



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur  
et de la Recherche Scientifique  
Université de Tissemsilt



Faculté des Sciences et de la Technologie  
Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme  
de Master académique en

Filière : **Chimie**

Spécialité : **Chimie moléculaire**

Présentée par :

- **Belghazi abderrahmane**
- **Zourgui bilal**

*Thème*

---

**Adsorption du bleu de méthylène par l'argile illite-  
montmorillonite de la région de Naima -Tiaret -Algérie  
chimiquement modifiée**

---

Soutenu le : **19 /06/2022**

**Devant le Jury :**

Mr . kaas sid AHMED	Président	MAA.	Univ-Tissemsilt
Mr. Taibi Mohamed	Encadreur	MCB	Univ-Tissemsilt
M <sup>me</sup> . Kassir oum elkheir	Examinatrice	MAA	Univ-Tissemsilt

**Année universitaire : 2021-2022**

## **Remerciements**

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

*En second lieu, nous tenons à remercier notre promoteur **M<sup>r</sup> taibi med** ;  
son précieux conseil et son aide durant toute la période du travail.*

*Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury **Mr . kaas sid  
AHMED et M<sup>me</sup>. Kassir oum elkheir** qui ont accepté d'examiner notre  
travail et de l'enrichir par leurs propositions.*

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



**BELGHAZI et ZOURGUI.**

# *Dédicaces*

*Je dédie cet humble travail*

*A Mes très chers parents*

*Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour Dont  
ils ne cessent de me combler. Que dieu leur procure bonne santé  
et longue vie*

*Je les remercie de m'avoir accompagnée tout au long de mon parcours*

*À ma chère épouse*

*A mes chers frères*

*A (AYA & Samia)*

*Merci également à tous ceux qui ont, un jour ou l'autre, m'ont  
offert leurs amitiés et des moments  
inoubliables...*

*ABDERRAHMANE*

# *Dédicaces*

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

Je dédie ce travail à mes parents qui m'ont soutenu avec leurs encouragements à  
et qui m'ont mené à cet aboutissement, en hommage affectueux.

A ma femme pour ces encouragements durant la réalisation de ce travail.

A ma belle fille Batoul Elraihane pour son amour..

A mes frères.

A mes chers soeurs.

A toute ma famille.

A tous mes amis.

A tous les étudiants SM de la promotion 2021– 2022

A tous ceux qui par un mot m'ont donné la force

*bilal*

# *Sommaire*

---

## Sommaire

Introduction Générale	1
CHAPITRE I : Généralités sur les argiles.	3
I.1- ARGILE :	3
I -2- Minéralogie de l'argile :	5
I -2- 1- Structure des minéraux argileux :	5
I -2- 2- La couche tétraédrique :	6
I -2- 3-La couche octaédrique :	7
I -3- Principales argiles :	8
I -3-1- Kaolinite :	8
I -3-2-Smectites :	9
I -3-3- Illites :	10
I -3-3- Chlorites :	11
I -4- Caractérisations minéralogiques des matériaux:	12
I -5- Classification des minéraux argileux :	13
I -6- Utilisations des argiles :	14
Chapitre II : Généralités sur l'adsorption	15
II.1. Définition	15
II .2. Les types d'adsorption:	16
II.2.1. Adsorption physique : physisorption	16
II .2.2. Adsorption chimique : chimisorption	17
II .3.Les adsorbants Minéraux	17
II .4 .Critère de la bonne qualité de l'adsorbant	18
II .5.Facteurs influençant le phénomène d'adsorption	19
II .5.1.Nature de l'adsorbant :	19
II .5.2.L'influence de l'adsorbat :	19
II .5.3.Effet de la température	19
II .5.4.Effet de la surface spécifique :	19
II .5.5.Effet de l'agitation	19
II .5.6.L'effet du PH :	19
II .6. Isothermes d'adsorption	20
II .6. 1.Définition de l'isotherme	20
II .6.2 . Classification des isothermes d'adsorption	20

---

II .6.2.1. Classe L	21
II .6.2.2. Classe H :	21
II .6.2.3. Classe C	21
II .6.2.4. Classe S :	22
II .7. Modèles d'isothermes d'adsorption	22
II .7.1 . Modèle de Langmuir :	22
II .7.2 . Modèle de Freundlich :	23
II .7.3 . Modèle de Temkin	24
II .7.4 . Modèle de Dubnin-Radushkevich	24
II .8. Cinétique d'adsorption :	24
II .8.1 . Modèle de pseudo premier ordre	25
II .8.2 .Modèle de pseudo- second ordre	25
II .9. Thermodynamique d'adsorption	26
II .10 . Capacité d'Adsorption	26
II .11 . Application industrielle de l'adsorption	26
II .12 . Utilisation d'adsorption	27
II .13 . Les colorants :	27
II . 13.1.Quelques dates importantes	27
II .13 .2. Classification des colorants	28
II .13 .1.Classification chimique :	28
□ Les colorants azoïques	29
□ Les colorants anthraquinoniques	29
□ Les colorants xanthène	30
□ Les phtalocyanines	30
□ Les colorants nitrés et nitrosés	30
□ Les colorants triphénylméthanes	31
□ Les colorants dispersés	31
□ Les colorants d'oxydation :	31
□ Les pigments	31
II .13.2.Toxicité des colorants	32
II .13.3.L'adsorption du bleu de méthylène :	35
Chapitre III : Méthodes et techniques expérimentales	36
III -1- Introduction	36
III -2 -Les méthodes d'étude des minéraux argileux :	36

---

III -2-1- Spectrométrie de fluorescence des rayons X (F R X)	36
III -2-1-1- Diffractométrie des rayons X (DRX) :	37
III -2-1-2- Étude des phases cristallines	38
III -2-1-3- Affinement des paramètres de maille	39
III -2-2 -Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IR-TF) :	39
A-Dans le moyen infrarouge (MIR) :	40
B-Dans le proche infrarouge (PIR)	40
III -3-Microscopie électronique à balayage (MEB) :	41
III -3-1- Principe	41
III -3-2- Les électrons secondaires	43
III -3-3- Les électrons rétro-diffusés	43
III -4- Méthode de dosage, spectroscopie UV- VISIBLE	43
III -4-1- Etalonnage des solutions	44
III -4-2 Mesure de la surface spécifique	44
III -5-Matériels et appareillage	44
III -5-1-Matériels utilisés :	44
III -5-2 -Les produits utilisés	45
III -5-3 Les appareillages :	46
□ Centrifugeuse:	46
□ Agitateur magnétique chauffant:	47
III -6- Méthodologie	47
III -6-1 - La loi de Beer – Lambert:	47
III -6-2- La capacité d'adsorption du colorant bleu de méthylène a été calculée en utilisant la formule suivante	47
III -6-3 - Les étapes pratiques de l'application	48
III -6-3-1- Préparation de solution mère le bleu de méthylène	48
III -6-2-2- Préparation des solutions diluées	48
III -7- Les effets de certain paramètre sur l'adsorption du BM :	49
III -7-1-Cinétique d'adsorption (temps de contact) :	49
III -7-2- L'effet de la concentration de l'adsorbat (BM):	49
III -7-3- L'effet de la température :	49
A.Caractérisation des argiles utilisées	50
IV-1 -Les matières premières argileuses utilisées dans la région de NAÏMA:	50
IV-2- Origine et contexte géologique	51



---

IV-2-1-Origine des matériaux	51
IV-3- Caractérisation des matières premières	53
IV-3-1- Préparation des échantillons pour analyse physico-chimique	53
IV-3-2- Analyses physico-chimiques :	54
IV-3-2-1-Détermination de l'humidité résiduelle des échantillons de sol argileuse: Poids avant séchage (g)	54
IV -3-2-2-Perte au feu	54
IV-3-2-3-Analyse granulométrique	55
IV-3-2-4- Analyse granulométrique méthode à la pipete de robinson	56
-Protocole	56
-Prélèvement immédiat	56
IV-4- Détermination du pH dans l'eau et le KCl à 1M :	58
IV-5.Caractérisation du sol : Interprétations des résultats	59
IV-5-1 .Analyse par DRX	60
IV-5-2.Composition minéralogique	60
IV-6- Purification de l'argile :	61
IV-6-1- Traitement préliminaire	61
IV-6-2-Capacité d'échange cationique (CEC) : Détermination de la méthode CEC au bleu de méthylène (Brindley et Thomson, 1970).	62
IV-6-3- Préparation d'une solution de concentration en suspension d'argile égale à 1,25 g /l :	62
IV-7-X-ray fluorescence (XRF) spectromètre	63
IV-7-1-Diffraction des rayons X (DRX) :	63
IV.7 .2.Analyse MEB :	64
IV .7.3. Spectroscopie infrarouge de l'argile brute de Naima- Tiaret :	66
IV.7.4.La diffraction des rayons X(DRX) de l'argile brute de Naima- Tiaret :	67
B . Adsorption du bleu de méthylène:	69
IV-8-Résultats d'adsorption :	69
IV-8-1-Caractéristique spectrophotométrique du bleu de méthylène (BM) :	69
IV.8.2. Courbe d'étalonnage :	69
IV-9-Influence de quelques paramètres :	70
IV-9-1- Cinétique d'adsorption (temps de contact) :	70
IV-9-2-Modélisation de la cinétique d'adsorption :	71
IV -9-2-1-Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre :	71
IV-9-2-2-Modèle de la cinétique du pseudo- second ordre :	72

---

IV-9-2-3- Modèle Elovich :	73
IV-9-3-L'isotherme d'adsorption :	75
IV.9 -4-Modélisation thermodynamique	76
IV-9-4-1-Modèle de Langmuir	76
IV-9-4-2-Isotherme de Freundlich :	76
IV-9-4-3-L'isotherme Dubinin – Radushkevich (D – R)	77
IV-9-5- Effet de la température	79
IV-9-6-Paramètres thermodynamiques d'adsorption	79
IV-10-Comparaison avec d'autres études	81
<i>CONCLUSION GENERALE</i>	82
<i>BIBLIOGRAPHIE</i>	
Références bibliographiques	

## LISTE DES FIGURES

## CHAPITRE I

<b>Figure 1</b> : Structure en feuillets des argiles observée au microscope électronique à balayage .....	5
<b>Figure 2</b> : - Représentations d'un tétraèdre (1) et d'un octaèdre (3), types de l'agencement de tétraèdres et octaèdres respectivement en couches tétraédrique (2) et octaédrique (4) .....	6
<b>Figure 3</b> :Éléments structuraux des tétraèdres .....	7
<b>Figure 4</b> - Eléments structuraux des octaèdres.....	7
<b>Figure 5</b> -Kaolinite (MEB).....	8
<b>Figure -6</b> : Smectite (MEB). .....	9
<b>Figure -7</b> : Illites (MEB) .....	10
<b>Figure -8</b> : Chlorite (MEB).....	11
<b>Figure -9</b> : Types de phyllo-silicates formés au cours de l'altération. ....	12

## CHAPITRE II

<b>Figure 10</b> :Représentation schématique des phénomènes de transfere et d'interaction une stucture poreure .....	15
<b>Figure 11</b> : Termes de base pour l'adsorption.....	16
<b>Figure 12</b> : Schéma de l'adsorption physique.....	16
<b>Figure 13</b> : classification des isothermes d'adsorption selon Giles.....	20
<b>Figure 14</b> : Azobenzène.....	29
<b>Figure 15</b> : Anthraquinone.....	29
<b>Figure 16</b> : structure chimique des colorants indigoïdes.....	29
<b>Figure 17</b> : structure chimique des colorants xanthène.....	30
<b>Figure18</b> : structure chimique des colorants pigments synthétiques.....	30
<b>Figure19</b> : structure chimique des colorants ortho nitro phénol.....	31
<b>Figure 20</b> : structure chimique de basic C.I. Green 4.....	31
<b>Figure 21</b> :Structure du bleu de méthylène.....	34
<b>Figure 22</b> : Spectre visible du colorant bleu de méthylène étudié (concentration en colorant 20 mg•L <sup>-1</sup> ).....	35

## Chapitre III

<b>Figure 24</b> : Schéma de principe du diffractomètre RX .....	38
<b>Figure 25</b> : Schéma simplifié du dispositif de MEB.....	42
<b>Figure 26</b> : Ensemble des radiations pouvant être émises lors del'interaction entre un	

faisceau d'électrons et un échantillon .....	42
<b>Figure 27:</b> L'argile brute.....	45
<b>Figure 28:</b> La formule de bleu de méthylène.....	45
<b>Figure.29 :</b> Spectrophotomètre UV visible.....	46
<b>Figure 30:</b> Centrifugeuse.....	46
<b>Figure 31:</b> Agitateur magnétique chauffant.....	47
<b>Figure 32 :</b> Solutions diluées du BM.....	48

### *Chapitre IV*

<b>(Figure 33) :</b> Situation géographique de municipalité de Naima .....	50
<b>Figure( 34 a)</b> Dépôt superficiel d'argiles dans les périodes de crue du site G(1).....	52
<b>Figure( 34 -b)</b> Les horizons d'après l'ouverture d'une carrière d'exploitation.....	52
<b>Figure (34 C)</b> Carrière d'exploitation de l'argile G(1) dans le lit du cours d'eau (bas fond) .....	53
<b>Figure (34- d)</b> Exploitation souterraine de l'argile G(1) de l'horizon 3.....	53
<b>Figure 35 :</b> Fraction granulométrique $f_g(a_0)$ .....	58
<b>Figure 36:</b> L'image MEB de l'échantillon brute, RM.....	65
<b>Figure 37a-:</b> Spectre infrarouge de l'argile brute.....	66
<b>Figure 37b-:</b> Spectre infrarouge de l'argile traité .....	66
<b>Figure 38 :</b> Spectre diffraction des rayons X de l'argile brute de Tiaret.....	68
<b>Figure 39 :</b> Spectre d'adsorption du bleu de (25 mg/l) en solution aqueuse .....	69
<b>Figure 40 :</b> Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.....	70
<b>Figure 41:</b> Cinétique d'adsorption du BM sur L'argile brute.....	71
<b>Figure 42:</b> Application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre du BM sur l'argile brute de Tiaret.....	72
<b>Figure 43:</b> Application du modèle cinétique du pseudo-second ordre du BM sur l'argile brute de tiaret .....	73
<b>Figure 44 :</b> Application du Modèle Elovich .....	74
<b>Figure 45 :</b> L'isotherme d'adsorption du BM sur L'argile Brut et traité.....	75
<b>Figure 46:</b> Isotherme de l'adsorption de BM par l'équation de Langmuir.....	76
<b>Figure 47:</b> Isotherme de l'adsorption de BM par l'équation de Freundlich.....	77
<b>Figure 48 :</b> L'isotherme Dubinin – Radushkevich (D – R).....	78
<b>Figure 49:</b> Influence de la température sur l'adsorption du BM sur l'argile.....	79
<b>Figure 50 :</b> Paramètres thermodynamiques d'adsorption.....	80

## *LISTE DES TABLEAUX*

### **CHAPITRE I**

<b>Tableau 1</b> : Comparaison entre les différentes argiles .....	12
<b>Tableau 2</b> : Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs Espèces .....	13
<b>Tableau 3</b> : Les principales utilisations de l'argile Secteurs d'utilisation Exemple d'application .....	14

### **CHAPITRE II**

<b>Tableau 4</b> : Principales Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique....	17
<b>Tableau 5</b> : Classification des colorants .....	28

### **CHAPITRE IV**

<b>Tableau 6</b> : Les coordonnées de municipalité de Naima.....	50
<b>Tableau 7</b> : Humidité résiduelle des sols argileux .....	54
<b>Tableaux 8</b> : Teneur en matière organique dans les sols argileux . .....	55
<b>Tableaux 9</b> : Vitesse de chute des différentes fractions du sol argileux.....	56
<b>Tableaux 10</b> : Répartition des différentes particules des sols argileux.....	57
<b>Tableaux 11</b> : Caractéristiques physico-chimiques de l'extrait sol/ solution (H <sub>2</sub> O) à 25°C.....	59
<b>Tableaux 12</b> : Importance semi-quantitative des phases cristallines dans les matériaux étudiés .....	60
<b>Tableaux 13</b> : Les phases cristallines contenues dans les minéraux.....	61
<b>Tableau 14</b> : Préparation des solutions mères et filles de bleu méthylène.....	62
<b>Tableau 15</b> : Capacité d'échange cationique (CEC) en meq/100 g des minéraux argileux.....	63
<b>Tableau 16</b> : L'acidité de surface de l'argile brute RM.....	63
<b>Tableau 17</b> : Propriétés Physico-chimiques d'échantillons d'argiles (Wt.%).....	63
<b>Tableau 18</b> : Bandes d'adsorption IR de l'argile de Tiaret.....	67
<b>Tableau 19</b> : les absorbances des tous les concentrations réalisés pour tracer la courbe d'étalonnage . .....	69
<b>Tableau 20</b> : Cinétique d'adsorption du BM sur : L'argile .....	70
<b>Tableau 21</b> : modèle cinétique du pseudo-premier ordre du BM sur l'argile brute de Tiaret .....	72
<b>Tableau 22</b> : Application du modèle cinétique du pseudo-second ordre du BM sur l'argile brute de tiaret.....	73

<b>Tableau 23:</b> Application du Modèle Elovich.....	73
<b>Tableau 24 :</b> Valeurs des coefficients de corrélation des deux modèles cinétiques linéarités avec les résultats expérimentaux, et valeurs calculées de certains paramètres.....	74
<b>Tableau 25:</b> L'isotherme d'adsorption du BM sur L'argile brute.....	75
<b>Tableau 26:</b> L'isotherme d'adsorption du BM sur L'argile traité.....	75
<b>Tableau 27 :</b> Isotherme de l'adsorption de BM sur L'argile brute par l'équation de Langmuir .....	76
<b>Tableau 28 :</b> Isotherme de l'adsorption de BM sur L'argile traité par l'équation de Langmuir .....	76
<b>Tableau 29 :</b> Isotherme de l'adsorption de BM par sur L'argile brute l'équation de Freundlich.....	77
<b>Tableau 30 :</b> Isotherme de l'adsorption de BM par sur L'argile traité l'équation de Freundlich.....	77
<b>Tableau 31 :</b> Isotherme de l'adsorption de BM par sur L'argile brute L'isotherme.....	77
<b>Tableau 32 :</b> Isotherme de l'adsorption de BM par sur L'argile traité L'isotherme Dubinin – Radushkevich (D – R).....	77
<b>Tableau 33:</b> Coefficients de corrélation et paramètres d'adsorption déduits du modèle de Langmuir et du modèle de Freundlich et du modèle de (D – R) après adsorption du BM sur l'argile brute avec une agitation 200 tr/min.....	78
<b>Tableau 34:</b> Influence du la température sur l'adsorption du BM sur l'argil .....	79
<b>Tableau 35 :</b> Paramètres thermodynamiques d'adsorption .....	80
<b>Tableau 36:</b> Valeurs des paramètres thermodynamiques d'adsorption du BM sur l'argile.....	80
<b>Tableau 37 :</b> Comparaison avec d'autres études.....	81

## LISTE DES ABREVIATIONS

- Arg b : Argile brute
- Arg tr : argile traité
- A : Absorbance de la solution
- ATD-TG :Analyse thermique différentielle, thermogravimétrie
- BM: Bleu de méthylène.
- BET : Brunauer, Emmet et Teller.
- $C_0$  : Concentration initiale en adsorbat on phase liquide (mg/l).
- C : Concentration molaire de l'absorbante (mol/l)
- C1 : Concentration de la solution mère (mg/l).
- C2 : Concentration de la solution fille.
- $C_e$  : La concentration instantanée a l'équilibre (mg/l)
- *D-R Dubinin-Radushkevich*
- DRX :diffraction des rayons X
- DO : densité optique .
- FR X : la spectrométrie de fluorescence des rayons X
- $I_0$  : L'intensité du faisceau émergent
- IR-TF : la spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier
- I: L'intensité du faisceau incident
- $K_L$ : La constante de Langmuir
- $K_F$ : Les constantes de Freundlich.
- $k_1$  : La constante de vitesse pour une cinétique de pseudo première ordre
- $K_d$  : Coefficient de distribution
- $k_2$  : La constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo- second ordre ( $mg.g^{-1} - min^{-1}$ )
- L : L'épaisseur de la cuve (cm)
- (LG) :Limon grossier.
- (LF) : Limon fin.
- MIR : moyen infrarouge
- (MEB) : Microscopie électronique à balayage

- $m$  : Masse de l'adsorbat (g).
- PIR : proche infrarouge
  
- $q_e$  : Quantité adsorbée à l'équilibre par un gramme d'adsorbant (mg/g).
- $q_t$  : La capacité d'adsorption à l'instant  $t$
- $q_m$  : Quantité d'adsorbat nécessaire couvrir la première couche de l'adsorbant (mg/g)
- $R_L$ : Paramètre d'équilibre
- SG : Sable grossier
- (SF) : Sable fin
- $T$  Tétraédrique
  
- UV-Vis : Ultraviolet-Visible
- $V_1$  : Volume de la solution mère à prélever.
- $V_2$  : Volume de la solution mère fille.
- $V$  : Volume de solution(l).
- $\Delta H$  Variation d'enthalpie (J. mol<sup>-1</sup>)
- $\Delta G$  Variation d'énergie libre (J. mol<sup>-1</sup>)
- $\Delta S$  Variation d'entropie (J. mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)



# **INTRODUCTION GENERALE**

### *Introduction Générale*

L'eau est à l'origine de la vie sur la terre. Pourtant, diverses activités humaines : industrielles, urbaines ou agricoles, provoquent sa pollution. A titre d'exemple, les teintures synthétiques utilisées en industrie textile sont déversées directement dans l'environnement aquatique sans aucun traitement préalable. Suite à cette grande menace de l'environnement, de nombreux travaux ont été réalisés sur la dépollution de l'eau au cours de ces dernières années. Plusieurs techniques de dépollution sont développées, dont l'adsorption est la plus employée [1].

Une solution alternative consisterait à utiliser d'autres matériaux adsorbants efficaces et plus économiques. Notre choix a porté sur un matériau qui se trouve en abondance en Algérie (Tiaret), c'est l'argile à l'état brute.

Dans cette optique, l'utilisation de l'argile en tant qu'adsorbant présente un grand intérêt en raison de son efficacité, son coût accessible et son abondance .

Les colorants comme le bleu de méthylène a la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement donc ils nécessitent la technique de l'adsorption pour les dégrader.

L'objectif de notre travail, est d'étudier la capacité d'adsorption d'un polluant fréquemment présent dans les effluents industriels et domestiques comme le bleu de méthylène sur l'argile brute de Algérie.

Ce travail est présenté sous forme de la manière suivante :

**Le premier chapitre**, consiste les Généralités sur les argiles.

et la connaissance des argiles (leur formation, structure et leur application),

**Le deuxième chapitre** consiste les principes de base concernant l'adsorption, et les types d'adsorption, ainsi que ses principales applications sont abordées particulièrement détaillées, les diverses étapes gouvernant le processus d'adsorption sont abordées ainsi que les modèles employés pour décrire la cinétique et les isothermes d'adsorption sont présentes et les principaux facteurs influençant l'adsorption sont

également évoques, consacré sur les colorants et les types des colorants.

consiste une étude bibliographique sur l'adsorption, leur types, et les principales facteurs influence sur l'adsorption, ainsi que les modèles employés pour décrire la cinétique et les isothermes d'adsorption, et nous avons résumé quelques informations indispensables sur les colorants.

*Le troisième chapitre*, nous exposons les réactifs et les matériels, ainsi que méthodes expérimentale et analytiques, propres à l'élimination du colorant nous exposons les réactifs et les matériels, ainsi que méthodes expérimentale et analytiques, propres à l'élimination du colorant .

*Le dernier chapitre*, présente tous les résultats expérimentaux obtenus ainsi que leurs discussions ; l'influence des différents paramètres sur l'adsorption du bleu méthylène (BM) par l'argile brute et traité, telles que : le temps de contact , la concentration initiale du colorants, la température, et validation des quelques modèles des isothermes et cinétique et Modélisation thermodynamique d'adsorption.

La conclusion générale résume les principaux résultats de ce travail de recherche.

# ***CHAPITRE I***

## ***Généralités sur les argiles***

## CHAPITRE I : Généralités sur les argiles.

### **I.1- ARGILE :**

Il existe plusieurs définitions des argiles, le terme « argile » n'aura pas le même sens en mécanique des sols et des roches, ou en physique du sol; il désigne, selon les cas, un ensemble d'espèces minérales, une famille de roches, une catégorie de sols ou encore une classe granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à 2 micromètres[1]

L'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme des débris rocheux de formule générale ( $Al_2O_3$ ,  $XSiO_2$ ,  $YH_2O$ ).

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par [2]

- Leur abondance dans la nature,
- L'importance des surfaces qu'elles développent,
- La présence de charges électriques sur ces surfaces,
- L'échangeabilité des cations interfoliaires responsable de l'hydratation et du gonflement, ce qui confère à ces argiles des propriétés hydrophiles.

L'argile brute est constituée généralement d'un composant minéral de base (kaolinite, montmorillonite, etc...) et de certaines impuretés

Les impuretés sont constituées de :

- a. Oxydes et hydroxydes de silicium : (le quartz et la cristobalite).
- b. Minéraux ferrifères : l'hématite  $Fe_2O_3$ , la magnétite  $Fe_3O_4$ .
- c. Carbonates : la calcite  $CaCO_3$ , la dolomite  $CaMg(CO_3)_2$ .
- d. Oxydes et hydroxydes d'aluminium : La gibbsite  $Al(OH)_3$ .
- e. Matières organiques[3]

L'argile ou appelé aussi Terre glaise, est une matière naturelle première, résultant de la décomposition des roches mères [4]

Ils sont utilisés depuis les civilisations anciennes dans divers domaines.

L'argile contient des quantités essentiellement de silice, d'alumine, d'eau et de faibles quantités de sodium (Na), et de potassium (k) et souvent de quantités non négligeables de (fer), magnésium (Mg) [5]

Dans les ouvrages de référence, différentes définitions d'argile sont proposées. Par exemple, Eslinger Peaver définissent les argiles comme un minéral qui domine dans la fraction fine < 2 microns Desroches et des sols. Par contre, Weaver regroupe tous les minéraux phyllo

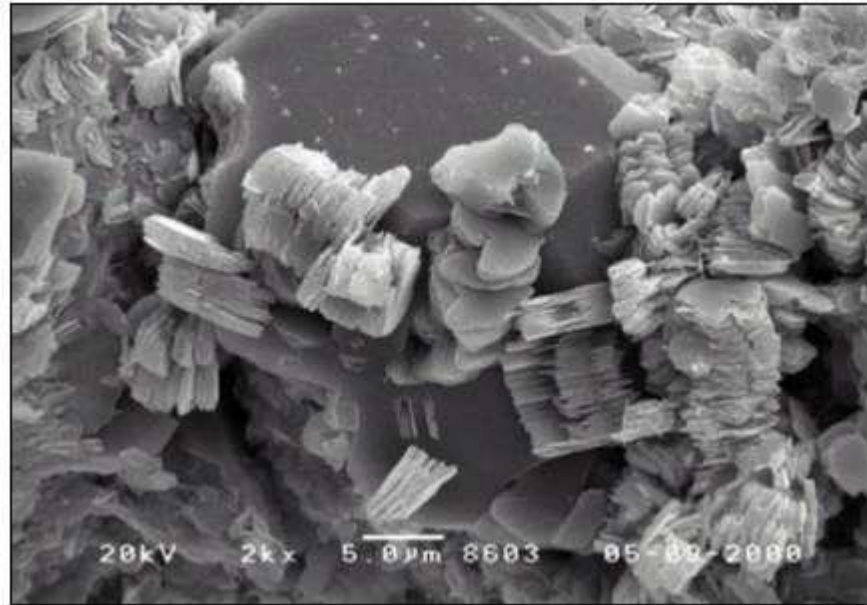
silicatés sans aucune connotation de taille et propose d'utiliser le terme de "physils " pour éviter les confusions[6]

Les propriétés minéralogiques et physico-chimiques des argiles suscitent un intérêt particulier dans beaucoup d'applications dont le traitement des eaux, peinture, barrière pour les polluants, adsorbant, catalyseur, etc. (Grim ; Moore et Reynolds ; Bergaya et Lagaly). L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, leur bas coût, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Le comportement des argiles dans le cadre de l'interaction argile/polluant (Brigatti et al; Bereket et al; Auboiroux) explique les nombreux travaux concernant les réactions d'échanges dans le système argile-eau [7] .

