11,032	1,971	1,219	0,693
	R^2	0,986	0,981	0,985	0,951
Freundlich	k_f	170,044	105,978	88,304	75,435
	n_f	3,147	2,934	2,985	3,583
	R^2	0,983	0,956	0,978	0,901

D'après le tableau IV.5, le modèle de Freundlich comme celui de Langmuir et de SIPS est très corrélatif aux résultats expérimentaux.

Cependant, on remarque bien que les valeurs des coefficients de corrélation du modèle de SIPS sont toujours supérieures à ceux de Langmuir et Freundlich. De ce fait, on peut dire que SIPS représente mieux que les deux autres modèles l'adsorption du CV sur la bentonite dans le domaine des concentrations étudié.

Par ailleurs, il faut noter que le modèle de SIPS regroupe en lui-même les deux autres modèles de Langmuir et Freundlich.

IV.7. Etude thermodynamique :

L'adsorption est un processus qui peut être exothermique ou endothermique. Dans ce but, nous avons suivi l'effet de la température sur l'adsorption du cristal violet par la bentonite 600°C, sous les Condition : V= 25ml, $T_{1=}$ 22°C, $T_{2=}$ 35°C, $T_{3=}$ 45°C, $T_{4=}$55°C, t= 60min pH=7, C_1= 50mg, C_2 =75mg/l, C_3 =100mg/l, C_4=125mg/l, C_5=150mg/l

V agitation = 250tours/min.

La détermination des paramètres thermodynamiques tel que : ΔG°, ΔH°, ΔS° est très importante pour mieux comprendre l'effet de la température sur l'adsorption.

Le tracé de la courbe lnk_L en fonction de 1/T permet de déterminer ΔH (pente de la droite) et ΔS (ordonnée à l'origine). La Figure IV.20 représente la courbe ln k_L=f (1/T).

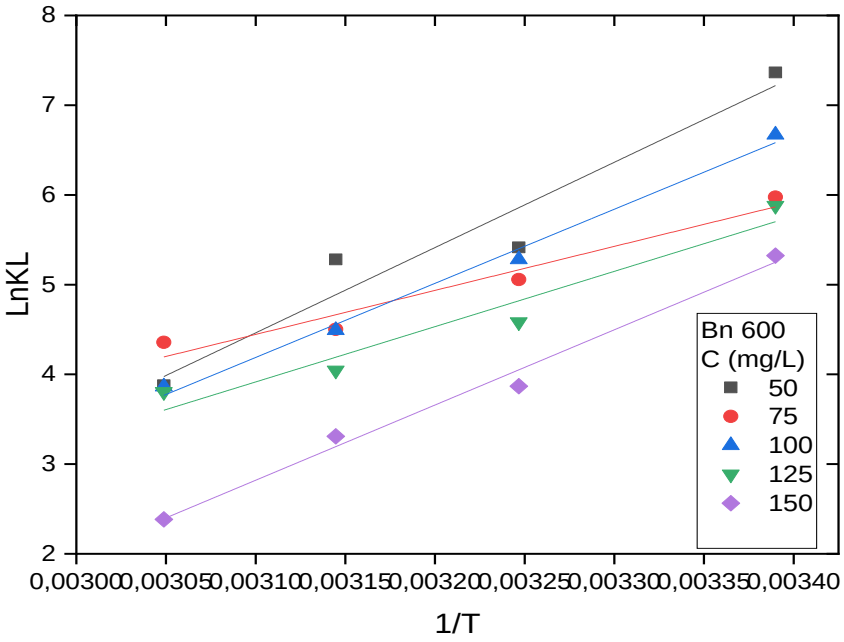


Figure IV.20 : Représentation de ln KL en fonction de (1/T).

Condition : V= 25ml, $T_{1=}$ 22°C, $T_{2=}$ 35°C, $T_{3=}$ 45°C, $T_{4=}$55°C, t= 60min, pH=7

C_1= 50mg, C_2 =75mg/l, C_3 =100mg/l, C_4=125mg/l, C_5=150mg/l

V agitation = 250tours/min.

Les valeurs calculées des paramètres thermodynamiques de l'adsorption de cristal violet sur la bentonite 600°C sont présentées dans le Tableau IV.6.

