

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur Et de La Recherche Scientifique



Université de Ghardaïa
Faculté des Sciences et Technologie
Département des Sciences et Technologie



Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Domaine : Science Et Technologie

Filière :Génie Des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

PAR:

BOUCANA ABD HAMID

ET

GUERMAT IMAD

THEME:

***Utilisation D'une Bentonite Traitée dans
l'élimination des colorants***

Soutenu publiquement le: 14/09/2023

Jury:

M ^{me} : Kheira BOUAMEUR	MCA	Univ. Ghardaïa	Président
M ^{me} :BABAAMER Zohra	Pr	Univ. Ghardaïa	Examineur
M ^{me} :KHAZEN Souad	MAA	Univ. Ghardaïa	Examineur
M ^{me} :Kerroumia MOULAI	MAA	Univ. Ghardaïa	Promoteur

ANNEE UNIVERSITAIRE: 2022/2023

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

*A la mémoire de ma chère mère qui est toujours
présente dans mon cœur*

*A ma chère belle mère en particulier qui m'a beaucoup
encouragée*

A mon cher père qui m'a beaucoup soutenu

A mon frère et ma sœur

A mes cousins mohamed et serine

A toute ma famille

A tous ceux qui sont proches de mon cœur

Remerciement

Avant tout je remercie le bon Dieu tout puissant, de m'avoir accordé la force, le courage et les moyens pour réalisation de ce travail.

Je tiens à remercier K.MOULAI qu'il m'a accordée tout au long de ce travail

J'exprime mes remerciements à tous les membres du laboratoire de l'Université de Ghardaïa, en particulier les membres de Laboratoire Génie des procédés, pour leur dévouement durant notre période de formation notamment.

Nous tenons également à remercier les membres du jury, qui ont évalué notre modeste contribution.

Enfin, nous remercierons tous les étudiants master 2 génie des procédés spécialité Génie Chimie

Liste des Figure

Figure I.1 : schéma de traitement des eaux potable [16].	16
Figure I.2 : Structure de vert de méthyle.	22
Figure I.3. Structure de rouge Congo (formule chimique: C ₃₂ H ₂₂ N ₆ Na ₂ O ₆ S ₂).	23
Figure I.4. Structure du Rouge Congo à : (a) pH > 5,2 et (b) pH < 5,2 [18].	24
Figure II.1: Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2 : 1:1[3]	31
Figure . II.1.2. : Feuillet de type T.O. ou 1: 1.	32
Figure . II.1.2 Feuillet de type T.O.T. ou 2:1.	33
Figure II.2.1: Eléments structuraux (d, e) : les octaèdres.	40
Figure II 2.2 Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [3]	40
Figure II 2.3: Modèle d'adsorption de Langmuir	47
Figure II 2.4: Modèled'adsorption de Freundlich	48
Figure III.2 : Courbe d'étalonnage de Spectrophotomètre UV-Visible de Rouge Congo.	63
Figure III.3 : les échantillonsde rouge Congo.	63
Figure III.4 : Protocole d'extraction.	65
FFigure IV.1: influence de là masse d'adsorbant sur l'élimination de vert de méthyle .	68
Figure IV.2: influence de Temps d'agitation sur l'élimination de vert de méthyle.	70
Figure IV.3 : modèle cinétique pseudo première ordre pour l'adsorption du vert de méthyle.	71
Figure IV.4 : modèle cinétique pseudo première ordre pour l'adsorption du vert de méthyle	72
Figure IV.5 : l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption de vert de méthyle	74
FigureIV.6:l'isotherme de Freundlich pourl'adsorption de vert de méthyle.	75
FigureIV.7: l'isotherme deDubinin-Radushkevich pour l'adsorption de vert de méthyl	78
Figure IV.8: influence dela masse d'adsorbant sur l'élimination de Rouge Congo.	79
Figure IV.9: influence deTemps d'agitation sur l'élimination Rouge Congo.	81
Figure IV.10 : modèle cinétique pseudo première ordre pour l'adsorption Rouge Congo	82
Figure IV.11 : modèle cinétique pseudo second ordre pour l'adsorption Rouge Congo.	83
Figure IV.12:l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption Rouge congo.	86
Figure IV.13:l'isotherme de Freundlich pour l'adsorption Rouge congo.	88
Figure IV.16:l'isotherme deDubinin-Radushkevich pour l'adsorption Rouge congo	90

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Valeurs limitées des paramètres de rejet d'effluents dans un milieu récepteur (journal officiel de la république Algérienne, 2006). [25]	21
Tableau . II.1:formule chimique des phyllosilicates [9]	33
Tableau . II.2Classification des structures cristallines des phyllosilicates lamellaires selon Liebau [09].....	35
Tableau . II.3 Classification des phyllosilicates lamellaires selon le type de feuillet. [10]	36
Tableau II.4: Eléments structuraux (d, e) : les octaèdres	42
Tableau II.5: Principales Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	45
Tableau IV.1-2 : résultats de Détermination du temps d'agitation optimale d'élimination de vert de méthyle.	67-69
Tableau IV3-.4 : résultats modèle cinétique pseudo première ordre et second ordre. Error!	
Bookmark not defined. 71-72	
Tableau IV.6 : résultats isothermes Langmuir.....	73
Tableau IV.7 :résultats d'isothermes Freundlich.....	75
Tableau IV.8: résultats d'isothermes dubinin-Radushkevic.	76
Tableau IV.9: résultats de détermination la masse optimal de matériaux.....	78
Tableau IV.10 : résultats de Détermination du temps d'agitation optimale d'élimination Rouge Congo.....	80
Tableau IV.12 : résultats modèle cinétique pseudo première ordre et second ordre....	82
Tableau IV.13: résultats d'étude des isothermes d'adsorption.	84
Tableau IV.14 : résultats isothermes Langmuir.....	86
Tableau IV.15: résultats isothermes Freundlich.	88
Tableau IV.16 : résultats isothermes dubinin-Radushkevic.	90
Tableau IV.17: Résultat récapitulatif des constantes de Freundlich, Langmuir, et de Dubinin Radushkevich des isothermes d'élimination des molécules organiques par rouge congo et vert de méthyle.	91
Tableau IV.18: Résultats récapitulatif des modèles cinétiques 1 ^{er} ordre, pseudo 2 nd ...	92

Liste des abréviations

Symbole	Désignation
T	Tétraédrique.
O	Octaédrique.
T.O	Tétraèdre octaèdre.
T.O.T	Tétraèdre–octaèdre-tétraèdre.
MEB	Microscopie électrique à balayage.
DRX	Diffraction des rayons X.
Nm	Nanomètre.
ε	Potentiel de Polanyi
Rpm	Révolutions par minute.
K_0	Constante d'équilibre
K_1	Constante de la vitesse d'adsorption pour le premier ordre
K_2	Constante de vitesse d'adsorption du pseudo-second ordre
q_d	Constante de D.R ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
C_e	Concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L)
q_e et q_t	Sont respectivement les quantités d'adsorbat à l'équilibre et à l'instant « t » (mg/g),
ΔQ	Variation de la chaleur d'adsorption (kJ/mole)
K_L	Constante de variation

Sommer

Introduction générale :.....	09
Chapitre I : Eau et Environnement	
I.1.Introduction :.....	11
I I.2.Généralités sur les eaux usées :.....	11
I.2.1.Définition d'une eau usée :.....	11
I.3.Origines des eaux usées :.....	12
I.3.1.Eaux domestiques :.....	12
I.3.2.Eaux usées industrielles :	12
I.3.3.Eaux agricoles :	12
I.3.4.Eaux pluviales :.....	12
I.4.Traitement des eaux:.....	13
I.4.1.Objectif du traitement:	13
I.4.1.1.Connaissance de l'eau à traiter.....	13
I.4.1.2.Définition des objectifs exacts du traitement:.....	13
I.5.Types de traitements:	14
I.5.1.Traitements physiques :	14
I.5.2.Traitements chimique :.....	15
I.5.3.Traitement biologique :	16
I.6.Types de pollution :	17
I.6.1.Pollution physique :	17
I.6.2.Pollution chimique :	17
I.6.3.Pollution microbiologique :	18
I.7.Les produits pharmaceutiques et leurs impacts environnementaux :	18

I.8.Pollution par les métaux lourds :	19
I.8.1.Les effets sur l'environnement :	19
I.9.Normes et réglementation :	20
I.10 Le vert de méthyle	22
I-10-1- Définition.....	22
I-10-2 Structure.....	22
I.11 Le rouge congo	22
I.11.1 Définition :	22
I-11-2 Structure.....	23
I.11.3 Propriété acido-basique	23
I.11.4. Utilisation	24
I.11.5 Toxicité.....	25
Chapitre II : Généralité sur les argiles	
II.1.Introduction.....	30
II.1.1. Les Phyllosilicates	30
II.1.2 Structure des phyllosilicates:.....	30
II.1.4 Formule chimique des phyllosilicates lamellaires.....	33
II.1.5Classification des phyllosilicates lamellaires dans le système de Lie bau.....	34
II.1.6.Classification des phyllosilicates lamellaires selon le type de feuillet.....	36
II.1.7.Lespropriétésdesphyllosilicates:	37
II.2 Introduction sur les Argiles	39
II.2.1.Définitions des argiles :.....	39
II.2.2.Structu2redesargiles:	40
II.2.3 Origine.....	41
II.2.4 Propriétés :	41

II.2.5 Les types d'argiles:	42
II.2.6 Classification des argiles:	42
II.2.7 Adsorption :	43
II.2.7.1 Types d'adsorption:	43
II.3 Bentonite	49
II.3.1 Définitions :	49
II.3.2 Origine de la bentonite :	49
II.3.3 Propriétés physico-chimiques de la bentonite :	49
II.3.4 Utilisations de la bentonite	52
II.3.5 .Protocole de Purification de Bentonite	53
Chapitre III : Matériels et Méthodes	
III.1. Introduction:	59
III.2. Préparation de la solution « adsorbat » :	59
III.3. La loi de Beer Lambert :	59
III.4. Protocole expérimentale d'élimination de vert de méthyle:	60
III.4.1. Les expériences d'adsorption:	60
III.4.3. Détermination la masse optimal de matériaux :	61
III.4.4. Détermination du temps d'agitation optimale d'élimination de bentonite... 61	
III.4.5. L'influence de la concentration initiale vert de méthyle:	62
III.5. Protocole expérimentale d'élimination de Rouge Congo	62
III.5.1. Les expériences d'adsorption:	62
III.5.2. Etablissement la courbe d'étalonnage :	62
III.5.3. Détermination la masse optimal de matériaux :	64
III.6. Protocole d'extraction des colorants	65
III.7. conclusion:	65

Chapitre IV : Résultats et Discussions

IV.1 Introduction.....	67
IV.2. Résultats d'élimination de vert de méthyle :	67
IV.2.1. la masse optimale de matériaux :	67
IV.2.2. le temps d'agitation optimale:	69
IV.3. Étude cinétique.....	71
IV.4. Etude de l'isotherme d'adsorption :	73
IV.4.1. Isotherme Langmuir :	73
IV.4.2. Isotherme Freundlich :	75
IV.4.3. Isotherme Dubinin-Radushkevich :	76
IV.5. Résultats d'élimination Rouge Congo:	78
IV.5.1. La masse optimale de matériaux :	78
IV.5.2. Le temps d'agitation optimale:	80
IV.6. Étude cinétique :	81
IV.6.1. modèle de pseudo –premier- ordre (ppo) :	81
IV.6.2. Modèle du pseudo –second- ordre (PSO) :	81
IV.7. Etude de l'isotherme d'adsorption :	84
IV.7.1. Isotherme Langmuir :	84
IV.7.2. Isotherme Freundlich :	87
IV.7.3. Isotherme dubinin-Radushkevich :	89
IV.8. Étude comparative :	91
IV.9. Conclusion :	93
Conclusion générale :	94
Perspectives:	95

Introduction générale

Introduction générale :

L'avancement industriel et technologique à l'échelle mondiale a introduit des polluants de natures diverses dans l'eau. Cause de Cette pollution est due au rejet de certains composés chimiques dangereux peu ou non biodégradables (hydrocarbures, composés phénoliques, métaux lourds, colorants, insecticides..) qui présentent une menace pour la santé publique. [1]

De nombreuses méthodes et techniques de dépollution de l'eau sont développées au cours de ces dernières années: les procédés de précipitation chimique, la floculation, l'échange d'ion, l'électrolyse, les procédés membranaires et l'adsorption [2]. L'adsorption, procédé de traitement des eaux usées, exploite la capacité de quelques solides pour concentrer certaines substances sur leurs surfaces. Généralement, l'adsorbant le plus utilisé pour le traitement des effluents textiles est le charbon activé. La capacité de la bentonite pour enlever la couleur a été reconnue depuis longtemps. [2].

Le présent Travail a pour objectif Utilisation D'une Bentonite Traitée dans l'élimination des colorants .

Ce travail se divise en deux parties:

- La première partie (partie théorique) relative à la généralité sur l'argile, et la méthode de traitement par l'argile.
- La deuxième partie est (partie pratique) est divisé en deux chapitres le premier chapitre matériels et méthode, et le deuxième chapitre est les résultats et Discussion.
- Enfin une conclusion générale reflétant les résultats de ce travail.

Chapitre I :
Eau
Et
Environnement

I.1.Introduction :

L'eau est l'élément essentiel à la vie, il représente un pourcentage très important dans la constitution de tous les êtres vivants. Sans cette matière simple et complexe en même temps

la vie sur terre n'aurait jamais existé donc c'est un élément noble qu'on doit protéger pour les générations futures, et pour cela la technologie moderne nous a permis la conception des stations de traitement des eaux de surface pour pallier aux problèmes de pollution qui menacent la potabilité de l'eau qui a été préservé pendant des siècle. Il existe différentes méthodes utilisées pour traiter les eaux usées industrielles contenant des molécules organiques et l'une des méthodes les plus efficaces de traitement des eaux usées est l'adsorption, qui se caractérise par la simplicité d'utilisation, peu coûteuse et qui respecte l'environnement.

L'adsorption est l'une des opérations les plus répandues pour l'élimination des matières organiques qui sont les principaux polluants et la purification des eaux.

I.2.Généralités sur les eaux usées :

I.2.1.Définition d'une eau usée :

Les eaux usées sont toutes les eaux des activités domestiques, agricoles et industrielles chargées en substances toxiques qui parviennent dans les canalisations d'assainissement. Les eaux usées englobent également les eaux de pluies et leur charge polluante, elles engendrent au milieu récepteur toutes sortes de pollution et de nuisance. [1]

La pollution de l'eau s'entend comme, une modification défavorable ou nocive des propriétés physico-chimique et biologique, produite directement ou indirectement par les activités humaines, les rendant impropres à l'utilisation normale établit [2]

I.3.Origines des eaux usées :

I.3.1.Eaux domestiques :

Ces eaux sont généralement constituées de matières organiques dégradables et de matières minérales, ces substances sont sous forme dissoute ou en suspension. Elles se composent essentiellement par des eaux ménagères d'évacuation des cuisines, salles de bains. [3]

I.3.2.Eaux usées industrielles :

Tous les rejets résultant d'une utilisation de l'eau autre que domestique sont qualifiés de rejets industriels. Cette définition concerne les rejets des usines, mais aussi les rejets d'activités artisanales ou commerciales. Ces eaux ont une grande variété et peuvent être toxiques pour la vie aquatique, ou pour l'homme. [4]

I.3.3.Eaux agricoles :

L'agriculture est une source de pollution des eaux non négligeable car elle apporte les engrais et les pesticides. Elle est la cause essentielle des pollutions diffuses. Les eaux agricoles issues de terres cultivées chargées d'engrais nitrates et phosphates, sous une forme ionique ou en quantité telle qu'ils ne seraient pas finalement retenus par le sol et assimilés par les plantes. Le ruissellement conduit à un enrichissement en matières azotées ou phosphatées des nappes les plus superficielles et des eaux des cours d'eau et des retenues. [5]

I.3.4.Eaux pluviales :

Les eaux de pluies ruissellent dans les rues où sont accumulés les polluants atmosphériques, poussières, débris, suies de combustion et hydrocarbures rejetés par les véhicules. Les eaux de pluies, collectées normalement à la fois avec les eaux usées puis déversées dans la canalisation d'assainissement et acheminées vers une station d'épuration, mais sont souvent drainées directement dans les rivières entraînant ainsi une pollution intense du milieu aquatique. [6]

I.4.Traitement des eaux:

L'eau destinée à la distribution publique doit être traitée pour éliminer les pathogènes responsables des maladies, et éliminer ou y diminuer jusqu'à une teneur non dangereuse toutes substances nocives qui pourraient s'y trouver. [7]

I.4.1.Objectif du traitement:

Le traitement doit être ajusté à la composition chimique de l'eau captée. Il varie donc d'un site à l'autre. Si, pour certaines eaux, un traitement partiel ou simple tel que la filtration rapide et la désinfections des eaux suffit, d'autres nécessitent un traitement complet plus ou moins complexe, voire des traitements spécifiques afin d'éliminer les polluants particuliers. Pour définir les objectifs d'un traitement, deux paramètres s'imposent. [8]

I.4.1.1.Connaissance de l'eau à traiter :

-analyses complètes sur échantillons représentatifs ;

-méthodes d'analyses ;

-méthodes de prélèvements ;

-variations annuelles des caractéristiques de l'eau à traiter avec la connaissance de maxima et minima. [8]

I.4.1.2.Définition des objectifs exacts du traitement :

Ceux-ci peuvent être répartis en trois groupes :

1-la santé publique, qui implique que l'eau distribuée ne doit apporter aux consommateurs ni substances toxiques (organiques ou minérales), ni organismes pathogènes. Elle doit donc répondre aux normes physico-chimiques et bactériologiques. [8]

2-l'agrément du consommateur, qui est différent du premier point car une eau peut être agréable à boire tout en étant dangereuse (source polluée...) il s'agit des qualités organoleptiques.