Les argiles jouent alors divers rôles par leurs propriétés physico-chimiques particulières; par leurs charges négatives, elles fixent les cations sous la forme échangeable; avec la matière organique elles contribuent à une organisation structurale favorable à la circulation de l'eau et de l'air; par leur capacité d'absorber de l'eau entre les feuillets (Argiles gonflantes). Toutes ces propriétés font de l'argile un matériau d'une qualité exceptionnelle[8]

Plusieurs travaux antérieurs à travers le monde ont montré que des minéraux argileux de smectite, de montmorillonite, de bentonite, d'Illite, de vermiculite, de Kaolinite ou encore de sépiolite ont des capacités d'adsorption des métaux lourds dans les effluents et les eaux contaminées. Récemment, des études conduites sur des mélanges d'argiles naturelles ont montré leur efficacité pour l'élimination de certains ions dans des solutions aqueuses synthétiques. Le paramètre le plus important, contrôlant l'adsorption des métaux lourds relevé dans la littérature est le pH[9]

- le terme "argile" se réfère au matériau naturel (la roche), qui comporte majoritairement des minéraux argileux associés à d'autres minéraux qui n'induisent aucune plasticité tels que le quartz, le calcaire, la dolomie, le gypse, les oxydes, les hydroxydes...), et qui ne durcissent pas forcément au séchage et la cuisson. Dans le cadre de cette étude, nous définissons l'argile comme une matière première minérale plastique à l'état humide comportant majoritairement des minéraux argileux (appartenant à la famille des phyllo silicates) et dont le diamètre moyen des particules est relativement fin ( $< 2 \mu\text{m}$ ) [10]



**Figure 1 :** Structure en feuillets des argiles observée au microscope électronique à balayage

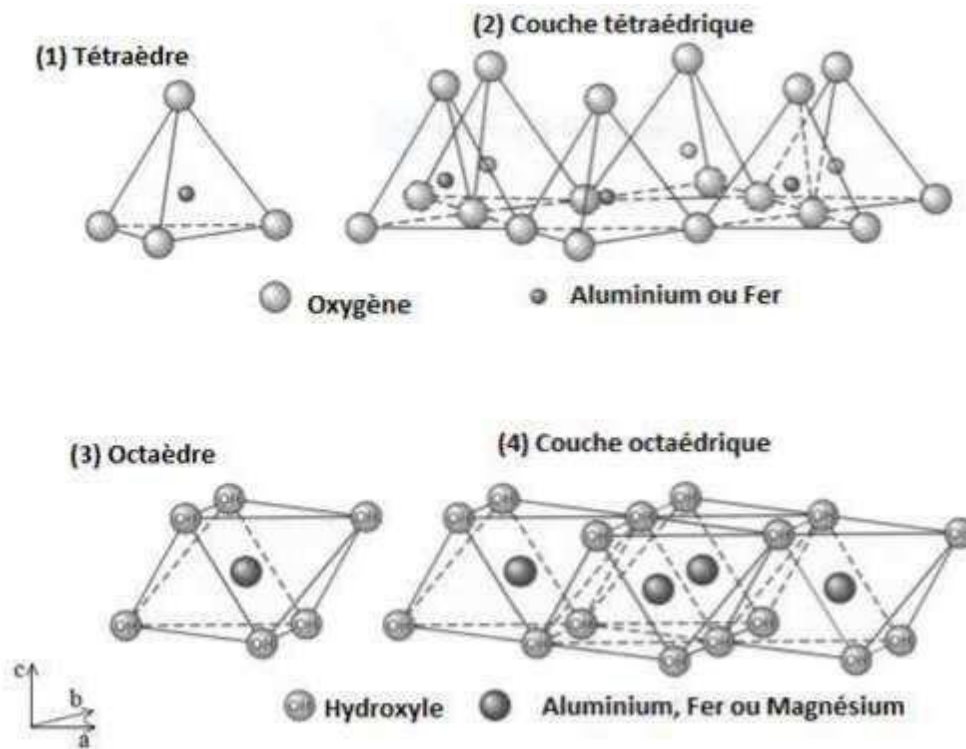
## **I -2- Minéralogie de l'argile :**

### **I -2- 1- Structure des minéraux argileux :**

Les argiles ont une structure complexe, à cause de :

- Les couches d'éléments .
- Les feuillets élémentaires.
- Particules élémentaires.
- Cristallite ou tactoïde.

Les différents minéraux argileux se caractérisent principalement par une structure en feuillets dans la plus part des cas, d'où leur appellation de phyllo silicates . Ces feuillets sont constitués de deux couches : la couche tétraédrique (noté T ou Te) et la couche octaédrique (noté O ou Oc), dont les sommets sont occupés par les ions d'oxygènes et d'hydroxyles ( $O^{2-}$ ,  $OH^-$ ) (**Figure -2-**) Ces ions chargés négativement ont tendance à se repousser et forment une charpente où peut être logée des cations qui assurent la stabilité électrostatique de l'ensemble de la structure.



**Figure.-2- :** Représentations d’un tétraèdre (1) et d’un octaèdre (3), types de l’agencement de tétraèdres et octaèdres respectivement en couches tétraédrique (2) et octaédrique (4)

La représentation structurale des minéraux argileux peut être schématisée comme une unité qui associe un feuillet et un espace interfoliaire. Généralement le feuillet est formé par deux types de couches[10]

**I -2- 2- La couche tétraédrique :**

Est formée d'un tétraèdre (**Figure -3-**) au sommet duquel quatre ions d'oxygène ( $O^{2-}$ ) présence d'une cavité comprise entre trois sphères en contact, d'une couche hexagonale d'oxygène, enserrent un ion de silicium ( $Si^{4+}$ ), équidistant de chacun d'eux. Ce tétraèdre est matérialisé par la et une sphère de la couche contiguë d'oxygène.

L'épaisseur de la couche tétraédrique est de 4,6 Å[11]



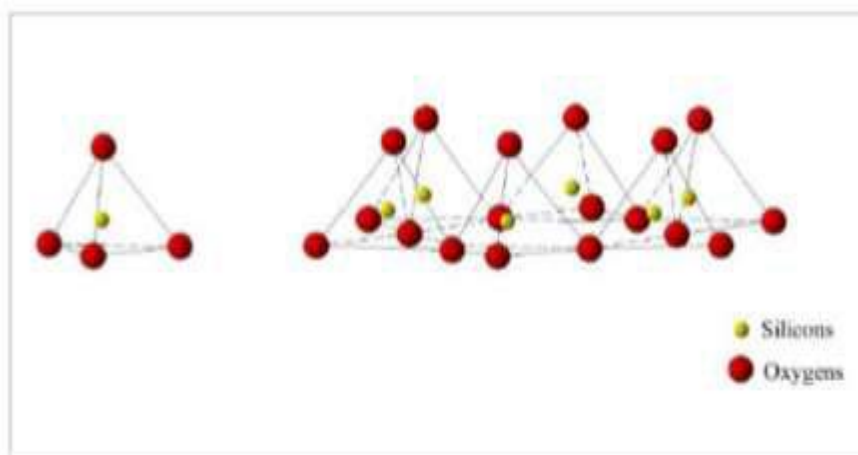


Figure -3- : Éléments structuraux des tétraèdres .

### I -2- 3-La couche octaédrique :

Est formée d'un octaèdre (Figure -4-) au centre duquel un ion d'aluminium ( $Al^{3+}$ ) ou de magnésium ( $Mg^{2+}$ ) est équidistant aux six hydroxydes ( $OH^-$ ) aux sommets.

Ces octaèdres se combinent pour former des couches planes dites couche octaédriques et la liaison avec la couche tétraédrique se fait au niveau des oxygènes.

L'épaisseur de cette couche octaédrique est de 5,05 Å[11]

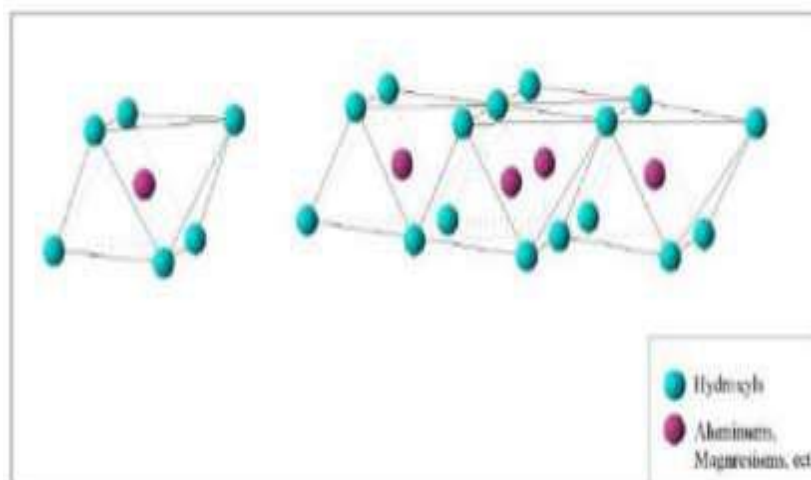


Figure -4- : Éléments structuraux des octaèdres.

### I -3- Principales argiles :

Nous allons examiner les argiles les plus importantes pour la terre cuite :

#### I -3-1- Kaolinite :

La kaolinite  $Al_2 [Si_2O_5]_2(OH)_4$ , ou écrite en oxydes équivalents  $2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ , (de Kao ling, lieu géographique de Chine), minéral à deux couches T-O.

Le feuillet est neutre et l'espace inter foliaire est vide. L'unité structurale a une épaisseur de 7,2 angströms. Les feuillets sont liés par des liaisons hydrogène. La structure est stable : l'eau ne peut s'adsorber qu'autour des particules et cette argile n'est pas gonflante. La kaolinite est fréquente dans les sédiments argileux provenant de l'altération de roches acides riches en feldspath (granites par exemple). Elle présente une forte teneur en alumine (46 %) et montre des propriétés de plasticité, de faible retrait au séchage et à la cuisson. Elle demande des températures de cuisson élevées et elle est assez réfractaire après cuisson. Des modifications mineures de structure donnent la Halloysite Nacrite, la Dickite. Dans la Serpentine, le Magnésium remplace l'Aluminium. Les argiles kaoliniques sont de couleur gris-blanchâtre légèrement, jaunâtre (Milot, 1964,1972)



Figure 5: Kaolinite (MEB).

## I -3-2-Smectites :

**Smectites:**  $(OH)_4 Si_8 (Al_{10/3}, Mg_{2/3}) O_{20}, nH_2O$  . Les smectites (dugrec «smektikos », qui nettoie) comme la montmorillonite (de Montmorillon en France), appelée aussi bentonite aux USA, (de Fort Benton). Dans les argiles naturelles à trois couches T-O-T, il peut y avoir différentes substitutions dans les couches, avec des teneurs variables en Na, Ca, Al, Fe, Mg. Cela produit différents niveaux de charge. Dans les smectites, ce niveau de substitution est assez faible (0.2 à 0.6 charge par unité, en moyenne 0.33) et en compensation, il y a des adsorptions d'ions compensateurs plus ou moins liés.

Dans la montmorillonite, un  $Al^{3+}$  sur huit des sites orthogonaux est remplacé par le  $Mg^{2+}$  . Les feuillets initiaux ne sont plus neutres et des compensations sont faites par des ions faiblement liés ( $Ca^{2+}$  dans la majorité des smectites,  $Na^+$  moins fréquemment).

Les smectites se caractérisent par l'interchangeabilité importante d'ions ( $Mg_2, Fe_3$ ) et ainsi que leur capacité à fixer de l'eau dans l'espace inter foliaire. L'écart réticulaire est donc variable entre 10 et 21 Å en fonction de la présence d'eau. Les cristaux sont généralement très fins. De cette structure et de cette capacité d'absorption d'eau dans l'espace inter foliaire, découlent leurs propriétés particulières de haute plasticité, de grande absorption d'eau, de retrait/gonflement important, de pouvoir liant, d'absorbant. Les Saponites, les Nontronites et les Beidellites sont des variétés de smectite.

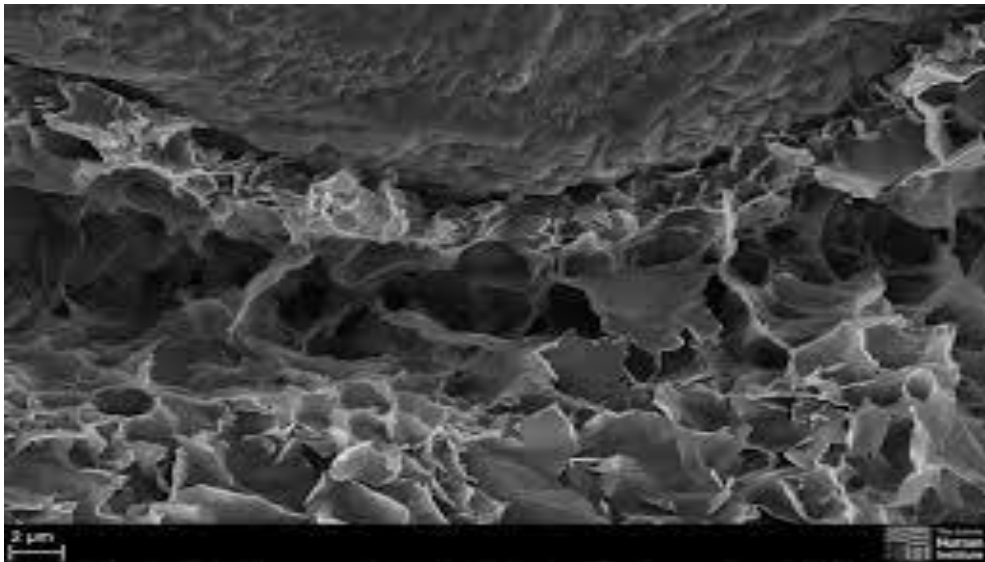
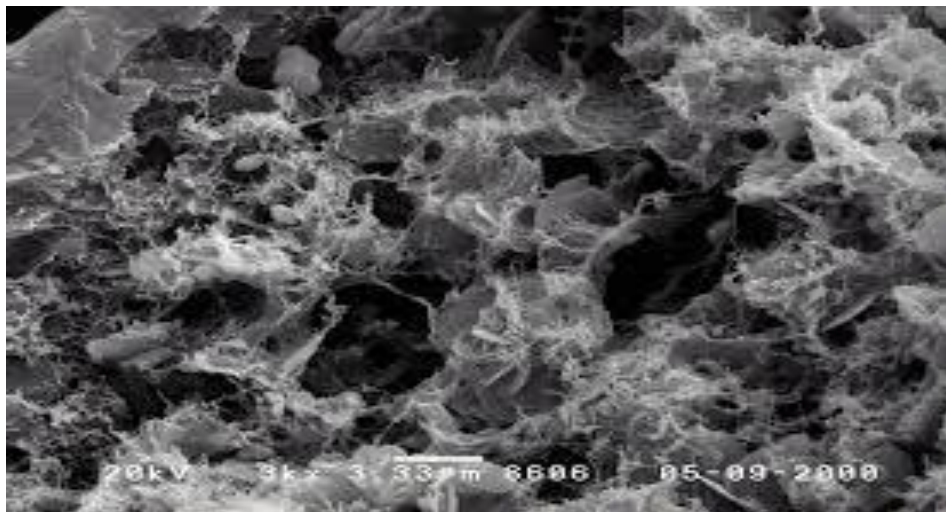


Figure –6: Smectite (MEB).

**I –3-3- Illites :**

**Illites :**  $(K, H_2O)_2 Si_8 (Al, Fe, Mg)_{4.6} O_{20} (OH)_4$  Le minéral argileux le plus répandu dans la terre cuite appartient lui aussi au groupe à trois couches mica avec potassium et est appelé Illite (de l'état de l'Illinois). Les illites sont souvent des mélanges et ne sont sans doute pas un groupe distinct des micas. Dans la plupart des sites tétraédriques,  $Al^{3+}$  a remplacé  $Si^{4+}$ . Il y a une charge négative élevée (entre 0.8 et 1 par formule) compensée principalement par des ions  $K^+$  avec de fortes liaisons. La composition de l'Illite est variable en fonction des conditions de formation. Il a une capacité d'échange limitée et l'espace inter foliaire reste constant.

Il contient un peu moins de potassium mais plus d'eau que la muscovite. On dit parfois que l'illite est un «hydro mica ». La présence de potassium qui joue le rôle de flux peut abaisser la température de début de fusion vers 1050 °C. L'illite apporte de la plasticité. C'est le type d'argile commun le plus utilisé dans la terre cuite. La Glauconite est une illite riche en fer. Dans la Paragonite, le potassium est remplacé par le sodium. ainsi ce type d'argile moins sensible au phénomène de gonflement

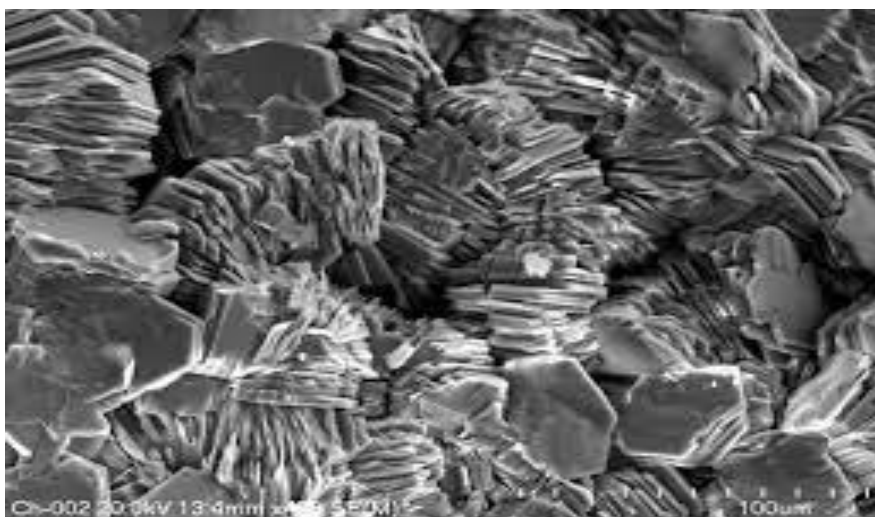


**Figure –7:** Illites (MEB).

**I –3-3- Chlorites :**

**Chlorites :**  $(OH)_4 (Si Al)_8 (Mg, Fe)_6 O_{20}$  . Les chlorites (du grec « khlôros » vert) sont encore des composés à trois couches T-O-T. Ici, l'espace inter foliaire est garni par des composés de Mg et OH qui forment pratiquement une quatrième couche stable, proche de la brucite. On parle parfois d'une structure T-O-T.O. La capacité d'échange est limitée et l'écart réticulaire reste constant (14,1 Å). Les chlorites sont assez fréquents dans les argiles pour terre cuite.

Il faut encore noter l'existence de nombreux composés, un peu moins courants, très voisins par leurs compositions chimiques et leurs structures et auxquels les composés précédents sont souvent mélangés. Ils sont connus pour leurs formes en feuillet, leurs propriétés glissantes et absorbantes. On a parlé des pyrophyllites, du talc, ...Il y a aussi les vermiculites, argile à trois couches, proches des smectites, qui, chauffées, augmentent de volume jusqu'à vingt fois et s'exfolient en filaments (ou vermicule). On compare les différentes argiles entre elles sur le tableau suivant selon différents critères.



**Figure –8:** Chlorite (MEB).



**I –5- Classification des minéraux argileux :**

Les travaux de l’AIPEA (Association Internationale Pour l’Etude des Argiles) (Caillère, 1982) et plus tard, ceux de (Pedro, 1994) ont permis d’aboutir à une classification des argiles selon la structure et l’épaisseur du feuillet (tableau 2).

**Tableau 2 :** Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs Espèces (Benguella, 2009).

Groupe de Minéraj Argileux	Espèce Minérale	Structure T = Couche de tétraèdres O=Couche d’octaèdres
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T-O O-T
Smectites  Illites Vermiculites Micas	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite Illite Vermiculite Muscovite Biotite	Minéraux à 3 couches T-O-T T-O-T
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4 couches T-O-T-O T-O-T-O

**I –6- Utilisations des argiles :**

Le Tableau montre l'importance de l'argile et leur application et utilisation dans différents secteurs [12]

**Tableau-3:** Les principales utilisations de l'argile Secteurs d'utilisation Exemple d'application .

Secteurs d' utilisation	Exemple d' application
<b>Industrie de forage</b>	Liant et enrobage du forage. Ingrédient minéral du forage.
<b>Industrie alimentaire</b>	clarification et purification des vins. Décoloration des huiles. Filtration des bières
<b>Industries pharmaceutique set cosmétiques.</b>	Liant des pommades. Adsorbant de matières pharmaceutiques.
<b>Industrie</b>	Décoloration des effluents de l'industrie textile
<b>Industrie des colorants</b>	Vernis et lutte thixotropie.
<b>Industrie chimique</b>	Support des pesticides.
<b>Engrais</b>	Additif d'engrais.
<b>Production végétale</b>	Amélioration du rendement de sol.



# **Chapitre II**

## **Généralités sur l'adsorption**

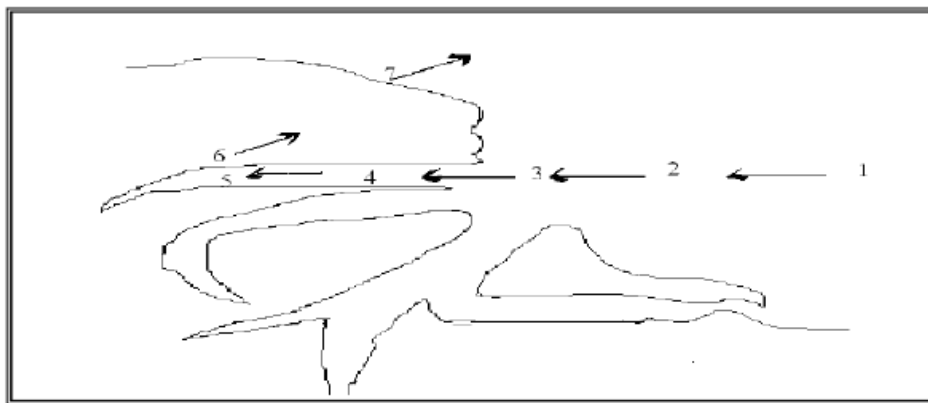
## Chapitre II : Généralités sur l'adsorption :

### II.1. Définition :

L'adsorption est un phénomène de surface, par lequel des molécules (gaz ou liquides) se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses. L'adsorption est un processus exothermique qui correspond à des interactions adsorbat – surface solide. De façon générale, le phénomène d'adsorption se décompose en plusieurs étapes [13-14]

1. Diffusion de la molécule d'adsorbat du fluide vers la couche limite, très rapide
2. Transfert à travers la couche limite (diffusion externe), rapide
3. Diffusion dans le volume poreux, lente
4. Adsorption en surface, très rapide
5. Diffusion de l'adsorbat en surface.
- 6 et 7. Conduction thermique dans l'adsorbant, la couche limite puis le fluide.

L'adsorption est habituellement décrite par les isothermes, c'est à dire les fonctions qui relient la quantité d'adsorbat sur l'adsorbant, avec la pression (si gaz) ou la concentration (si liquide).



**Figure 10 :** Représentation schématique des phénomènes de transport, de transfert et d'interaction dans une structure poreuse

L'adsorption décrit un phénomène de modification des concentrations à l'interface de deux phases non miscibles. Cette interface est le plus souvent de type gaz-solide ou liquide-solide. L'adsorption peut être définie comme étant le processus par lequel un adsorbant solide peut attirer un composant dans l'eau à sa surface et former une fixation via une liaison physique ou chimique, donc retirer le composant de la phase fluide [15].

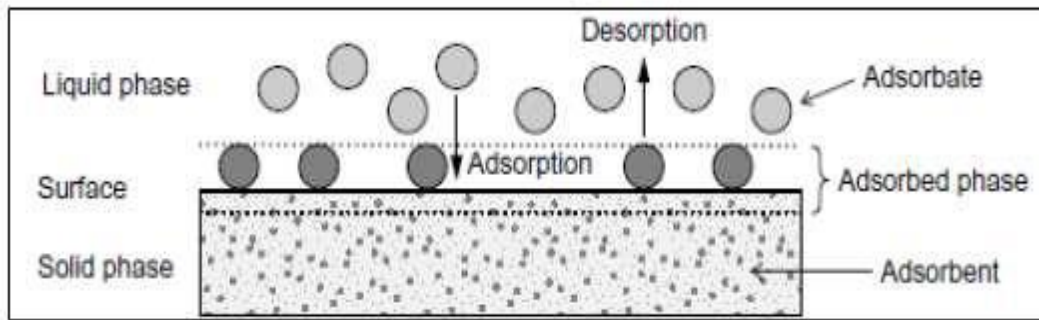


Figure 11 : Termes de base pour l'adsorption[16].

## II .2. Les types d'adsorption:

Les interactions adsorbat-adsorbant mettent en évidence deux types d'adsorption :

### II.2.1. Adsorption physique : physisorption :

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les atomes constituant la couche superficielle du solide et les molécules de la phase gazeuse ou liquide se trouvant au contact du solide. Ces forces d'interaction font intervenir des forces de Van der Waals, ces forces ne détruisent pas l'individualité des molécules adsorbées et lorsqu'elles opèrent, elles correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de 2 à 10K cal/mol [17]. La physisorption consiste essentiellement dans la condensation des molécules sur la surface du solide et il est favorisée à basse température et se produit sans modification de la structure moléculaire de l'adsorbat. Elle est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion nom spécifique, donnant lieu à la formation de multicouche

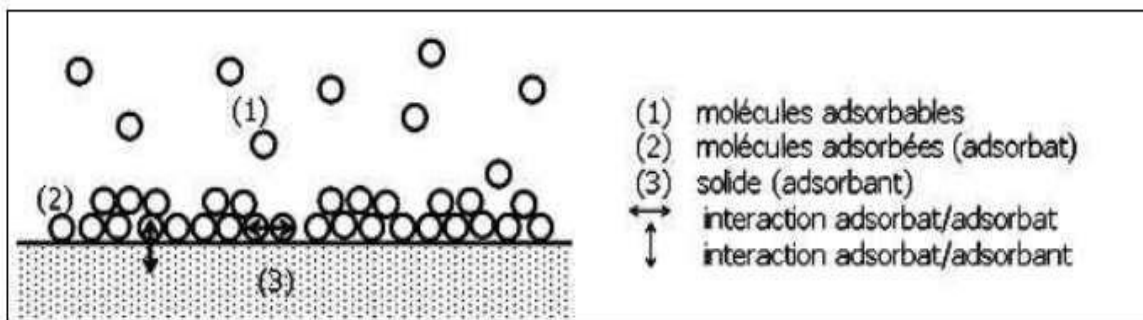


Figure 12 : Schéma de l'adsorption physique [18].

## II .2.2. Adsorption chimique : chimisorption

Chimisorption est un phénomène irréversible géré par des interactions chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat. On assiste donc à une destruction de l'individualité des molécules adsorbées et la formation de nouveaux composés à la surface de l'adsorbant. Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons à caractères chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. Dans ce cas, l'énergie est plus grande et la distance entre la surface et les molécules adsorbées est plus courte que dans le cas de la physisorption.

Les énergies mises en jeu sont généralement élevée variante 10 à 100 kcal/mol [19] [20], l'adsorption chimique est généralement, produisant parfois une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [21]

**Tableau 4:** Principales Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [22]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
-Température du processus	-Relativement basse	-Plus élevé
-Chaleur d'adsorption	-5Kcal/mole	-10Kcal/mole
-Liaison	-Physique: Vanderwaals	-Chimique
-Cinétique	-Rapide, réversible	-Lenteir réversible
-Spécificité	-Processus non spécifique	-Processus très spécifique
-Désorption	-Facile	-Difficile
-Couche formée	-Mono ou multicouches	-Unique ment mono couches

## II .3. Les adsorbants Minéraux :

Les adsorbants minéraux peuvent exister à l'état naturel ou synthétisée.

- ❖ **Les argiles :** Les argiles sont des aluminosilicates. Ce sont des produits naturels, qui sont activées pour avoir de meilleures propriétés adsorbant.
- ❖ **Les zéolithes :** Les zéolithes sont des adsorbants de squelette cristalline aluminosilicate tridimensionnel constitué de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$ , de formule globale  $(\text{AlO}_2\text{M}, \text{NSiO}_2)$  ou M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux et N.

Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la structure cristallographique. Ils ont structure microporeuse fait de cavités et de canaux qui leur confère des propriétés adsorbant. Ils sont sous forme de poudre, granulés ou extrudés. La surface spécifique ne dépasse pas 900

m<sup>2</sup>/g. mais, ils présentent une bonne sélectivité[23]

- ❖ **Les alumines activées** : Les alumines activées sont obtenues par thermolyse du trihydroxyde d'alumines  $\text{Al}(\text{OH})_3$  qui conduit à un produit de composition approximative  $\text{Al}_2\text{O}_3, 0.5 \text{H}_2\text{O}$ , possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements  $\text{Al-OH}$ , et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles. Ils ont une surface spécifique de 300 m<sup>2</sup>/g [24]
- ❖ **Les gels de silice** : Les gels de silice sont préparés à partir de  $\text{Si}(\text{OH})_4$  en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice. Les groupements  $\text{SiOH}$  conduisent à des liaisons hydrogène. Il existe deux types de silice : microporeux, assez hydrophiles, et macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom indique. Leur surface spécifique peut être de 300 à 800 m<sup>2</sup>/g [25]

#### II .4 .Critère de la bonne qualité de l'adsorbant :

Un bon adsorbant doit avoir les qualités suivantes :

- Une haute capacité d'adsorption.
- Une grande efficacité pour adsorber des substances de faibles concentrations.
- Une sélectivité élevée.
- Une aptitude à être facilement régénéré et utilisé de nouveau.
- Une grande inertie chimique.
- Un prix peu élevé.

Grâce à leur structure cristalline en feuillets, les argiles et zéolites sont de bons adsorbants naturels. Les oxydes d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-n H}_2\text{O}$ ), fabriqués à partir de bauxite par traitement thermique, sont des corps extrêmement poreux, amorphes partiellement hydratés. Ils sont couramment employés pour le séchage des gaz l'élimination de l'eau dans les liquides [26]

## **II .5.Facteurs influençant le phénomène d'adsorption :**

### **II .5.1.Nature de l'adsorbant :**

On peut classer les adsorbants en : adsorbants apolaires, ayant plus d'affinité pour substances non polaires. L'adsorbant polaire, adsorbe les électrolytes, dans ce cas l'adsorption est sélective. Ainsi selon la charge de la surface de l'adsorbant, les cations ou les anions seront fixés[26. 27]

### **II .5.2.L'influence de l'adsorbat :**

L'adsorption est aussi influencée par la structure chimique des corps dissous, ainsi les composés aromatiques s'adsorbent mieux par rapport aux composés aliphatique possédant le même nombre de carbone [28]

### **II .5.3.Effet de la température :**

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature de molécules adsorbées [27]

### **II .5.4.Effet de la surface spécifique :**

L'adsorption est proportionnelle à la surface spécifique [29].

Généralement, la surface spécifique externe ne représente qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption. Cette surface totale peut être augmentée par broyage de la masse solide qui multiplie encore sa porosité totale [30]

### **II .5.5.Effet de l'agitation :**

Les expériences montrent que le type d'agitateur utilisé et l'intensité de l'agitation ont une influence parfois non négligeable sur la quantité adsorbée [31]

### **II .5.6.L'effet du PH :**

Le pH peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbat. Cette grandeur caractérise les eaux et sa valeur dépendra de l'origine de l'effluent. La technique de traitement à adopter dépendra fortement de la valeur du pH [32]

### **II .5.7.Effet de la concentration :**

L'adsorption de substances ou ions accroît avec l'augmentation de leur concentration dans la solution. Toutefois, cet accroissement n'est pas proportionnel à cette concentration. Il se produit plus lentement[33]

## II .6. Isothermes d'adsorption :

### II .6. 1.Définition de l'isotherme :

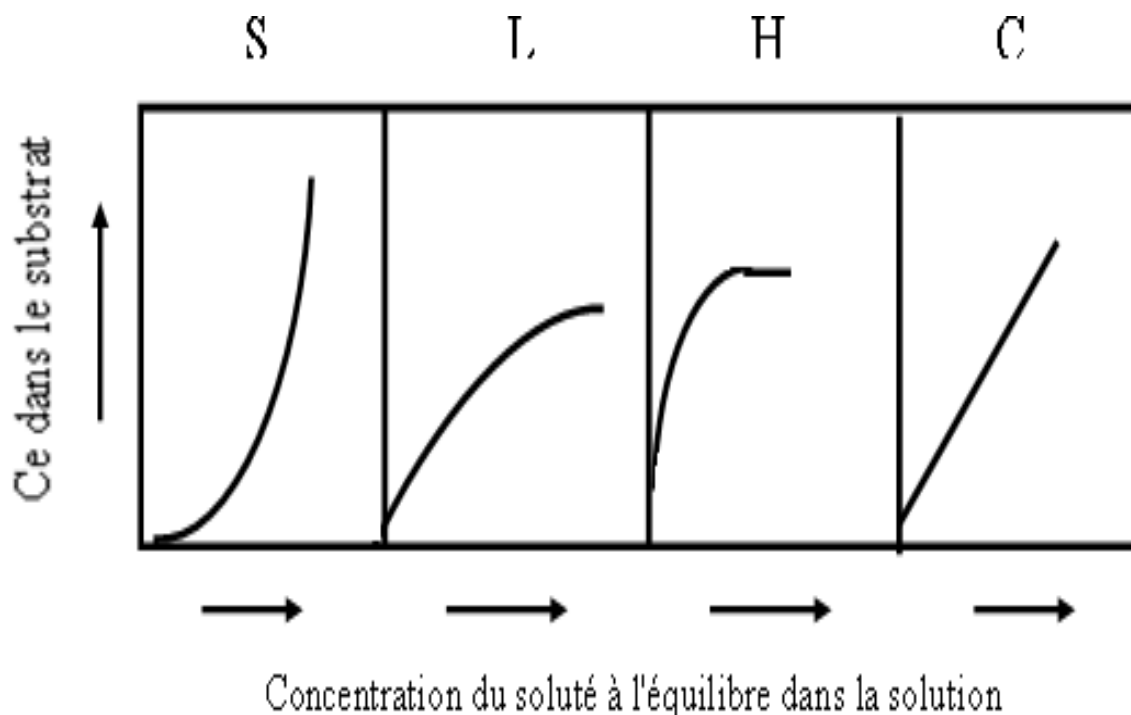
Une isotherme d'adsorption est la variation de la quantité adsorbée  $Q_e$  (mg/g) sur un solide en fonction de la concentration  $C_e$  (mg/L) du composé adsorbable à l'équilibre  $Q_e = f(C_e)$ , à une température donnée. Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption a été développé par différents chercheurs et les isothermes ont été classées suivant leur forme par BRUNAUER, EMMETT et TELLER en 1938. La plupart de ces isothermes ont d'abord été proposées en phase gaz, puis adaptées aux phénomènes en phase liquide, parmi les quelles l'isotherme de LAGMUIR [34]

### II .6.2 . Classification des isothermes d'adsorption :

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées :

S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haut affinité) et C (partition constante).

La **figure13** représente la classification des isothermes d'adsorption selon Giles.



**Figure 13** : classification des isothermes d'adsorption selon Giles.

Cette classification tient compte entre autres d'un certain nombre d'hypothèses: [34]

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.

- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On cite le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- En fin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

### **II .6.2.1. Classe L :**

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attractive latérale.

Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules, isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [34].

### **II .6.2.2. Classe H :**

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [34].

### **II .6.2.3. Classe C :**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libre reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant.

La modélisation simplifiée de l'adsorption avec une isotherme linéaire n'est pas adaptée pour décrire l'adsorption d'un grand nombre de polluants. Une relation curvilinéaire s'avère plus adaptée. On a recourt dès lors aux isothermes de Freundlich ou de Langmuir [34].



### II .6.2.4. Classe S :

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de VAN DER WAALS, et se regroupent en écots dans lesquels elles se tassent les contres les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant. [34]

## II .7. Modèles d'isothermes d'adsorption :

### II .7.1 . Modèle de Langmuir :

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules degaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes :

- L'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie ;
- L'adsorption se produit en monocouche ;
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbée à la surface .
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et ladésorption) ; Le nombre des sites d'adsorption sur la surface est limité.

L'isotherme de LANGMUIR est difficilement utilisable pour des systèmes naturels où l'adsorption en couche simple sur un seul type de site est rarement rencontrée.

L'isotherme est représentée par l'équation suivant: [35]

$$Q_e = (Q_m \cdot K_L \cdot C_e) / (1 + K_L \cdot C_e) \quad (1)$$

Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbé, le terme  $(k_L \cdot C_e)$  peut être très inférieur à 1 et il est alors négligé. La relation de LANGMUIR se réduit alors à une relation directe entre la capacité d'adsorption et la concentration à l'équilibre de l'adsorbat en phase liquide :

$$Q_e = q_m \cdot K_L \cdot C_e \quad (2)$$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, le terme  $(K_L \cdot C_e)$  devient largement supérieur à 1. Cela implique tend vers  $q_m$ .

La linéarisation de l'équation (1) conduite à l'équation suivante: [36]

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L} \left( \frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_{\max}} \quad (3)$$

$q_e$ : Quantité d'adsorbat adsorbée à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g) ;

$q_m$  : Quantité d'adsorbat nécessaire couvrir la première couche de l'adsorbant (mg/g) ;

$K_L$ : Constante d'équilibre caractéristique de l'adsorbant, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg).

Pour savoir si l'adsorption est favorable, l'isotherme de Langmuir peut-être exprimée en matière de facteur de séparation  $R_L$  défini par la relation suivante :

$$R_L = 1 / (1 + K_L * C_0)$$

ou  $C_0$  est la concentration initiale ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) et  $K_L$  est la constante de Langmuir ( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ ).

( $R_L > 1$ ) indique que l'adsorption est défavorable, ( $R_L = 1$ ) indique que l'adsorption est linéaire, ( $0 < R_L < 1$ ) indique que l'adsorption est favorable et ( $R_L = 0$ ) [37]

### II .7.2 . Modèle de Freundlich :

En 1926 FREUNDLICH a établi une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption des gaz, mais qui a été principalement utilisée pour l'adsorption en solution, il a constaté que le mécanisme de ce processus est assez complexe, du fait de l'hétérogénéité de la surface ce qui rend la chaleur d'adsorption variable. On ne peut dans ce cas affirmer que tous les sites d'adsorption sont identiques du point de vue énergétique, du fait de la présence de différents types de défauts de structure dans l'adsorbant.

Cette équation prend la forme suivante: [38]

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

$Q_e$  : quantité d'adsorbat adsorbée par gramme de solide à l'équilibre (mg/g).

$C_e$  : concentration d'adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L).

$K_F$  et  $n$  : constantes de Freundlich, caractéristiques de la solution et de l'adsorbant, déterminées expérimentalement.

Des valeurs élevées de  $K_F$  et  $n$  traduisent une forte adsorption des solutés,  $n$ 'a toujours une valeur supérieure à 1 et est souvent voisine de deux.

La linéarisation par changement d'échelle de la relation de FREUNDLICH conduit à l'équation suivant :

$$\log q_e = \log K_f + (1/n) \log C_e \quad (6)$$

En portant  $\log(q_e)$  en fonction de  $\log C_e$ , on obtient une droite de pente  $(1/n)$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $\log K_f$ , d'où on tire les constantes de Freundlich ( $K_F$ ) et  $n$ .

### II.7.3. Modèle de Temkin :

L'isotherme de TEMKIN est basée sur l'hypothèse que la chaleur d'adsorption diminue linéairement avec l'augmentation du taux de recouvrement de la surface solide. L'équation de TEMKIN formulée dans le cas de l'adsorption des gaz sur des solides et transposée à la phase liquides [30]. La forme de l'isotherme de Temkin à l'équilibre s'écrit[39]

$$q_e = \frac{RT}{B} \ln a C_e \quad (7)$$

Sous sa forme linéaire :

$$q_e = B \cdot \ln a + B \cdot \ln C_e \quad (8)$$

Où : avec  $B=RT/b$

$a$  Et  $b$  sont des constantes caractéristiques du système adsorbat/adsorbant. En posant  $(q_e)$  en fonction de  $(\ln C_e)$  on obtient une droite de pente  $B$  et d'ordonnée à l'origine  $B \cdot \ln a$ , cela permet la détermination des deux paramètres de Temkin,  $a$  et  $b$ .

### II.7.4. Modèle de Dubnin-Radushkevich :

Le modèle de Dubnin-Radushkevich(1947) est souvent utilisé pour estimer la caractéristique de la porosité (il est utilisé pour les surfaces homogènes et hétérogène) et de l'énergie libre apparente d'adsorption [40]

L'équation de Dubnin-Radushkevich (D-R) s'écrit :

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (9)$$

La constante  $B_{D-R}$  donne l'énergie d'adsorption  $E$  et peut être calculée en utilisant le rapport :

$$E = 1 / (2\beta)^{1/2} \quad (10)$$

La courbe  $\ln q_e = f(\varepsilon^2)$  nous permet de déterminer  $q_s$  et  $E$

## II.8. Cinétique d'adsorption :

La connaissance de la cinétique des opérations fondées sur le phénomène d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise œuvre optimal d'un adsorbant ainsi que pour connaître les facteurs qu'il faut optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible.

Le processus d'adsorption se produit selon une succession des étapes qui déterminent la vitesse

globale de processus :

- **Le transfert de masse externe** ; implique le transfert et la diffusion de l'adsorbat à travers un film liquide vers la surface de l'adsorbant.
- **Le transfert de masse interne** ; qui implique la pénétration de l'adsorbat dans le système poreux de l'adsorbat.

Si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape de transfert de masse externe qui contrôle la vitesse de l'adsorption, cependant, si l'adsorbant est poreux, ce qui est le cas le plus souvent. C'est l'étape de transfert de masse interne qui limite la vitesse d'adsorption[41] plusieurs modèles ont été développés afin d'examiner le mécanisme de processus d'adsorption d'un liquide sur la surface d'un solide, parmi ces modèles, on retient :

### II .8.1 . Modèle de pseudo premier ordre :

LANGRANGE (1889) a proposé un modèle cinétique du pseudo première ordre exprimée par la relation suivant [42]

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad (11)$$

Où :

$K_1$  : la constante de vitesse pour une cinétique de pseudo première ordre.

$q_t$  : la capacité d'adsorption à l'instant t.

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

L'intégration de l'équation (11) donne :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (12)$$

### II .8.2 .Modèle de pseudo- second ordre :

Le modèle du pseudo deuxième ordre suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électron par exemple entre molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide[43]

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (13)$$

$K_2$  : la constante de vitesse pour une cinétique de pseudo deuxième ordre .

$q_t$  : la capacité d'adsorption à l'instant t .

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

L'intégration de l'équation donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (14)$$

## II .9. Thermodynamique d'adsorption :

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un processus thermique[44], soit exothermique ou endothermique. La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la Chimisorption de la physisorption. La chaleur d'adsorption ( $\Delta H$ ) est donnée par la relation de Van T'hoff :

$$\text{Log } k_c = \Delta S/R - \Delta H/RT \quad (15)$$

## II .10 . Capacité d'Adsorption :

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité maximale d'adsorbat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée [45] .

Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau...) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type des particules constitutives...).

Elle peut être généralement exprimée par la relation suivant :

$$Q = x/m \quad (16)$$

Où :

X : masse d'adsorbat à la surface de l'adsorbant (mg),

m : masse de l'adsorbant (g). D'autres facteurs comme le pH, la température et la force ionique (effet des sels) peuvent influencer la capacité d'adsorption[46]

## II .11 . Application industrielle de l'adsorption :

Les applications industrielles concernant le traitement des solutions diluées (Purification et Extraction) sont nombreuses[47].

Les traitements les plus importants concernent :

- La décoloration des liquides .
- Les purifications des divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales .
- Le traitement des eaux .

- Le raffinage des produits pétroliers .
- La catalyse de contact .
- La déshumidification et la désodorisation de l'air .
- La dessiccation de produits organiques industrie.

## II .12 . Utilisation d'adsorption :

Les principales utilisations de l'adsorption sont :

- Séparations gazeuses : Cette opération permet la déshumidification de l'air ou d'autres gaz, l'élimination d'odeurs ou d'impuretés sur des gaz, la récupération des solvants et le fractionnement des hydrocarbures volatils.
- Séparations liquides : cette opération conduit à l'élimination des traces d'humidité dans les essences, le fractionnement des mélanges d'hydrocarbures, la décoloration des produits pétroliers et des solutions aqueuses de sucre. [48]

## II .13 . Les colorants :

Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que les teintures du textile, du papier, du cuir et dans les industries alimentaires et cosmétiques[49]

Un colorant proprement dit est une substance qui possède deux propriétés spécifiques, indépendantes l'une de l'autre, la couleur et l'aptitude à être fixée sur un support tel qu'un textile. La production mondiale de colorants est d'environ 700 000 t par an [50].

Les colorants ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement . ils nécessitent des techniques physico-chimiques

pour les dégrader. William Henry Perkin était le premier avoir synthétisé un colorant (la quinine) dans un but médical. Cela a favorisé l'industrie de synthèse des colorants industriels [51.52]

### II . 13.1.Quelques dates importantes :

- ❖ *Egypte ancienne* : utilisation de colorants naturels : coloration avec de la garance (rouge), de l'indigo et de la pourpre.
- ❖ *Amérique précolombienne* : utilisation de la cochenille (rouge) et de l'indigo.

- ❖ *16<sup>ème</sup> siècle* : Utilisation de la cochenille et du campêche (bois riche en tanin d'Amérique tropicale)
- ❖ *19<sup>ème</sup> siècle* : Les colorants sont systématiquement étudiés chimiquement
- ❖ *1834* : Friedlirb Ferdinand Runge isole l'aniline à partir du goudron de houille. (L'aniline est à la base de la fabrication de certains colorants).
- ❖ *1856* : William H. Perkin synthétise la mauvéine la 1<sup>ère</sup> grande usine de colorantssynthétiques.
- ❖ *1862* : Johann Peter Griess synthétise les premiers colorants azotés par diazotation.
- ❖ *1869* : synthèse de l'alizarine (colorant rouge) par G. Graebe et G. Liebermann.
- ❖ *1876* : H. Karo obtient le premier brevet pour la synthèse d'un colorant (le bleu de méthylène).

**1878** : Synthèse totale de l'indigo par A. De Bayer . [53]

## II .13 .2. Classification des colorants:

Les colorants peuvent être classés selon deux aspects :

La classification chimique est fonction de la structure chimique du colorant, plus précisément de la nature de son groupe chromophore.

La classification selon le mode d'utilisation et d'application de la couleur qui dépend à son tour du groupe auxochrome [54]

**Tableau 5** : Classification des colorants .

Classification chimique	Classification selon le mode d'utilisation
Les colorants anthraquinoniques	Les colorants acides ou anioniques
Les colorants indigoïdes	Les colorants basiques ou cationiques
Les colorants xanthènes	Les colorants de cuve
Les phtalocyanines	Les colorants directs
Les colorants nitrés et nitrosés	Les colorants à mordants
	Les colorants réactifs
	Les colorants azoïques insolubles
	Les colorants dispersés

### II .13 .1. Classification chimique :

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature

du groupe chromophore[55] on peut citer les colorants suivants :

- **Les colorants azoïques :**

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatique liés par un groupe chromophore azo.

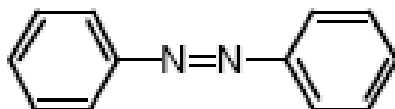


Figure 14 : Azobenzène

- **Les colorants anthraquinoniques :**

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines.

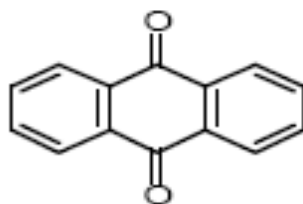


Figure 15 : Anthraquinone

- **Les colorants indigoïdes :**

Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. [56 ,57]

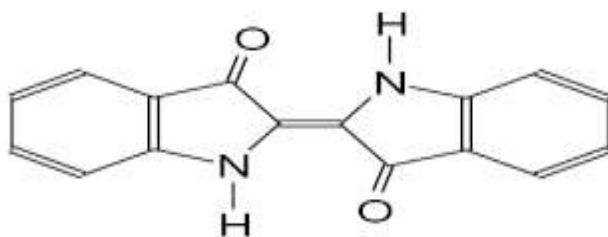


Figure 16: structure chimique des colorants indigoïdes[57] .



- **Les colorants xanthène :**

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie .



Figure 17: structure chimique des colorants xanthène.

- **Les phthalocyanines :**

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [58].

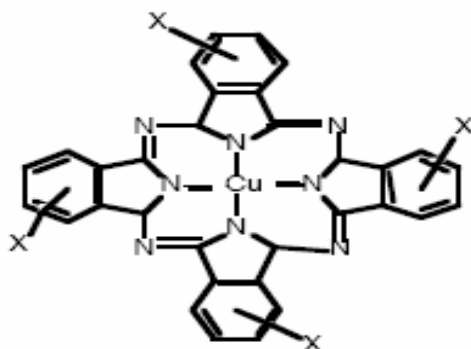
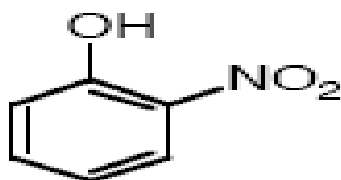


Figure18: structure chimique des colorants pigments synthétiques [58.59].

- **Les colorants nitrés et nitrosés :**

Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés). [58]

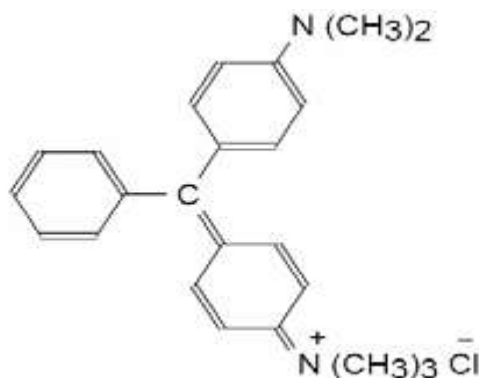


**Figure 19:** structure chimique des colorants ortho nitro phénol [59]

- **Les colorants triphénylméthanés :**

Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes. [59]

Exemple: C.I. Basic Green 4



**Figure 20:** structure chimique de basic C.I. Green 4: [60]

- **Les colorants dispersés :**

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersés dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer [58]

- **Les colorants d'oxydation :**

Ces colorants sont obtenus par imprégnation de la fibre avec certaines bases aromatiques, suivie d'oxydation. Le noir d'aniline ( $C_6H_5-NH_2$ ) est le plus important [61].

- **Les pigments :**

Les pigments sont des molécules insolubles dans l'eau et ne présentent aucune Affinité pour les fibres textiles. Etant donnés ces caractéristiques, ils ne peuvent être appliqués qu'en

le fixant à la surface l'aide d'un liant. Ils sont essentiellement utilisés en impression textile, mais également en teinture [61].

### II .13.2.Toxicité des colorants :

La toxicité des différents types de colorants (mortalité, effet mutagénique et cancérigène) a été étudiée par plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques (poisson, algue, bactéries, etc.) que sur les mammifères.

En outre, des recherches ont été effectuées pour étudier l'effet des colorants sur l'activité des bactéries aérobies et anaérobies dans des systèmes de traitement des eaux résiduaires. Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues[62 ,63]

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. Par ailleurs, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides. [64]

D'autre part, la mortalité examinée avec des rats a montré que seulement 1% sur 4461 colorants commerciaux présentent des valeurs de DL50 au dessous du poids corporel de 250 mg kg<sup>-1</sup>. Par conséquent, la chance de la mortalité humaine due à la toxicité aiguë de colorant est probablement très basse. Cependant, il faut sensibiliser l'être humain quand à l'utilisation de certains colorants. En effet, il a été prouvé que quelques colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques, dermatologiques, etc. [65]

Par ailleurs, l'effet d'exposition des ouvriers dans l'industrie de textile aux colorants a suscité l'attention. Par conséquent, il s'est avéré que l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques. La plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques, excepté ceux à groupement amine libre [66] . Cependant, la réduction de ces colorants (rupture de la liaison azoïque) génère la formation des amines aromatiques qui sont connues mutagéniques et cancérigènes. A titre d'exemple. On peut citer : 1,4 phénylenediamine, 1-amino 2-naphtol, benzidine et benzidine substitués comme otoluidine [67-68]

En revanche, la toxicité des amines aromatiques est fortement liée à la structure spatiale de la molécule ou, en d'autres termes, à la position des groupes aminés. Par exemple, le 2-naphtylamine est cancérigène, par contre le 1-naphtylamine est beaucoup moins toxique que le premier. [69]

La toxicité des colorants azoïques dépend ainsi de la nature et de la position des substitués. Elle est accrue par la présence de substituant sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO<sub>2</sub>) et halogènes (particulièrement Cl). Cependant, la substitution avec des groupes carboxyliques ou sulfonates diminue la toxicité. [70]

Des travaux de recherche faisant objet l'étude de l'effet mutagénique et cancérigène des amines aromatiques sulfonées, ont montré qu'ils ne présentent aucun ou un très faible effet génotoxique et cancérigène, contrairement à leurs analogues non sulfonés [71]

En raison des effets mentionnés ci-dessus, il est clair que les colorants, essentiellement les azoïques, ne devraient pas envahir notre environnement. Par conséquent, il est nécessaire de traiter les eaux résiduaires chargées de colorants jusqu'à leur minéralisation totale.

Le bleu de méthylène est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie. Il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires et son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure, provoque des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes [72].

Le traitement des rejets industriels contenant ce type de colorant s'avère d'un grand intérêt. Une large variété de techniques physiques, chimiques et biologiques a été développée et testée dans le traitement des effluents chargés en colorants. Ces procédés incluent la floculation, la précipitation, l'échange d'ions, la filtration sur membrane, l'irradiation et l'ozonation. Cependant, ces procédés sont coûteux et conduisent à la génération de grandes quantités de boues ou à la formation de dérivés [73]. Parmi les procédés de traitement des rejets liquides, l'adsorption reste une technique relativement utilisée et facile à mettre en œuvre. Le charbon actif est l'adsorbant le plus largement utilisé en raison de sa grande capacité d'adsorption des matériaux organiques [74]. Toutefois, cet adsorbant a un coût élevé et reste difficile à régénérer.

La recherche d'un autre adsorbant efficace et moins coûteux s'avère donc intéressante. Dans cette optique, l'utilisation de l'argile en tant qu'adsorbant présente un grand intérêt en raison de son efficacité, son coût accessible et son abondance [75]

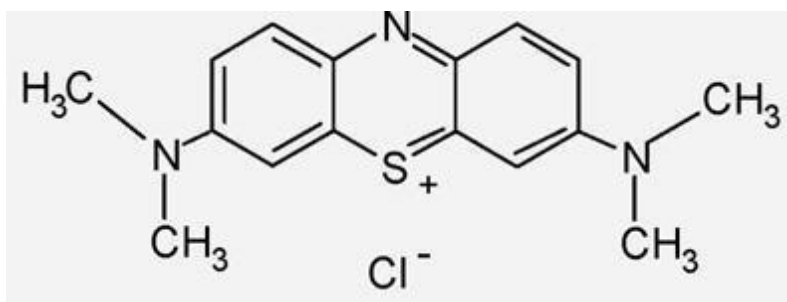
Le bleu de méthylène est l'un des colorants le plus utilisé dans la teinture de plusieurs supports, notamment la soie, le coton et le bois et pour la coloration temporaire du papier. Il est utilisé comme indicateur coloré redox, colorant histologique, antiseptique en traitement des plaies superficielles [76]. Par contact, le BM est susceptible de provoquer des brûlures oculaires chez l'homme ou l'animal. L'inhalation induit des difficultés respiratoires et

l'ingestion buccale provoque des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes [76]

Le bleu de methylene est le colorant le plus couramment utilise dans la teinture du coton, du bois et de la soie. Il peut provoquer des brulures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut donner lieu a des difficultes respiratoires et son ingestion par la bouche produit une sensation de brulure, provoque des nausees, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes[77]

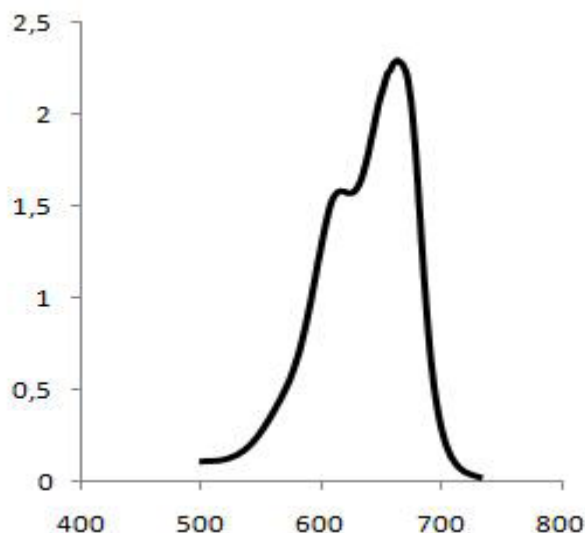
Le colorant bleu de methylene est un colorant cationique d'indice CI, Bleu de méthylène (ou chlorure de méthylthionium) est un composé organique dont la formule chimique est bis-(Diméthylamino) - 3,7 phenazathionium chlorure. Il est soluble dans l'eau et plus légèrement dans l'alcool [78].

sa formule est  $C_{16}H_{18}N_3S^+Cl^-$  et sa masse molaire est de  $319,852 \pm 0,022$  g/mol



**Figure 21** :Structure du bleu de méthylène [79]

Son spectre visible est donne par **la figure 22**.