Tableau IV.6 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du cristal violet sur la bentonite 600°C

Concentration initial (mg/L)	ΔG° (KJ/mol)				ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (J/mol. K)
	T (°C)					
	22	35	45	55		
50	-18,062	-13,865	-13,961	-10,577	-79,033	-207,899
75	-16,360	-12,947	-11,901	-11,880	-33,951	-68,154
100	-16,360	-13,522	-11,875	-10,534	-68,671	-178,060
125	-14,423	-11,734	-10,693	-10,376	-49,679	-121,916
150	-13,056	-9,905	-8,750	-6,501	-69,706	-192,643

D'après les résultats du Tableau IV.6, on peut conclure les points suivants :

• La valeur négative de l'enthalpie standard ΔH^o indique que le processus d'adsorption de cristal violet sur la bentonite 600°C est exothermique. Cette nature confirme que l'adsorption est de nature physique.

• Les valeurs négatives de l'entropie ΔS^o indique qu'il y'avait une diminution du désordre, dans le système de solution à l'interface solide-soluté. C'est-à-dire que les molécules du colorant tendent vers un ordre plus élevé que celui avant adsorption, en s'organisant et en se fixant sur les sites de l'adsorbant.

• Les valeurs négatives de l'enthalpie libre ΔG^o pour les quatre températures étudiées, indiquent que le processus d'adsorption de CV est spontané et irréversible

• Les valeurs de l'enthalpie libre ΔG qui sont comprise entre 0 et 20 confirment également la nature physique de l'adsorption.

IV.8. Comparaison de quelques adsorbants pour l'élimination du CV :

La comparaison de quelques adsorbants pour l'élimination du CV avec le résultat obtenu avec notre bentonite 600°C est présentée sur le Tableau IV.7. On remarque que la capacité d'adsorption maximale de notre adsorbant est comparable à quelques adsorbants, et même supérieure à d'autres. Donc la bentonite 600°C possède un pouvoir optionnel remarquable et qui mérite d'être exploité avec d'autres adsorbats.

Tableau IV.7 : Comparaison de quelques adsorbants pour l'élimination du CV.

Adsorbants	Q_m**(mg/ g)**	**Références**
Bentonite600°C	163,651	Notre travail
Sol-Ag NP	1 ,918	(Satapathy et Das, 2014)
ZnO-NRs Charbon actif	113,64	(Dil et al., 2016a)
charbon activé à l'acide phosphorique	60,42	(Senthilkumaar et al., 2006)
Charbon activé à l'acide sulfurique	85,84	(Senthilkumaar et al., 2006)
Charbon actif magnétiquement modifié	67,1	(Hamidzadeh et al., 2015)
Zéolite magnétique	0,9711	(Hamidzadeh et al., 2015)
Silice aminée	40	(Yang et al., 2014)
Fer zérovalent supporté par la kaolinite	129 ,9	(Chen et al., 2013)
Composite polyacrylamide-bentonite	144,60	(Anirudhan et al., 2009)
Coquille d'amande	114	(Ishaq et al., 2016)
Zéolithe de cendres volantes	19,6	(Bertolini et al., 2013)
Zéolithe de cendres résiduelles	17,6	(Bertolini et al., 2013)
Zéolithe-Mt	150,516	(Sarabadan et al., 2019)
Charbon activée Merck	84,11	(Sarabadan et al., 2019)
Bentonite activée par l'acide	278,80	(Aichour et al., 2020)
argile naturelle	526	(Guiza et al., 2003)
argile naturelle	206,73	(Alorabi et al., 2021)

Conclusion générale

Conclusion générale :

On a étudié l'élimination par adsorption d'un polluant organique, le cristal violet, sur la bentonite brute et les bentonites modifiée thermiquement 300°C et 600°C. On a analysé la cinétique d'adsorption en fonction de divers paramètres tels que le temps de contact, la masse de l'adsorbant, la concentration de l'adsorbat, le pH de la solution, et la température.

Les expériences ont démontré que la bentonite 600°C présente des caractéristiques d'adsorption bénéfiques pour éliminer ce colorant. On obtient le taux d'élimination optimal du cristal violet pendant une période d'équilibre de 60 minutes à un pH de 7. Selon les valeurs des coefficients de corrélation, la cinétique d'adsorption du colorant correspond au modèle du pseudo-second ordre et l'isotherme de SIPS est le plus adapté. Selon l'analyse thermodynamique, l'adsorption est exothermique de type physique.

L'étude de l'adsorption du Crystal violet sur la bentonite de Maghnia a été réalisée en utilisant trois types cet adsorbant ; à savoir : la bentonite brute et deux bentonites modifiées thermiquement Bn300°C et Bn600°C. L'évolution de l'adsorption en fonction de divers paramètres tels que le temps de contact, la masse de l'adsorbant, la concentration de l'adsorbat le pH de la solution, et la température a été examinée. Ceci afin de déterminer les conditions optimales du procédé d'adsorption de ce colorant. Ce travail est une approche qui vise la valorisation d'une ressource naturelle disponible en Algérie et moins chère que les charbons actifs.