3-la protection du réseau de distribution, et aussi des installations des usagers (robinetterie, chauffe-eau...) contre l'entartrage et/ou corrosion. Dans tous les pays, ces objectifs se traduisent par une réglementation officielle. Cette dernière est fonction de critères de santé publique, du degré de développement du pays considéré et des progrès de la technologie. Répondre aux normes physico-chimiques et bactériologiques. [8]

I.5.Types de traitements:

- Traitements physiques.
- Traitements chimique.
- Traitement biologique.

I.5.1.Traitements physiques :

Les traitements physiques sont nombreux par la filtration, la décantation, la coagulation, et la floculation et la Filtration:

➤ **Filtration:** On distingue deux types de filtration:

- **La filtration de surface** : est une filtration dans laquelle la maille du réseau poreux est de taille inférieure à la taille des particules à retenir, il y a donc accumulation de déchets en surface.
- **La filtration en profondeur:** fait appel à des phénomènes physiques plus subtils. Sans ce procédé, la dimension de la maille de la substance poreuse est supérieure à celle des particules qui s'y trouvent retenues. Il y a donc encrassement interne de la substance poreuse. [7]

➤ **La décantation:**

Elle a pour principe d'éliminer les particules en suspension par le phénomène de gravité.

La vitesse de décantation est fonction de la vitesse de chute des particules, Elle même dépend de divers paramètres dans la taille et la diversité des particules. Elle peut accélérer par centrifugation.[9]

➤ **La coagulation :**

Le principe consiste à annuler les charges électriques des particules qui maintenant la suspension à l'état colloïdal par addition de sels minéraux cationiques ou de poly-électriques organiques. Les particules perdent leurs charges électriques. Il en résulte une coagulation des particules qui s'agrègent, c'est la fluctuation suivie de la décantation. [10,11]

I.5.2.Traitements chimique :

Les traitements chimiques ont pour objectifs de transformer certains produits réputés polluants en d'autres produits moins polluants, ou encore en d'autres produits tout aussi polluants mais d'élimination plus facile. [12]

Il existe beaucoup de procédés chimiques, parmi les plus utilisés on distingue:

I.5.2.1.La neutralisation :

C'est l'ajustement du pH à la neutralité. Ceci peut se faire par addition de substances acides ou basiques, ainsi que par un mélange effluent acide-effluent alcalin dans la mesure où ce type de mélange ne provoque pas de réaction secondaire nuisibles. [13]

I.5.2.2.L'oxydoréduction :

Les réactions d'oxydoréduction sont intéressantes dans la mesure où elles permettent la formation de composés non toxiques ou facilement séparables sous forme

de gaz de précipitation. Exemple: par oxydation des cyanures en cyanates et même en CO₂. [12]

I.5.3.Traitement biologique :

La lutte biologique est essentiellement utilisée pour le traitement des eaux usées d'origine organique, en particulier le traitement de la pollution urbaine. [14]

Le traitement est basé sur la croissance des microorganismes (notamment les bactéries) aux dépend des matières organiques biodégradables. Les bactéries utilisées exigent un apport permanent d'oxygène. Les eaux à épurer ruissellent sur un matériau poreux qui sert de support aux bactéries, il se forme ainsi un film de bactérie au niveau duquel s'opère l'assimilation des substances indésirables contenues dans l'eau. [12,15]

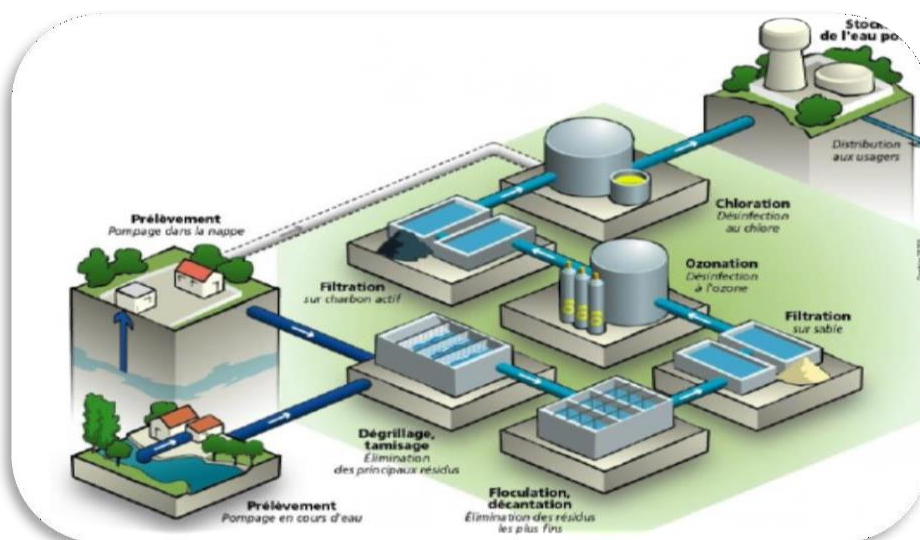


Figure I.1 : schéma de traitement des eaux potables [16].

I.6.Types de pollution :

I.6.1.Pollution physique :

I.6.1.1.Pollution mécanique :

Elle résulte des décharges de déchets et de particules solides apportés par les eaux résiduaires industrielles, ainsi que les eaux de ruissellement. Ces polluants sont soit les éléments grossiers soit du sable. [17]

I.6.1.2.Pollution thermique :

Les eaux rejetées par les usines utilisant un circuit de refroidissement de certaines installations (centrales thermiques, nucléaires, raffineries, aciéries, etc.). L'élévation de température qu'elle induit diminue la teneur en oxygène dissous, elle accélère la biodégradation et la prolifération des germes. [17]

I.6.1.3.Pollution radioactive :

C'est celle qui est occasionnée par une éventuelle radioactivité artificielle des rejets qui trouvent leur source dans l'utilisation de l'énergie nucléaire sous toutes ces formes (installations et centrales d'exploitation de mine d'uranium, traitement des déchets radioactifs) [18]

I.6.2.Pollution chimique :

Elle résulte des rejets chimiques, essentiellement d'origine industrielle, domestique et agricole. La pollution chimique des eaux est regroupée dans deux catégories.

I.6.2.1.Pollution organique :

C'est les effluents chargés de matières organiques fermentescibles (biodégradables), fournis par les industries alimentaires et agroalimentaires (laiteries, abattoirs, sucreries, etc.), et par les effluents domestique (déjections humaines, graisses, etc.). La première conséquence de cette pollution est la consommation d'oxygène dissous de ces eaux. Les

polluants organiques ce sont principalement les détergents, les pesticides et les hydrocarbures. [19]

I.6.2.2.Pollution minérale :

La pollution minérale des eaux peut provoquer le dérèglement de la croissance végétale ou trouble physiologique chez les animaux. Les polluants minéraux sont principalement les métaux lourds et les éléments minéraux nutritifs. [20]

- Les métaux lourds : Sont essentiellement le mercure (Hg), le cadmium (Cd), le plomb, l'argent (Ag), le cuivre (Cu), le chrome (Cr), le nickel (Ni) et le zinc (Zn). Ces éléments, bien qu'ils puissent avoir une origine naturelle (roches du sous-sol, minerais), proviennent essentiellement de la contamination des eaux par des rejets d'activités industrielles diverses. Ils ont la particularité de s'accumuler dans les organismes vivants ainsi que dans la chaîne trophique. [21]
- Les éléments minéraux nutritifs : Les éléments minéraux tels que les nitrates et phosphates provenant essentiellement de l'agriculture et des effluents domestiques.
Ils sont à l'origine du phénomène d'eutrophisation c'est-à-dire la prolifération excessive d'algues et de plancton dans les milieux aquatiques. [20]

I.6.3.Pollution microbiologique :

Les eaux usées contiennent tous les micro-organismes excrétés avec les matières fécales. Cette flore entérique normale est accompagnée d'organismes pathogènes. L'ensemble de ces organismes peut être classé en quatre grands groupes, par ordre croissant de taille : les virus, les bactéries, les protozoaires et les helminthes. [19]

I.7.Les produits pharmaceutiques et leurs impacts environnementaux :

Les médicaments sont des substances biologiquement actives qui affectent les mécanismes de contrôle des organismes vivants, par exemple en régulant le

métabolisme et en affectant l'équilibre hormonal ou en atténuant la transmission des signaux entre les cellules. Une fois rejetée dans l'environnement, cette activité biologique peut avoir un impact négatif sur les animaux et les plantes (« organismes non ciblés ») et altérer la santé des écosystèmes. Cet effet peut se produire à travers une variété de mécanismes.

Parmi les exemples les plus importants d'effets éco-toxicologiques apparents figurent la quasi-extinction des vautours dans le sous-continent indien causée par l'alimentation des oiseaux avec des carcasses traitées avec l'anti-inflammatoire diclofénac, une expérience en lac qui comprenait l'œstrogène synthétique utilisé dans les pilules contraceptives qui a entraîné la féminisation des poissons mâles.

L'anti-inflammatoire diclofénac fournit un exemple éloquent de ce qui a entraîné des effets écotoxicologiques néfastes sur les organismes dans ces régions.

Les concentrations les plus élevées se trouvent principalement en aval des installations de traitement des eaux usées dans les zones densément peuplées. [22]

I.8.Pollution par les métaux lourds :

I.8.1.Les effets sur l'environnement :

Les métaux lourds ont des effets néfastes sur tous les compartiments environnementaux, la liaison entre la pollution de ces compartiments est donnée dans l'annexe 1.

Les écosystèmes sont constitués de deux secteurs étroitement imbriqués qui déterminent leur structure, leur fonctionnement et leur évolution :

- La nature des biotopes terrestres conditionne le comportement, le devenir, la biodisponibilité et donc les effets toxiques des métaux lourds, et influence considérablement la présence et l'activité des populations.
- La biocénose qui réunit l'ensemble des populations vivant au sein d'un même

biotopes en un état d'équilibre dynamique faisant intervenir des relations nutritionnelles et énergétiques complexes entre elles et entre le biotope. [23]

L'identification des dangers de métaux lourds s'appuie sur les tests écotoxicologiques terrestres et aquatiques qui couvrent des populations de niveaux trophiques différents.

Les essais réalisés sur des insectes pollinisateurs (*Apis mellifica*), des oiseaux (*Coturnix japonica*, *Colinus virginianus*, *Anas platyrhynchos*) ou des mammifères estiment l'inhibition de la germination, de la croissance des plantes ou de la reproduction des animaux. Ces effets atteignent l'homme à travers la chaîne alimentaire. [24]

I.9. Normes et réglementation :

Selon les normes Algériennes de rejets d'effluents, les eaux usées collectées dans les réseaux urbains ou les eaux usées directement émises par les industries, ne doivent pas être rejetées dans un milieu récepteur naturel si elles ne respectent pas les normes fixées par la réglementation. Le décret exécutif n° 93-160 du 10 juillet 1993, du journal officiel de la République Algérienne, réglementant les rejets d'effluents liquides, article 2, définit un rejet d'effluents liquides industriels comme tout déversement, écoulement, jet et dépôt directe ou indirecte qui provient d'une activité industrielle. De plus, le décret exécutif n° 06-141 du 19 avril 2006, section 1, article 3 fixe les valeurs de ces rejets exprimées en termes de concentration des différents paramètres regroupés dans le Tableau I.1.

Tableau I.1 : Valeurs limitées des paramètres de rejet d'effluents dans un milieu récepteur (journal officiel de la république Algérienne, 2006). [25]

Paramètres	Unite	Valeurs limités	Paramètres	Valeurs limités (mg/L)
Température	°C	30	Cuivre total	0,5
pH	-	6,5 à 8,5	Zinc total	3
MES	mg/l	35	Huiles et graisse	20
DBO ₅	mg/l	35	Hydrocarbures totx	10
DCO	mg/l	120	Indice de phénols	0,3
Azote Kjeldahl	mg/l	30	Fluor	15
Phosphates	mg/l	2	Etain total	2
Phosphore total	mg/l	10	Composés organiques chlorés	5
Cyanures	mg/l	0,1	Chrome total	0,5
Aluminium	mg/l	3	Chrome (III)	3
Cadmium	mg/l	0,2	Chrome (VI)	0,1
Fer	mg/l	3	Solvant organiques	20
Manganèse	mg/l	1	Chlore actif	1
Mercure total	mg/l	0,01	PCB	0,001
Nickel total	mg/l	0,5	Détergents	2
Plomb total	mg/l	0,5	Tensions actifs anioq	10

I.10 Le vert de méthyle

I-10-1- Définition

Vert de méthyle (VM), vert solide, ou Methyl green est un triphénylméthane du groupe des rosanilines il dérive de l'hexaméthyl pararosanilin, sa formule moléculaire brute est $C_{26}H_{33}BrClN_3$ [26].

I-10-2 Structure

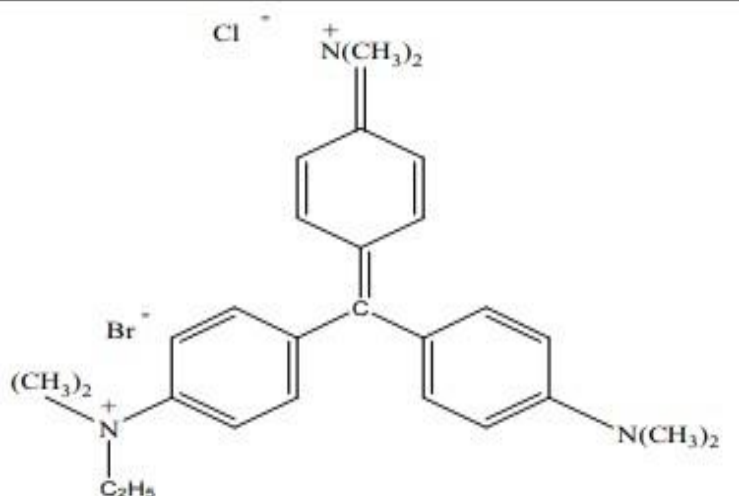


Figure I.2 : Structure de vert de méthyle

I.11 Le rouge congo

I.11.1 Définition :

Le Rouge Congo est une molécule diazoïque de formule $C_{32}H_{22}N_6O_6S_2Na_2$, obtenu par l'action de la diazobenzidine sur un acide naphthalène sulfonique qui vire au bleu en solution acide. C'est un colorant anionique, c'est-à-dire qu'il a tendance à se fixer [14]

Préférentiellement sur des sites positifs. Il est à la fois un colorant organique et un indicateur de pH.

I.11.2 Structure du rouge Congo

Le rouge Congo fait partie de la catégorie des poly-azoïques parce qu'il possède deux chromophores de type azoïque, c'est-à-dire formés chacun de deux atomes d'azote doublement liés et diversement substitués [27]. Sa structure est représentée sur la figure I.3

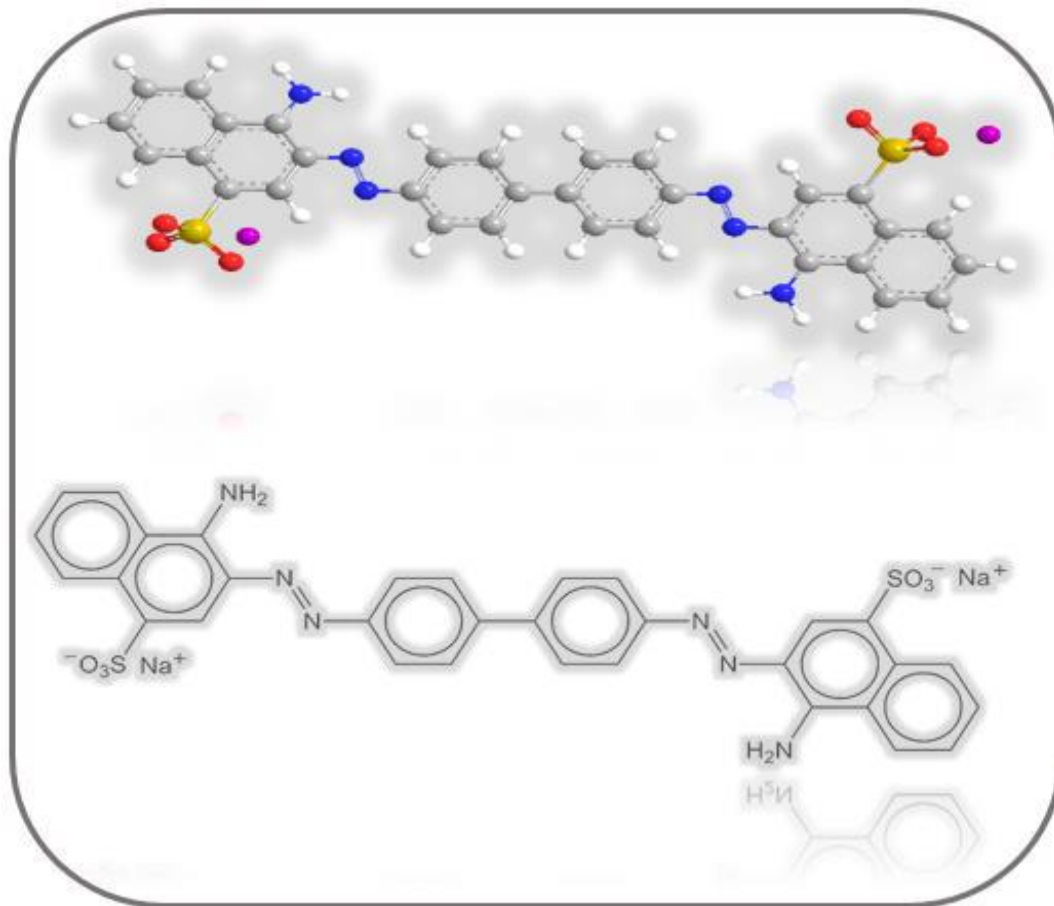


Figure I.3. Structure de rouge Congo (formule chimique: $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$).