**Figure 22** : Spectre visible du colorant bleu de méthylène étudié (concentration en colorant  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). [78]

### II .13.3.L'adsorption du bleu de méthylène :

Le colorant de bleu de méthylène a été employé pour déterminer la surface spécifique des minéraux argileux pendant plusieurs décennies. La formule chimique est  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$ , avec un poids moléculaire correspondant à  $373,91 \text{ g/mol}$ . La (**figure 23-a**) montre qu'à l'état aqueux, le bleu de méthylène est un colorant cationique,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}^+$ , lequel est adsorbé par les surfaces des argiles qui sont chargées négativement.

La molécule de bleu de méthylène peut être considérée comme un volume prismatique de dimensions  $17,0 \text{ \AA} \times 7,6 \text{ \AA} \times 3,25 \text{ \AA}$ . La surface projetée de la molécule, c'est-à-dire lorsque la molécule de bleu de méthylène se trouve à plat sur sa plus grande face (**Figure 23b**) a donné  $135 \text{ \AA}^2$ ,  $132 \text{ \AA}^2$ , et  $130 \text{ \AA}^2$ . En général, on admet que la surface couverte par une molécule de bleu de méthylène (ABM) est  $130 \text{ \AA}^2$  [80].

# **Chapitre III : Méthodes et techniques expérimentales**

**III -1- Introduction :**

Dans ce chapitre, nous présentons l'ensemble des techniques expérimentales ayant permis de caractériser les différents échantillons élaborés au cours de ce travail, et d'en décrire les propriétés adsorptive, à savoir Analyse thermique différentielle, thermogravimétrie (ATD-TG), la diffraction des rayons X (DRX) , la spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier (IR-TF), la spectrométrie d'absorption atomique, la spectroscopie UV-VISIBLE et les mesures des conductivités électriques. Dans ce qui suit nous a fait la démarche expérimentale suivie durant la thèse.

**III -2 -Les méthodes d'étude des minéraux argileux :**

Les matières argileuses sont caractérisées par la présence d'une proportion de particules fines dont la taille supérieure est généralement fixée à 2  $\mu\text{m}$ . Cette fraction est constituée par les minéraux argileux, mais on y trouve aussi des espèces dont les plus fréquentes sont la silice, des silicates non phylliteux, des oxydes, des hydroxydes cristallisés ou amorphes et des carbonates.

L'analyse des aluminosilicates comme les argiles nécessite l'association de plusieurs techniques. Les rapports centésimaux des constituants majeurs (concentration supérieure à 0,1%) tels que  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{Na}_2\text{O}$  peuvent varier dans des proportions considérables ; aussi toute méthode générale d'analyse est difficilement applicable à la grande diversité de produits aluminosilicatés issus du sol.

Les traces ou les faibles quantités inférieures à 0,1% présentes dans ces minéraux (Mn, Cu, Zn, les sulfates et les chlorures), nécessitent des techniques analytiques appropriées, suffisamment spécifiques et directes pour qu'il y ait le minimum d'interférences dues au nombre important d'oxydes présents dans ces matières[81].

**III -2-1- Spectrométrie de fluorescence des rayons X (F R X) :**

L'analyse par fluorescence X est une méthode analytique assez répandue aujourd'hui lorsqu'on s'intéresse à la constitution d'un matériau plutôt qu'à sa structure. Elle permet de doser les différents éléments constitutifs de l'échantillon à analyser. Son principe est le l'absorption d'un photon X par la matière provoque l'excitation des atomes qui en retour émettent un rayonnement secondaire dit de «fluorescence».

Les raies caractéristiques de ce rayonnement ont la particularité d'avoir des longueurs d'ondes Plus grandes que celles du rayonnement incident et de rendre compte des atomes qui compose l'échantillon. Ceci est utilisé pour l'identification de ces atomes de deux manières



qui sont habituellement désignées comme "analyse par **fluorescence X par dispersion de longueur d'onde**" et "analyse par **fluorescence X par dispersion d'énergie**".

Dans le premier type, le faisceau primaire de rayons X est dirigé sur l'échantillon qui occupe une position fixe. Le rayonnement de fluorescences analysé par un cristal connu, convenablement choisi; ce cristal agit comme un réseau de diffraction, en réfléchissant les radiations composantes sous l'angle de Bragg. Les différentes longueurs d'onde représentant les constituants de base de l'échantillon, sont détectées par un compteur scintillation ou à gaz qui convertit les photons caractéristiques émis en tensions électriques. Ces tensions une fois intégrées et affichées représentent les raies d'émission caractéristiques des éléments de l'échantillon. La détermination de concentrations est faite par comparaison avec des étalons de composition bien établie.

Le second type a, quant à lui, la particularité suivante: le détecteur joue ici le rôle d'élément dispersif en ce sens que lorsqu'un photon pénètre le détecteur il s'y produit un phénomène d'ionisation par création de paires électrons-trous. Ainsi, l'énergie du photon incident est proportionnelle à un Nombre de paires électrons-trous créés, c'est-à-dire à la charge électrique engendrée. Un dispositif électronique adéquat produit par la suite une tension électrique proportionnelle à l'énergie du photon incident. C'est cette deuxième méthode d'analyse qui a été utilisée dans le présent travail. La précision de cette méthode peut être au mieux de l'ordre de la ppm.

Le dosage des éléments de l'argile a été effectué par analyse de fluorescence X sur un spectrophotomètre de type BRUKER s1 titan XRF.

### III -2-1-1- Diffractométrie des rayons X (DRX) :

La technique de diffraction des rayons X (DRX) consiste à faire interagir un faisceau monochromatique de rayons X de longueur d'onde  $\lambda$ , avec un réseau cristallin caractérisé par des distances réticulaires  $d_{hkl}$  où  $h$ ,  $k$  et  $l$  sont les indices de Miller, et d'enregistrer des rayons diffractés par ce réseau selon une loi dite de Bragg. La loi de Bragg (Eq. (1)) montre qu'à chaque famille de plans réticulaires ( $hkl$ ) sera associée une réflexion (ou rayon diffracté) telle que :

$$2 d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \quad (1)$$

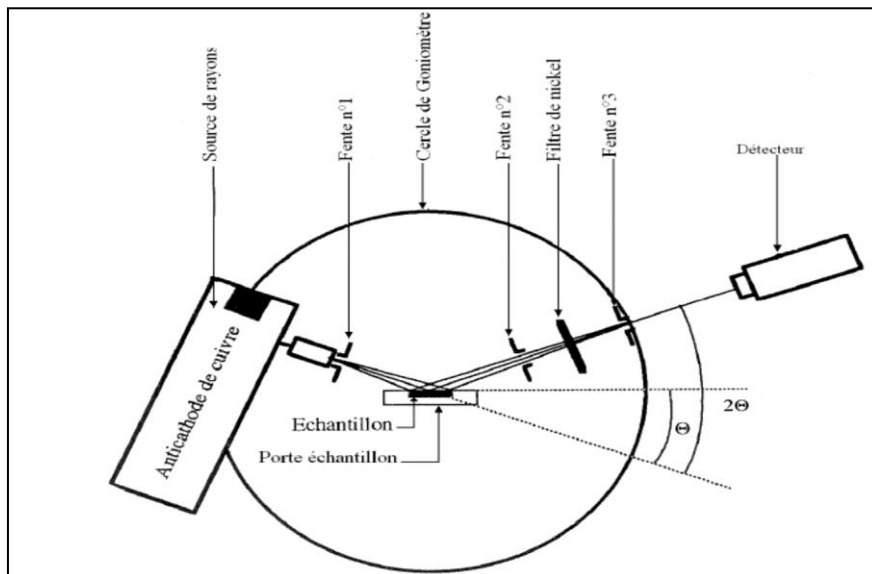
Avec  $d_{hkl}$  Distances réticulaires (en Å) ;

$n$  Ordre de la réflexion ;

$\theta$  Angle de Bragg de la raie considéré (en radian) ;

$\lambda$  Longueur d'onde du rayonnement X ( $\lambda_{K\alpha} = 1,54178 \text{ \AA}$ ).

L'appareil utilisé est un diffractomètre D 5000 automatique muni d'une anticathode de cuivre bombardée par des électrons accélérés sous une tension de 45 kV et générant des radiations de longueur d'onde  $\lambda(K\alpha) = 0,154178 \text{ nm}$ . L'échantillon est sous forme de poudre sur support plan ou de pastille : le faisceau incident irradie en permanence la surface plane de l'échantillon selon l'angle  $\theta$ . Le détecteur capte le rayonnement diffracté selon un angle  $2\theta$ . Les divers diagrammes de diffraction sont enregistrés en mode classique où les angles  $\theta$  et  $2\theta$  sont couplés (**Figure 24**) dans un domaine angulaire en  $2\theta$  variant de 2 à 80°, avec un pas de mesure est de 0.01° et le temps de comptage par pas 0,2sec/pas. Les diffractogrammes collectés tous sous air statique à température d'ambiante. Un schéma simplifié de principe du diffractomètre RX est présenté sur la **Figure 24**.



**Figure 24** : Schéma de principe du diffractomètre RX

La diffraction des rayons X, permet d'accéder à un certain nombre d'informations pour le matériau étudié :

**III -2-1-2- Étude des phases cristallines:** L'identification des phases présentes s'effectue en comparant les diagrammes expérimentaux obtenus aux données de références du fichier JCPDS (Joint Committee For Powder Diffraction Standards). Les diagrammes expérimentaux sont affinés avec le logiciel WinPLOTR qui permet de déterminer les positions angulaires, à partir du centre de gravité, et des largeurs à mi-hauteur  $\Delta(2\theta)$  ou FWHM (Full Width at Half Maximum) relatives à chaque raie.

### III -2-1-3- Affinement des paramètres de maille:

Les paramètres cristallographiques des échantillons ont été affinés à partir des positions expérimentales des raies de diffraction en utilisant le programme Fullpro.

**Calcul de la taille moyenne des cristallites:** Une autre information que nous pouvons extraire des diagrammes de diffraction de rayons X est la taille moyenne des cristallites. En effet, Scherrer [82] a montré que la taille des particules est inversement proportionnelle à la largeur des pics de diffraction. Cette taille peut être obtenue en appliquant la relation suivante (Equation 2) :

$$D = \frac{k\lambda}{\Delta(2\theta)_{\text{corrigée}} \cdot \cos^n(\theta)} \quad (2)$$

Avec :

**D** Taille moyenne des cristallites en (nm) ;

**K** Facteur de forme (K=0,9 dans le cas profils gaussiens) ;

$\lambda$  Longueur d'onde de rayonnement incident en (nm) ;

$\theta$  Angle de diffraction en radians ;

$\Delta(2\theta)_{\text{corrigée}}$  Largeur à mi-hauteur corrigée en radians de la raie considérée (hkl) ;

Dans le cas d'un profil Gaussien :  $\Delta(2\theta)_{\text{corrigée}} = (\Delta(2\theta)_{\text{expérimentale}}^2 - \Delta(2\theta)_s^2)^{1/2}$

Avec :

$\Delta(2\theta)_{\text{expérimentale}}$  La largeur à mi-hauteur des raies de diffraction de l'échantillon en radians ;

$\Delta(2\theta)_s$  La largeur à mi-hauteur des raies de diffraction de standard biencristallisé : La B6 (INIST)).

Dans le cas d'un profil Lorentzien :  $\Delta(2\theta)_{\text{corrigée}} = \Delta(2\theta)_{\text{expérimentale}} - \Delta(2\theta)_s$

En général, l'élargissement des raies de diffraction (FWHM) résulte souvent d'une combinaison des effets de tailles des cristallites et des déformations.

### III -2-2 -Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IR-TF) :

Le principe de base de la spectrométrie infrarouge (IR-TF) repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique IR avec la matière à différentes fréquences. Dans le spectre général des rayonnements électromagnétiques, le domaine du rayonnement IR est compris entre 12800 et 10  $\text{cm}^{-1}$  qui se décompose en trois parties: le proche, le moyen et le lointain IR. Nous nous intéressons plus particulièrement à la région du proche (PIR) et du moyen infrarouge (MIR) qui correspondent aux intervalles de nombres d'onde [12800 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ ] et [4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$ ] respectivement.

Lors de l'irradiation d'une molécule par le rayonnement IR, celle-ci peut absorber partiellement et sélectivement ce rayonnement. De ce fait, elle se trouve dans un état excité et son énergie vibrationnelle et rotationnelle sont modifiées avec une augmentation de leurs amplitudes. De ce fait, l'énergie du rayonnement IR incident se retrouve diminuée après l'interaction, ce qui conduit à l'apparition d'une bande d'absorption à cette fréquence. L'énergie absorbée ( $\nu_0$ ) est donc caractéristique de chacune des liaisons chimiques du minéral analysé.

Le spectre IR se compose ainsi de plusieurs bandes d'absorption. Comme tout minéral possède une signature qui lui est propre, la spectroscopie IR est très souvent utilisée pour caractériser des échantillons formés de plusieurs composants, tels que des roches ou des sols.

#### **A-Dans le moyen infrarouge (MIR) :**

Les bandes d'absorption dans le MIR ( $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ) résultent des modes de vibration des groupements fonctionnels fondamentaux. L'identification des différentes bandes d'absorption se fait en référence aux données bibliographiques. Dans le domaine des phyllosilicates, une étude complète de leurs spectres d'absorption a été réalisée par Farmer [83] et enrichie par la suite par plusieurs auteurs [84]. La position d'une bande dépend à la fois de la nature du vibreur (c'est à dire la liaison) mais aussi de son environnement. Par ailleurs, l'intensité d'une bande est tributaire de la concentration, mais aussi de la nature et de la polarité de la liaison.

#### **B-Dans le proche infrarouge (PIR) :**

Puisque les liaisons des molécules ne sont pas parfaitement élastiques, les liaisons chimiques qui la composent peuvent être considérées comme des oscillateurs anharmoniques. Cette anharmonicité engendre des bandes d'absorption aussi bien harmoniques, qui sont des multiples de la bande d'absorption fondamentale ( $n\nu_0$ ), que de combinaison additives ( $\nu_{01} + \nu_{02}$ ) ou soustractives ( $\nu_{01} - \nu_{02}$ ) des bandes d'absorption fondamentales. Ces bandes additionnelles sont moins intenses que les bandes d'absorption fondamentales correspondantes et nécessitent de ce fait un rayonnement IR très énergétique pour qu'elles puissent être résolues. De plus, la spectroscopie dans le PIR revêt une importance capitale dans le domaine d'étude des phyllosilicates du fait qu'elle permet de résoudre nettement et séparément les bandes d'absorptions dues à l'eau de celles imputables aux groupements hydroxyles [85,86]. La spectroscopie dans le PIR permet justement de mesurer ces bandes d'absorption harmoniques et de combinaison.

Dans notre cas, les mesures d'absorption ont été réalisées à l'aide du spectrophotomètre Shimadzu 8400. L'analyse des échantillons est réalisée avec des pastilles

préparées en mélangeant quelques milligrammes de la poudre de l'argile avec 200 mg de KBr (transparent au rayonnement IR). L'acquisition des spectres s'est faite avec une résolution nominale de  $2 \text{ cm}^{-1}$  sur une plage de longueur d'onde de 400 à  $4500 \text{ cm}^{-1}$ .

### **III -3-Microscopie électronique à balayage (MEB) :**

#### **III -3-1- Principe :**

La microscopie électronique à balayage est une technique de caractérisation non destructive qui permet d'obtenir des renseignements sur la morphologie de l'échantillon à analyser, de son mode de cristallisation, d'estimer parfois les tailles des cristallites qui forment l'échantillon et d'accéder à l'épaisseur de l'échantillon par une vue latérale. Le principe du MEB consiste à balayer ligne par ligne la surface de l'échantillon avec un faisceau d'électrons puis à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec le faisceau électronique incident. L'interaction du faisceau d'électrons incident (dit faisceau d'électrons primaires) avec la surface de l'échantillon à analyser va provoquer plusieurs phénomènes : la diffusion élastique et inélastique des électrons ainsi que la transmission d'électrons. A côté de ces phénomènes, il est également à noter la production d'électrons Augers, secondaires et rétrodiffusés. Un électron primaire qui passe près d'un atome cède une partie de son énergie cinétique à l'atome de l'échantillon, provoquant son ionisation par éjection d'un électron dit 'secondaire'. Un électron primaire peut aussi interagir avec un atome par collision, il sera de ce fait dispersé ou 'rétrodiffusé' avec une profondeur généralement supérieure à celle des électrons secondaires donc ils vont contribuer beaucoup plus à la création de contraste contrairement aux électrons secondaires qui sont destinés à l'imagerie. Les électrons rétrodiffusés et secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique. Un schéma simplifié de principe du dispositif de MEB est illustré sur la (Figure 25) .

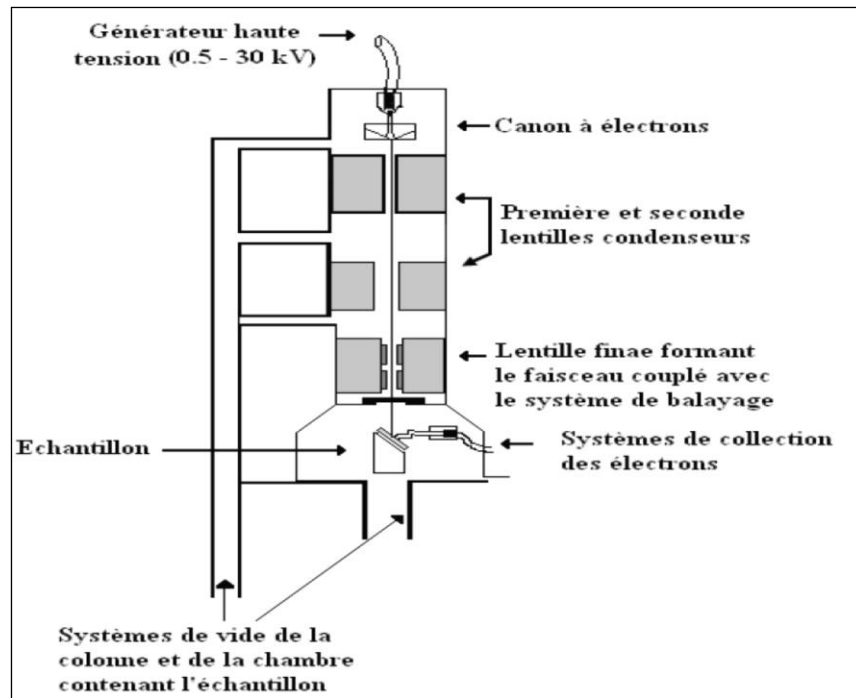


Figure 25 : Schéma simplifié du dispositif de MEB.

La Figure 26 illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi (par exemple des inclusions sur une surface de rupture).

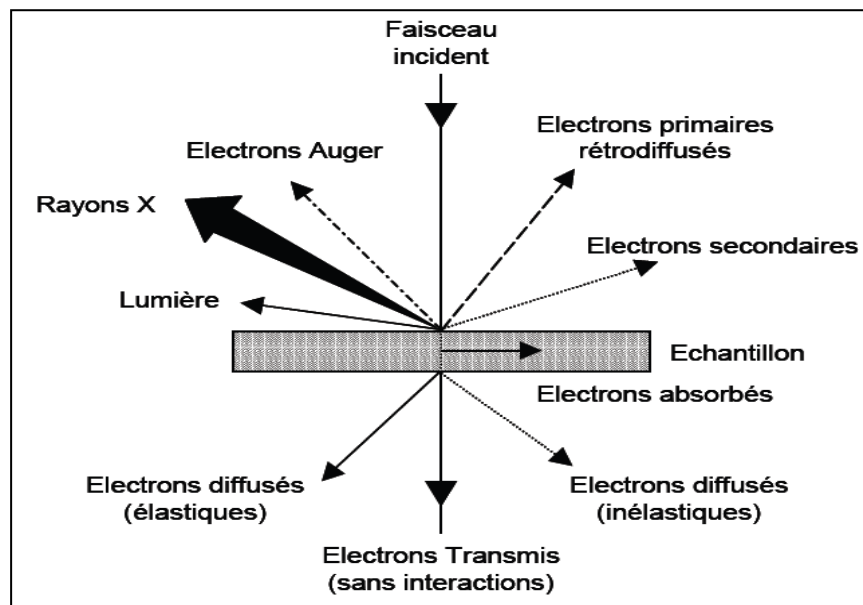


Figure 26 : Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre un faisceau d'électrons et un échantillon [87].

**III -3-2- Les électrons secondaires :** Les électrons secondaires sont créés par le passage d'un électron incident près d'un atome. L'électron incident peut transmettre une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier électron. L'énergie cinétique de ce dernier ne peut excéder 50eV. Chaque électron incident peut créer plusieurs électrons secondaires. A cause de leurs faibles énergies, seuls les électrons secondaires émis proches de la surface (<10nm) peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur. La moindre variation topographique va modifier la quantité d'électrons secondaires collectés.

**III -3-3- Les électrons rétro-diffusés :** Les électrons rétro-diffusés sont émis lors de la collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon. Ce sont des électrons primaires qui ont réagi de façon élastique avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. Ils sont dispersés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie. Du fait de leur forte énergie, les électrons rétro-diffusés récupérés peuvent provenir d'une plus grande profondeur que celle des électrons secondaires. Ils ont une sensibilité topographique nettement inférieure. Du fait de leur origine, la quantité d'électrons rétro-diffusés croît avec le numéro atomique des atomes constitutifs de la cible.

Le MEB utilisé dans la caractérisation de nos échantillons est de type FEI Quanta 650 (Bruker Nano GmbH Berlin, Germany) équipé d'un canon à émission de champ et d'un système d'analyse EDX de type BRUKER XFlash 6/10 editor. En complément, un spectre de dispersion en énergie (EDAX) donne une information semi-quantitative sur la composition chimique du matériau examiné.

Les poudres ont été collées sur du scotch de carbone à double-face, ensuite métallisées en déposant un film superficiel d'argent par la méthode de pulvérisation cathodique au moyen d'un métalliseur de type "EDWARDS S150B". La tension d'accélération du faisceau d'électrons doit être réglée de façon à optimiser l'observation et à limiter les effets de charges. Dans notre cas, elle a été fixée à 10 kV, le grandissement peut atteindre x 100 000 et la résolution théorique de l'appareil est de 4,5 nm.

### **III -4- Méthode de dosage, spectroscopie UV- VISIBLE :**

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de doser les solutions, après la séparation des matériaux par centrifugation, le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre agile modèle 8543 piloté par un ordinateur.

Les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 200, et 800 nm.

Des adsorbants sont préparés afin de vérifier qu'il n'y a pas d'interférence au cours du temps.

**III -4-1- Etalonnage des solutions :** Pour tous les métaux étudiés, nous avons utilisé la même méthode qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solution de concentration bien déterminées, celles-ci sont par la suite analysées par spectroscopie UV-VISIBLE.

### **III -4-2 Mesure de la surface spécifique :**

LA mesure de la surface spécifique par adsorption d'azote à sa température de liquéfaction (77 K) est la méthode la plus fréquemment utilisée pour la caractérisation des matériaux. Brunauer, Emmet et Teller (BET) [88] ont conçu un modèle d'adsorption en multicouches de molécules d'azote.

Les surfaces spécifiques de nos différents échantillons ont été déterminées à l'Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse (IS2M). Ces mesures ont été réalisées à l'aide d'un appareillage de type Micromeritics ASAP 2020 V 3.01 H. Les échantillons argileux (160 mg environ) ont subi au préalable un dégazage à 150°C sous vide pendant 24 h. Leurs surfaces spécifiques ont été évaluées à partir des isothermes d'adsorption - désorption de N<sub>2</sub> en appliquant la méthode connue de BET.

### **III -5-Matériels et appareillage :**

#### **III -5-1-Matériels utilisés :**

- Bêchers (1000 ml , 50 ml) ;
- Balance analytique ;
- Erlenmeyer ;
- Fioles jaugées de 100 ml ;
- Verres à montre ;
- Epruvette graduée ;
- Verre de montre ;
- Pipette graduée ;



- Plaques chauffantes ;
- Entonnoirs ;
- Pissettes ;

### III -5-2 -Les produits utilisés :

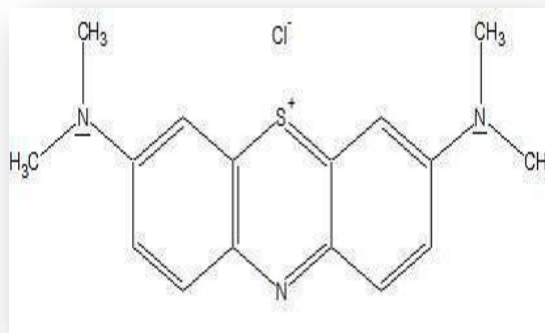
- Argile brute de Tiaret.



**Figure 27:** L'argile brute.

- Bleu de méthylène(BM).

Le colorant bleu de méthylène est un colorant cationique, sa formule est  $C_{16}H_{18}N_3S^+Cl^-$  et sa masse molaire est de 319,85g / mol. C'est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines. Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques d'origine moyenne.



**Figure 28:** La formule de bleu de méthylène

### III -5-3 Les appareillages :

#### ➤ Spectres d'absorption en UV- visible:

L'analyse par cet instrument s'appuie sur le fait que toute solution colorée traversée par un faisceau de lumière laisse passer une fraction de lumière incidente, la quantité de lumière absorbée est proportionnelle à la concentration du composé coloré recherché .



Figure 29: Spectrophotomètre UV visible.

#### ➤ Centrifugeuse:

Nous utilisons ce dispositif pour le processus de séparation de la solution liquide composée de "bleude méthylène, eau" et " argile ".

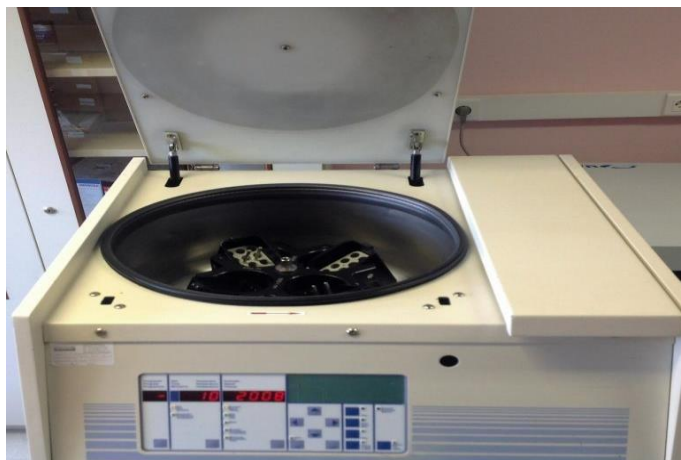


Figure 30: Centrifugeuse.

➤ **Agitateur magnétique chauffant:**

Ce dispositif permet de mélanger ou de mélanger particulièrement rapidement à une température particulière que nous contrôlons.