D'après les résultats de cette étude on peut conclure les points suivants :

- On estime que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption du cristal violet par la bentonite est d'environ 1 heure ou même inférieur.

- La bentonite 600°C présente des caractéristiques d'adsorption -un petit peu- plus importantes pour éliminer ce colorant, avec un rendement 99,96% sous les conditions suivantes: masse de bentonite modifiées de 0,075g , concentration 100mg/L de cristal violet, V= 25ml, pH= 7 t= 60min, Vitesse d'agitation= 250 tours/min.

- Le pH joue un rôle important dans la rétention du cristal violet par les différents échantillons de bentonite, avec une adsorption maximale à l'équilibre observée pour un pH de 7.

Conclusion générale

- La température joue un rôle essentiel dans la plupart des processus d'adsorption de type physique, dans notre système étudié, elle a un effet négligeable.

- Le modèle de SIPS se démarque des deux autres modèles d'adsorption, Langmuir et Freundlich, pour expliquer l'adsorption du CV sur la bentonite Bn600°C dans le domaine des concentrations étudiées.

- L'analyse thermodynamique démontre que l'adsorption est un processus de nature physique et exothermique.

- L'adsorption du cristal violet suit rigoureusement le modèle de pseudo second ordre.

Comme perspectives de ce travail, on propose d'utiliser ces adsorbants pour éliminer d'autres molécules organiques et inorganiques, tels les métaux lourds considérées comme polluants nocifs présents dans les eaux et les eaux.

Références bibliographiques

Références bibliographiques :

[1] Amirouche L. Etude du pouvoir de sorption du cuivre (II), du Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes. Mémoire de Magister. Université de Tizi-Ouzou, 2011.

[2] Bouras O. Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. These de doctorat. Université de Limoges, 2003.

[3] Bouazza F. Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées Mémoire de Magister. Université de Tlemcen 2012.

[4] ben chelem _ Bouazza pdf. n.d. http://dspace.univ-ouargla.dz/jspui.

[5] Gupta VK, Suhas. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. Journal of Environmental Management ,90:2313;2009.

[6] Cécile Valette, Mady Capon, Véronique Courilleau-Haverlant. Chimie des couleurs et des odeurs. ENS Cachan, 1993.

[7] Yassine B. Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse. Université Côte d'Azur, 2016.

[8] Guivarch E. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton" : application à la minéralisation des colorants synthétiques. These de doctorat. Université de Marne-la-Vallée, 2004.

[9] Dermatoses Professionnelles Aux Colorants: Fiche D'allergologie-Dermatologie Professionnelle | PDF | Allergie n.d. https://fr.scribd.com/document/550010613/1-12.

[10] Abdenour Z, Borhane G. Elimination d'un colorant par adsorption sur support solide et par procédés photochimiques, en milieu aqueux. Mémoire de Magister. Université Constantine1, 2017.

[11] Makar AB, McMartin KE, Palese M, Tephly TR. Formate assay in body fluids: application in methanol poisoning. Biochem Med, 13:117–26; 1975. https://doi.org/10.1016/0006-2944(75)90147-7.

[12] Chow YW, Pietranico R, Mukerji A. Studies of oxygen binding energy to hemoglobin molecule. Biochem Biophys Res Commun, 66:1424–31; 1975. https://doi.org/10.1016/0006-291x(75)90518-5.

[13] Fänge R, Lidman U. Secretion of sulfuric acid in Cassidaria echinophora Lamarck (Mollusca: Mesogastropoda, marine carnivorous snail). Comp Biochem Physiol A Comp Physiol, 53:101–3; 19776. https://doi.org/10.1016/s0300-9629(76)80019-9.

[14] Megel H, Raychaudhuri A, Thomas LL. The effect of tilorone on the local graft-versus-host reaction in rats. Transplantation, 21:81–3;1976.

[15] Reinhardt C, Travis AS. Heinrich Caro and the creation of modern chemical industry. Dordrecht Boston: Kluwer academic publ; 2000.

[16] Canada E et C climatique. Ébauche d'évaluation préalable Groupe des triaryméthanes 2018. https://www.canada.ca/fr/environnement-changement-climatique/services/evaluation-substances-existantes/ebauche-evaluation-prealable-groupe-triarylmethanes.html.

[17] Hammami S. Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. phd thèse. Université de Marne la Vallée, 2008.