I.11.3 Propriété acido-basique

Le rouge Congo est utilisé, entre autres, comme indicateur de pH. Il possède trois formes différentes caractérisées par différentes couleurs qui permettent de déterminer le pH d'une solution. Sous sa forme basique, le rouge Congo est rouge. Quand le pH est

compris entre 3,0 et 5,2, il devient rose. En présence d'une acidité supérieure, le colorant devient bleu (Figure I.4).

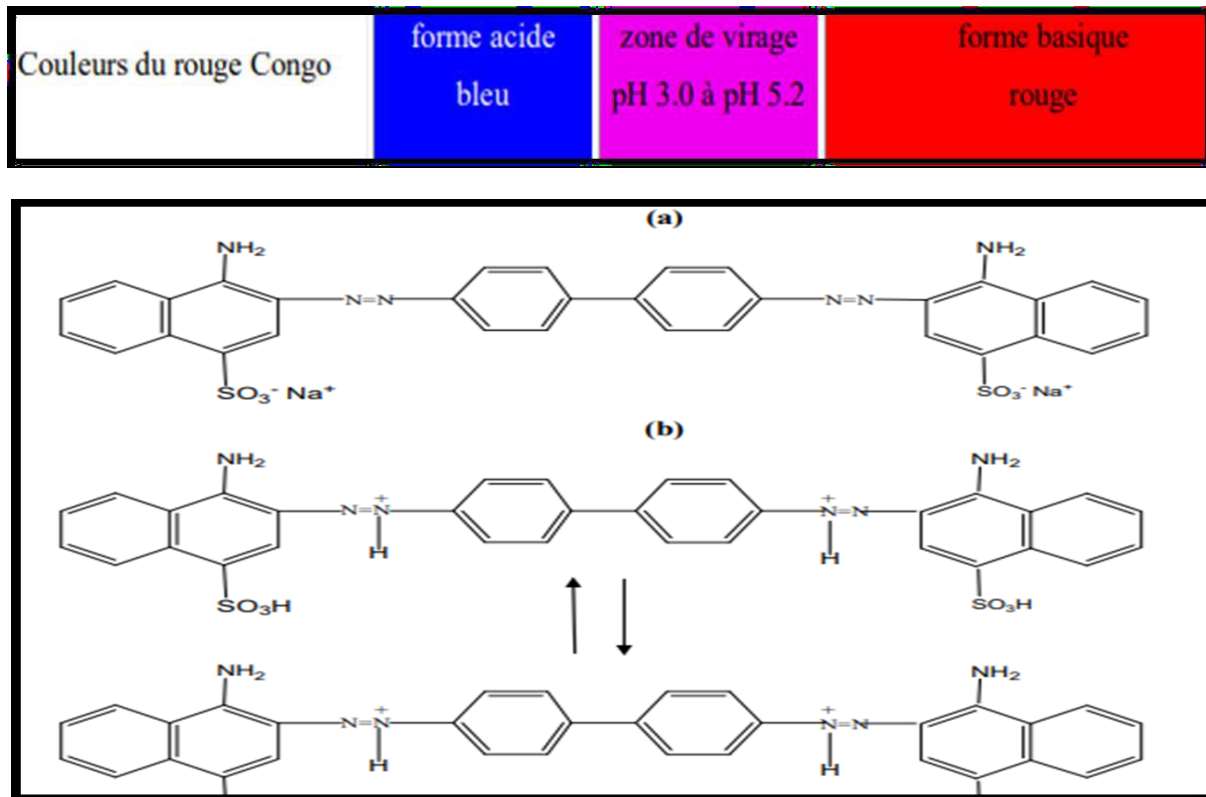


Figure I.4. Structure du Rouge Congo à : (a) pH > 5,2 et (b) pH < 5,2 [18].

I.11.4. Utilisation

Utilisé pour teindre les textiles, le papier, les plastiques, l'impression, etc. Utilisé aussi très rapidement en histologie, c'est-à-dire pour étude de tissus biologiques, cellules éosinophiles, dépôts protéiques pathologiques, cellules de la muqueuse gastrique, kératine, os embryonnaire, ciment de dent jeune, parois cellulaires, champignons filamenteux, il connut un grand succès dans la teinture des polysaccharides. ... et en histologie, ou science fongique, c'est un colorant universel qui convient particulièrement aux murs.

I.11.5 Toxicité

A l'état pur, le rouge Congo est:

- toxique par contact avec la peau.
- provoque des brûlures.
- en cas d'ingestion, les métabolites s'accumulent dans l'organisme et peuvent avoir des effets mutagènes et cancérigènes.
- pour le traitement des eaux contaminées, le rouge Congo est difficilement biodégradable et photodégradable. La fonction azoïque présente dans la structure du colorant est à l'origine de sa toxicité. Elle se libère par réduction des amines aromatiques, provoquant l'apparition des tumeurs chez l'homme.

Référence et bibliographie

- [1]Dugniolle. (1980)., Dugniolle H, (1980). L'assainissement des eaux résiduaires domestiques. CSTC, revue n°3_septembre, pp.44-52.
- [2]Grosclaude g., 1999. L'eau : usage et polluants. Edition INRA, 210p.
- [3]Rejsek F. (2002), Analyse des eaux. Aspects réglementaires et techniques, centre régional de documentation pédagogique d'Aquitaine, bordeaux, France
- [4]Edline F. (1979). L'épuration biologique des eaux résiduaires. Ed. CEBEDOC, Paris, 306p.
- [5]Grosclaude g., 1999. L'eau : usage et polluants. Edition INRA, 210p.
- [6]Desjardins R. (1997). Le traitement des eaux. 2ème édition. Ed. Ecole polytechnique.
- [7]C.Diop, Mémoire de 4ème Etude de la qualité microbiologique des eaux de boisson conditionnées en sachet et vendues sur la voie publique dans la région de Dakar, Université Cheikh Anta Diopde Dakar(Sénégal),2006,p:43.
- [8]A.KETTAB(Docteur d'état en hydraulique, maître de conférence à l'E.N.P), «Traitementdes eaux(les eauxpotables)»,(1992).
- [9]ManceurYassminaDjaballahSalwa, Analyse microbiologique de l'eau distribuée dans la ville de Tébessa, MEMOIRE DE MASTER, Filière: Science Biologie,Université LarbiTébessi-Tébessa,29/05/2016.
- [10] J.Rodier et al, L'Analyse de l'eau, 9èmeédition, Dunod, Paris, 2009, p:20-256-1002.
- [11]M.Abouzlam,Thèse de Doctorat, Optimisation d'un procédé de traitement des eaux parozonation catalytique, Université de Sciences et Ingénierie pour information, Mathématiques,2014,p:167.
- [12]F.Mouffok, Le cours national d'hygiène et de microbiologie des eaux de boisson,

- Manuel des travaux pratiquent des eaux. Institut Pasteur d'Algérie 2008,p: 53.
- [13]H.Abdellatif, Mémoire de Licence, Traitement des eaux traitement de l'eau de source bousfer Oran, Université des Sciences et de la Technologie, Oran,2006,p:120.
 - [14]S. Ghizellaoui, Thèse de magister en chimie analytique et traitement des eaux, Evaluation de la qualité des ressources en eau alimentant la ville de Constantine, prévision dela demandeeneauà l'horizon,2010,p:13-24.
 - [15]K.Joachim,Mémoire de Licences, Matrise de la qualité des eaux dans les industries agro-alimentaires- : cas de la Sobebra, Haute Ecole de Commerce et de Management de Cotonon (HECM),2010,p:57
 - [16]Hodnia KABOUYA Responsable Affaires. Formation/ Traitement de l'eau.
 - [17]Galaf F .(2003). « Contribution à l'élaboration d'un manuel et d'un site Web sur la pollution du milieu marin ». Mémoire d'ingénieur d'état. Institut agronomique et vétérinaire Hassan II. Rabat. P2, .
 - [18]Mekhali F., ' Réutilisation des eaux résiduaire industrielles épurées comme eau d'appoint dans un circuit de refroidissement ', Mémoire de magister 2009.
 - [19]Baumont S., Camard JP., Lefranc A., Franconi A. Réutilisation des eaux usées épurées : risques sanitaires et faisabilité en Ile-de-France. Observatoire régional de santé d'Ile-de-France, Institut d'aménagement et d'urbanisme de la région Ile-de-France, France, 2004. 169p
 - [20]Mayet J., La Pratique de l'Eau, seconde édition, Editions Le Moniteur, 1994.
 - [21]Keck, P.E., Strakowski S. M., & McElroy, S. L. (2000). The efficacy of atypical antipsychotics in the treatment of depressive symptoms, hostility, and suicidality in patients with schizophrenia. The Journal of Clinical Psychiatry, 61(Suppl 3), 4-9.
 - [22]Frank-Andreas Weber,Timaus der Beek, Axel Bergmann, Les produits pharmaceutiques dans l'environnement – perspective à l'échelle mondiale Présence, effets, et action concertée potentielle au titre de la SAICM , Date Décembre 2014 p7
 - [23] R. ULBAGO, F. CARRASCO, D. FAIREN Granular and monolithic
-

activatedcarbons from KOH-activation of olive stones. Microporous and Microporous Materialsxxx(2006), p.

- [24] M. BALTI. Incorporation des grignons d'olive dans l'alimentation des ovins et son incidence sur les processus fermentaires au niveau du rumen. Mémoire de 3eme cycle -INAT, Tunisie, juin 1974.
- [25] (journal officiel de la république Algérienne, N° 26) ,23 avril 2006.vol.26.p5
- [26] BOUSNOUBRA Ibtissem. Contribution à l'élimination de colorants (Vert de méthyle et Bromocrésol pourpre) par procédés photochimiques en phase homogène (séparés et mélangés) ,en phase hétérogène en milieu aqueux et par adsorption (Vert de méthyle) sur ZnO. DOCTORAT UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI-
- [26]W. Ouari, Oxydation des colorants par POAs sur catalyseurs à base d'argile commerciale K10 modifiée, Master, Tlemcen, 2017.

Chapitre II :
Généralité
sur
les argiles

II.1.Introduction

L'argile est une terre naturelle. C'est plus précisément une roche terreuse à texture très fine, imperméable lorsqu'elle est sèche, plastique lorsqu'elle est humide.

L'argile joue un rôle important dans certains domaines d'activité, tels que la fabrication de médicaments et le traitement des eaux polluées, par exemple dans l'adsorption des composés organiques toxiques.

II.1.1. Les Phyllosilicates

Les polysilicates lamellaires naturels forment une famille qui comporte, à ce jour, six membres : kenyaïte, magadiïte, makatite, kanemite, ilerïte (aussi connu sous le nom d'octosilicate) et sihydrite (qui est en réalité la forme naturelle de la magadiïte acidifiée). Ce sont des composés siliceux pouvant être retrouvés dans la nature. Toutefois, ils sont plutôt rares car leur genèse nécessite des conditions alcalines exceptionnelles. Heureusement, ces minéraux peuvent être préparés en laboratoire [1]. Dans ce chapitre, la définition, application et la structure et la réactivité de ces composés, seront présentées

II 1.2Structure des phyllosilicates:

Les phyllosilicates sont des silicates dans lesquels les tétraèdres SiO_4 forment des feuillets

infinis bi-dimensionnels. Ces feuillets tétraédriques sont condensés avec des octaèdres d'oxydes métalliques dans un rapport 2:1 ou 1:1.

Les phyllosilicates sont également appelés plus simplement silicates lamellaires [2]. Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques représentés sur la figure1.

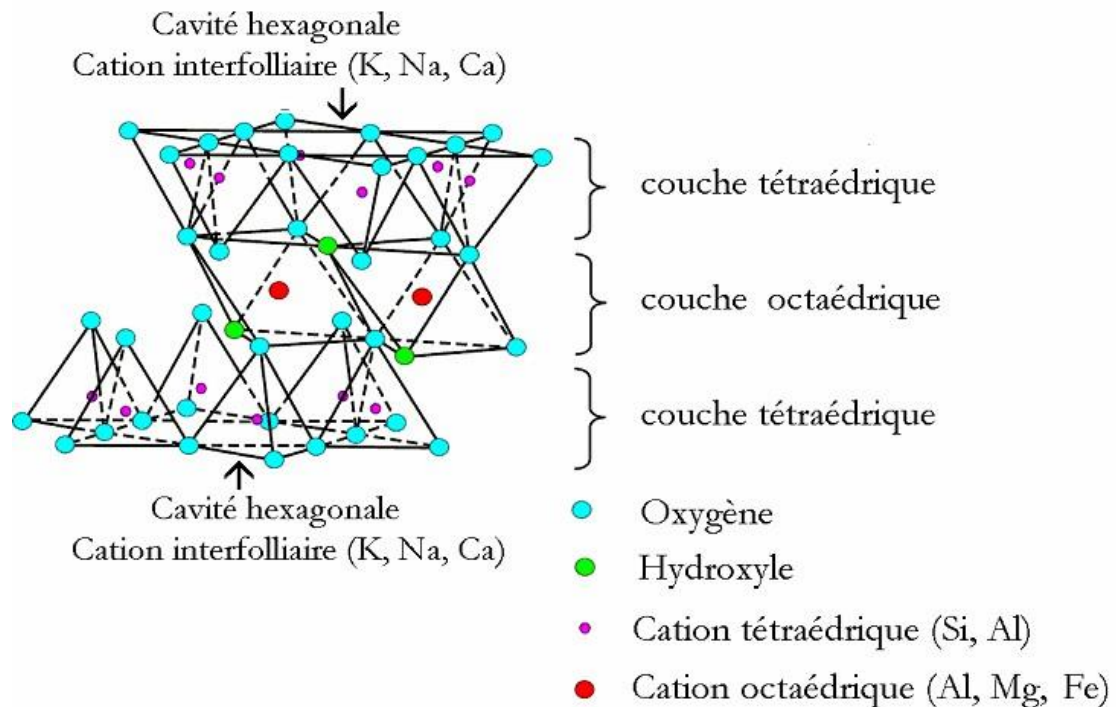


Figure II.1: Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2 :1:1 [3]

a) La couche tétraédrique: est formée par l'enchaînement de tétraèdres constitués de silicium Si^{4+} et d'aluminium Al^{3+} .

b) La couche octaédrique: est constituée par un enchaînement d'octaèdres, dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygènes ou des groupements hydroxyles, les centres étant occupés par des ions Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} et Fe^{2+} .

Cet enchaînement est caractérisé par: Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par Al^{3+} (ou un autre ion métallique trivalent), la structure est dénommée dioctaédrique. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents (Mg^{2+}), la structure s'appelle trioctaédrique [2]

II.1.3 Types structuraux des phyllosilicates :

Il existe plusieurs types de phyllosilicate, les plus utilisés sont soit une structure de type T.O. (tétraèdre - octaèdre), soit une structure de type T.O.T. (tétraèdre - octaèdre

tétraèdre). L'empilement de deux plans compacts délimite une couche octaédrique. L'empilement d'un plan hexagonal et d'un plan compact délimite une couche tétraédrique [4].

a) Phyllosilicate de type T.O. ou 1 : 1

La feuille est constituée par l'empilement d'une couche octaédrique et d'une couche tétraédrique. Celles-ci mettent en commun un plan compact d'ions O^{2-} et OH^- . L'épaisseur de ce type de feuillet est de l'ordre de 7 \AA . [4]

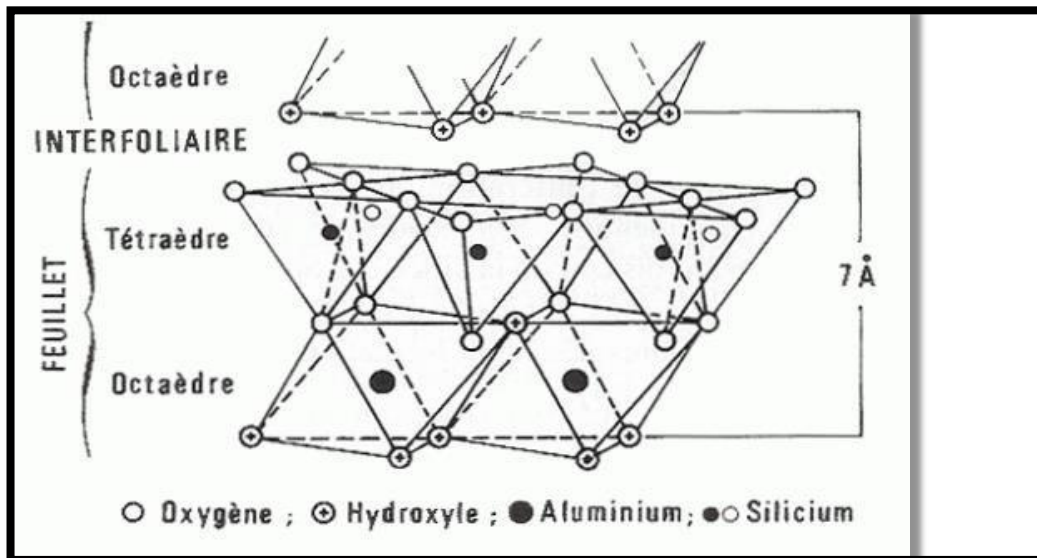


Figure. II.1.1. : Feuillet de type T.O. ou 1: 1.

b) Phyllosilicate de type T.O.T.ou 2:1

Le feuillet est formé par l'intercalation d'une couche octaédrique intercalée entre deux couches tétraédriques. Cet empilement est réalisé par la mise en commun de deux [4] plans compacts d'ions O²⁻ et OH⁻. L'épaisseur de ce type de feuillet est de l'ordre de 9,5 .