**Figure 31:** Agitateur magnétique chauffant.

### III -6- Méthodologie:

#### III -6-1 - La loi de Beer – Lambert:

$$DO = \log I / I_0 = \varepsilon \times l \times C \dots\dots\dots(3).$$

- DO : densité optique .
- I et I<sub>0</sub> : intensité du faisceau de lumière monochromatique de longueur d'onde λ à l'entrée et à la sortie de la cellule de référence.
- l : épaisseur de la cellule de référence (cm)
- C : concentration de l'élément recherché (mg/l ou mole/l).
- ε : coefficient d'extinction molaire (l/mg cm ou l/mole cm).

#### III -6-2- La capacité d'adsorption du colorant bleu de méthylène a été calculée en utilisant la formule suivante :

$$Q_t = (V / m). (C_0 - C_e) \dots\dots\dots (4)$$

- q<sub>t</sub> : La quantité adsorbée à l'instant t (mg/g).
- c<sub>0</sub> : La concentration initiale en colorant (mg/l).
- c<sub>e</sub> : La concentration en colorant à l'instant t (mg/l).
- v : Le volume de la solution (ml).

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

**III -6-3 - Les étapes pratiques de l'application:**

**III -6-3-1- Préparation de solution mère le bleu de méthylène:**

1. A l'aide d'une balance analytique et spatule, on pèse 1000 mg du BM.
2. On met cette quantité de BM dans une fiole jaugée (1 litre).
3. On ajoute l'eau distillé avec l'agitation jusqu'à le trait de jauge.

**III -6-2-2- Préparation des solutions diluées :**

A partir de solution mère déjà préparées nous avons pris les volumes suivants en ml (1, 2, 4, 6, 8, 10). Chaque volume de la solution est dilué jusqu'à (50 ml) Pour obtenir les concentrations des solutions préparées, nous avons utilisé l'équation de dilution suivante :

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \quad \dots\dots\dots( 5)$$

C1 : concentration de la solution mère (mol/l) ;

C2 : concentration de la solution fille ;

V1 : volume de la solution mère à prélever ;

V2 : volume de la solution fille.



**Figure 32:** Solutions diluées du BM .

**III -7- Les effets de certain paramètre sur l'adsorption du BM :****III -7-1-Cinétique d'adsorption (temps de contact) :**

Pour définir le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de l'adsorption du bleu de méthylène sur L'argile brute nous mettons 6 béchers de 50 ml, chaque bécher Contient la masse idéale de L'argile brute que nous avons obtenue de l'expérience précédente et 50 ml du bleu de méthylène de concentration 40 mg/l,

sous une agitation magnétique 350 tr/min et la température ambiante. On mesure l'absorbance de la solution pour des différents temps (5 min; 10 min ; 15 min ; 30 min ; 40 ; 60 min). PH = 7,2

**III -7-2- L'effet de la concentration de l'adsorbat (BM):**

- Nous étudions l'effet de la concentration de l'adsorbat sur l'adsorption.
- On prépare 6 échantillons d'une solution de BM de concentration (20 mg / l ; 40 mg / l ; 80 mg / l ; 120 mg / l ; 160 mg / l ; 200 mg / l ) et un volume de 50 ml; sous une agitation magnétique 350 tr/min et la température ambiante.
- La masse de L'argile brute et temps de contact des expériences précédentes.
- A la fin de la réaction On mesure l'absorbance de la solution pour les différentes concentrations.

**III -7-3- L'effet de la température :**

- Pour étudier l'effet de la température sur le phénomène d'adsorption nous préparons 5 échantillons d'une solution de BM et un volume de 50 ml, chaque échantillon est réalisé sous une température différente à l'autre (20 °C ; 40 °C; 60 °C ; 80 °C ; 100 °C) ; PH = 7,2
- La masse de L'argile brute, temps de contact, la concentration et la vitesse d'agitation des expériences passées.
- Les filtrats sont analysés par le spectrophotomètre UV visible.

# **Chapitre IV : Résultats et discussions**

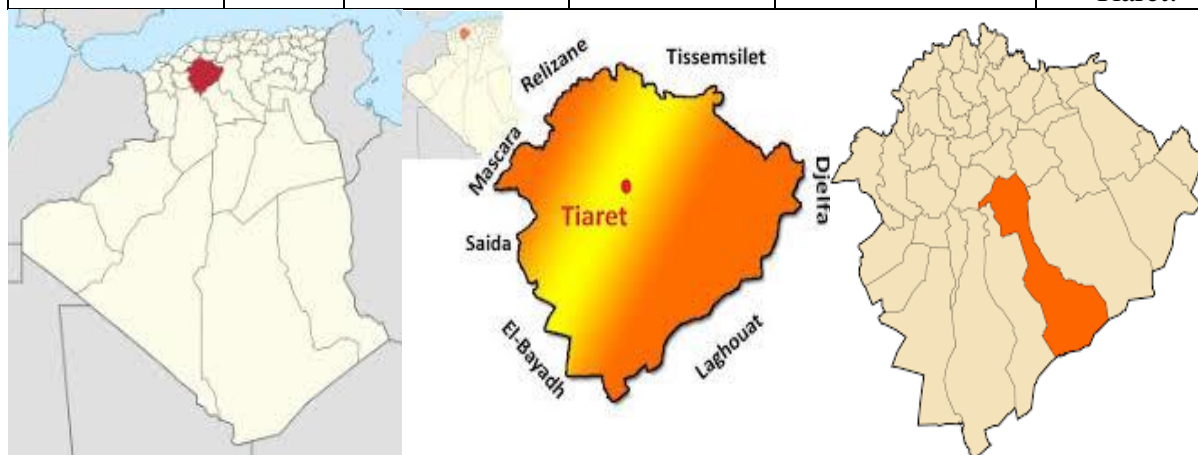
## A. Caractérisation des argiles utilisées :

### IV-1 -Les matières premières argileuses utilisées dans la région de NAIMA:

Les terres argileuses qui font l'objet de présente étude proviennent de sites situés dans la région de NAIMA, Wilaya de tiaret (**Tableau 6**). Les sites étudiés sont exploités par les populations locales, essentiellement pour la confection de poteries diverses. Les caractéristiques géologiques de ces gisements sont décrites et chaque argile est étudiée en utilisant plusieurs techniques complémentaires (**Figure 33**).

**Tableau 6** :Les cordonnées de municipalité de Naima

	Noms	Administration	Démographie	Géographie	Localisation
Nom français	Naima				
Nom arabe	النعيمة				
<u>Pays</u>		<u>Algérie</u>			
<u>Région</u>		<u>Oranie</u>			
<u>Wilaya</u>		<u>Tiaret</u>			
<u>Daira</u>		<u>AïnDeheb</u>			
<u>Code postal</u>		14240			
<u>Code ONS</u>		1420			
<u>Population</u>			7 569 hab.		
<u>Densité</u>			4,7 hab./km <sup>2</sup>		
<u>Coordonnées</u>				<u>35° 05' 27" nord,</u> <u>1° 28' 39" est</u>	
<u>Altitude</u>				Min. 1 268 m Max. 1 268 m	
<u>Superficie</u>				1 607,31 km <sup>2</sup>	
commune					la wilaya de Tiaret.



(**Figure 33**) :Situation géographique de municipalité de Naima .

## IV-2- Origine et contexte géologique :

### IV-2-1-Origine des matériaux :

La **Figure 34** donne l'emplacement de site d'exploitation. Nous avons effectué un prélèvement de terre argileuse par site, à divers endroits et à différents niveaux de façon à assurer la représentativité de nos échantillons :

- Les sites de prélèvement des échantillons G(1), G(2), sont des plaines alluviales où l'on distingue plusieurs horizons.
- Le site de prélèvement G(3) est une altération situ où l'on distingue un ensemble d'horizons faiblement altérés.
- Le site de prélèvement de l'échantillon G(4), est de loin le plus important, il s'agit d'une pénéplaine interrompue par quelques éminences granitiques en forme de dos de baleine.
- Le réseau hydrographique est de type dendritiques et certaines rivières sont, par alluvionnement argilo sableux, en voie de comblement.
- La présence de quelques espèces végétales résiduelles, est le témoin d'un milieu jadis très humide, le site se localise dans le lit d'un cours d'eau en voie de comblement. Les argiles d'origine alluvionnaire, couvrent une superficie importante dans ce lit et sont exploitées par des potières.

Un assèchement accompagné de fente de dessiccation développée en réseau. L'ouverture d'une carrière d'exploitation (**Figure 34 a-b**) permet d'observer trois horizons, montrant une évolution pédologique nuancée du sommet à la base du profil :

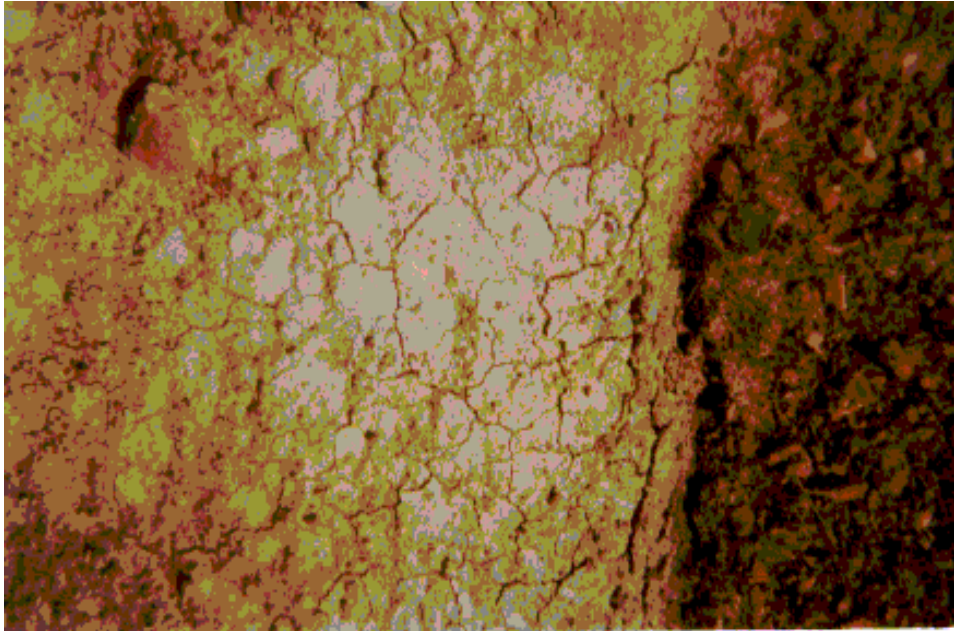
- **Horizon 1** : puissance de 20 cm environ. Ce niveau argileux de couleur gris foncée est probablement enrichi en matières organique ;
- **Horizon 2** : puissance de 30 cm environ, couleur gris verdâtre, riche en résidus de racines de graminées ;
- **Horizon 3** : puissance supérieur à 2 m, ce niveau argileux de couleur gris claire, est tacheté de nodules ou de concrétions de couleur vert foncé. C'est ce niveau qui fournit l'essentiel de la matière première pour la poterie (**Figure 34- c-d**).

Le site G(1) est exploité depuis des décennies par plus des potières dont la renommée est régionale.

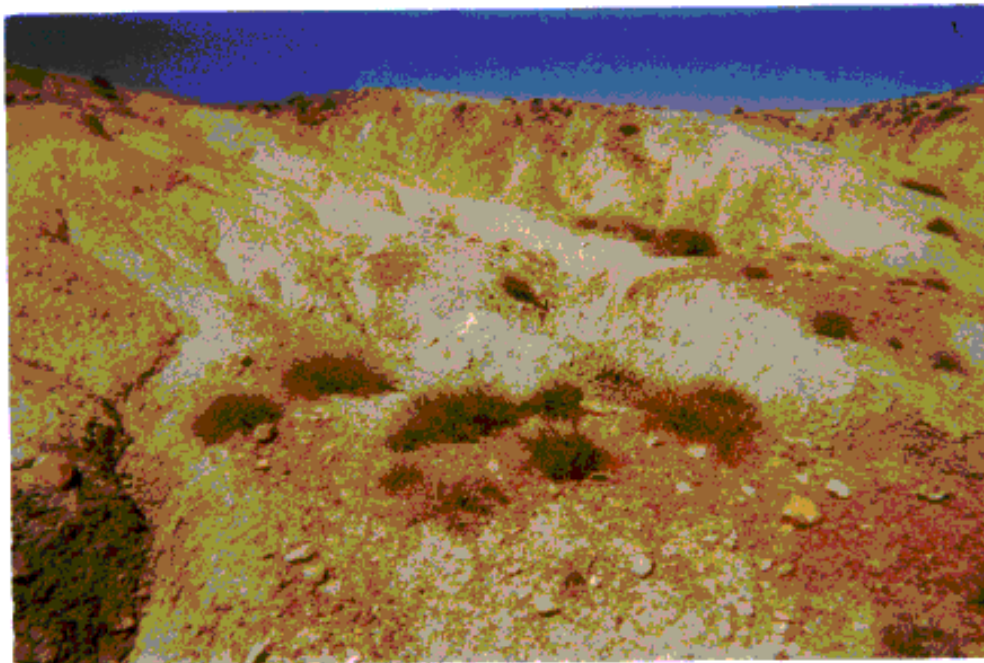
Au NAIMA, les poteries en terre cuite sont diversement et couramment utilisées par plus de 20% de la population. En milieu urbain, la terre cuite est utilisée par la quasi-totalité des ménages pour la décoration et/ou la conservation de l'eau de boisson. En milieu rural, les



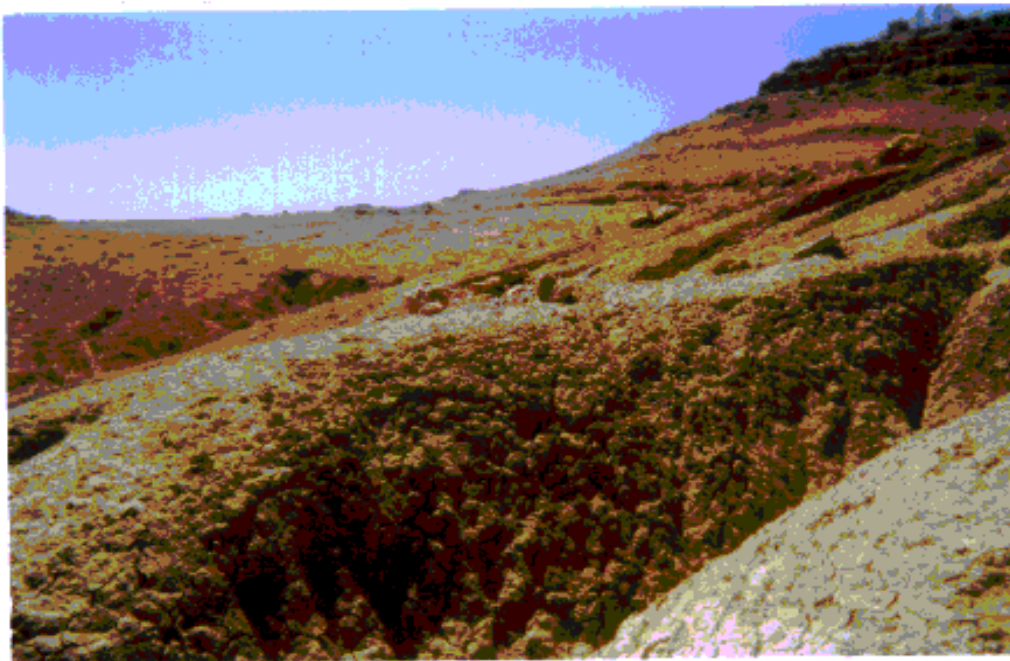
terres cuites sont utilisées pour la cuisson et la conservation des aliments, la collecte et la conservation de l'eau de boisson.



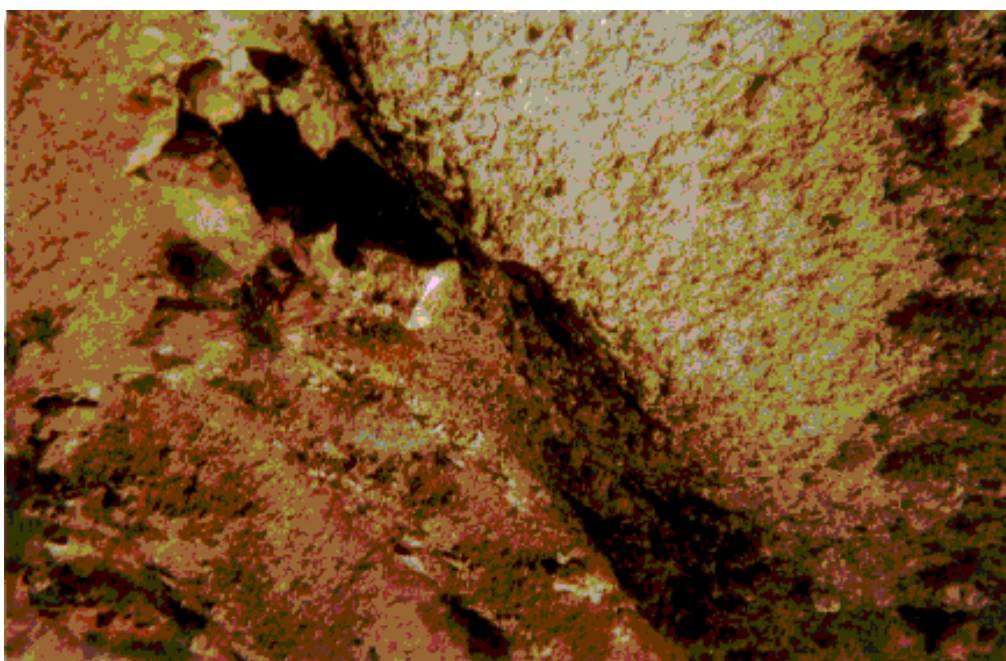
**(Figure 34 a)** Dépôt superficiel d'argiles dans les périodes de crue du site G(1)



**(Figure 34 -b)** Les horizons d'après l'ouverture d'une carrière d'exploitation



(Figure 34 C) Carrière d'exploitation de l'argile G(1) dans le lit du cours d'eau (bas fond)



(Figure 34 d) Exploitation souterraine de l'argile G(1) de l'horizon 3

### **IV-3- Caractérisation des matières premières :**

#### **IV-3-1- Préparation des échantillons pour analyse physico-chimique :**

L'échantillon pour laboratoire est soumis aux différents traitements suivants :

Identification ; séchage à l'air, puis broyage ; réduction des mottes ; tamisage (avec pesée du refus si nécessaire) ; division (le cas échéant) et mise en boîte et identification.

- **Séchage à l'air** : la totalité de l'échantillon est étalée sur un plateau et placée sous la rampe de séchage pendant une nuit.
- **Tamissage à 2mm** : l'échantillon est désagrégé mécaniquement et passé au travers du tamis de 2mm. Le tamisât, recueilli dans la plateau constitue l'échantillon pour essai appelé (terre fine).
- **Division de l'échantillon** : la quantité de (terre fine) excède les besoins analytiques est prélevée par division.
- **Préparation de la (terre re-broyée)** : une quantité de terre fine (20 à 100g) est prélevée puis broyée à l'état de poudre homogène.

### IV-3-2- Analyses physico-chimiques :

#### IV-3-2-1-Détermination de l'humidité résiduelle des échantillons de sol argileuse:

La détermination de l'humidité des échantillons de sol argileuse, à savoir :

- Echantillon bruts pour essais : échantillons dont l'humidité est celle de leur lieu de prélèvement
- Echantillons pour essais : terre fine après séchage à l'air.

Les échantillons sont séchés à l'étuve à  $105 \pm 5^\circ\text{C}$  jusqu'à une masse constante environ 15 h. Le test de l'humidité résiduelle est présenté dans le **Tableau 7**.

**Tableau 7** : Humidité résiduelle des sols argileux .

Espèces/donné	Echantillons					
	Brut			Séché à l'air		
	G1	G2	G3	G1	G2	G3
(Poids avant séchage (g	20	20	20	20	20	20
(Poids après séchage (g	19,32	18,97	18,62	19,52	19,3	19,13
(%) Teneur en eau	3,4	5,15	6,9	2,4	3,5	4,35

#### IV -3-2-2-Perte au feu :

L'échantillon est broyé à 2mm et calciné à  $550^\circ\text{C}$ . La perte de masse correspond à la combustion de la matière organique. La teneur en matière organique dans le sol est regroupée dans le **(Tableau 8)**

**Tableau 8** :Teneur en matière organique dans les sols argileux .

Espèces/donnée	Echantillons					
	Brut			Séché à l'air		
	G1	G2	G3	G1	G2	G3
(Poids avant combustion (g	20	20	20	20	20	20
(Poids après combustion (g	18,21	18,17	18,25	18,38	18,41	18,37
(%) Masse de la matière organique	8,95	9,15	8,75	8,1	7,95	8,15

#### IV-3-2-3-Analyse granulométrique :

À la base de leur diamètre, les fractions inférieures à 2 mm de diamètre sont subdivisées dans les classes suivantes: Sable grossier (**SG**), Sable fin (**SF**), Limon grossier (**LG**), Limon fin(**LF**), Argile (**Arg**) (**Tableau 9**):

- 0 < **argiles** < 2  $\mu\text{m}$
- 2  $\mu\text{m}$  < **limons** < 0,05 mm
- 0,05 mm < **sables** < 2 mm

La fraction sableuse peut être scindée en deux sous-fractions:

- 0,2 mm < **sables grossiers** < 2 mm
- 0,05 mm < **ailerons de sable** < 0,2 mm

La procédure analytique consiste en deux phases:

- La désintégration de l'échantillon qui détermine la texture apparente ;
- La séparation des différentes fractions est effectuée dans le compte des différentes vitesses de chute des particules en suspension dans le tube à sédimentation.

Les particules sont classées en fonction de leur diamètre et de leur vitesse relative de décantation.

La méthode utilisée consiste à déterminer les proportions en taille des constituants du sol en deux phases:

- **Dispersion** de l'échantillon ;
- **Séparation** et détermination du poids des différentes fractions.

Des prélèvements d'échantillons de sol ont été effectués à 20 cm et 40 cm de profondeur [**81**].

**Tableau 9** : Vitesse de chute des différentes fractions su dol argileux

Fractions	Diamètre particules ( mm )	Vitesse de chute cm /sec	Temps de sédimentation à 25 ° C (min)
Sable fin	0,2-0,05	0,217	2
Limon grossier	0,05-0,02	0,0347	12
Limon fin	0,02-0,002	0,000347	1200 (20 h)

#### IV-3-2-4- Analyse granulométrique méthode à la pipete de robinson :

La séparation des différentes classes s'effectue par sédimentation gravitaire pour les fractions fines (<50 µm) et par tamisage pour les fractions supérieures.

**20 g de sol** + tamisage à 2 mm ;

[20 g de sol tamisé + 50 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 30 %] **S<sub>1</sub>**

[20 g de sol tamisé + 50 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 30 % [repos une nuit] **S<sub>2</sub>**

[**S<sub>2</sub>** + 20 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 30 %] **S<sub>3</sub>**

dans un bain de sable [jusqu'à la Disparition des mousses ]

[**S<sub>3</sub>** + 25 ml solution Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>] **S<sub>4</sub>**

[ agitation mécanique 2 h 30min à 50 tr /min ]

**S<sub>4</sub>** + tamisage à 0,05 mm [résidus + H<sub>2</sub>O 1 L dans une éprouvette]

[Le refus du tamis est séché dans une capsule et pesé (**Sg**).]

#### **-Protocole :**

**-Prélèvement immédiat :** Particules <**0,05** mm (argiles + limons grossiers + limons fines) ;

**-Prélèvement après 4 mn 39 s :** Particules <**0,2** mm (limons grossiers) ;

**-Prélèvement après 8 h :** Particules <**0,02** mm (limons fines) ;

**-Détermination des fractions :** Sable ( **g + f** ) < 2 mm Sable ( **f** ) < 0,2 mm

#### **-Calcul :**

$$A \% + SS (0,5) = (\text{masse après séchage}) \times 100 \Rightarrow A \%$$

$$A \% + Lf \% + SS (0,5) = (\text{masse après séchage}) \times 100 \Rightarrow Lf \%$$

$$A \% + Lf \% + Lg \% + SS (0,5) = (\text{masse après séchage}) \times 100 \Rightarrow Lg S \%$$

La répartition des différentes particules des sols argileux est récapitulée dans le **Tableau 10**.

Tableau 10 : Répartition des différentes particules des sols argileux

Espèces/donnée	Particules					
	( $\phi^0$ )	Argiles	Limons fins	Limons grossiers	Sables fins	
G1	Minimum	38,66	28,14	9,45	13,41	8,09
	Maximum	42,5	31,19	8,12	10,53	6,87
	Moyenne	40,15	30,12	9,13	11,25	7,85
G2	Minimum	37,13	25,65	13,25	11,51	11,02
	Maximum	40,52	29,12	7,10	12,53	8,37
	Moyenne	39,92	28,93	6,95	12,45	8,25
G3	Minimum	34,19	24,63	7,05	14,41	15,42
	Maximum	41,50	24,72	7,97	15,59	10,37
	Moyenne	41,32	24,26	7,12	15,14	9,13

Il est possible de caractériser de diverses manières la répartition en taille des grains d'un échantillon. On peut utiliser la relation donnant la masse totale des grains ayant une masse supérieure ou inférieure à une certaine valeur : on obtient alors une courbe intégrale de répartition granulométrique.

La granulométrie de l'échantillon par la fraction granulométrique  $f_g(a_0)$  est définie par la relation différentielle **Eq. (1)**:

$$f_g(a_0) = \frac{1}{M_0} \left( \frac{dM_{a_0}}{da_0} \right) \quad (1)$$

Où  $M_0$  la masse totale de l'échantillon en gr

$dM_{a_0}$  la masse des grains dont la dimension  $a_0$  est comprise entre 0 et  $a_0 + \frac{da_0}{2}$

La grandeur  $f_g(a_0)da_0$  représente la fraction de la masse totale de l'échantillon composée de grains de dimension comprises entre 0 et  $a_0 + \frac{da_0}{2}$ . En intégrant l'équation **Eq. (1)**, on obtient alors **Eq. (2)**:

$$\int_{a_0=0}^{a_0=\infty} f_g(a_0) da_0 = 1 \quad (2)$$

Si l'on porte sur un graphique la grandeur  $M_0 f_g(a_0)$  en fonction de  $a_0$ , l'aire comprise entre la courbe, l'axe des abscisses et les deux verticales d'abscisses 0 et  $a_0 + \frac{da_0}{2}$  a pour valeur  $dM_{a_0}$ .

L'aire totale comprise entre la courbe et l'axe des abscisses vaut  $M_0$  pour une prise d'essai de 100 g d'échantillon d'argile G1 on a :  $M_0 = 100\text{g}$  et  $dM_{a_0} = 42,5\text{g}$

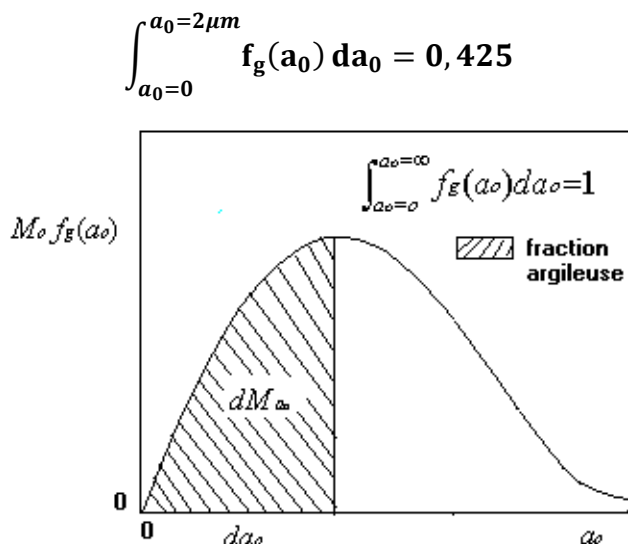


Figure 35 : Fraction granulométrique  $f_g(a_0)$

#### IV-4- Détermination du pH dans l'eau et le KCl à 1M :

On réalise une mise en équilibre ionique entre la phase solide et la phase liquide. La mesure est effectuée dans des conditions déterminées (rapport sol/solution = 1/2,5). La mesure s'effectue à l'aide d'une électrode de verre combinée trempant dans une suspension de sol dans un rapport sol/solution (M/V=1/2,5) :

- ✓ dans l'eau :  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} = 8,62$
- ✓ dans le KCl à 1 mol/L :  $\text{pH}_{\text{KCl}} = 8,26$

Le spectrophotomètre IL.243 utilise un étalon de lithium. Il est impératif que la concentration en lithium dans le blanc, dans les solutions d'étalonnage et les solutions à analyser soit constante. La concentration finale du lithium dans les solutions présentées à la flamme doit être de 15 me/L. La concentration de Na à l'entrée de la flamme doit être inférieure à 1,25 me/L. On utilise pour les dosages un diluteur automatique qui réalise lui-même une dilution au 1/200 de toutes les solutions aspirées.