[18] https://fr.wikipedia.org/wiki/Dose_l%C3%A9tale_m%C3%A9diane.

[19] Caillère S, Hénin S, Rautureau M. Minéralogie des argiles.2. Classification et nomenclature. 2e édition entièrement refondue de l'ouvrage 'Minéralogie des argiles' de S. Caillère et S. Hénin. Paris: Masson; 1982.

[20] Lipatov IS. Colloid Chemistry of Polymers. Elsevier; 1988.

[21] Mamoune SMA. Caractérisation et modelisation des argiles de la région de Tlemcen en utilisant les réseaux de neurones. Tlemcen, Université Abou Bekr Belkaïd, 2009.

[22] Laribi S, Fleureau jean-marie, Grossiord J-L, Kbir-Ariguib N. Comparative yield stress determination for pure and interstratified smectite clays. Rheologica Acta, 44:262–9;2005. https://doi.org/10.1007/s00397-004-0406-3.

[23] Bougdah N. Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite. Mémoire de Magister. Université Skikda, 2007.

[24] Mouncif M, Tamoh S, Faid M, Achkari-Begdouri A. A study of chemical and microbiological characteristics of olive mill waste water in Morocco, 44:335–8; 1993. https://doi.org/10.3989/gya.1993.v44.i6.1059.

[25] Salles F. Hydratation des argiles gonflantes: séquence d'hydratation multi-échelle et détermination des énergies macroscopiques à partir des propriétés microscopiques. These de doctorat. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2006.

[26] Souakir M. Elaboration et caractérisations des composites hybrides PEHD/fibres PET recyclés/montmorillonite organophile : Etude des effets de la composition et du traitement de surface de la fibre PET. Mémoire de Magister. Université de Sétif, 2018.

[27] Boulkrah H. Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants. Mémoire de Magister. Université de Skikda, 1955.

[28] Technologie de traitement de la bentonite - ALPA Powder Technology n.d. https://www.alpapowder.com/fr/115208.

[29] Chirone R, Massimilla L, Russo S. Thermal activation of Bentonite and its effects on properties, 1054–60; 1979.

[30] Legaly G, Weiss A. Determination of the cation exchange capacity of bentonites. Clays and Clay Minerals, 1969.

[31] Ounissa K, K.e B. Biodégradabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants cationiques présents dans les éffluents liquides de la teinturerie de l'unité couvertes de Ain-Djassar 2017.

[32] Barka N. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation supporté photocatalytique sur TiO2. N65,40-65,Thèse de Doctorat,. These de doctorat. 2008.

[33] Belkebir D. Elimination d'un colorant cationique par une biomasse activée. Mémoire de Master. Université de Mostaganem, 2015.

[34] Ruthven DM. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. John Wiley & Sons; 1984.

[35] Huchon R. Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports “medias” : application à la conception d’un photoréacteur pilote. These de doctorat. Lyon 1, 2006.

[36] Hattab F. Etude de l\’adsorption des métaux lourds (Cr+6, Cd+2) par le charbon du bois. Thesis. Université Ibn Khaldoun -Tiaret-, 2004.

[37] Guignard D. L’Essentiel de la cinétique et de la thermodynamique chimique: à travers les problèmes de concours. ELLIPSES; 1992.

[38] Dorofeyeva LV. Obtaining of measles virus haemagglutinin from strain L-16 grown in primary cell cultures. Acta Virol, 19:497; 1975.

[39] S L. Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar 1898;24:1–39.

[40] Bose KS, Sarma RH. Delineation of the intimate details of the backbone conformation of pyridine nucleotide coenzymes in aqueous solution. Biochem Biophys Res Commun, 66:1173–9; 1975.

[41] Hadj Salah N. Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe. These de doctorat. Grenoble, 2012.

[42] Dabrowski A, Podkościelny P, Hubicki Z, Barczak M. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon--a critical review, 2005.

[43] Sun Q, Yang L. The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle. Water Research, 37:1535–44; 2003. https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00520-1.

[44] Masson S. Étude de l’adsorption de micropolluants émergents sur des tissus de carbone activé. These de doctorat. Université Grenoble Alpes (ComUE), 2015.

[45] Zeggai S, Kherchouche L. Etude de l’adsorption d’un colorant textile en solutions aqueuses sur un charbon actif. Mémoire de Master. Université Djilali Bounaama Khemis Miliana, 2018.

[46] Sehailia K, Fatma T. Etude d'adsorption du Rouge Congo en phase aqueuse sur les feuilles de palmier. Mémoire de Master. Université Ouargla, 2019.