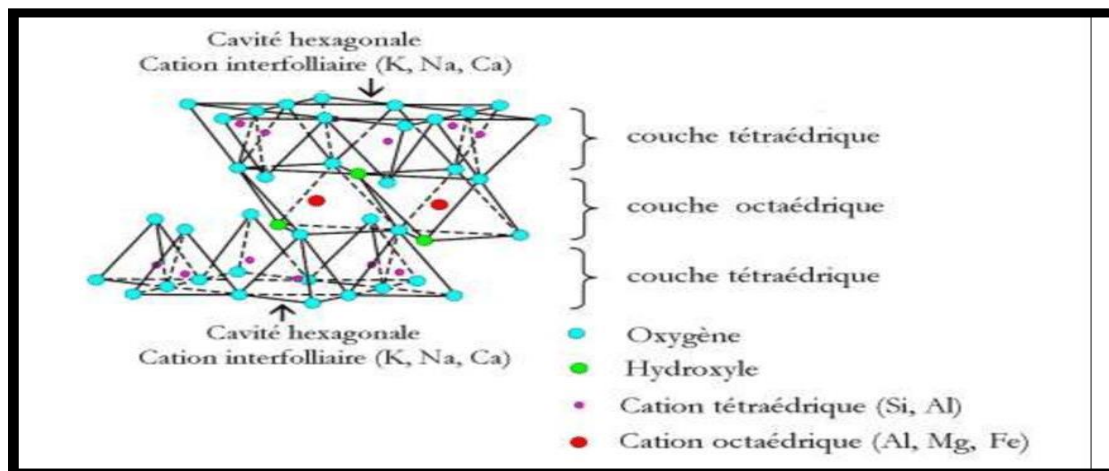


Figure. II.1.2: Feuillet de type T.O.T. ou 2:1.

II.1.4 Formule chimique des phyllosilicates lamellaires:

La série des phyllosilicates lamellaires d'hydrates de sodium, appelés communément silicates

en feuillets, ont pour formule générale: Na₂O (4-22) SiO₂ (5-10)H₂O.[5][6][7][8].

Tableau. II.1: formule chimique des phyllosilicates [9]

Phyllosilicates lamellaires	Formule chimique	Espacements basal (A°)
Kanemite	NaHSi ₂ O ₅ ·3H ₂ O	10.2
Makatite	Na ₂ Si ₄ O ₁₀ ·5H ₂ O	9.0
Octosilicate	Na ₂ Si ₈ O ₁₇ ·11H ₂ O	11
Magadiite- Na	Na ₂ Si ₁₄ O ₂₉ ·11H ₂ O	15.6
Sihydrite	3 SiO ₂ ·H ₂ O	14.5
Kenyaite	Na ₂ Si ₂₂ O ₄₅ ·10H ₂ O	19.7

II.1.5 Classification des phyllosilicates lamellaires dans le système de Liebau

Liebau adonné la structure et la classification des silicates en feuillets par rapport aux autres matériaux siliciques et alumino-siliciques.

Une telle classification est donnée dans le tableau 2. Les silicates en feuillets appartiennent au groupe des phyllosilicates (bidimensionnel) et diffèrent entre eux par la structure du complexe anionique (l'unité qui se répète dans l'espace pour former le cristal) et par le nombre d'atomes d'oxygène pontant [09].

Tableau. II.2 : Classification des structures cristallines des phyllosilicates lamellaires selon Liebau [09]

Dimension de la structure	Structure de silicates	Rapporte O/Si	Complexe anionique	N° oxygène pontant
0	Nésosilicate	4.0	$[\text{SiO}_4]^{4-}$	0
	Doublet Et rasilicates	3.5	$[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$	1
	Cycle à 3 tétraèdres (S3R)	3.0	$[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$	2
1	Mono chaine silicate	3.0	$[\text{SiO}_3]^{2-}$	2
	Double chaines silicates	2.75	$[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$	2
2	Kanemite	2.5	$[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$	3
	Octosilicate	2.25	$[\text{Si}_8\text{O}_{18}]^{4-}$	3.5
	Magadiite	2.17	$[\text{Si}_{12}\text{O}_{26}]^{4-}$	3.67
	Kenyaite	2.1	$[\text{Si}_{20}\text{O}_{42}]^{4-}$	3.8
3	Structures Silicique	2.0	$[\text{SiO}_2]$	4

II.1.6. Classification des phyllosilicates lamellaires selon le type de feuillet:

Les silicates lamellaires sont classés en deux catégories. Les silicates lamellaires simples et les silicates lamellaires à couches multiples. Ces derniers diffèrent des premiers par l'épaisseur du feuillet silicate [10], la classification est donnée dans le tableau N°3.

Tableau II.3. Classification des phyllosilicates lamellaires selon le type de feuillet. [10]

Type de silicates en feuillet	Nom	Composition	Structure
Simple	Kanemite	NaHSi_2O_5 ,	6-MR
	Makatite	$3\text{H}_2\text{ONa}_2\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_1$	6-MR
	Salinait	o,	6-MR
	KHSi_2O_5	$4\text{H}_2\text{ONaLiSi}_2\text{O}_5$,	6-MR
	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	$2\text{H}_2\text{OKHSi}_2\text{O}_5$	6-MR
	$\text{Rb}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	4-,6-,12-
	$\text{K}_{1.33}\text{Na}_{0.67}\text{Si}_2\text{O}_5$	$\text{Rb}_2\text{Si}_2\text{O}_5\text{K}_{1.33}$	4-,6-,8-MR
	CsHSi_3O_7	$\text{Na}_{0.67}\text{Si}_2\text{O}_5$ Si_3O_7	4-,6-MR

Multiple	Octosilicat	$\text{Na}_8\text{Si}_{32}\text{O}_{68}$,	4-,5-,8-MR
	eMagadiite	$36\text{H}_2\text{ONa}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}$,	5-,6-MR
		$11\text{H}_2\text{ONa}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45}$,	5-,6-MR
	Kenyaite	$10\text{H}_2\text{O}(\text{NMe}_4)_2\text{Na}_2[\text{Si}_{10}$	4-MR
		$\text{O}_{20}(\text{OH})_4],5.53\text{H}_2\text{O}$	
	HLSAMH-3	$\text{Na}_8\text{Sr}_8\text{Si}_{32}\text{O}_{76},16\text{H}_2\text{O}$	4-,8-MR

II.1.7. Les propriétés des phyllosilicates:

a) Adsorption

Les phyllosilicates ont la propriété de former facilement des complexes lamellaires par l'insertion de molécule d'eau ou organique dans l'espace interfoliaire. Ce phénomène appelé gonflement, s'accompagne d'une augmentation du paramètre c de la maille et dépend de la charge du feuillet, de la localisation de celle-ci et de la nature des cations de compensation [11].

Les cations divalents comme Mg^{+2} , Ca^{+2} , ..., facilitent l'adsorption d'eau dans l'espace interfoliaire en formant des macro-cations. Le paramètre c augmente jusqu'à une valeur de l'ordre de 16Å . L'adsorption de molécules organiques peut apporter en caractère hydrophobe au phyllosilicates et entrainer une importante augmentation du paramètre jusqu'à 19Å . Les phyllosilicates possèdent de telles propriétés de gonflement sont classés dans la famille smectites. [12]

b) Echange ionique:

Ce type de réaction concerne l'échange des cations inter lamellaires des polysilicates en feuillets tels que la magadiite avec d'autres cations comme les protons, les cations organiques de type alkylammonium et d'autres types de cations tels que les alcalins et

alcalino-terreux

(magnésium, calcium, et potassium) et les métaux (platine, cobalt, europium, argent). L'échange ionique des ions sodium de la magadiite avec les protons pour former l'acide silicique correspondant ont été parmi les premières réactions de ce genre effectués sur les polysilicates lamellaires. D'autre part, différents types de cations de type alkylammonium, triméthylalkyl ammonium, diméthyl dialkyl ammonium et dérivés d'alkyl pyridinium ont été insérés dans l'espace inter lamellaire de la magadiite par échange cationique [10]

c) Acidité:

L'acidité d'un phyllosilicates est liée à la substitution des ions silicium de la couche tétraédrique par des ions aluminium. Deux types d'acidité existent dans les phyllosilicates. La première acidité, dite de Bronsted, provient soit de la présence de protons dans l'espace interfoliaire pour compenser la charge du feuillet, soit de la dissociation des molécules d'eau entourant les cations de compensation. L'acidité est d'autant plus forte que les molécules d'eau sont plus proches des cations et par conséquent plus polarisées, c'est-à-dire que les cations de compensation sont plus petits et plus chargés. [13]

La seconde acidité, dite de Lewis, est moins répandue dans les phyllosilicates. Celle-ci provient d'un aluminium en coordination trigonale, dont l'existence est due à des défauts des lignes de rupture de la structure du feuillet. Un tel ion aluminium est un accepteur doublet électronique. [14]

d) Catalyse:

La catalyse hétérogène est utilisée dans de nombreux domaines d'applications de l'industrie chimique. Les catalyseurs solides les plus largement utilisés sont de type aluminosilicates et des oxydes métalliques. Les phyllosilicates lamellaires constituent une classe de solides poreux moins simples portants dans le domaine de la catalyse hétérogène. Par contre, les phyllosilicates acidifiés tels que la magadiite-H et la kenyaite-H sont utilisés dans la transformation d'hydrocarbure.

La grande utilisation des phyllosilicates dans la catalyse est sous forme pontée. Ces composés ont des propriétés acides remarquables et une sélectivité intéressante que donne leur structure poreuse ainsi que leur sur faces pacifiques [13].

. II.2 Introduction sur les Argiles:

L'argile est un des matériaux les plus anciens utilisé par l'être humain. Les matériaux de construction sont des matériaux utilisées dans les secteurs de la construction : bâtiments et travaux publics par exemple : granulats, liant, béton, bois, verre, l'argile ...etc.) L'argile font partie des matériaux de construction les plus anciens au monde. Le mot argile aurait deux origines, l'une grecque par le mot Argos qui veut dire blanc, l'autre latine par le mot argilla (caillère et al. 1982). L'usage de l'argile à une origine très ancienne. Nos ancêtres l'utilisaient déjà à l'époque néolithique pour fabriquer des poteries rudimentaires. Aujourd'hui. L'argile est utilisée comme composant secondaire ou matière première principale dans la fabrication En effet les domaines d'application du minéral argileux sont de plus en plus nombreux car il est employé dans plusieurs secteurs industriels dont les plus développés sont l'industrie céramique pour la fabrication des porcelaines, l'industrie agricole pour diluer les pesticides et Sur tout l'industrie pharmaceutique pour la fabrication des médicaments. [1]

II.2.1.Définitions des argiles :

Les argiles sont des produits de décomposition des roches siliceuses, par dégradation physique et mécanique puis par altération chimique. [16].

Actuellement, il n'existe pas de définition unique du terme argile. Le mot argile englobe deux commutations, l'une liée à la taille des grains ($<2\mu\text{m}$) et l'autre à la minéralogie. Ce sont des silicates d'alumine hydratés d'une structure feuil et qu'on appelé phyllosilicates [17].

Ils sont organisés en couches planes infinies constituées d'unités structurales tétraédriques(T) et octaédriques (O) reliées par leurs sommets. Ce type de structure à très grande surface spécifique associée à des caractéristiques physico-chimiques très

particulières, explique la capacité des argiles à admettre de nombreux échanges de cations et d'anions dans le réseau ou adsorbés en surface.

II.2.2. Structure des argiles:

Les minéraux argileux appartiennent à la grande famille des silicates lamellaires caractérisés par la superposition des feuillets, d'où leur nom phyllithes [5]. Ces feuillets sont séparés par des espaces inter foliaires vides comme ils peuvent contenir des cations alcalins et alcalinoterreux anhydres ou hydratés [5-7].

L'association d'un feuillet et d'un espace interfoliaire représente une unité structurale [7].

Les entités de base composant ces minéraux sont des tétraèdres de silicium et des octaèdres d'aluminium dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygènes ou des groupements hydroxyles. Voir figures 1 et figures 2.

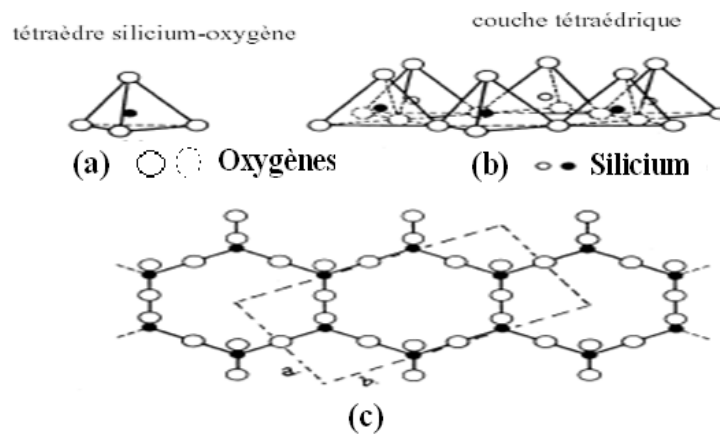


Figure II.2.1: Eléments structuraux (a, b, c): les tétraèdres

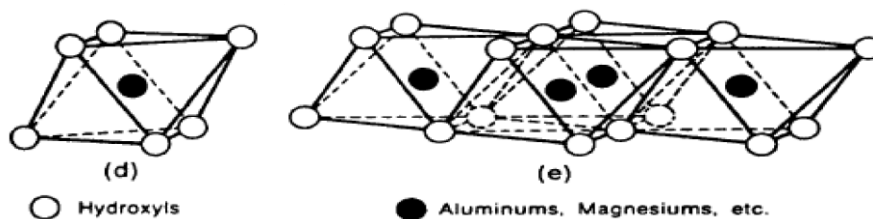


Figure II.2.2: Eléments structuraux (d, e) : les octaèdres.

II .2.3 Origine

Les minéraux argileux proviennent de l'érosion de roches silicates en particulier de la désagrégation des minéraux composants du granite : mica et feldspath. Les minéraux argileux les plus communs : la kaolinite, l'halloysite, la montmorillonite l'illite la vermiculite sont de très fines particules, elles peuvent soit resté sur place (argiles résiduelles, ex : argiles à silex, argiles de décalcification) soit être transportes sur de longues distances par les cours d'eau jusqu'au fond de la mer (ex : argiles des fonds océaniques). [3]

II.2.4 Propriétés :

Sa structure faite de feuillets, confère à l'argile une propriété particulière qui est la plasticité. C'est l'eau qui permet à ces feuillets de glisser les uns sur les autres, si elle est en excès l'argile est alors trop visqueuse, elle colle et n'est plus malléable, si il n'y a pas assez d'eau, l'argile se rétracte et devient dure. La plasticité et le retrait sont variables selon le type d'argile. La préparation de l'argile consistera à gérer ses deux paramètres pour obtenir une pâte adaptée aux besoins du potier.[2]

Les minéraux argileux se caractérisent par quatre propriétés principales :

1. formes et surfaces spécifiques.
2. capacités d'adsorption d'eau et de gonflement.
3. multiples possibilités d'échanges cationiques.
4. activité des argiles. [4]

✓ Forme et surface spécifique

Les argiles se présentent sous trois formes :

- ❖ en flocons, caractérisés par une même dimension dans les deux directions et une épaisseur équivalente à 1/20 ième de la longueur.
- ❖ en latte, avec une dimension plus longue, épaisseur toujours équivalente à 1/20 ième de la longueur.

- ❖ en aiguilles, deux dimensions identiques et la 3^{ème} beaucoup plus grande (assez rare). [4]

II.2.5 Les type d'argiles:

Tableau II.4: Eléments structuraux (d, e) : les octaèdres

Nom	Origine	température de fusion	plasticité	couleur
Kaolin	argile primaire	1800°C	mauvaise : utilisation liquide	blanche
ballclay	argile secondaire	1300°C	très bonne	grise
terre à faïence	argile primaire	900-1050°C		blanche
Argile réfractaire	argile primaire	1600-1750°C	moyenne : riche en kaolin	du crème au gris
terre à grès	argile secondaire	1250-1300°C	bonne	gris à brun

II.2.6 Classification des argiles:

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes. [5]

- Minéraux à 7 Å: Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å (EMANA ERRAIS ; 2011) [5].

- Minéraux à 10 Å: Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å. [5]
- Minéraux à 14 Å: Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques inter-foliaires. [5]
- Minéraux inter-stratifiés: L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus. Par ailleurs, on trouve dans la littérature des modèles différents pour la classification des phyllo-silicates. [5]

II.2.7 Adsorption :

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

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

L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène physique de fixation de molécule à la surface du solide par des forces d'interaction faible de type Van Der Waals. [6]

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement.

Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. [7]

Les adsorbants utilisés dans la pratique sont caractérisés par une structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Se sont soit de nature

organique (végétal ou animal), soit de nature minérale, et ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité. Les adsorbants les plus utilisés dans les applications de traitements des eaux sont les suivants : argile, charbon actif, gel de silice, alumine et tamis moléculaire. [8]

II.2.7.1 Types d'adsorption:

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

II.2.7.1.1 Adsorption chimique: (ou chimisorption)

Dite chimisorption est un phénomène irréversible due à une liaison chimique forte de type covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées, ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, approchant souvent aux énergies de liaisons chimiques covalentes de l'ordre de 20 à 80 Kcal/mol. [10]

II.7.1.2 Adsorption physique: (ou physisorption)

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal/mole.

Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals. La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées. La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorption faibles. [11]

Le tableau suivant présente les différences entre les deux types d'adsorption.

Tableau II.5: Principales Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Propriétés	physique Adsorption	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mole	Kcal/mole 20 à 100
Température de Processus	Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbat	Elevée
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
Désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
Cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multicouches	Conduit tout ou plus à Une monocouche

II .2.7.2 Isothermes d'adsorption:

L'adsorption du soluté est en général limitée à la monocouche. En effet, les interactions soluté-solide sont assez fortes pour concurrencer avec succès les interactions solvant-solide dans la monocouche, mais ce n'est plus le cas dans les couches suivantes.