**Tableau 11** :Caractéristiques physico-chimiques de l'extrait sol/ solution (H<sub>2</sub>O) à 25°C

Espèces / Donnée	Extrait 1/5			Extrait 1/10		
	G1	G2	G3	G1	G2	G3
<b>PH</b>	8,31	7,31	9,31	8,62	7,62	9,62
<b>Potentiel redox (mV)</b>	74,6	64,6	65,6	96,4	86,4	76,4
<b>Concentration en O<sub>2</sub> (mg/L)</b>	0,13	0,10	0,40	0,11	0,09	0,21
<b>Saturation en O<sub>2</sub> (%)</b>	1,8	1,6	1,63	1,7	1,45	1,13
<b>Pression partielle en O<sub>2</sub> (mbar)</b>	2,2	2,27	2,47	2,8	2,83	2,93
<b>Conductivité (μS/cm)</b>	827	727	527	390	380	480
<b>Salinité (Sal)</b>	0,2	0,23	0,13	0,1	0,15	0,11
<b>Résidu d'évaporation (mg/L)</b>	828	628	528	390	380	370

#### IV-5.Caractérisation du sol : Interprétations des résultats :

Les différentes techniques utilisées pour caractériser le sol nous montrent, par le test de l'humidité résiduelle. La structure hydratée des argiles existantes dans notre sol.

- Le (PF) confirment la présence de quelques matières organique environ de 8 à 9%.
- Les analyses granulométries, mettent en évidence l'absence de fraction de diamètre supérieur à 2 mm.
- Le pourcentage des particules dont le diamètre est inférieur à 80 μm varie de 90 à 93 %, et la fraction argileuse pure (<2μm) varie de 34 à 42 %. Les essais des différents sites de prélèvement montrent la représentativité maximale, des particules argileuses dans le site de prélèvement G1.
- Le sol de NAIMA est basique (7,5<pH<8,5) entièrement dépourvu en calcaire, plus ou moins riche en élément (potassium, sodium), et en matière organique.
- La mesure de pH, de redox, conductivité électrique dans la solution du sol, pour les extraits (1/5, 1/10) montrent que certains des éléments peuvent se trouvent dans cette solution, c'est le cas de K, Na, celui qui donne au sol sa propriété échangeable et s'insolubiliser en se fixant entre les feuillets d'argile, selon les conditions physico-chimiques du milieu, il est en partie immobilisé sous forme d'oxyde ou d'hydroxyde. En tenant compte de ces considérations, les éléments susceptibles d'être rencontrés dans les solutions de ces sols : Ca, Mg, Na, K, Fe.
- Les sols étudiés présentent un taux K (malgré, ses faibles teneurs) inférieur, à celui de Na, dans les bases échangeables, ceci serait du non seulement au facteur de lessivage



favorable, mais aussi à l'abondance des minéraux fournisseurs de K tels que micas, illite, et surtout microline, bien que ce dernier s'altère très peu.

- Dans le sol de prélèvement G1 on obtient pourtant peu de Na dans les bases échangeables, ce fait pourrait s'expliquer par les conditions favorables de drainage, la porosité et la perméabilité latérale, qui, en profondeur, faciliterait un lessivage latéral ou oblique des éléments solubilisés en particulier du Na plus mobil, l'abondance des minéraux altérables dans ce sol et la réaction faiblement acide seraient un indice de sa jeunesse et pourrait expliquer sa moyenne fertilité chimique.
- Pour l'ensemble des actions échangeables ou susceptibles d'être échangés, si on néglige l'influence de certains phénomènes pédologiques (lessivage, drainage, ou exportation hors du profil...etc.), il semble bien que la composition minéralogique du sol influe sur le complexe absorbant.

#### IV-5-1 .Analyse par DRX :

**Tableau 12 :** Importance semi-quantitative des phases cristallines dans les matériaux étudiés :  
(+++ = Majoritaire ; ++ = Moyenne ; + = Minoritaire ; - = Non détectée)

Phases cristallines	Echantillons			
	G1	G2	G3	G4
<b>Illite-Montmorillonite</b>	+++	+++	-	-
<b>Chlorite-Montmorillonite</b>	-	-	+++	+++
<b>Montmorillonite</b>	+	+	++	++
<b>Illite</b>	+	-	++	+++
<b>Kaolinite</b>	+	+	+++	++
<b>Chlorite</b>	-	++	-	-
<b>Quartz</b>	++	++	++	++
<b>Goethite</b>	-	-	+	+
<b>Microline</b>	-	-	+	+

#### IV-5-2.Composition minéralogique :

D'après les résultats issus de la diffraction des rayons X, les phases cristallines contenues dans l'ensemble des échantillons sont rassemblées dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Les phases cristallines contenues dans les minéraux

Phases cristallines	Nomenclature chimique
Illite -Montmorillonite régulier (I- Mo)	$KAl_4(Si,Al)_8O_{20}(OH)_4.H_2O$
Chlorite - Montmorillonite (Ch -Mo)	$Na.CaAlSi_4O_{10}$
Montmorillonite hydraté (Mo)	$NaO_3(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2.4H_2O$
Kaolinite (K)	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
Illite (I)	$KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$
Chlorite (Ch)	$Mg_3Si_5(OH)_4$
Quartz (Q)	$SiO_2$
Goethite (Go)	$FeO(OH)$
Microline (Mi)	$KAlSi_3O_8$
Muscovite (Mu)	$KMgFeAlSiO.H_2O$

#### - Choix d'une argile modèle Argile brute G1 :

Comme on a pu le voir, les matières argileuses de la région de NAIMA, diffèrent sensiblement de par leur composition minéralogique, et aussi de par leur comportement vis-à-vis de certains traitements (attaque acide, traitement thermique, saturation cationique). Dans cette étude, nous souhaitons choisir une argile ayant un comportement représentatif lors de son utilisation ultérieure dans l'adsorption. Pour cette raison nous présentons une discussion visant à orienter notre choix.

#### IV-6- Purification de l'argile :

##### IV-6-1- Traitement préliminaire :

Après le broyage et la plantation de l'argile brute, nous mettons 10 mg dans une solution ( $Na^+, Cl^-$ )  $V=1L$ , Se concentrant  $1mol/l$ . Avec un shake avec un Agitateur magnétique pendant un moment 12h. Et laissez-le déposer. Séparez ensuite le liquide des sédiments.

Ajouter un litre d'eau distillée aux sédiments Avec un shake avec un Agitateur magnétique pendant un moment 1h. Et laissez-le déposer. Séparez ensuite le liquide des sédiments

Et nous répétons le processus de lavage cinq fois. Nous obtenons un fluide hétérogène non déposable. Nous le mettons au four à  $250^\circ C$  Jusqu'à Ça devient solide. Nous le broyons et le tamisons.

#### IV-6-2-Capacité d'échange cationique (CEC) : Détermination de la méthode CEC au bleu de méthylène (Brindley et Thomson, 1970).

Dans une série de flacons Erlenmeyer, nous introduisons un volume constant d'une concentration en suspension d'argile égale à 1 g / l et des quantités variables de bleu de méthylène, les différents mélanges sont agités pendant une heure à température ambiante. La balance après centrifugation des suspensions et les solutions de bleu de méthylène ont été mesurées par spectrophotométrie UV-Visible résiduelle à une longueur d'onde de 665 nm. L'isotherme est obtenue en traçant la quantité de bleu de méthylène définie en fonction de la concentration résiduelle.

#### IV-6-3- Préparation d'une solution de concentration en suspension d'argile égale à 1,25 g / l :

On pèse 1,25 d'une poudre d'un sol argileux < 0,5 mm et on l'a dispersé dans 1 L d'eau distillée, nous introduisons un volume constant de 40 ml d'une concentration en suspension d'argile égale à 1,25 g / l pour chaque mélange.

**Mélange** : (40 ml SA + V BleuM (1 g/L) + eau distillée )

**Calcul** : 40 ml de suspension d'argile ===== 50 mg

40 ml SA + V BleuM (1 g/L) + eau distillée ===== 50 ml

**SA** : suspension d'argile

**BleuM** : bleu de méthylène

Le protocole de préparation des solutions mères et filles du colorant bleu de méthylène (BM) est affiché dans le **Tableau 14**.

**Tableau 14** : Préparation des solutions mères et filles de bleu méthylène.

Solution mère bleu méthylène (g/l)	C (mg /l) conctation pour un volume de 50ml
Volume de BM (ml)	
1	20
2	40
4	80
6	120
8	160
10	200

La CEC de TM est très significative (51 meq/100g) par rapport à RM à cause de la disponibilité des espèces actives et l'efficacité du protocole de purification .

**Tableau 15 :** Capacité d'échange cationique (CEC) en meq/100 g des minéraux argileux [24]

Minéraux	Argile de Tiaret		K	I	K	MO	S	LS à SL	L	A
	RM	TM								
CEC	35-50	51	3-15	15-	80-100	200-	1-5	5-10	5-15	>30
meq/10g			40	400						

ANT : Argile de Naima-Tiaret ; K : kaolinite ; I : Illite ; M : Montmorillonite ;  
OM : Matière Organique ; S : Sable ; SL to LS : Sable glaiseuse à Sable argileux ;  
L : Terre auet A : Argile

**Tableau 16 :** L'acidité de surface de l'argile brute RM

pH	5.45	5.55	5.59	5.62	5.83	5.90	6.2	7.5
L'acidité de surface	Q > 0	Q > 0	Q > 0	Q > 0	Q > 0	Q > 0	Q > 0	n.d

#### IV-7-X-ray fluorescence (XRF) spectromètre :

##### IV-7-1-Diffraction des rayons X (DRX) :

**Tableau 17:** Propriétés Physico-chimiques d'échantillons d'argiles (Wt.%).

Elements	Argile brute (RM) (Wt.%)	Argile traité (TM)
SiO <sub>2</sub>	42.21	46.45
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.97	12.98
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.8	5.48
K <sub>2</sub> O	3.32	3.45
MgO	2.05	1.97
CaO	1.52	1.23
TiO <sub>2</sub>	0.84	0.89
Ba	0.05	0.04
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.04	nd
Rb	0.03	0.02
MnO	0.02	0.03

Sr	0.02	0.01
V	0.01	0.01
Zr	0.01	0.01
Cl	0.01	nd
Ta	0.009	nd
Y	0.006	0.006
Ag	0.005	nd
Cu	0.004	0.007
Ni	0.003	nd
Mo	0.002	nd
As	0.001	nd

**nd: no détecté.**

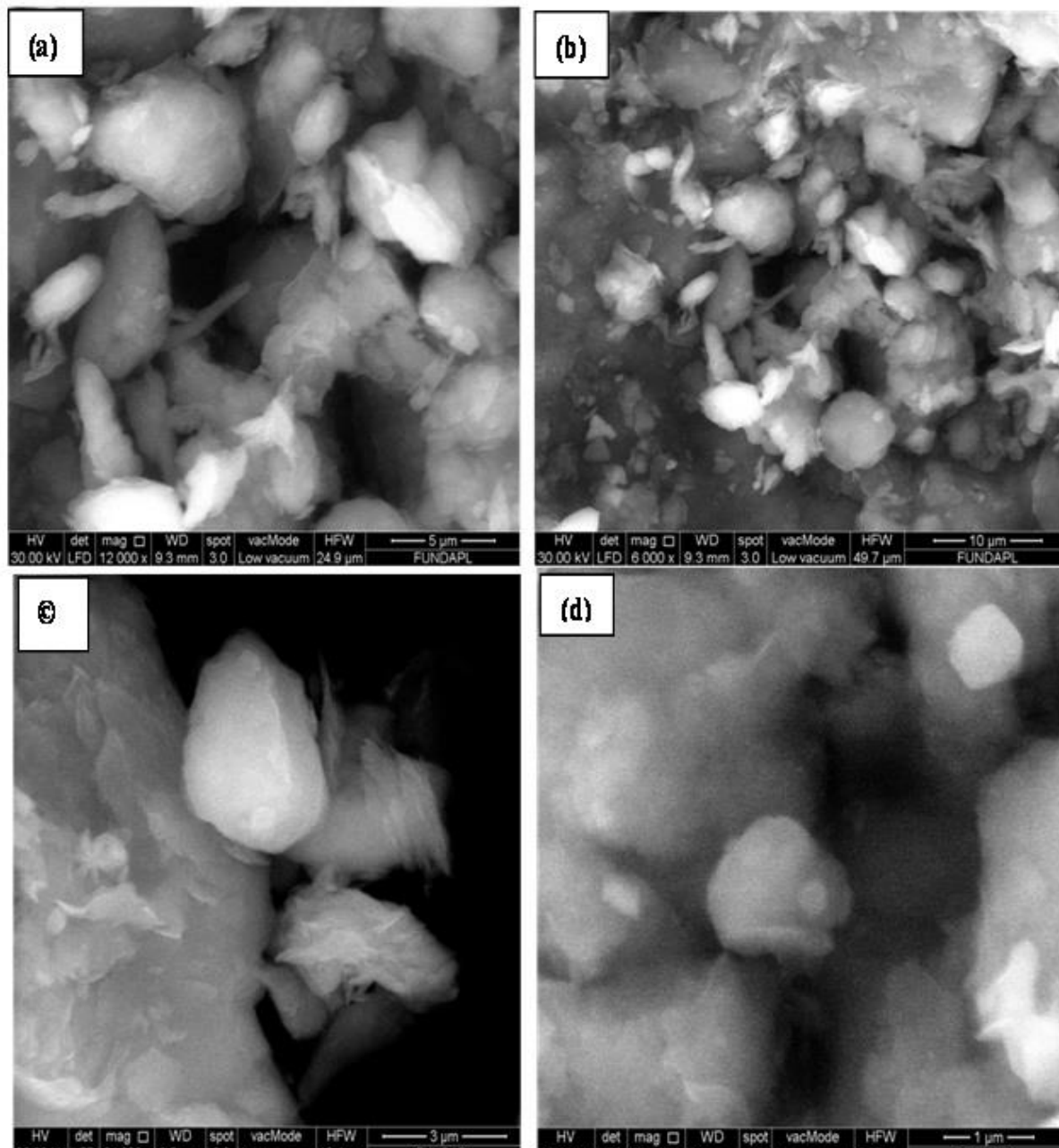
On remarque que les constituants prédominants de kaolin sont : la silice  $\text{SiO}_2$  et l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La présence de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{CaO}$ . La teneur en  $\text{MgO}$  est relativement faible. Présence de  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{CaO}$  dans ARR et le reste des minéraux dans l'argile brute. Et inexistant dans l'argile traité de naima tiaret . indique probablement la minérale Quartz (Q). Ainsi Illite -Montmorillonite (I- Mo).

#### IV.7 .2. Analyse MEB :

La microscopie à balayage permet d'observer la texture de l'échantillon argileux et de caractériser des assemblages minéralogiques. La microscopie électronique à balayage (MEB) des échantillons argileux avec des agrandissements différents, sont représentées sur la **Figure 36**.

- Les particules argileuses se présentent sous forme d'amas d'agrégats fins et de plaquettes en forme des bâtonnets aux contours irréguliers. Il s'agit d'une morphologie rencontrée aussi bien pour des Kaolinites mal cristallisées que pour des illites comme l'a observé Konan [9].
- L'image MEB de l'échantillon brute, RM (**Figure 36**) et en accord avec les observations de l'analyse DRX qui identifie la présence de carbonates et de quartz dans l'échantillon. Les carbonates (Calcite) se présentent sous forme des agrégats bien visibles et le quartz se présente sous forme des grains de petite taille [10, 11,12,].
- L'image MEB de l'échantillon brute, RM, recueillie dans la région de Naima, a révélé une pâte uniforme avec quelques rhomboèdres en dolomite; dont la présence a été confirmée

dans l'échantillon traité (TM) (**Figure 36**).L'échantillon montrait des flocons lamellaires et une structure spongieuse, ce qui pourrait être une micrographie électronique à balayage typique de montmorillonite de sodium [13].



**Figure 36:** L'image MEB de l'échantillon brute, RM

### IV .7.3. Spectroscopie infrarouge de l'argile brute de Naima- Tiaret :

Le spectrophotomètre infrarouge fonctionne dans l'intercale de la longueur d'onde (400-4000) est la plus utilisée car la plupart des fréquences caractéristiques des groupements fonctionnels y sont situées. Elle présente un intérêt considérable pour l'étude de la structure des argiles et l'identification des minéraux argileux.

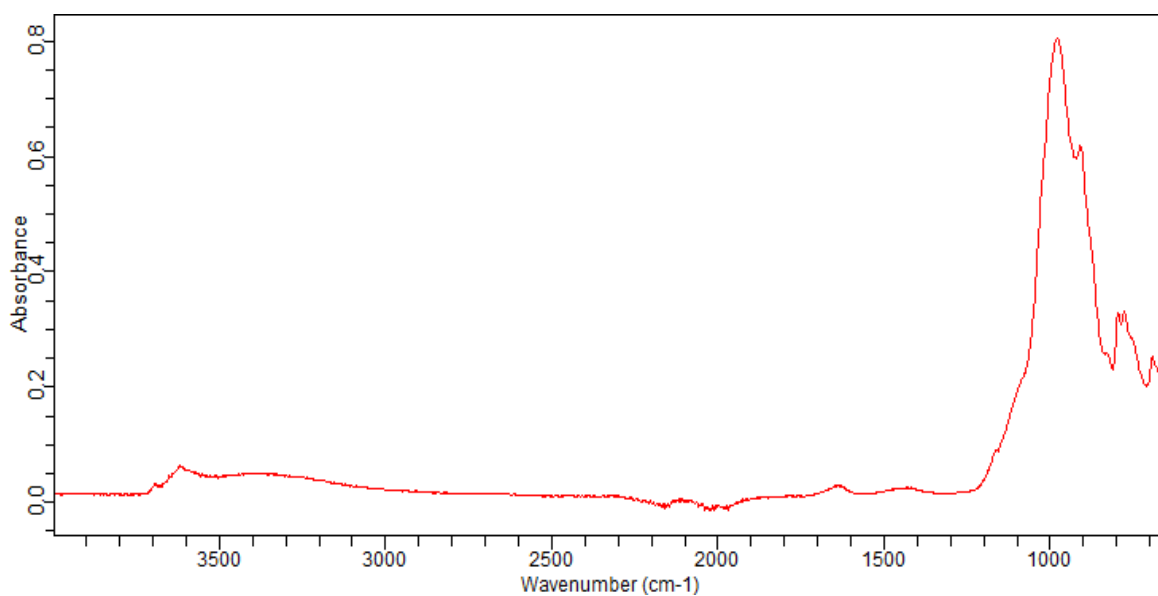


Figure 37-a-: Spectre infrarouge de l'argile brute.

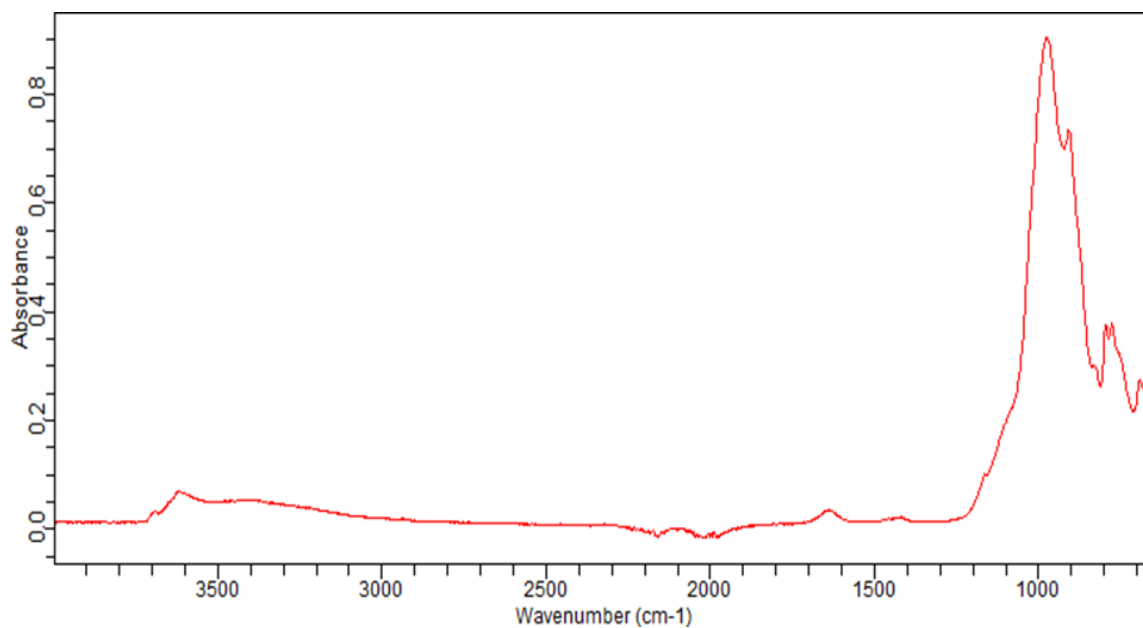


Figure 37- b-: Spectre infrarouge de l'argile traité .

Les bandes d'adsorption observées confirment bien la présence des liaisons caractérisant les Illite-montmorillonite régulier (I-Mo). Parmi ces bandes, on cite principalement celles qui correspondent aux vibrations des liaisons Si-O, SiO-AlVI, Si-O-MgVI, Al-Al-OH et Al-Mg-OH O-H de l'eau.

**Tableau 18** : Bandes d'adsorption IR de l'argile de Naima-Tiaret.

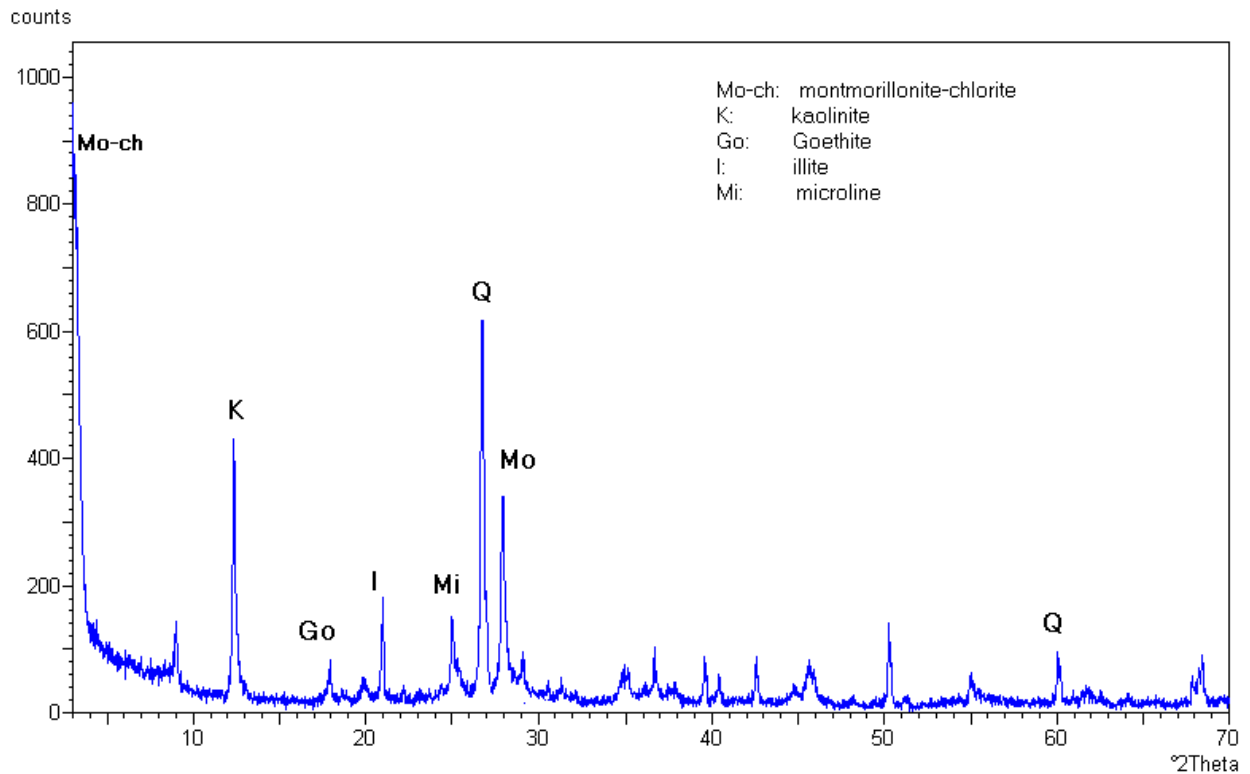
Nombre d'onde $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Types de vibrations
3600	al. O-H des hydroxyles de structure (de la couche octaédrique liés à 2 atomes de Al)
3400	al. O-H de l'eau
1600	déf. O-H de l'eau adsorbée entre feuillets
1035-1043	Al. Si-O
800	déf. Al-Mg-OH

al : allongement, déf : déformation, l'exposant VI désigne les métaux situés en position octaédrique .

#### IV.7.4. La diffraction des rayons X (DRX) de l'argile brute de Naima-

**Tiaret** : La diffraction des rayons X constitue aujourd'hui l'une de ces techniques les plus utilisées et les plus répandues, elle est utilisée de façon préférentielle dans la caractérisation minéralogique d'un matériau argileux à l'échelle de la maille cristalline avant et après divers traitements physiques et chimiques. Cette technique d'analyse est fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière.





**Figure 38** : Spectre diffraction des rayons X de l'argile brute de Tiaret.

Les résultats d'analyse aux rayons X sont donnés par le tableau suivant :

L'analyse du spectre (Figure 38) de l'argile brute de Tiaret utilisé montre l'existence des pics caractéristiques suivants :

**Quartz**( $2\theta = 26.76$  ,  $2\theta = 60$ )/ **Montmorillonite-chlorite** ( $2\theta = 3$  ,)/ **Montmorillonite** ( $2\theta = 28,1$  ,)/ **Microline** ( $2\theta = 30,5$  ,) /**Goethite**( $2\theta = 18$ ) / **Illite**( $2\theta = 21$ ) /

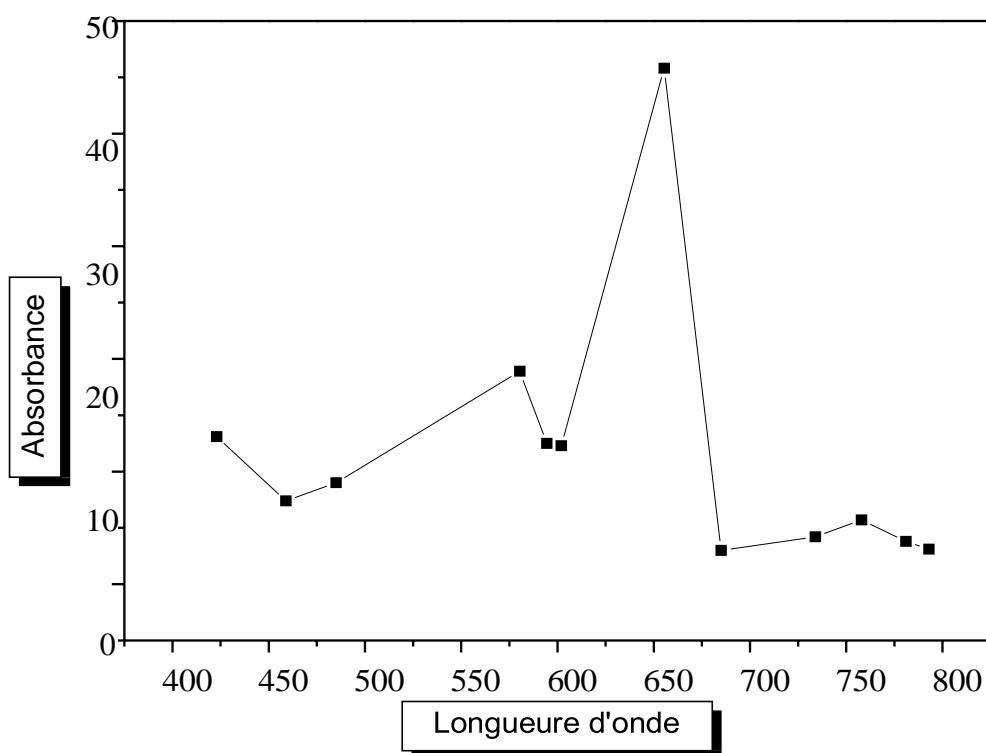
**Kaolinite**( $2\theta = 12,5$ )

### B . Adsorption du bleu de méthylène:

#### IV-8-Résultats d'adsorption :

##### IV-8-1-Caractéristique spectrophotométrique du bleu de méthylène (BM) :

La figure (39) représente le spectre d'adsorption du bleu de méthylène (BM) en solution aqueuse. D'après cette figure, on peut déterminer la longueur d'onde maximale pour effectuer le dosage, il s'agit habituellement de la longueur d'onde pour laquelle le polluant représente un maximum d'absorption. Nous remarquerons que le BM représente un maximum d'absorption à  $\lambda_{\max}=660$  nm.