Toutefois l'adsorption du soluté en multicouche a été observée dans certains cas, en se basant sur la forme des isothermes établies et sur le fait que la surface spécifique évaluée à partir de l'hypothèse d'une monocouche est trop faible. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité adsorbée par unité de masse de solide et la concentration de la phase fluide.

On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais effectués à une température constante. Pour ce faire, on introduit des quantités connues de solide dans des volumes de solution à traiter, et après un temps de contact donné, on mesure la concentration résiduelle de la solution.

On peut calculer la quantité adsorbée à l'aide de l'équation suivante:

$$Q_e = (C_0 - C_e) \cdot V / m \dots \dots \dots (7.1) \text{ Où :}$$

C_0 : concentration initiale du soluté adsorbé en (mg/l);

C_e : concentration d'acide à l'équilibre dans la solution en (mg/l);

m : masse de l'adsorbant;

Q_e : quantité du métal adsorbée par unité de masse de l'adsorbant en (mg/g);

V : volume de la solution (l).

Les isothermes les plus connues sont celles de Langmuir qui reposent sur des hypothèses rarement satisfaisantes notamment en ce qui concerne l'homogénéité de la surface mais elles restent les plus utilisées.

L'isotherme de Freundlich est assez proche de celle de Langmuir aux à des concentrations moyennes. Les deux modèles Langmuir et Freundlich sont convenablement appliqués pour l'adsorption monocouche. [12]

II 2.7.2.1 Isotherme de Langmuir :

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organique en solution aqueuse.

Langmuir postule que la masse du gaz adsorbée par unité de surface tend vers limite, lorsque la pression du gaz devient grande. Dans ces conditions, le solide est recouvert d'une couche mono-moléculaire de gaz (Figure I.3).

A une température constante, la quantité adsorbée Q est liée à la capacité maximale d'adsorption Q_m , à la concentration à l'équilibre C_e du soluté et à la constante d'affinité K par l'équation :

$$Q / Q_m = K \cdot C_e / 1 + K \cdot C_e \dots \dots \dots (a)$$

Avec K : la constante d'affinité

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation :

$$1/Q = 1/Q_m + 1/K \cdot Q_m \cdot 1/C_e \dots \dots \dots (b)$$

En portant $1/Q$ en fonction de $1/C_e$ on obtient une droite de pente $1/K \cdot Q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_m$, cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation Q_m et K . [13]



Figure II.2.3: Modèle d'adsorption de Langmuir

II.2.7.2.2 Isotherme de Freundlich:

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

$$Q = K_f C_e^{1/n_f} \dots \dots \dots (c)$$

Q : Quantité adsorbée par gramme du solide.

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

K_f et $1/n_f$: constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique :

$$\ln Q = \ln K_f + 1/n_f \ln C_e \dots \dots \dots (d)$$

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

A ce modèle l'adsorption est localisée sur des sites bien définis qui possèdent la même énergie, les molécules adsorbées n'ont pas d'interaction entre elles.

L'adsorption s'effectue dès le début en plusieurs couches, les molécules adsorbées dans la première couche servent de sites d'adsorption pour les molécules de la deuxième couche et ainsi de suite. [14]

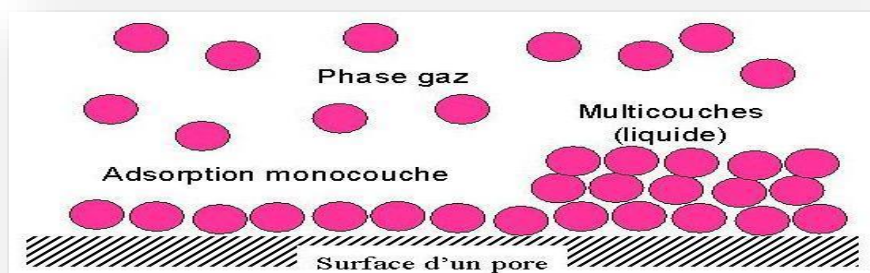


Figure II.2.4: Modèled'adsorption de Freundlich

II.2.7.2.3. Modèle de Dubinin-Radushkevich :

Les isothermes d'adsorption de type D.R. ont pour équation générale

$$\ln q_e = \ln q_d - \beta \varepsilon^2$$

ε (potentiel de Polanyi) : $RT \ln(1 + 1/C_e)$;

C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L) ;

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

q_d : Constante de D.R. ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ;

R : Constante des gaz parfaits ($8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$) ;

T : Température (K).

L'équation $\ln q_e = f(\varepsilon^2)$ est celle d'une droite de pente β et d'ordonnée à l'origine $\ln q_d$.

La constante β est utilisée dans le calcul de l'énergie d'adsorption : $E = -2\beta^{-0,5}$

II.3 Bentonite

II.3.1 Définitions :

Le terme bentonite a été proposé en 1898 pour désigner une argile au toucher savonneux appartenant à la formation "Benton shale" et affleurant dans la région de Rock River (Wyoming, Etats Unies) où la première exploitation de bentonite aurait été découverte en 1890. Cette formation tire son nom de Fort-Benton situé à 650 km environ au Nord de Rock River. Les bentonites sont des silicates d'alumine hydratés appartenant au groupe des Montmorillonite [18]. Selon la pharmacopée Européenne 2008 : C'est une argile naturelle contenant une forte proportion de montmorillonite, silicate d'aluminium hydraté d'origine naturelle, dans lequel certains atomes d'aluminium et de silicium peuvent être remplacés par d'autres atomes tels que le magnésium et le fer [19].

II.3.2 Origine de la bentonite :

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75 % de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de montmorillon, dans le département de la Vienne (France) [20].

II.3.3 Propriétés physico-chimiques de la bentonite :

Les substitutions isomorphiques dans la partie cristalline de la montmorillonite sont l'origine de la charge négative à la surface des feuillets. Cette charge négative, appelée charge permanente, permet à la montmorillonite d'échanger des cations (capacité d'échange cationique, CEC) et d'adsorber des molécules d'eau (capacité de gonflement).

La montmorillonite a plusieurs autres caractéristiques intéressantes qui peuvent être résumées par sa grande surface spécifique, son état colloïdal [21-22].

a) Capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique d'une argile résulte de la substitution iso-morphique des atomes d'aluminium de la couche octaédrique par des atomes de Mg^{2+} et Fe^{3+} et de la substitution de Si^{4+} par Al^{3+} dans la couche tétraédrique induisant un déficit en charge du feuillet qui est compensé par la présence des cations compensateurs [23]. Les liaisons entre les feuillets sont faibles et encore plus avec la présence des molécules d'eau, ce qui permet aux cations compensateurs interfoliaires ou superficiels de s'échanger avec les cations des solutions mises en contact avec l'argile, ces cations sont appelés «cations échangeables» [24].

b) Gonflement

Le gonflement consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaire d'équilibre sous une pression donnée. La propriété de gonflement est due au caractère hydrophile de toute sa surface, en raison de la présence de cations hydratés dans les galeries interfoliaires, des molécules d'eau peuvent pénétrer entre les feuillets et les écarter [25].

c) Dispersion

La propriété commune aux argiles est de se disperser dans l'eau pour former des suspensions plus ou moins solides. Inversement, lorsqu'on évapore progressivement des suspensions argileuses, celles-ci agglomèrent en formant des agrégats assez durs. La dispersion est le résultat de l'interaction entre l'eau et le cation échangeable, particulièrement le Sodium [26].

D) Flocculation

La flocculation est le contraire de la dispersion, c'est le phénomène ou l'ensemble des particules se rassemblent au fond du récipient, suite à l'addition d'un agent flocculateur [27].

E) Colloïdalité

Cette propriété est d'une grande importance pour les procédés de purification des argiles [28]. Elle est liée à la présence de charges négatives à la surface de chaque grain d'argile. Le caractère colloïdal se traduit par le recouvrement de chaque grain d'argile par une double couche d'ions hydrosolubles de charges opposées.

F) Surface spécifique

Les argiles sont largement utilisées comme des adsorbants à cause de leur grande surface spécifique [29], qui comprend la somme de deux surfaces, l'une externe comprise entre les particules et l'autre interne correspondant à l'espace interfoliaire [30]. Elle est exprimée en m² par gramme d'argile, l'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de gonflement plus élevé. La surface spécifique semble être un paramètre très important dans la caractérisation précise de l'argile. En effet, plus le sol est fin plus la surface spécifique est élevée.

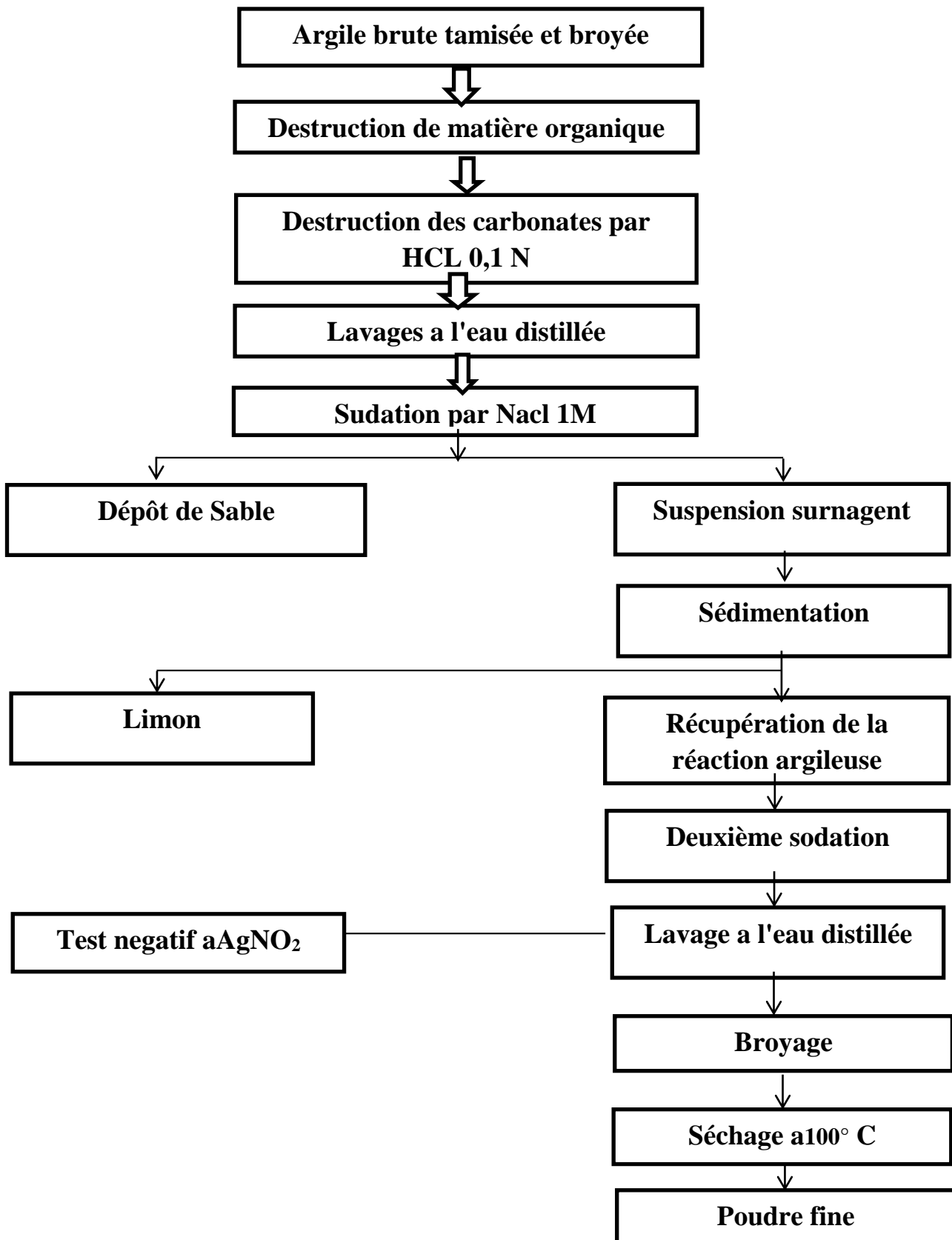
II.3.4 Utilisations de la bentonite

La bentonite est l'argile industrielle la plus importante en raison de son principal composant de montmorillonite qui lui confère une capacité d'absorption et de gonflement très élevées qui sont exploités dans différents domaines dont [31] :

- Protection environnementale.
- Forage.
- Les céramiques.
- Les peintures.
- L'agroalimentaire.
- Décoloration des huiles.
- Raffinage du pétrole.
- Additif dans la fabrication du papier.
- Génie civil (additif dans le ciment).
- Traitement des eaux usées.
- La pharmacie et la cosmétique.

Les bentonites sont largement utilisées dans l'industrie cosmétique et pharmaceutique en tant qu'excipient, ingrédients actifs et transporteur et libérateurs d'ingrédients actifs [32,33], comme décrit plus en détail dans le titre suivant.

II.3.5 .Protocole de Purification de Bentonite 34:



Référence et bibliographie

- 1 Guiza, S. & Bagane, M. (2013). Étude cinétique de l'adsorption du rouge de Congo sur une bentonite. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 26(1), 39–50. <https://doi.org/10.7202/1014918ar>
- 2 Bahia Meroufel-Zenasni. Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racines de *Calotropis procera* et noyaux de dattes. Autre. Université de Lorraine, 2015. Français
- 3 Mokhtar, Adel, étude de l'échange ionique de la magadiite-Na avec du cuivre et de zinc. application comme agents antibactériens, mémoire du magister. université d'Oran. 2009.
- 4 S. Caillere, S. Henin, M. Rautureau «Minéralogie des argiles », 1ere édition, Masson, Paris,
➤ 1963.
- 5 R. Stevens, *Geologie-surv.*, Bull, 950, 1945, 101.
- 4 L. LE Pluart, «Nanocomposites Epoxyde/amine/ montmorillonite : Role des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux», these doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, 2002.
- 6 Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G., *Developments in Clay Science 1, Handbook of Clay Science, Chapter 1, Elsevier (2006).*
- 7 KOSTOV. I: *Geochem Mineral, Petrol. Volume 1, 1975.*
- 8 Eypert-Blaison C, Sauzéat E, Pelletier M, Michot LJ, Villiéras F, Humbert B. *Chem. Mater.* 2001; 13: 1480-1486.

9HELOISE O. PASTORE, MARCELO MUNSIGNATTI, AND ARTUR J.S. MASCARENHAS. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 48, No. 2, 224–229, 2000..

- 10Huang, Y., Jiang, Z. and Schwieger, W., Vibrational spectroscopic studies of layered silicates. *Chem. Mater.*, 1999, 11, 1210–1217.
- 11Fangxia.F, Kenneth.J, Balkus.Jr, *Microporous and Mesoporous Materials* 69, 2004,85– 96
- Sassi.M, Miché-Brindle.J, Patarin.J, Bengueddach.A, "Na-magadiite Prepared in water/alcohol medium: synthesis, characterization and use as a host material to prepare alkyltrimethylammonium- and Si-pillaredderivates". *Clay Minerals* 40, 2005, 369-378.
- Liebau. F. *Structural chemistry of silicates. Structures, bonding and classification*. Berlin: Springer Verlag, 1985.
- 12Shuqing.S, Qiuming.G, Jinhua.J, Lu.G, Ling.Y, *lettresmatériaux* p62, 2008.
- 13 T.ZOLTAL, AMER .*Mineral*, p45, 1960,960
- 14I.KOSTOV,*GeochemMineral ,Petrol. Volume 1*, 1975.
- 15L.RYLAND, W.TAMELE, N.WILLSON, *PublishingCie,New York ,United States* , p93,1960.
- 16FRIPAT, J.LEONARDA, J.B.UYTTERHOEVEN, *Ithaca*, 69, 1965,3274-3279.
- 17 Mémoire présenté pour l’obtention Du diplôme de Master Académique , *Elaboration et Caractérisation d'un Matériau Inorganique (destiné à la Préparation des Matériaux Composites)* .Année 2020 /2021.
- 18Aghzzaf, A. A. (2014). *Argiles en tant que réservoirs d'inhibiteurs de corrosion métallique issus de ressources naturelles dans des peintures pour la protection des métaux (Doctoral dissertation, Université de Lorraine)*.
- 19Hilmi, M. A. (1977). *Métallurgie*. Ed. Engelo, Egypt, 100-300.

- 20 BOUGDAH N. 2007. *Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite*. Mém. Mag. Univ. Skikda.
- 21 Pharmacopée européenne. 6th ed, 2008.
- 22 BOURAS O. (2003) *propriétés adsorbants d'argiles pontées organophiles synthèse* .
- 23 RUELLAN A, DELETANG J, *Les phénomènes d'échange de cations et d'anions dans les sols*, Orstorm, Paris, 1983, 14, 123.
- 24 DEMIRBAS A. *Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from*
- 25 J MERING, *gonflement, dispersion et hydratation des argiles*, Ints-Nations, de recherche chimiques appliquée, France, bull. Gr. Fr. Argiles, 1978, 14, 115.
- 26 DENG Y, WHITE G.N. DIXON J.B. *effect of structural stress on the intercalation rate of Kaolinite*, Journal of colloid and interface science, 2002, 250, 379.
- 27 MAILLOT G. *Geologie des argiles : Altérations, Sédimentologie, géochimie*, Masson et Cie, 1965, 47, 387.
- 28 VELDEB. *Introduction to clay minerals: chemistry, origins, uses and environmental significance*, Chapman ET Hall, London, 1992, 35, 256

- 29 GILLOT E, JOHN W, *Clay engeneering geology*.1987, 81, 484.
- 30 OZCANE A. *Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19*. *Journal of Hazardous Materials*. 2007, 140, 173.
- 31 DEMIRBAS A. *Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review*, *J. Hazard. Mater.* 2009,167, 1.
- 32 MEBARKI K, TABAHRIFI M. N. 2011, *Géochimie de la bentonite du gisement de la région de Maghnia et applications industrielles*. Mém. Mast. Univ. Tlemcen.
- 33 LOPEZ-GALINDO A, VISERAS C, CEREZO P. *Compositional, technical and safety specifications of clays to be used as pharmaceutical and cosmetic products*. *Applied Clay Science*. 2007, 36, 51.
- 34 LOPEZ-GALINDO A., VISERAS C. *Pharmaceutical and cosmetic application of clays, In. Clay Surfaces, Fundamentals and Applications*, Elsevier ; Amsterdam, 2004, 267.
- 35 LOPEZ-GALINDO A, VISERAS C, CEREZO P. *Compositional, technical and safety specifications of clays to be used as pharmaceutical and cosmetic products*. *Applied Clay Science*. 2007, 36, 51

Chapitre III :
Matériels
et
Méthodes

III.1. Introduction:

Le présent travail a été réalisé au niveau de l'université de GHARDAIA : l'Argile purification au niveau du laboratoire de département de Science et technologique; Etude adsorption au niveau du laboratoire de Génie Des Procédés.

L'étude expérimentale de l'adsorption en vue de l'élimination des colorants (vert de méthyle et Rouge Congo) présentes en solution aqueuse, l'adsorption est faite sur un adsorbant argile purifier. Optimisations des différents paramètres expérimentaux ont été réalisées: masse d'adsorbant, temps d'agitation, concentration initiale. Nous sommes intéressés particulièrement à étudier la cinétique et les isothermes.

La capacité d'adsorption de Bentonite à été déterminée en utilisant les isothermes de Langmuir et Freundlich et Dubinin-Radushkevich.

III.2.Préparation de la solution « adsorbat » :

Le choix des colorants (vert de méthyle et Rouge de Congo) répond aux critères suivants :

- ✓ La disponibilité de la molécule organique dans le magasin,
- ✓ Leurs solubilités élevées dans l'eau,
- ✓ L'analyse simple et rapide par spectrophotométrie.

La solution mère de ces colorants a été préparée puis les solutions filles. La courbe d'étalonnage a été établie pour déterminer les concentrations à l'équilibre dans les solutions aqueuses après l'adsorption des colorants sur Bentonite.

III.3.La loi de Beer Lambert :

Lorsqu'un faisceau de rayonnement monochromatique incident d'intensité I_0 traverse une substance colorée, une absorption d'énergie à lieu de sorte que l'intensité du faisceau incident émergent I est plus faible.

Cette absorption monochromatique suit la loi de Beer Lambert qui s'exprime comme suit :

$$A = \log I_0/I \implies A = KCl$$

Avec :

A : absorbance.

I : intensité du faisceau émergent(A).

K : coefficient spécifique d'absorption massique dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée ($l.cm^{-1}.g^{-1}$).

C : concentration massique du composé dosé (g/l).

L : épaisseur de la cuve (cm).

III.4. Protocole expérimentale d'élimination de vert de méthyle:

III.4.1. Les expériences d'adsorption:

Les expériences d'adsorption ont été effectuées en batch de différents paramètres la masse de l'Argile purifier, le temps d'agitation et la concentration pour optimiser ces facteurs qui influent sur le rendement.

Les expériences de l'adsorption ont été exécutées en introduisant une quantité précisément pesée d'adsorbant dans un volume de 10 ml de solution du vert de méthyle. La solution colorée à été séparée de l'adsorbant par centrifugation à 2500 rpm pendant 6 min. Les mesures de l'absorbance ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV/visible type (UVILINE 9400C). La longueur d'onde du maximum d'absorption du vert de méthyle est de 488 nm

III.4.2. Etablissement la courbe d'étalonnage :

Des solutions étalons de vert de méthyle des concentrations faibles ont été préparées et analysées par Spectrophotomètre UV-Visible.

La courbe d'étalonnage établie la figure III.1 à partir des solutions diluées de vert de méthyle à la longueur d'onde $\lambda=488$ nm, montre une bonne linéarité de la fonction $Abs=f(C)$ et la possibilité d'analyser cette molécule par cette méthode.

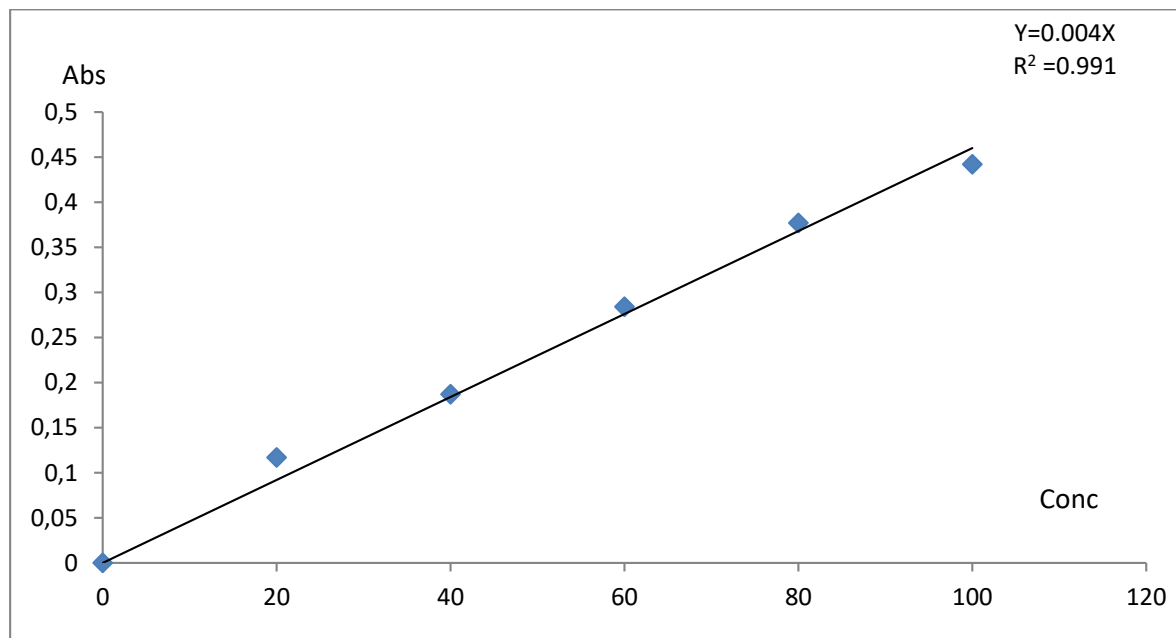


Figure III.1 : Courbe d'étalonnage de Spectrophotomètre UV-Visible de vert de méthyle.

Équation courbe : $Y=0.004 X$, avec un coefficient de régression $R^2 =0.991$.

III.4.3. Détermination la masse optimal de matériaux :

Cette étude nous permettra de déterminer la qualité optimale requise pour maximiser l'élimination du vert de méthyle. Pour ce faire, dans un bécher de 100 mL contenant 10 mL de solution de vert de méthyle et de rouge Congo à une concentration de 2000 mol/l, on met une grande quantité de l'Argile (0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5) g. Placer le bécher sous agitation pendant 60 minutes. La solution a ensuite été séparée par centrifugation et analysée par spectrophotomètre UV-Vis

III. 4.4. Détermination du temps d'agitation optimale d'élimination de vert de méthyle:

Après fixation de la masse optimale de l'adsorbant, nous essayons de déterminer le temps optimal d'agitation. Dans des béchers de 100ml nous mettre 10 ml d'une solution de vert de méthyle et de rouge Congo de concentration 2000 mol/l avec la masse optimale d'adsorbant et mélanger pour différentes périodes (20, 40, 60, 80, 100,120) min.

Les solutions sont ensuite séparées par centrifugation et analysées par spectrophotomètre UV-Visible.

III. 4.5. L'influence de la concentration initiale vert de méthyle:

La masse optimale de argile purifiée ont été ajoutés à 10 ml des plusieurs masse différent de vert de méthyle est de (0,025, 0,05, 0,075, 0,1, 0,15, 0,175, 0,2) mg/l.

III.5. Protocole expérimentale d'élimination de Rouge Congo :

III.5.1. Les expériences d'adsorption:

Les expériences d'adsorption ont été effectuées en batch de différents paramètres la masse de l'Argile purification, le temps d'agitation et la concentration pour optimiser ces facteurs qui influent sur le rendement.

Les expériences de l'adsorption ont été exécutées en introduisant une quantité précisément pesée d'adsorbant dans un volume de 10 ml de solution Rouge Congo. La solution à été séparée de l'adsorbant par centrifugation à 2500 rpm pendant 4min.

Les mesures de l'absorbance ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV/visible type (UVILINE 9400C).

La longueur d'onde du maximum d'absorption DE Rouge Congo est de 750 nm.

III.5.2. Etablissement la courbe d'étalonnage :

Des solutions étalons d'acide salicylique des concentrations faibles ont été préparées et analysées par Spectrophotomètre UV-Visible.

La courbe d'étalonnage figure III.2 établie à partir des solutions diluées Rouge Congo

Figure III.3 À la longueur d'onde $\lambda=750$ nm, montre une bonne linéarité de la fonction $Abs=f(C)$ et la possibilité d'analyser cette molécule par cette méthode.

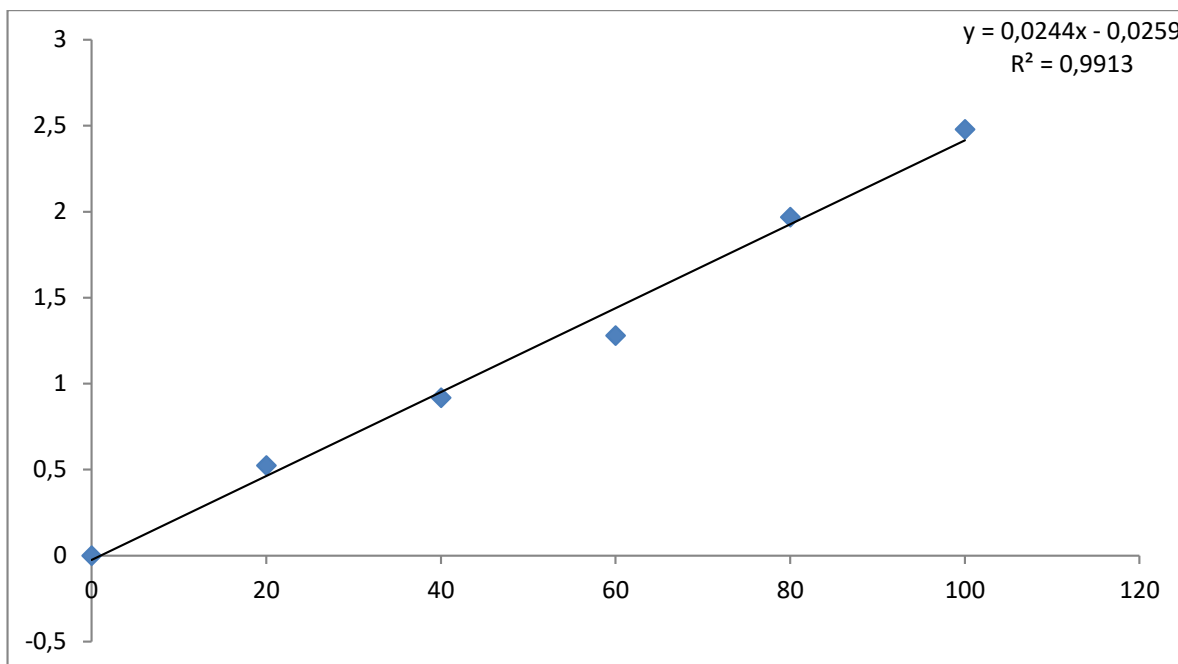


Figure III.2 : Courbe d'étalonnage de Spectrophotomètre UV-Visible de Rouge Congo.

Équation courbe : $Y=0.024$, avec un coefficient de régression $R^2 = 0.991$.

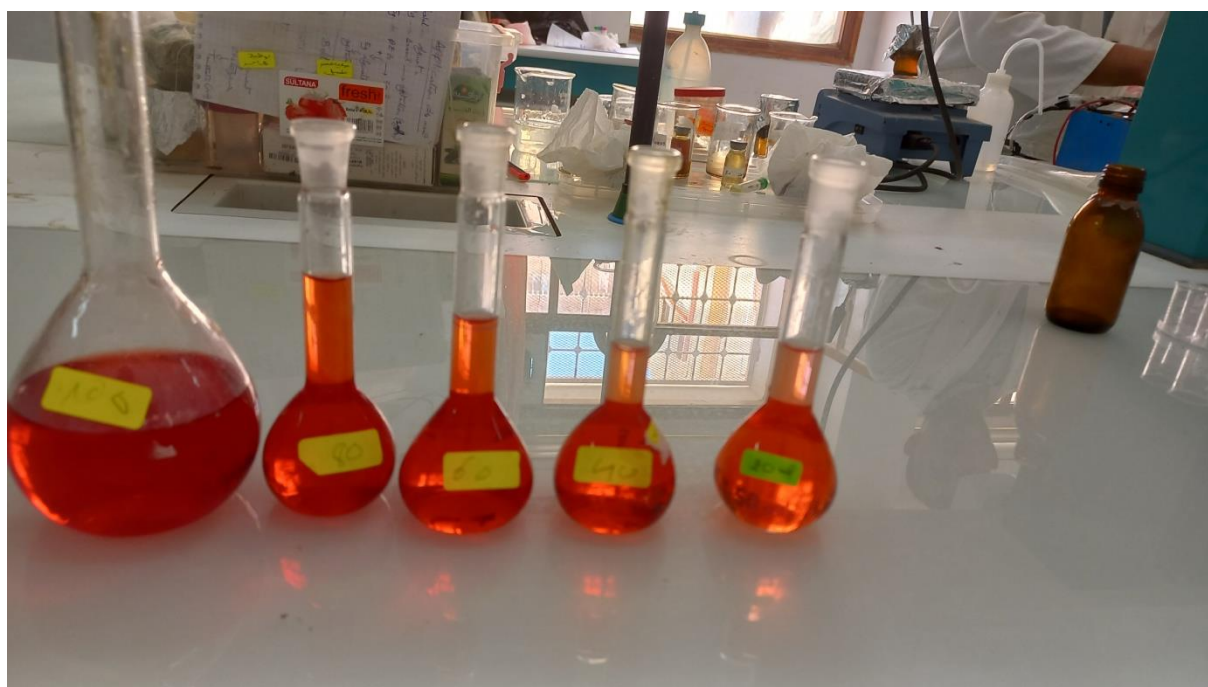


Figure III.3 : les échantillons de rouge Congo.

III.5.3.Détermination la masse optimal de matériaux :

Cette étude nous permettra de déterminé la masse optimale nécessaire pour élimination Maximal d'acide salicylique. Pour cela, dans des béchers de 100 ml contenant 10 ml de solution Rouge Congo concentration 2000 mol/l, on met une masse de matériaux variables (0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7) g. Les béchers sont placés sous agitation pendant 60 minutes.

Les solutions sont ensuite séparées par centrifugation et analysées par spectrophotomètre UV-Visible. .

III.5.4.Détermination du temps d'agitation optimale d'élimination Rouge Congo:

Après fixation de la masse optimale de l'adsorbant, nous essayons de déterminer le temps optimal d'agitation. Dans des béchers de 100ml nous mettre 10 ml d'une solution de rouge Congo de concentration 2000 mol/l avec la masse optimale d'adsorbant et mélanger pour différentes périodes (20, 40, 60, 80, 100, 120)min.

Les solutions sont ensuite séparées par centrifugation et analysées par spectrophotomètre UV-Visible

III.5.5.L'influence de la concentration initiale rouge Congo:

La masse optimale de argile purifiée ont été ajoutés à 10 ml des plusieurs masse différent de rouge Congo est de (0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0, 5, 0,6, 0,7, 0, 8, 0,9, 1) mg/l.

III.6. Protocole d'extraction des colorants

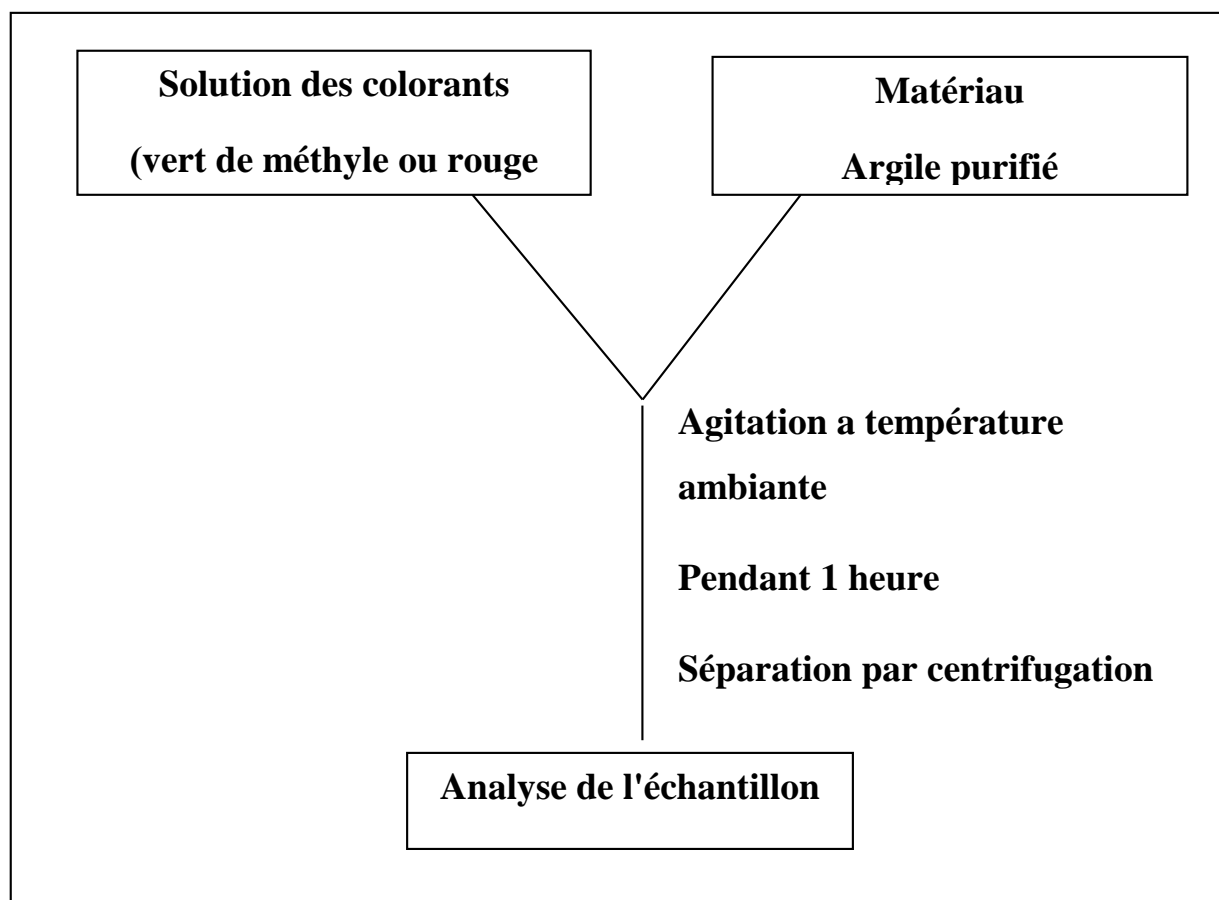


Figure III.4 : Protocole d'extraction

III.7. conclusion :

Dans ce Chapitre nous avons expliqué le Protocole expérimentale d'élimination de vert de méthyle et rouge Congo, dans lequel nous avons optimisé la masse de matériau et le temps d'agitation et la concentration.