**Figure 39:** Spectre d'adsorption du bleu de (25 mg/l) en solution aqueuse.

#### IV.8.2. Courbe d'étalonnage :

Le tableau suivant représente les absorbances des tous les concentrations réalisés pour tracer la courbe d'étalonnage.

**Tableau 19 :** les absorbances des tous les concentrations réalisés pour tracer la courbe d'étalonnage .

Concentrations (mg/l)	Absorbances
0	0
1	0,278
5	0.772
10	2.84

25	2.91
50	6.222

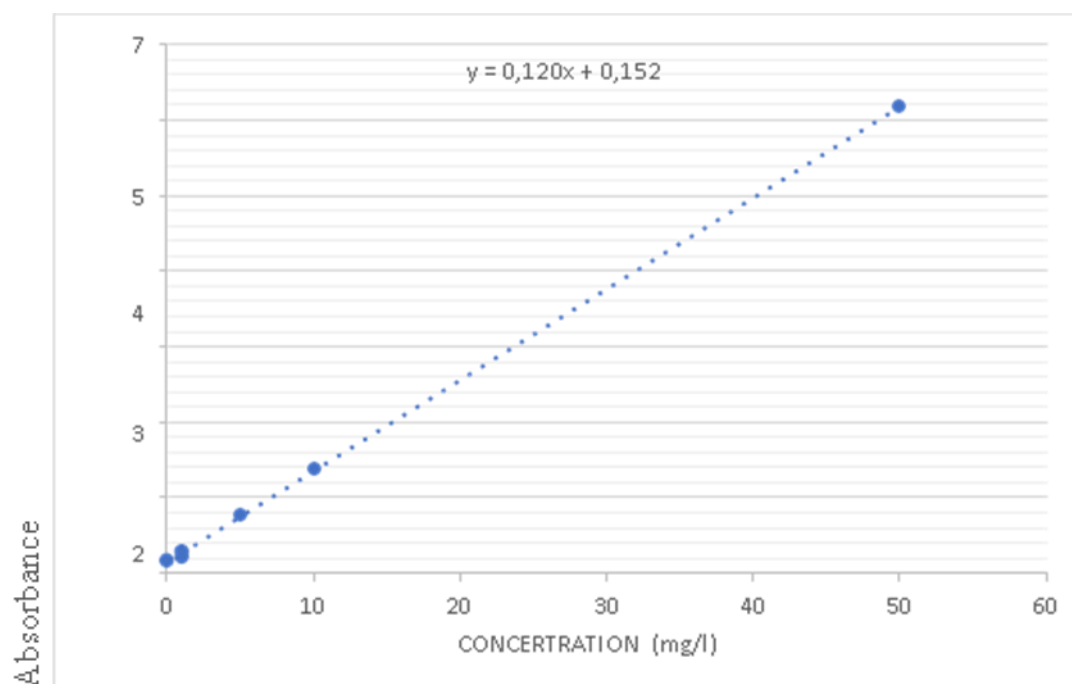


Figure 40 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.

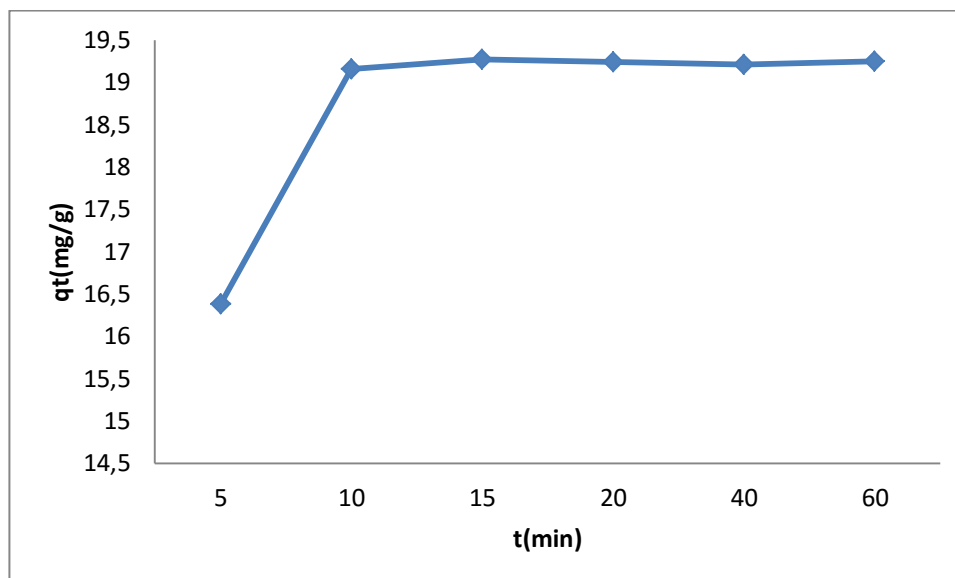
#### IV-9-Influence de quelques paramètres :

##### IV-9-1- Cinétique d'adsorption (temps de contact) :

Le tableau (20), et la figure (41), représentent les résultats sur l'effet du temps de contact sur l'adsorption du bleu de méthylène.

Tableau 20: Cinétique d'adsorption du BM sur : L'argile. ( $C_0=40\text{mg/l}$ )

t (min)	5	10	15	20	40	60
Ce(mg/l)	7,23	1,67	1,46	1,52	1,583	1,51
Qt(mg/g)	16,385	19,165	19,27	19,24	19,21	19,25



**Figure 41:** Cinétique d'adsorption du BM sur L'argile brute.

(  $m=0.1g$  ;  $C_0=40mg/l$  ,  $T=16^{\circ}c$  ,  $PH=7,2$  )

Noter que la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène est rapide et augmente au fur et à mesure avec l'augmentation du temps de contact. , Où le temps d'équilibre exact est obtenu à partir de 15 minutes. Au-dessus de cette valeur, la quantité absorbée reste constante jusqu'à 40 minutes d'interaction. Dans le reste de notre étude, nous allons travailler avec un temps de contact: 60minutes.

#### IV-9-2-Modélisation de la cinétique d'adsorption :

##### IV -9-2-1-Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre :

Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse d'adsorption à l'instant  $t$  est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre,  $q_e$  et la quantité  $q_t$  adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible. La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergreen [29].La loi de vitesse s'écrit:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad (3)$$

Avec :

$q_e$ : quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg /g).

$q_t$  Quantité d'adsorbat à l'instant  $t$  (mg/g)

$t$ : le temps de contact (min).

$K_1$ : constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre ( $min^{-1}$ ).

L'intégration de l'équation (3) donne.

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

Tableau 21 : modèle cinétique du pseudo-premier ordre du BM sur l'argile brute de Tiaret

t (min)	5	10	15	20	40	60
$\ln(q_e - q_t)$	1,06	-2,25	-3,5	-3,5	-3,5	-3,9

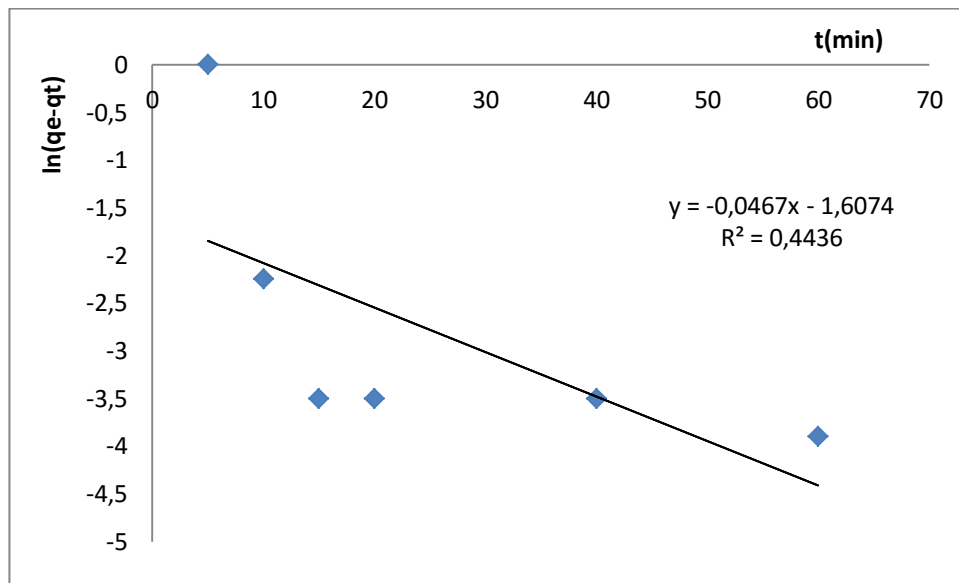


Figure -42: Application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre du BM sur l'argile brute de Tiaret

#### IV-9-2-2-Modèle de la cinétique du pseudo- second ordre :

L'équation du pseudo-second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant. Le modèle du pseudo-second ordre (eq 5) permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible. [30]

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

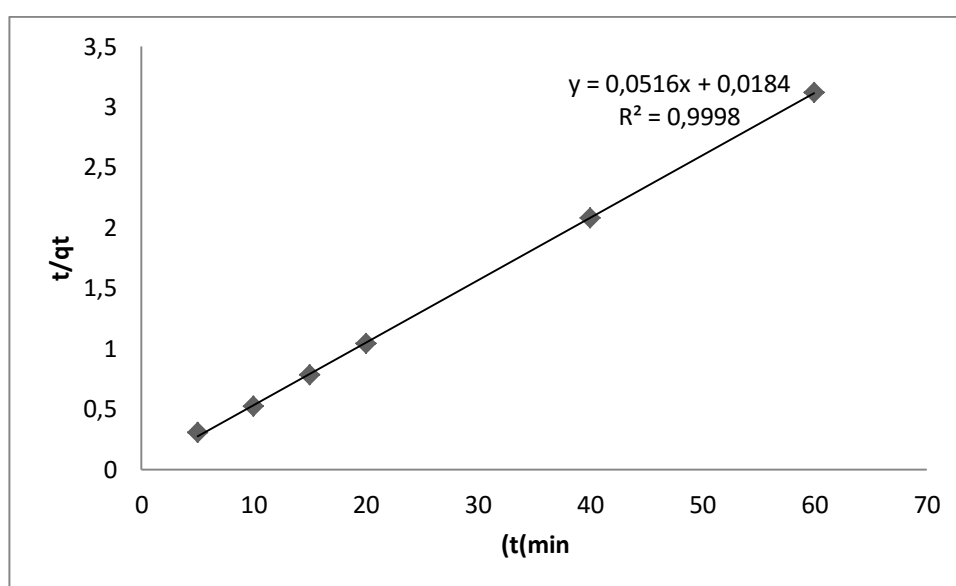
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (6)$$

**Tableau 22 :** Application du modèle cinétique du pseudo-second ordre du BM sur l'argile brute de tiaret

<b>t (min)</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>15</b>	<b>20</b>	<b>40</b>	<b>60</b>
<b>t / qt</b>	0,305	0,522	0,78	1,04	2,08	3 ,12

$$V_i = K_2 q_e^2 \quad (7)$$

- k<sub>2</sub>** Constante de vitesse de pseudo-second ordre (g/mg.min);
- q<sub>e</sub>** Quantité d'adsorbat à l'équilibre (mg/g) ;
- q<sub>t</sub>** Quantité d'adsorbat à l'instant t (mg/g) ;
- t** Temps de contact (min) .



**Figure 43:** Application du modèle cinétique du pseudo-second ordre du BM sur l'argile brute de tiaret .

**IV-9-2-3- Modèle Elovich :**

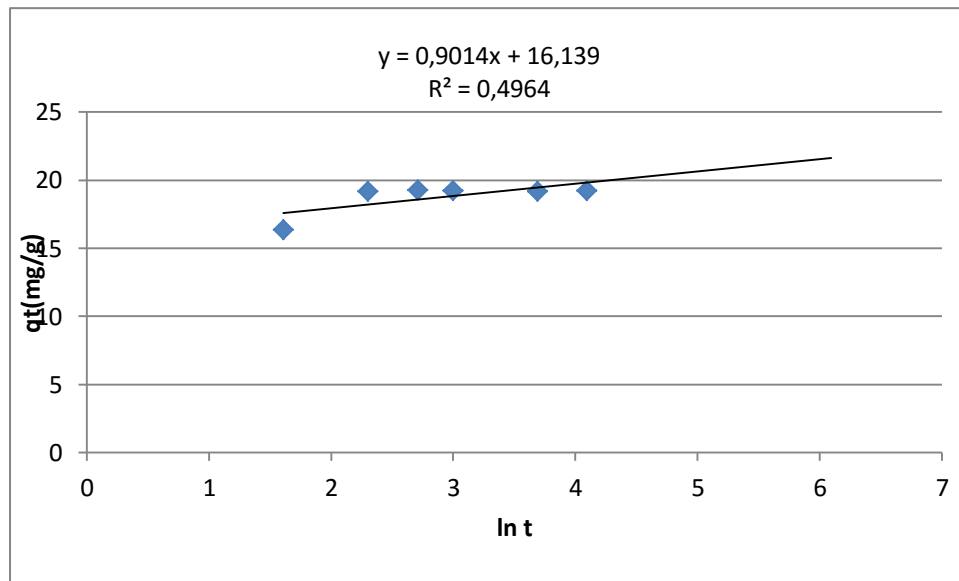
$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln (\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (8)$$

**Tableau 23:** Application du Modèle Elovich .

<b>Ln t</b>	<b>1 ,609</b>	<b>2,3025</b>	<b>2,708</b>	<b>2,9957</b>	<b>3,6888</b>	<b>4,0943</b>
<b>q<sub>t</sub></b>	16,385	19,165	19, 27	19,24	19,21	19,25

**α** taux d'adsorption initial mmol/gmn

**β** lié à l'étendue de la couverture de surface et à l'énergie d'activation impliquée dans la chimisorption g /mmol .



**Figure 44:** Application du Modèle Elovich .

D'après les résultats obtenus indiqués sur le (Tableau 24), on remarque que le modèle de pseudo premier ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre de la cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène par l'argile brute ayant un coefficient de corrélation 0,44, car la valeur calculée par le modèle de pseudo-second ordre est très proche à celle déterminée expérimentalement avec un coefficient de corrélation 0,999.

Donc le modèle cinétique du pseudo second ordre convient très bien à l'adsorption du BM sur l'argile comme il montre dans la (Figure 43).

**Tableau 24 :** Valeurs des coefficients de corrélation des deux modèles cinétiques linéarisés avec les résultats expérimentaux, et valeurs calculées de certains paramètres.

Cinétique du pseudo-premier ordre			Cinétique du pseudo-second ordre			Modèle Elovich		
$q_e$ (mg/g)	$K_1(\text{min}^{-1})$	$R^2$	$q_e$ (mg/g)	$K_2(\text{min}^{-1})$	$R^2$	$\alpha$	<b>B</b>	$R^2$
0,200	0,046	0,445	19,379	0,1447	0,999	$5,7 \cdot 10^7$	1,11	0,496

### IV-9-3-L'isotherme d'adsorption :

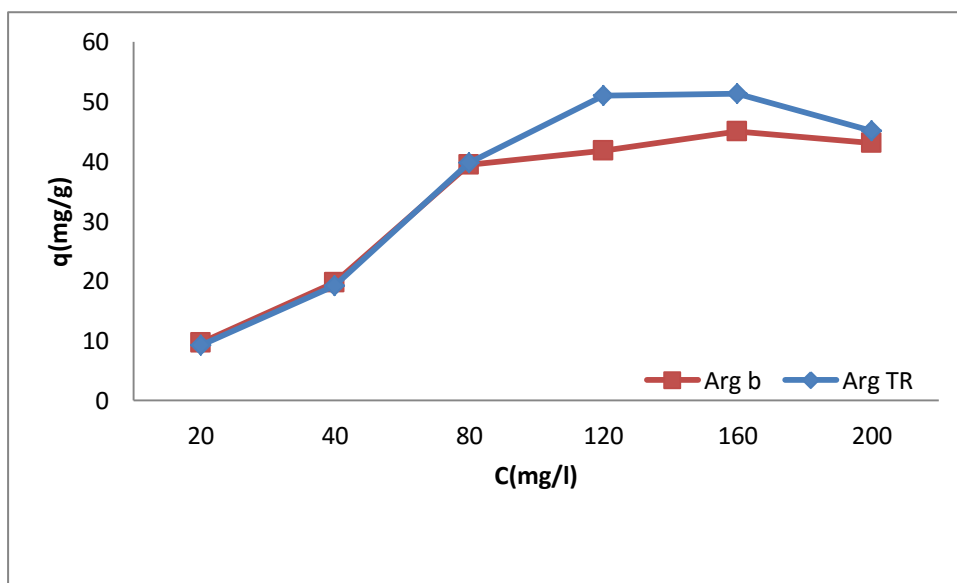
Le tableau (25), et(26) et la figure (45), représentent les résultats sur l'effet de la concentration du bleu de méthylène sur le phénomène d'adsorption.

**Tableau 25:** L'isotherme d'adsorption du BM sur L'argile brute.

C(mg/l)	20	40	80	120	160	200
Ce(mg/l)	0,65	0,51	1,096	36,5	70 ,05	113,8
Qe(mg/g)	9,675	19,745	39,452	41,75	44,975	43,1

**Tableau 26:** L'isotherme d'adsorption du BM sur L'argile traité.

C (mg/l)	20	40	80	120	160	200
Ce(mg/l)	1,4	1,627	0,52	18,03	57,4	109 ,7
Qe(mg/g)	9,3	19,186	39,74	50,985	51,3	45,15



**Figure 45 :** L'isotherme d'adsorption du BM sur L'argile Brut et traité.

Les résultats présentés dans la figure (45) montrés que l'isotherme d'adsorption de BM est de type L , selon la classification de Gilles et Coll .

Cette isotherme se produit sur des solides ayant des pores, avec des diamètres compris entre 15 et 1000 Å. La pente croît à des pressions relatives élevées, ce qui indique que les pores sont totalement remplis.

Nous notons également que la quantité de BM dans l'argile traitée est plus grande .



IV.9 -4-Modélisation thermodynamique :

IV-9-4-1-Modèle de Langmuir :

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1+K_L C_e} \quad (9)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}K_L} \left(\frac{1}{C_e}\right) + \frac{1}{q_{max}} \quad (10)$$

Tableau 27 : Isotherme de l’adsorption de BM sur L’argile brute par l’équation de Langmuir .

1/C_e (l/mg)	1,5	2	0,91	0,027	0,014	0,0088
1/q_e (g/mg)	0,103	0,051	0,025	0,022	0,022	0,023

Tableau 28 : Isotherme de l’adsorption de BM sur L’argile traité par l’équation de Langmuir .

1/C_e (l/mg)	0,71	0,61	1,92	0,055	0,017	0,009
1/q_e (g/mg)	0,061	0,052	0,052	0,052	0,052	0,052

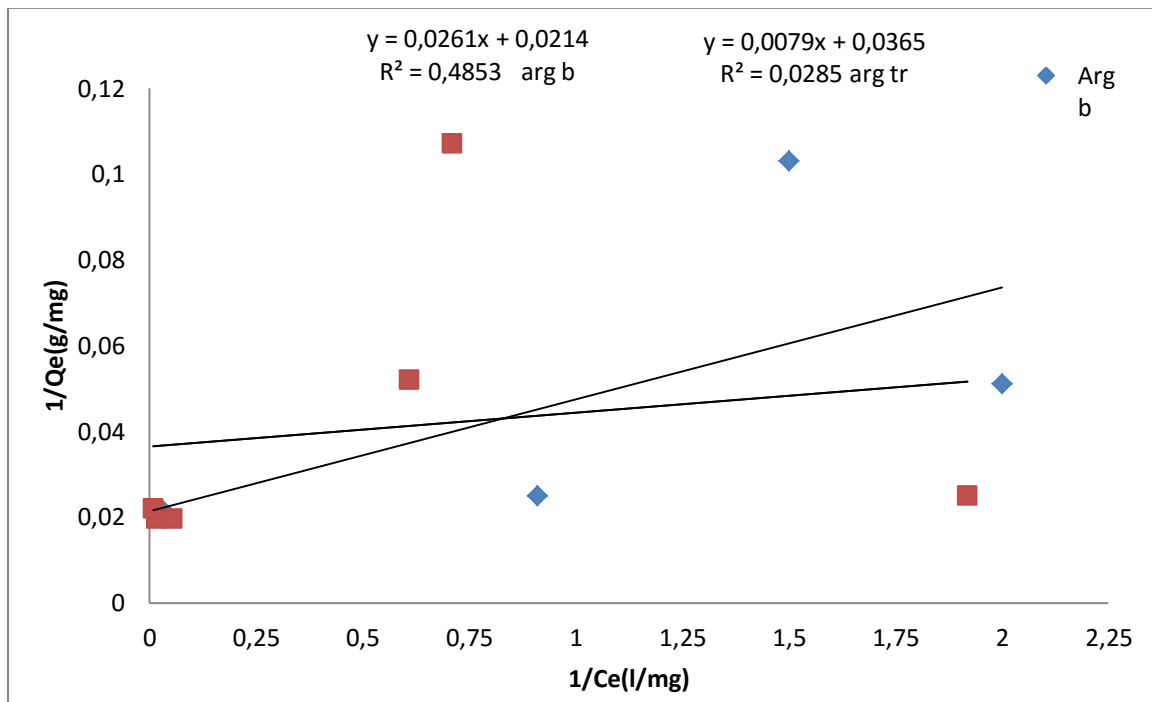


Figure 46: Isotherme de l’adsorption de BM par l’équation de Langmuir .

IV-9-4-2-Isotherme de Freundlich :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (11)$$

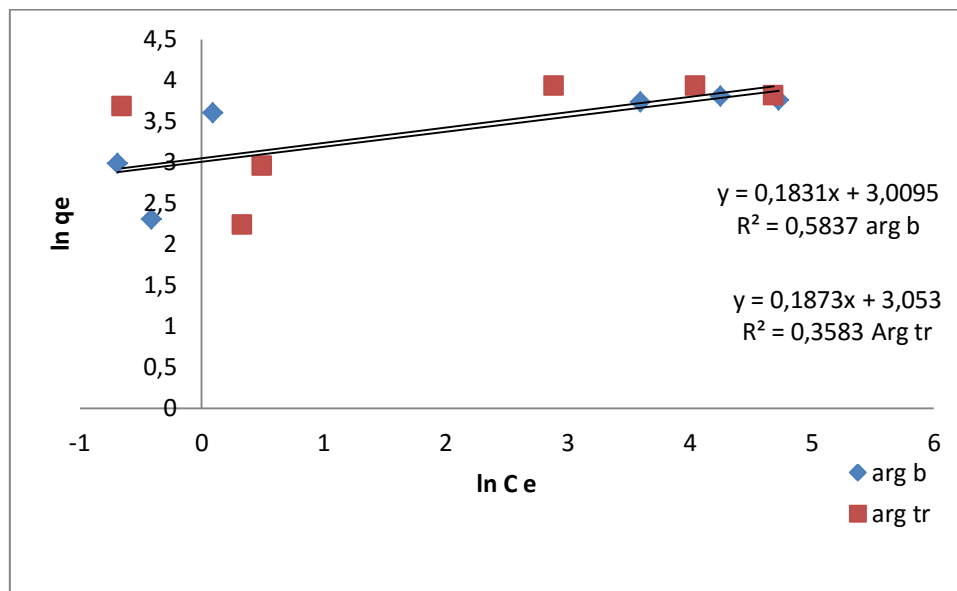
$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (12)$$

**Tableau 29 :** Isotherme de l'adsorption de BM par sur L'argile brute l'équation de Freundlich.

<b>ln C<sub>e</sub></b>	<b>-0,41</b>	<b>-0,69</b>	<b>0,095</b>	<b>3,597</b>	<b>4,25</b>	<b>4,73</b>
<b>ln q<sub>e</sub></b>	2,269	2,98	3,675	3,732	3,804	3,76

**Tableau 30 :** Isotherme de l'adsorption de BM par sur L'argile traité l'équation de Freundlich.

<b>ln C<sub>e</sub></b>	<b>0,336</b>	<b>0,495</b>	<b>-0,65</b>	<b>2,89</b>	<b>4,05</b>	<b>4,69</b>
<b>ln q<sub>e</sub></b>	2,23	2,95	3,68	3,93	3,93	3,81



**Figure 47:** Isotherme de l'adsorption de BM par l'équation de Freundlich.

**IV-9-4-3-L'isotherme Dubinin – Radushkevich (D – R) :**

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (13)$$

**Tableau 31 :** Isotherme de l'adsorption de BM par sur L'argile brute L'isotherme Dubinin – Radushkevich (D – R)

<b>ε<sup>2</sup> (10<sup>3</sup>)</b>	<b>4810</b>	<b>6920</b>	<b>2412</b>	<b>4,069</b>	<b>1,108</b>	<b>0,440</b>
<b>ln q<sub>e</sub></b>	2,269	2,98	3,675	3,732	3,804	3,76

**Tableau 32 :** Isotherme de l'adsorption de BM par sur L'argile traité L'isotherme Dubinin – Radushkevich (D – R)

<b>ε<sup>2</sup> (10<sup>3</sup>)</b>	<b>1650,1</b>	<b>1300</b>	<b>6583,5</b>	<b>16,43</b>	<b>1,629</b>	<b>0,460</b>
<b>ln q<sub>e</sub></b>	2,23	2,95	3,68	3,93	3,93	3,81

$q_m$  Capacité théorique de saturation (mg/g) ;

$\epsilon$  Potentiel de Polan  $\epsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right)$

$\beta$  Constante liée à l'énergie d'adsorption ( $\text{mg}^2 / \text{kJ}^2$ ) .

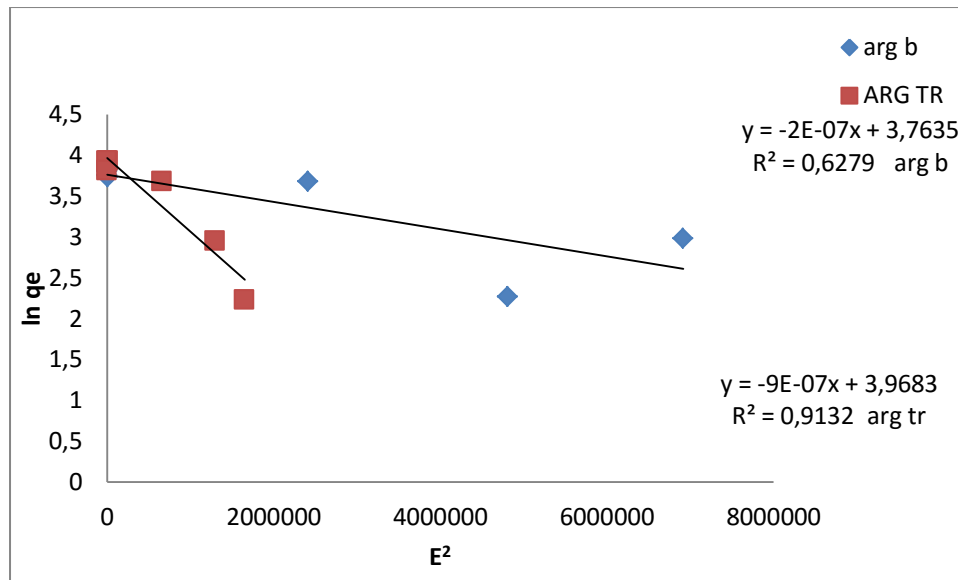


Figure 48 : L'isotherme Dubinin – Radushkevich (D – R)

Tableau 33: Coefficients de corrélation et paramètres d'adsorption déduits du modèle de Langmuir et du modèle de Freundlich et du modèle de (D – R) après adsorption du BM sur l'argile brute avec une agitation 2000 tr/min.