Chapitre IV :

Résultats

et

Discussions

.....

IV.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus à partir des expériences menées dans l'étude de l'adsorption. L'influence de quelques paramètres physico-chimiques a permis de déterminer les valeurs optimales de chaque paramètre pouvant influencer sur la capacité d'adsorption pour atteindre un rendement assez élevé tel que: le temps de contact, la masse de l'adsorbant, la concentration initiale de l'adsorbat. L'intérêt de l'utilisation de différents modèles d'adsorption est d'obtenir des informations concernant la capacité d'adsorption maximale que les mécanismes d'adsorption et les réactions mis en jeu à l'interface liquide-solide.

IV.2. Résultats d'élimination de vert de méthyle :

IV.2.1. la masse optimale de matériaux :

Les résultats obtenus à partir de cette analyses ont pré sent est dans le tableau IV-1 suivant:

Le rendement calculé par l'équation suivante

$$R\% = \frac{C_0 - C_{eq}}{C_0} \times 100$$

Par contre la quantité adsorbée calculé par

$$q = \frac{(C_0 - C_{eq}) \times V}{m}$$

Tableau IV.1 : résultats de Détermination de la masse optimale d'élimination de vert de méthyle.

C ₀	Abs	C _{eq}	m	%
2000	0,07	17,5	0,1	0,99125
2000	0,06	15	0,2	0,9925
2000	0,054	13,5	0,3	0,99325
2000	0,045	11,25	0,4	0,994375
2000	0,044	11	0,5	0,9945

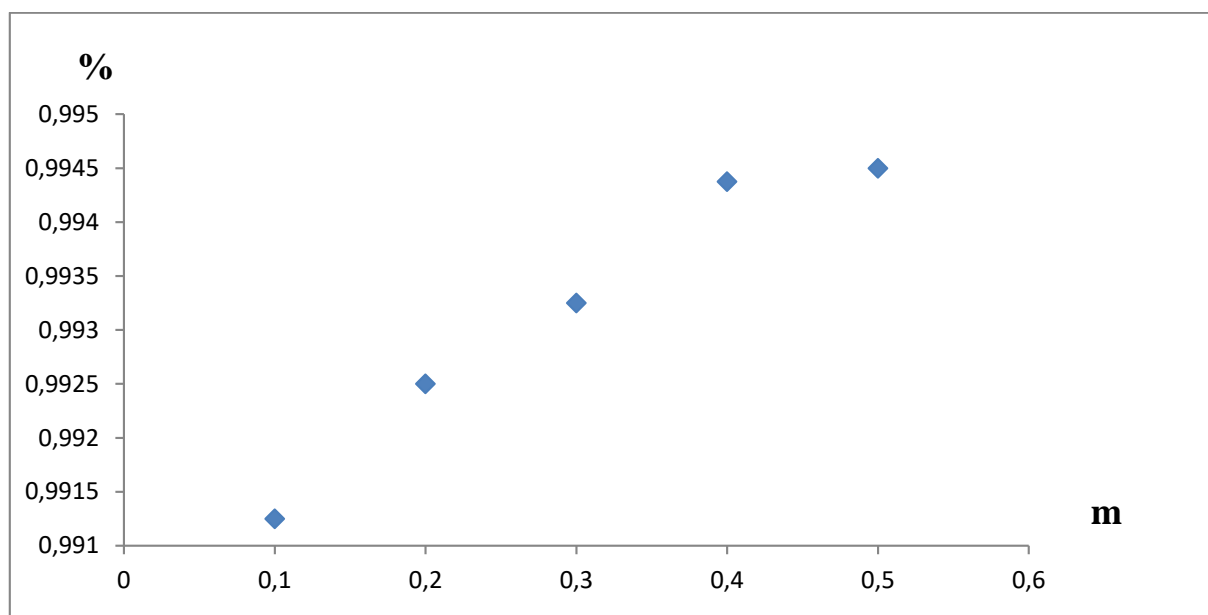


Figure IV.1: influence de la masse d'adsorbant sur l'élimination de vert de méthyle .

Dans la figure IV.1 on observe que la capacité d'adsorption augmente avec le temps. Cela explique l'adsorption de vert par notre matériau.

Les taux d'extractions des différentes masses de Bentonite pour vert de méthyle sont extrêmement proche varie entre 99.01 et 99.04 % cela peut être expliqué par la rapidité du phénomène d'adsorption.

On constate que dans une heure notre matériau arrive à 99% d'élimination nous pouvons dire que le temps optimale est une heure dans le but de minimiser le temps d'une part et d'autre part avoir un taux d'élimination élevé. Cette masse pour laquelle le taux d'extraction est maximum est utilisée dans la suite de ce travail.

IV.2.2.le temps d'agitation optimale:

Après fixation de la masse optimale de l'adsorbant, nous essayons de déterminer le temps Optimal d'agitation.

Les résultats obtenus à partir de cette analyse sont présentés dans le tableau IV.2 suivant :

Tableau IV.2 : résultats de Détermination du temps d'agitation optimale d'élimination de vert de méthyle.

C_0	Abs	C_{eq}	t (min)	%
2000	0,096	24	20	0,988
2000	0,078	19,5	40	0,99025
2000	0,054	13,5	60	0,99325
2000	0,056	14	80	0,993
2000	0,057	14,25	100	0,992875
2000	0,058	14,5	120	0,99275

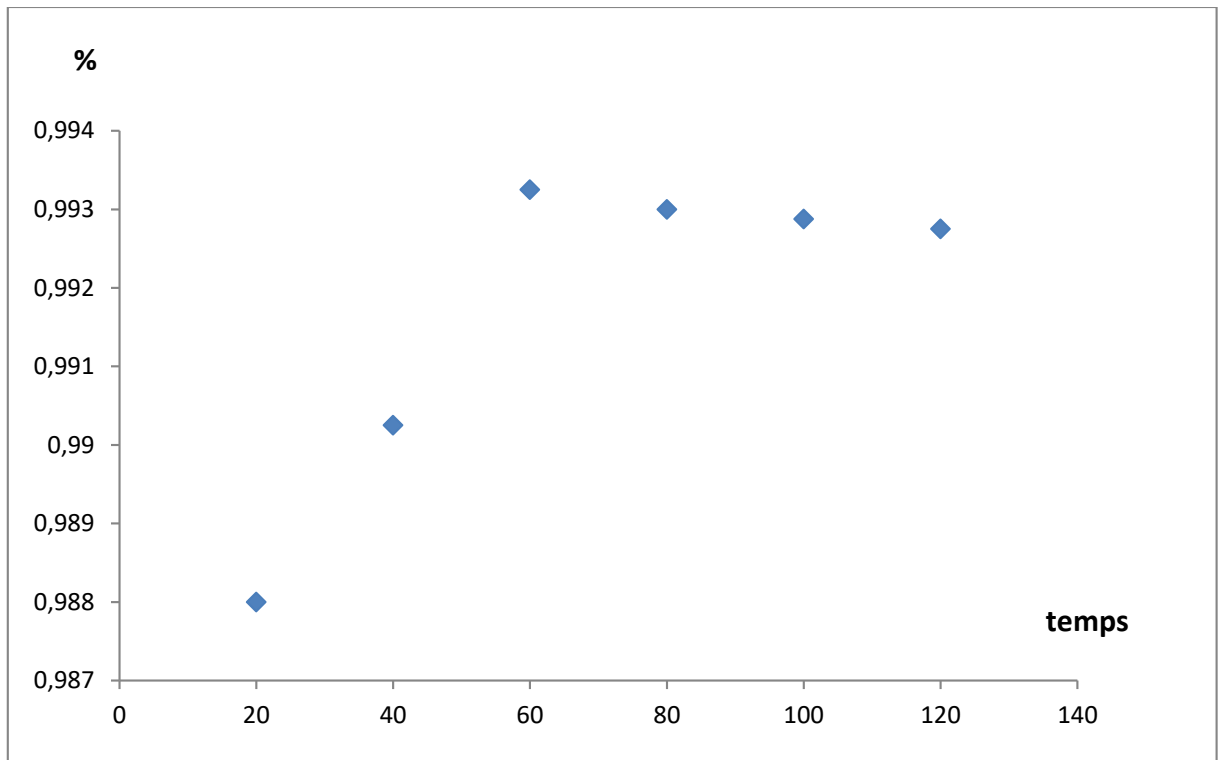


Figure IV.2: influence de Temps d'agitation sur l'élimination de vert de méthyle.

Cette Figure IV.2 montre que le taux d'extraction en vert de méthyle augmente avec le temps de réaction pour atteindre un maximum après 60 minutes de réaction environ. Ce temps pour lequel le taux d'extraction est maximum est utilisé dans la suite de ce travail..

IV.3.Étude cinétique :

IV.3.1.modèle de pseudo –première- ordre (ppo) :

Tableau IV. 3 : résultats modèle cinétique pseudo premier ordre.

m	C0	Abs	x/m	Ceq	t(min)	qe-qt
0,1	2000	0,09	906,624425	22,5	20	906,624425
0,1	2000	0,078	907,999835	19,5	40	907,999835
0,1	2000	0,065	909,489863	16,25	60	909,489863
0,1	2000	0,056	910,52142	14	80	910,52142
0,1	2000	0,057	910,406803	14,25	100	910,406803
0,1	2000	0,058	910,292185	14,5	120	910,292185

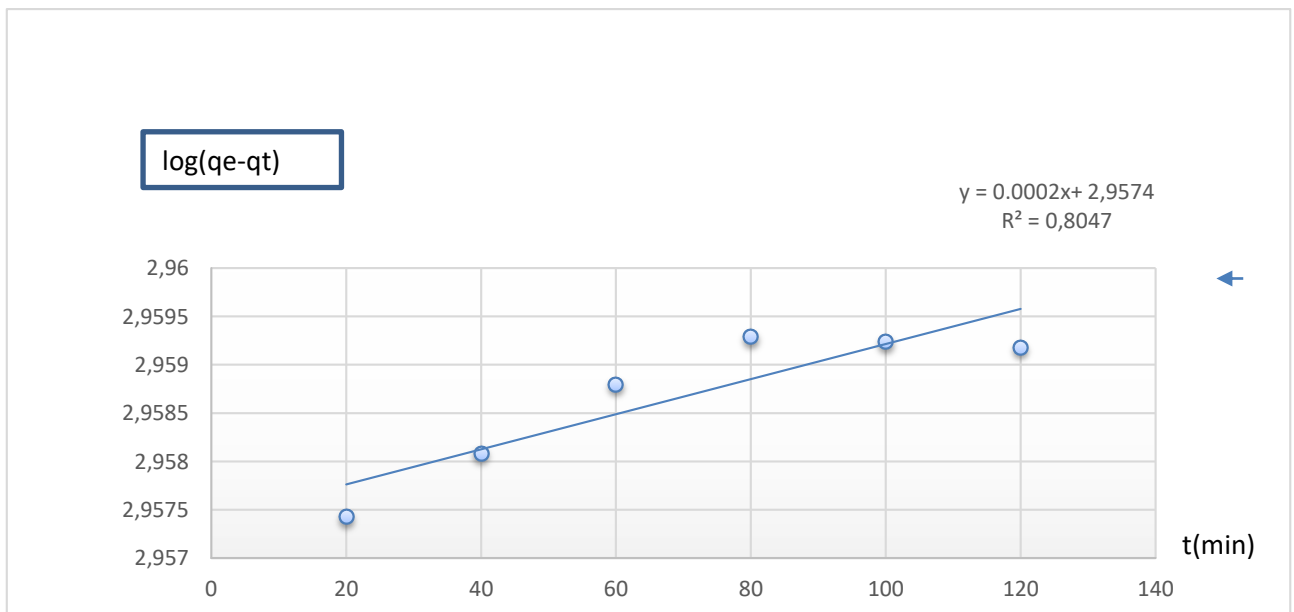


Figure IV.3 : modèle cinétique pseudo première ordre pour l’adsorption du vert de méthyle

La figure IV.4 montre que $\text{Log}(q_e - q_t)$ en fonction du temps est linéaire. On en déduit que la cinétique d'adsorption du vert de méthyle sur la Bentonite peut être décrite par une cinétique du pseudo-premier-ordre. En effet, on remarque que les coefficients de corrélation $R^2=0.804$.

IV.3.2.Modèle du pseudo –second- ordre (PSO) :

Tableau IV. 4 : résultats modèle cinétique pseudo seconde ordre.

m	C0	Abs	x/m	Ceq	t(min)	t/qt
0,1	2000	0,09	906,624425	22,5	20	0,02205985
0,1	2000	0,078	907,999835	19,5	40	0,04405287
0,1	2000	0,065	909,489863	16,25	60	0,06597105
0,1	2000	0,056	910,52142	14	80	0,08786174
0,1	2000	0,057	910,406803	14,25	100	0,10984101
0,1	2000	0,058	910,292185	14,5	120	0,1318258

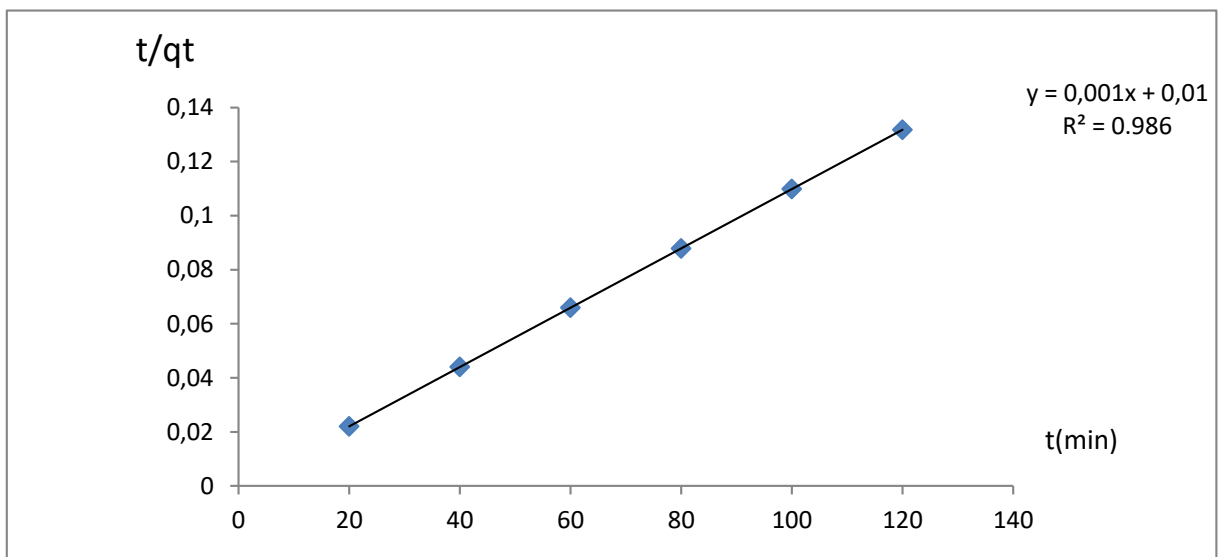


Figure IV.4 : modèle cinétique pseudo seconde ordre pour l'adsorption du vert de méthyle

La figure IV.5 montre que t/q_t en fonction du temps est linéaire. On en déduit que la cinétique d'adsorption du vert de méthyle sur la Bentonite peut être décrite par une cinétique du pseudo-seconde-ordre mieux que pseudo-premier-ordre. En effet, on remarque que les coefficients de corrélation $R^2=0.986$.

Argile purifiée	Equation 1 ^{er} ordre	R^2	$K (mn^{-1})$
	$\text{Log}(q_e - q_t) = 2E-05t + 2,957$	0,804	4.606 E-05
	Equation 2 nd ordre	R^2	$K_2 (g.mg^{-1}.mn^{-1})$
	$t/q_t = 0,001t + 0,01$	$R^2 = 0.986$	6,76 E-06

Tableau IV. 5 : les calculs pour les résultats modèle cinétique pseudo premier et seconde seconde ordre.