	Langmuir		Freundlich				(D – R)				
	$q_m(\text{mg/g})$	$K_L(\text{l/mg})$	$R_L$	$R^2$	$K_F$	$n$	$R^2$	$q_m(\text{mg/g})$	$B$	$E(\text{kJ/mol})$	$R^2$
Arg brute	46,73	0,82	0,0061	0,485	20,09	5,46	0,584	42,95	$2 \cdot 10^{-7}$	1,581	0,628
Arg traité	27,39	4,62	0,0011	0,028	21,11	5,34	0,358	43,39	$9 \cdot 10^{-7}$	0,745	0,91

Les valeurs numériques de  $K_f$  et de  $1/n$  calculées respectivement, à partir de l'intersection avec l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite, sont données dans le tableau 33 .

La valeur numérique de  $n$  comprise entre 1 et 10 indique que l'adsorption du BM sur l'argile est favorable.

Le modèle de Langmuir à un coefficient de Langmuir  $R_L < 1$  : les condition sont favorable.

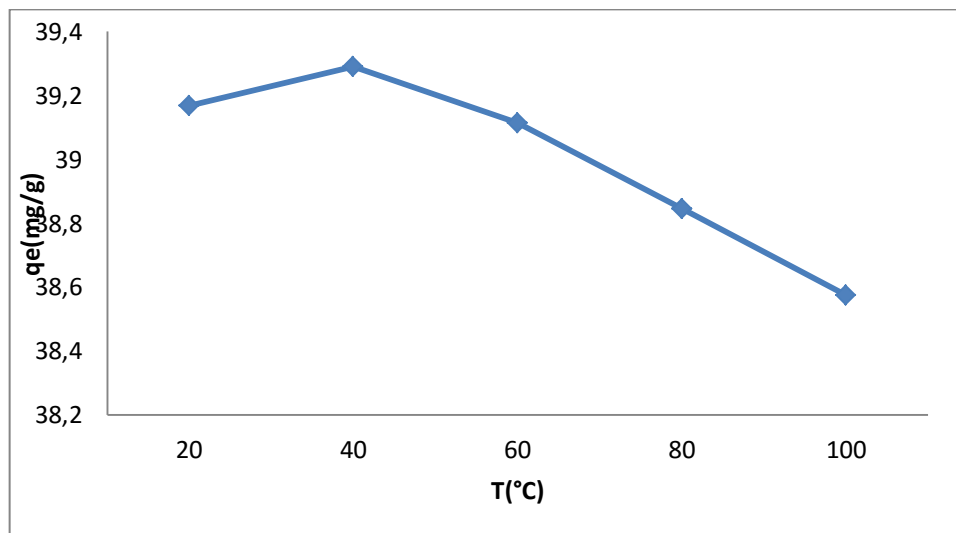
Le modèle de Dubinin-Radushkevich est aussi proche du précédent; le coefficient de corrélation  $R^2= 0,91$  l'argil traité et L'énergie d'activation  $E_a$  est inférieure à 8 kJ ( $1,5811 < 8$  kJ), ce qui est caractérisé la physisorption . [89]

#### IV-9-5- Effet de la température :

Le tableau (34) et la figure (49) représentent les résultats sur l'effet de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène.

**Tableau 34:** Influence de la température sur l'adsorption du BM sur largil / $c_0=80\text{mg/l}$

T (°C)	20	40	60	80	100
Ce(mg/l)	1,661	1,42	1,77	2,31	2,85
Qe(mg/g)	39,169	39,29	39,115	38,845	38,575



**Figure 49:** Influence de la température sur l'adsorption du BM sur l'argile.

Etant donné que le phénomène d'adsorption est exothermique, l'augmentation de la température entraîne la diminution de la capacité d'adsorption. on peut interpréter aussi cette diminution dans la quantité adsorbé par le phénomène inverse de l'adsorption c'est le phénomène de désorption, qui comence a partir d'une température 38°C .

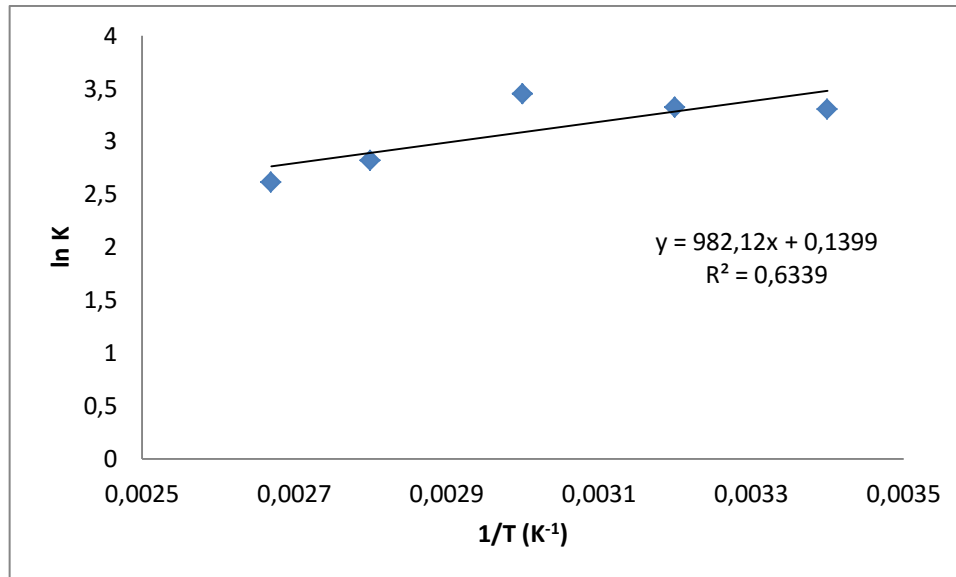
#### IV-9-6-Paramètres thermodynamiques d'adsorption :

$$\ln K = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (14)$$

$$k = \frac{(C_0 - C_e) V}{C_e m} ; C_0 = 80\text{mg/l} \quad (15)$$

**Tableau 35** : Paramètres thermodynamiques d'adsorption .

$\frac{1}{T}$	0,05	0,025	0,0166	0,0125	0,01
ln K	3,16	3,32	3,95	2,82	2,61

**Figure 50** : Paramètres thermodynamiques d'adsorption**Tableau 36**: Valeurs des paramètres thermodynamiques d'adsorption du BM sur l'argile

$C_0$ (mg/g)	$\Delta H_0$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (kJ/mol)	$R^2$	$\Delta G$ (kJ/mol)				
				293K	313K	333K	353K	373K
80	-8,165	$1,163 \cdot 10^{-3}$	0,6339	-8,51	-8,53	-8,55	-8,57	-8,598

La valeur négative de  $-20 < \Delta H < 0$  ( $-8,165 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) la variation d'énergie libre pour la physisorption est comprise. Les valeurs positives de la variation d'entropie montrent que l'adsorption de BM sur argile est accompagnée par un désordre du milieu (les molécules de colorant adsorbées sur la surface d'argile sont organisées d'une façon aléatoire). La variation d'enthalpie libre  $\Delta G$  est négative l'adsorption sur l'argile est donc faisable et le processus est spontané. [90]

## IV-10-Comparaison avec d'autres études :

Tableau 37 : Comparaison avec d'autres études .

	Langmuir				Freundlich			(D – R)				Reference
	q <sub>m</sub> (mg/g)	K <sub>L</sub> (l/mg)	R <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub>	n	R <sup>2</sup>	q <sub>m</sub> (mg/g)	B	E(kj/mol)	R <sup>2</sup>	
Arg brute	46,73	0,82	0,0061	0,485	20,09	5,46	0,584	42,95	2*10 <sup>-7</sup>	1,581	0,628	Etude actuelle
Arg traité	27,39	4,62	0,0011	0,028	21,11	5,34	0,358	43,39	9*10 <sup>-7</sup>	0,745	0,91	Etude actuelle
Arg b	250	0,095	0,174 - 0,3	0,95 1	74,8 9	5,02 5	0,87 3	157	2*10 <sup>-7</sup>	1,581	0,85	[91]
Arg b	14,7	/	9*10 <sup>-4</sup>	1	/	-50	0,98	/	/	/	/	[57]
Arg b	244	0,052	/	0,99	2,21	/	0,99	/	/	/	/	[92]
Arg b	65,1	0,45	0,064	0,98	18	5,1 2	0,98	/	/	/	/	[93]
Arg b	50	2,89	0,77	/	36,6 4	7,1 4	0,77	/	/	/	/	[94]

# **CONCLUSION GENERALE**

## CONCLUSION GENERALE

A l'heure ou les pays du monde sont conscients de la nécessité de protection de la qualité de l'environnement, de plus de travaux sont mis en œuvre pour trouver des solutions économiquement, socialement et environne mentalement rentables.

Notre étude s'inscrit dans ce contexte, gestion durable l'environnement, d'une part parce qu'elle prétend dépolluer des eaux contaminées et d'autre part parce qu'elle permet de valoriser un déchet abondamment disponible dans notre pays.

En conclusion on peut dire que cette étude avait comme principal objectif de tester la capacité et l'efficacité l'argile en vue de la dépollution des eaux usées chargées en colorant du bleu de méthylène par la technique de l'adsorption.

De ce fait, la partie expérimentale a englobé deux parties; la première partie a été consacrée à la caractérisation de matériau naturel utilisé dans cette étude. Dans la seconde partie, on présente tous les résultats issus des essais de l'adsorption de colorant sur l'argile Brute et traité ainsi que leurs interprétations.

De ce fait, les résultats obtenus dans ce travail ont permis de montrer que :

- ❖ Les résultats de la cinétique d'adsorption montrent que l'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile brute de Tiaret est rapide et l'efficacité maximale atteint après 20min d'adsorption.
- ❖ L'efficacité d'adsorption de bleu de méthylène diminue avec l'augmentation de la température, donc le processus d'adsorption est exothermique.
- ❖ Les résultats expérimentaux sont faisables avec le modèle de Langmuir.
- ❖ La modélisation de la cinétique d'adsorption a révélée sa conformité au modèle pseudo-second ordre.

A la lumière de cette étude, nous pouvons juger que l'argile de Tiaret est un bon adsorbant marche à faible couts, qui possède une forte capacité pour éliminer BM à partir des solutions aqueuses.

Les isothermes d'adsorption de Langmuir et de Freundlich ont décrit correctement le processus d'adsorption; les données d'équilibre étaient beaucoup plus en accord avec le modèle de Freundlich; ce pendant, nous pouvant conclure que la rétention du BM par notre



## CONCLUSION GENERALE

argile est beaucoup mieux présenté par une cinétique du pseudo deuxième ordre.

Comme perspective, on propose la diversification des applications du matériau comme adsorbant pour l'élimination des autres composés (métaux lourds, pharmaceutiques,...) ainsi que la réalisation d'autres méthodes de traitement des effluents industriels ou pharmaceutiques.

# **BIBLIOGRAPHIE**

## Références bibliographiques :

- [1] : Koulouchi salim (2007) « Etude expérimentale des mélanges sable-bentonite leur performance comme barrières de confinement dans CET » Thèse de doctorat de l'université Mentouri de Constantine-Algérie .
- [2] Pédro G. (1994). Les minéraux argileux, Constituants et propriétés du sol. Edition Masson. Michel D. (2003). Annuaire des minéraux du Canada
- [3] Millot G. (1964). Géologie des argiles. Edition Masson, Paris. Fabries J et Weisbord A. (1991). Détermination des minéraux des roches au microscope polarisant. Edition Lamarre
- [4] ABDELLAHI ELY, (2010), *Synthèse et propriétés de biosorbants à base d'argiles encapsulées dans des alginates : application au traitement des eaux*. Thèse de Doctorat, Chimie et Microbiologie de l'eau, Université de Limoges, 3 pp.
- [5] KAFI.N a (2013): *Traitement des eaux usées de Touggourt par l'argile de Bildet Omar* Mémoire de master. Université Kasdi Merbah , Département Génie des Procédés , Ouargla, Algeria .
- [6] Erdemoglu M., Erdemoglu S., Sayilkan F., Akarsud M., Sener S., Sayilkan H., *App. Clay Sci.* 27 (2004) 41.
- [7] Gourouza M., Zanguina A., Natatou I., Boos A., *Rev. CAMES – Sciences Struct. Mat.* 1, Déc. (2013) 29.
- [8] Touhtouh D., Elfaleh E.M., Moujahid Y.. *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (S2) (2014) 2535
- [9] Sorgho B., Paré S., Guel B., Zerbo L., Traoré K., Persson I., *J. Soc. Ouest-Afr. Chim.* (2011)
- [10] M. Tatiana DIATTA., « Matière première argileuses du Sénégal : caractéristique et applications aux produits céramiques de grande diffusion », these de doctorat, Ecole Doctorale Sciences, Technologies et Ingénierie (ED-STI) & Ecole Doctorale, Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique (SI-MMEA), Université Assane Seck De Ziguinchor et l'Université De Limoges, Le 23 Mai 2016
- [11] H. Mohamed., « Contribution à l'amélioration du procédé de fabrication de la céramique » ,Mémoire de magister, Faculté des sciences et sciences de l'ingénieur, Département de genie des procedes, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2007
- [12] F. Derroueche, Décoloration par adsorption des eaux résiduaires textiles chargées en colorants acides par les bentonites locales, Diplôme de Magister, Université M'Hamed

bougara- Boumerdes-Algérie, 2006/2007

[13] Chitoure S.E. (1981). "Chimie des surfaces introduction a la catalyse" ,2eme adition, "Chimie physique des phénomènes de surface".

[14] Huchon R. (2006). "Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (medias) application a la conception d'un photoréacteurs pilote".Thèse de doctorat; Université Claude Bernard – Lyon.

[15] A.Vannice., «Kinitic of catalytic reaction. » Edition Springer, New York, 2005.

[16].E.Worche., « Adsorption Technology in Water Treatment. », Edition Hubert & Co. GmbH & Co. KG, Göttingen, Germany, 2012

[17] Site internet [http : //www.inp-toulouse.fr/tice/pdf/00Extrait\\_ adsorption\\_ sechage.pdf](http://www.inp-toulouse.fr/tice/pdf/00Extrait_ adsorption_ sechage.pdf).

[18].M.A. Slasli., « Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale. », Thèse de Doctorat. Université de Neuchâtel. Suisse, 2002.

[19] S. Arris chebira., « Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous produits de céréales. », Thèse de Doctorat, Université de Mentouri Constantine, p26, 2008

[20] S. Bendou., « Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture. Mémoire de magistère, Université M'Hamed Bougera Boumerdes, p32, 2009

[21] S. Chitour., « Chimie des surfaces, Volume 2, » édition OPU, 1992.

[22]A.KHARFALLAH, les caractéristiques cinétiques, thermodynamique et d'équilibre de l'adsorption du bleu de méthylène sur le sable de mer, mémoire de master, université LARBI BEN M'HIDI-OUM EL BOUAGHI, 2003

[23] BARRER. ZEOLITES and CLAY MINERALS adsorbent and moléculaire SIEVE

[24] INDUSTRIAL ALUMINA CHIMICALS. ACS MONOGRAPH 184. 1986.

[25]: MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organique molécules from aqueous solution on carbone matériaux, carbone, 42, 83, 94. 2004

[26] S. E. CHITOUR, chimie de surfaces, introduction à la catalyse, Edition OPU Alger (1981).

[27] AFNOR. La qualité des sols, thermologie, échantillonnage, contrôle et qualité. Tomme 1. Editor AFNOR, 1996, Paris, p 299-310.

[28]S. CHITOUR, chimie physique des phénomènes de surface, OPU, Alger, 1976

[29] FEDELIN, l'épuration physico-chimique, théorie et technologie des eaux ED,

CEBEDOC SPRL Liège, 1998.

[30]W. J. MESSCHELEIN. Processus unitaires du traitement de l'eau potable. ED, CEBEDOC SPRL Liège1996

[31]: R. CALVET, le sol, propriété et fonctions, tome I constitution et structure, phénomènes aux interfaces, Editions France Agricole, 2003, P318

[32] Brevet APG-RCC : PCT / FR 99 / 00748 du 31 mars 1999.

[33]: J. Jimmy, L. HUMPHRY, E. George, Procédé de séparation, Technique sélection, Dimensionnement, DUNOD 2001.

[34]O. ABID, Adsorption par le charbon actif de micropolluants organiques en solutions Aqueuse, Thèse Institut Nationale polytechnique de Toulouse (1987).

[35] DIPA ET COLL., 2002 ; AVOM ET COLL., 2001 :

[36]EMDRIBAS et coll., 2006 ; Gilles et coll., 1960

[37]Karagozoglu *et al.*, 2007; Panneer Selvam *et al.*, 2008)

[38]G. D. Halsey. The role of surface heterogeneity. *Advan. catalysis*, 1952,4,259-269

[39]O.FERRANDON, H.BOUABANE et M.MAZET. Contribution à l'étude de la validité de différences modèles, utilisés lors de l'adsorption de solutés sur charbon actif. *Journal of water science*, vol. 8, n° 2,1995, p. 183-20.

[40]O. Hamdaoui, *J. Hazard. Materials*. B135 (2006) 264–273.

[41]: Louis Robert, opération unitaire << adsorption >> technique de l'ingénieur (2000),

J.2730 a-9

[42]CASSAN PH, BAGLIN A, FRIT D(1976) Les hyperoxaluries. *Revue de médecine* 17, p 803-808. (cinétique bédada)

[43] JUNGERS P, DAUDON M, Le Duc A (1989) lithiases calciques secondaires. Ln << lithiase urinaire >>.

[44] KAYODE O.A., UNUABONAH E.I., OLU-OWOLABI B.I., KINETIC and

thermodynamic aspects of the adsorption of  $Pb^{2+}$

[45]S.TERCHI, Adsorption Du bore en solution Aqueuse Essais de Dépollution, Mémoire de magistère, Université MENTOURI-CONSTANTINE, 2009..

[46]: SHERMA Y.C., WENG C.H., REMOVAL OF CHROMIUM (VI) from water and Waste Water by using riverbed sand: KINETICAN DÉQUILIBRIUM studies. *Journal of*

Hazardous Matériels 142,449

[47]: L. AMALRIC, C. GUILLARD, E. Blanc-BRUDE, P. PICHAT, Water Res.30(1996), Pages (1137-1142).

[48]:L. AMALRIC, C. GUILLARD, E. Blanc-BRUDE, P. PICHAT, Water Res.30(1996), Page (1137-1142)

[49] (Batzias et Sdiras, 2007)

[50] ROBERT A. CHARVAT Charvat and Associates, Inc Cleveland, Ohio :coloring of plastics,2004.

[51] ROBERT A. CHARVAT Charvat and Associates, Inc Cleveland, Ohio :coloring of plastics,2004

[52]. FRANCISCO DELGADO-VARGAS, OCTAVIOPAREDES-LOPEZ:Natural colorants for Food and Nutraceutical Uses, 2003.

[53]Sujet de l'étudiante : Céline Henoumont a l'université de mons hainant pour les colorants.

[54]Swamy.J (1998). "The biodecoloration of textile dyes by the white rot fungus trametes versicolor", these doctorat; University Kingston, Ontario, Canada March

[55] Zawlotzki guivarch. E. (2004). "Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro- Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques», thèse doctorat ; Université de Marne-La-Vallée.

[56] : L.Amalric, C.Guillard, E. Blanc-Brude, P.Pichat, Water Res.30(1996), pages (1137-1142).

[57] J.P.Chen, L.Wang, chemosphere 54 (2004), P(397-404)..

[58] :Mr. Noureddine BARKA, Thèse : Grade de docteur ès science, UFR : physico- chimie des Matériaux à caractères appliqués. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate nature et par dégradation photo catalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté Université IBN ZOHR (Faculté des sciences) AGDIR, 07/07/2008, P (7,8,9,17,18,19,20,21).

[59] : Mlle: BOUAZZA Faysa, Mémoire de Magister (Chimie inorganique et Environnement), Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées, université ABOUBEKR BELKAID –TLEMECEN, 01/2012, P (16,19,27,29).

[60] : J-Jaques Dnozé, Techniques de l'ingénieur, colorants textiles, Traité Constantes physico-chimiques Editeur Encyclopaedia France,10/01/1988, p (K350-2,3,5)

- [61] : Mlle: BENDOUM SAMIRA, Mémoire de Magister, Génie industriel (chimie Tannerie), utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture ; université M'HAMED Bougara Boumerdes, 12/2000, P33.
- [62] Clarke A.E., Anliker R., Organic dyes and pigments, in the handbook of environmental chemistry, Hutzinger, Editor. 1980, Springer-Verlag: Berlin.
- [63] Specht K., Platzek T., Textile dyes and finishes - Remarks to toxicological and
- [64] Brown M.A., DeVito S.C., Predicting azo dye toxicity, Crit. Rev. Env. Sci. Tec. 23 249-324, 1993
- [65] Chung K.T., Fluk G.E., Andrews A.E., Mutagenicity testing of some commonly used dyes, Appl. Environ. Microbio. 42 - 641-648, 1981.
- [66] Rosenkranz H.S., Klopman G., Structural basis of the mutagenicity of 1-amino-2-naphthol-based azo dyes, Mutagenesis 5 (2) 137-146, 1990.
- [67] Cartwright R.A., Historical and modern epidemiological studies on populations exposed to N-substituted aryl compounds, Environ. Health Persp. 49:13- 49:19, 1983.
- [68] Chung K.T., Cerniglia C.E., Mutagenicity of azo dyes: Structure-activity relationships, Mutat. Res. 277- 201-220, 1992.
- [69] Jung R., Steinle D., Anliker R., A compilation of genotoxicity and carcinogenicity data on aromatic aminosulphonic acids, Food Chem. Toxicol. 30- 635-660, 1992
- [70] Adosinda M., Martins M., Nelson L., Silvestre A. J.D., Queiroz M. J., Comparative studies of fungal degradation of single or mixed bioaccessible reactive azo dyes, Chemosphere 52 -967–973, 2003.
- [71] López C., Valade A. G., Combourieu B., Mielgo I., Bouchon B., Lema J. M., Mechanism of enzymatic degradation of the azo dye Orange II determined by ex situ <sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance and electrospray ionization-ion trap mass spectrometry, Anal. Biochem. 335- 135–149, 2004.
- [72] (Ghosh et Bhattacharya, 2002).
- [73] (Robinson *et al.*, 2001).
- [74] (Juang *et al.*, 1997).
- [75] (Rouli et Vassiliadis, 2005).
- [76] (Atef, 2009 ; Kifuani, 2013). Maurya *et al.* (2008), Vanessa *et al.* (2017)
- [77] (Ghosh et Bhattacharya, 2002).
- [78] :Kifuani *et al.*, 2004 ; Hameed *et al.*, 2007 ; Li *et al.*, 2009 ; Muswema *et al.*, 2010 ; Sun *et al.*, 2012 ; Balogoun *et al.*, 2015 ; Kassale *et al.*, 2015 ; Berradi *et al.*, 2016 ; Ousmaila *et al.*, 2016 ; Oliveira *et al.*, 2017)

- [80] K. Jean, Caractérisation des particules fines d'un matériau granulaire de fondation par l'essai au bleu de méthylène, Thèse de Doctorat, Université Lava, 2008.
- [81] JERNOT, J.P. (1985). Analyse morphologique et modélisation du frittage et des matériaux frittés, Sciences et techniques de l'armement. *Mémorial de l'artillerie Française*,
- [82] Pullar, R.C., Taylor, M.D., and Bhattacharya, A.K. (1988). *Journal of the European Ceramic Society*, 18:1759-1764.
- [83] Farmer, V.C. (1974). The Infrared spectra of Minerals. Monograph 4, *Mineralogical Society, London, editor*
- [84] Petit, S., Robert, J.L., Decarreau, A., Besson, G., Grauby, O. and Marton, F. (1995). Rapport des méthodes spectroscopiques à la caractérisation des phyllosilicates 2:1 Contribution of spectroscopic methods to 2:1 clay characterization. *Bull Centre Rech Explor-Prod Elf Aquitaine*, 1: 119-147.
- [85] Gionis, V., Kacandes, G.D., Kastritis, I.D. and Chryssikos, G.D. (2006). On the structure of the palygorskite by mid- and near-infrared spectroscopy. *American Mineralogist* 91:1125-1133.
- [86] Gionis, V., Kacandes, G.D., Kastritis, I.D. and Chryssikos, G.D. (2007). Combined near-infrared and X-ray diffraction investigation of the octahedral sheet composition of palygorskite. *Clays and Clay Minerals*, 6 : 543-553.
- [87] Le microscope électronique à balayage Philips XL 30, <http://www.mssmat.ecp.fr/mat/meb/meb.html-ssi>.
- [88] Brunauer, S., Emmet, P.H., Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of American Chemical Society*, 60: 309-319.
- [89] B.K. Nandi, A. Goswami, M. K. Purkait, *Journal of Hazardous Materials* 161(2009).
- [90] B. Benguella, A. Yacouta-Nour, « Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin », Université de Tlemcen (2009).
- [91] SAOUDI Samiha. Adsorption d'un colorant basique bleu de méthylène sur une argile acidifiée 2013
- [92] KH. AZZEDINNE. Adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif et l'argile. MEMOIRE En vue de l'obtention. DU DIPLOME DE EN GENIE CHIMIQUE/ 2017
- [93] M ; I MEKNES. L'atation du bleu m par
- [94] une argile naturelle de taza en milieu aqueux Karagozoglu et al., 2007; Panneer Selvam et al., 2008)



## Résumé

L'objectif de cette étude est de déterminer le pouvoir adsorbant de matériaux (L'argile brute ) et L'argile traité de tiaret , pour éliminer un colorant cationique le bleu de méthylène en milieu aqueux .Les expériences se sont déroulées en mode batch. L'influence de certains paramètres sur l'adsorption du colorant sur nos supports solides, à savoir le temps de contact adsorbant, la concentration initiale du BM, et l'effet de la température

Le comportement d'adsorption de ce colorant à l'équilibre a été examiné par les modèles isothermes de Langmuir et de Freundlich et D-R. Les données d'équilibre étaient beaucoup plus en accord avec le modèle de Freundlich. Les études cinétiques d'adsorption de ce colorant indiquent bien que le processus est le modèle du pseudo second ordre. Le (L'argile brute ) et L'argile traité de tiaret utilisés s'avère efficace dans l'élimination des colorants cationiques et pourraient être des matériaux alternatifs intéressants.

**Mots clés :** Adsorption, bleu de mé thylène, argile, Isotherme, Cinétique

## Abstract

The objective of this study is to determine the adsorptive power of two materials kaolin (clay) and activated carbon, to remove a cationic dye methylene blue in aqueous medium. The experiments were carried out in batch mode. The influence of certain parameters on the adsorption of the dye on our solid supports, namely the adsorbent-adsorbate contact time, the pH effect of the solution, the initial BM concentration, and the effect of temperature.

The adsorption behavior of this dye at equilibrium was examined by the Langmuir and Freundlich isothermal models. The equilibrium data were much more consistent with the Freundlich model. The kinetic adsorption studies of this dye indicate that the process is the pseudo second order model. The activated carbon and kaolin used prove effective in the removal of cationic dyes and could be useful alternative materials.

Key words: Adsorption, methylene blue, argile, clay, Isothermal, cinetic

## الملخص

-الهدف من هذه الدراسة هو تحديد قدرة مادة طين منطقة نعيمة تيارت علي إزالة ملون ازرق الميثيلين في وسط مائي. أجريت التجارب لمعرفة تأثير بعض العوامل علي

امتصاص الملون علي مواد صلبة بدلالة الزمن و كذا تأثير تركيز الملون ودرجة الحرارة.

-تم فحص سلوك امتزاز هذا الملون عند التوازن النماذج متساوي الحرارة لنجمير وفروندليتش وكانت البيانات عند التوازن كبيرة ومتوافقة مع نموذج فروندليتش. امتزاز الدراسات الحركية للملون تشير إلى أن العملية هي نموذج من الدرجة الثانية. الطين الطبيعي وتاطين المعالج المستخدم فعال في القضاء على الأصباغ الموجبة، ويمكن أن تكون هذه المواد بديل مثيرة للاهتمام.

**كلمات البحث:** الامتزاز، الميثيلين الأزرق، الطين, حركية.