IV.4. Etude de l'isotherme d'adsorption :

IV.4.1. Isotherme Langmuir :

Tableau IV.6 : résultats Isotherme Langmuir .

quantite	C0	Abs	Ceq	q= X/m	1/Ceq	1/X/m
0,2	2000	0,022	5,5	99,725	0,18181818	0,01002758
0,175	2000	0,026	6,5	113,914286	0,15384615	0,00877853
0,15	2000	0,035	8,75	132,75	0,11428571	0,00753296
0,125	2000	0,042	10,5	159,16	0,0952381	0,00628299
0,1	2000	0,057	14,25	198,575	0,07017544	0,00503588
0,075	2000	0,06	15	264,666667	0,06666667	0,00377834
0,05	2000	0,524	131	373,8	0,00763359	0,00267523
0,025	2000	0,76	190	724	0,00526316	0,00138122

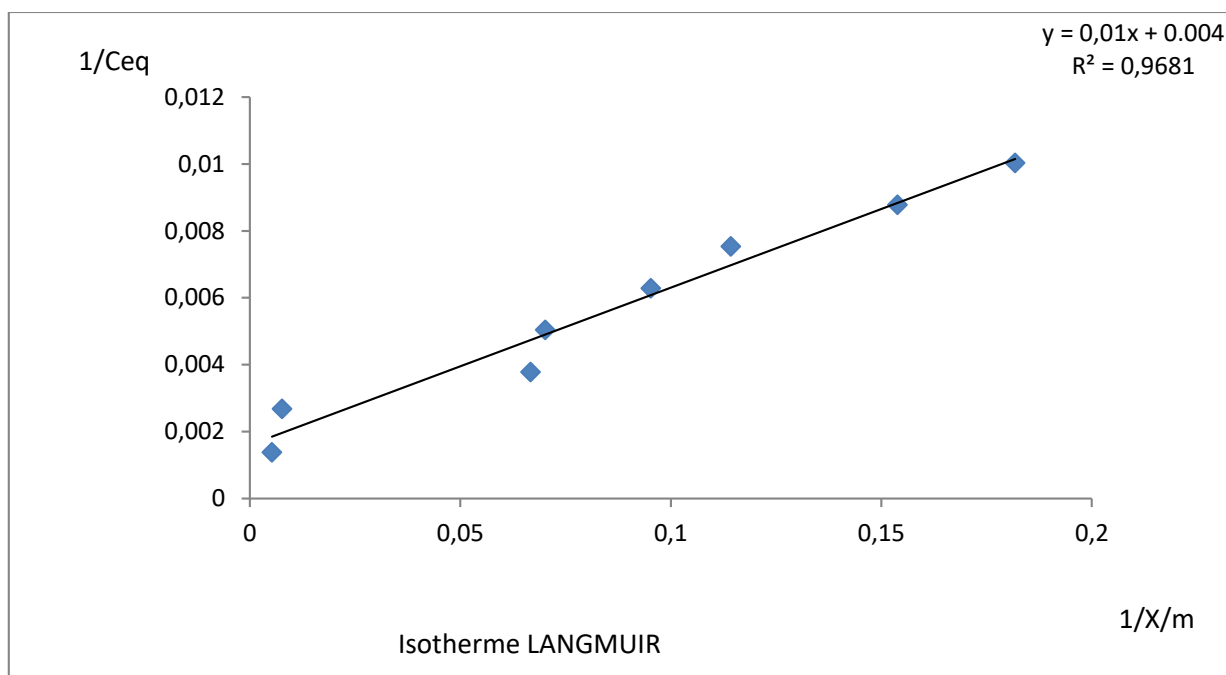


Figure IV.5 : l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption de vert de méthyle

-Le tracé et une droite le système correspond bien à une isotherme de Langmuir

Tableau IV.7 : résultats isothermes Langmuir.

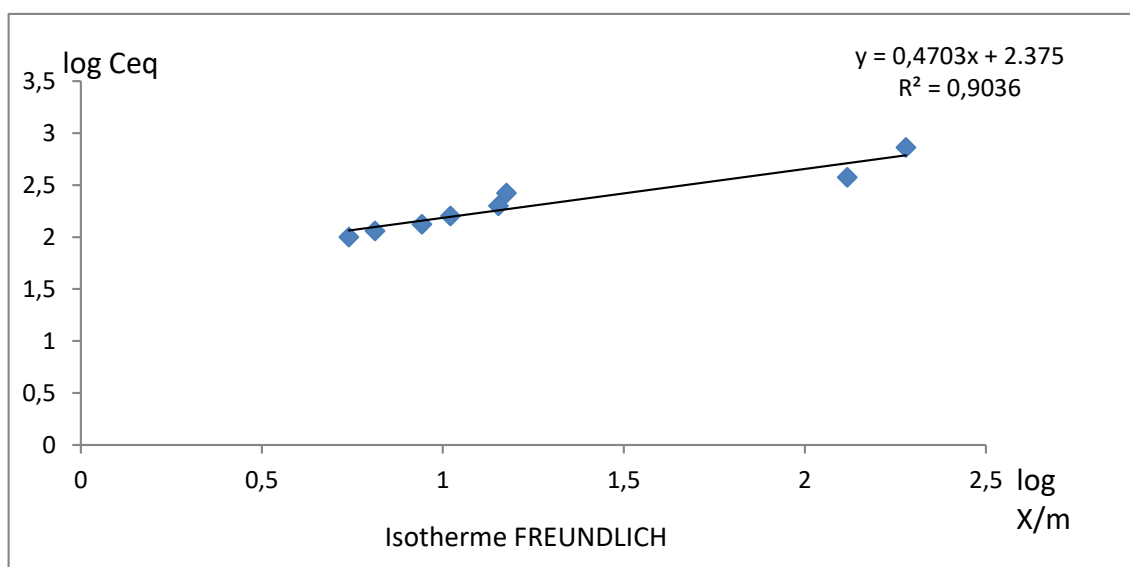
Isotherme Langmuir	
Qm	Kl
1/q=0.001	1/kl*q=0.047
q=1000mg/g	Kl = 0.021

On constat d'après tableau IV.7 que le coefficient de corrélation $R^2=0,9681$ du modèle de Langmuir. Suivant ce coefficient de corrélation R^2 le modèle de Langmuir reflète mieux nos résultats expérimentaux. Les valeurs de q_{max} et K_L obtenues, respectivement. 1000 (mg/g) ; 0.021 indiquant une adsorption favorable.

IV4.2.Isotherme Freundlich :

Tableau IV.7 : résultats Isotherme Freundlich.

quantite	C0	Abs	Ceq	q= X/m	log Ceq	log X/m
0,2	2000	0,022	5,5	99,725	0,74036269	1,99880404
0,175	2000	0,026	6,5	113,914286	0,81291336	2,05657819
0,15	2000	0,035	8,75	132,75	0,94200805	2,12303453
0,125	2000	0,042	10,5	159,16	1,0211893	2,20183393
0,1	2000	0,057	14,25	198,575	1,15381486	2,29792457
0,075	2000	0,06	15	264,666667	1,17609126	2,42269925
0,05	2000	0,524	131	373,8	2,1172713	2,5726393
0,025	2000	0,76	190	724	2,2787536	2,85973857



FigureIV.6:l'isotherme de Freundlich pourl'adsorption de vert de méthyle.

La relation $\log x/m = f(\log C_e)$ est bien représentée par une droite : le système suit l'isotherme de Freundlich.

Tableau IV.7 : résultats d'isothermes Freundlich.

isotherme Freundlich	
K	N
logk=0.470	1/n=1.714
k=1	n= 0.583

On constate d'après tableau IV.7 que le coefficient de corrélation $R^2=0,9036$ du modèle de Freundlich reflète mieux nos résultats expérimentaux.

Les valeurs de K_f et $1/n_F$ obtenues, respectivement 1 ; 1.714 indiquant une capacité d'adsorption maximale et un coefficient de variation des énergies d'interaction important. L'adsorption est favorable puisque $0 < n_F < 1$

IV4.3. Isotherme Dubinin-Radushkevich :

Tableau IV.8 : résultats Isotherme Dubinin-Radushkevich.

quantite	C0	Abs	Ceq	q= X/m	Ln Ceq	ξ^2
0,2	2000	0,022	5,5	99,725	1,70474809	3,36466335
0,175	2000	0,026	6,5	113,914286	1,87180218	4,05640292
0,15	2000	0,035	8,75	132,75	2,1690537	5,44705549
0,125	2000	0,042	10,5	159,16	2,35137526	6,40125428

0,1	2000	0,057	14,25	198,575	2,65675691	8,17193357
0,075	2000	0,06	15	264,666667	2,7080502	8,49052633
0,05	2000	0,524	131	373,8	4,87519732	27,5172854
0,025	2000	0,76	190	724	5,24702407	31,874788

FigureIV.8: l'isotherme deDubinin-Radushkevich pour l'adsorption de vert de méthyle

Tableau IV.11: résultats d'isothermes dubinin-Radushkevich.

Isotherme <i>dubinin-Radushkevich</i>	
β	Qd
$\beta=0.12$	$\log qd=1.513$
$\beta=0.12$	$qd= 4.54\text{mg/g}$

On constate d'après tableau IV.11 que le coefficient de corrélation $R^2=0,9894$ du modèle de Dubinin-Radushkevich reflète mieux nos résultats expérimentaux.. Les valeurs de β et q_d obtenues , respectivement 0.12 ; 4.54 (mg/g) indiquant une adsorption favorable.

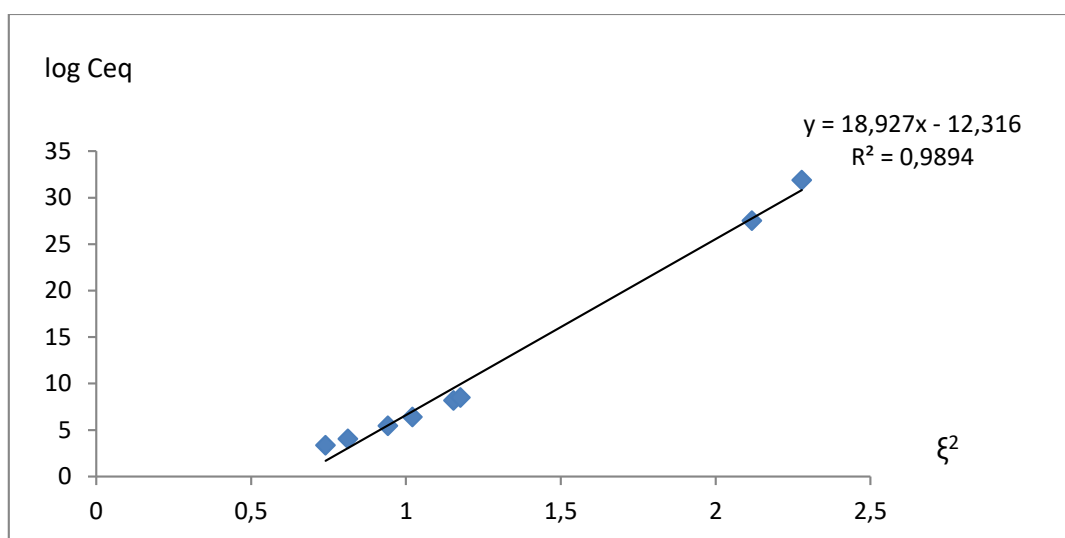


Figure IV.7 l'isotherme de Dubinin-Radushkevich pour l'adsorption de vert de méthyle

IV.5. Résultats d'élimination Rouge Congo:

IV.5.1. La masse optimale de matériaux :

Les résultats obtenus à partir de cette analyse ont présentés dans le tableau IV.9 suivant:

Dilution	C0	Abs	Ceq	m	%
10	2000	2	833,333333	0,1	0,583333333
10	2000	1,9735	822,291667	0,2	0,58885417
10	2000	1,932	805	0,3	0,5975
10	2000	1,903	792,916667	0,4	0,60354167
10	2000	1,7235	718,125	0,5	0,6409375
10	2000	1,6125	671,875	0,6	0,6640625
10	2000	1,577	657,083333	0,7	0,67145833

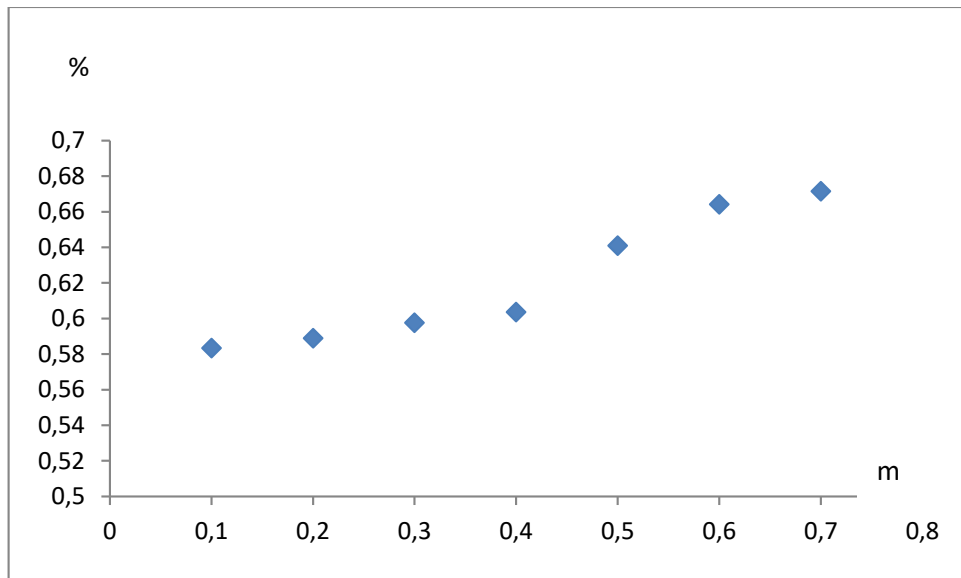


Figure IV.8: influence de la masse d'adsorbant sur l'élimination de Rouge Congo.

Dans la figure IV.8 on observe que la capacité d'adsorption augmente avec le temps. Cela explique l'adsorption de Rouge Congo par le matériau.

Les taux d'extractions des différentes masses de Bentonite pour l'acide salicylique sont extrêmement proche et varie entre 58 et 67 % par la rapidité du phénomène d'adsorption.

On constate que notre matériau arrive à 70 % d'élimination seulement nous pouvons dire que le temps optimale est une heure dans le but de minimiser le temps d'une part et d'autre part avoir un taux d'élimination moins élevé.

Cette masse optimale pour laquelle le taux d'extraction est maximum est utilisé dans la suite de ce travail.

IV.5.2. Le temps d'agitation optimale:

Après fixation de la masse optimale de l'adsorbant, nous essayons de déterminer le temps optimal d'agitation.

Les résultats obtenus à partir de cette analyse sont présentés dans le tableau IV.10 suivant :

Tableau IV.10 : résultats de Détermination du temps d'agitation optimale d'élimination Rouge Congo.

Dilution	C0	Abs	Ceq	t(min)	%
10	2000	1,7975	748,958333	20	0,62552083
10	2000	1,7785	741,041667	40	0,62947917
10	2000	1,7235	718,125	60	0,6409375
10	2000	1,7185	716,041667	80	0,64197917
10	2000	1,716	715	100	0,6425
10	2000	1,719	716,25	120	0,641875

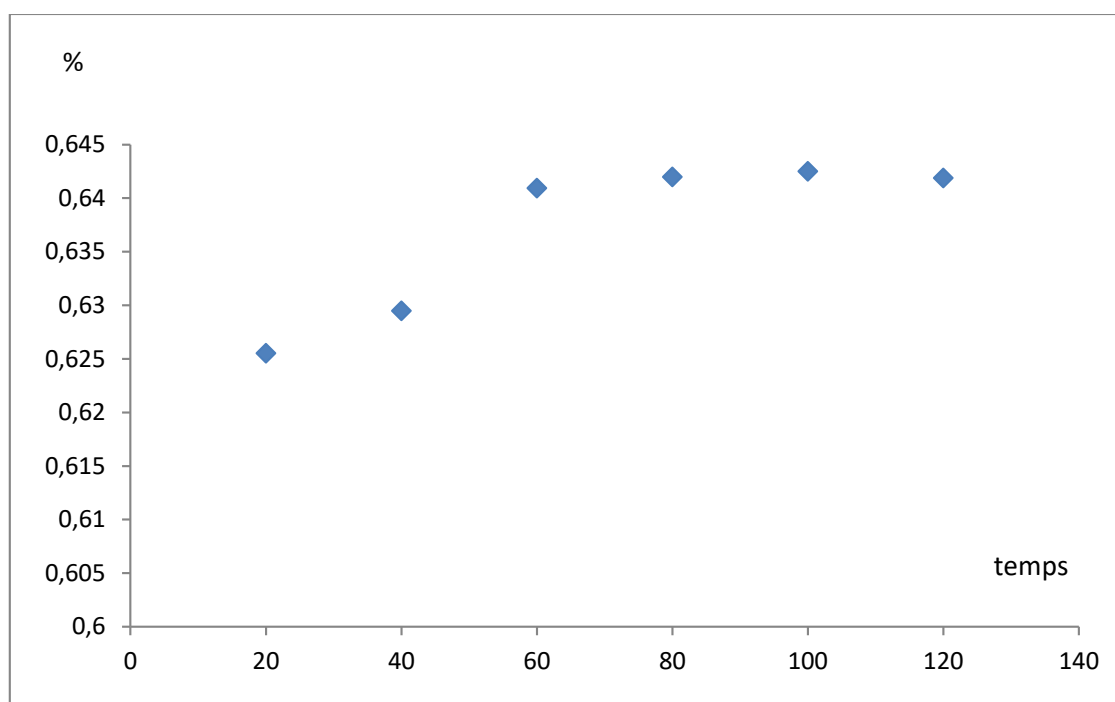


Figure IV.9: influence de Temps d'agitation sur l'élimination Rouge Congo.

Cette Figure IV.9 montre que le taux d'extraction en Rouge Congo augmente avec le temps de réaction pour atteindre un maximum après 60 minutes de réaction environ. Ce temps pour lequel le taux d'extraction est maximum est utilisé dans la suite de ce travail.

IV.6.Étude cinétique :

IV.6.1.modèle de pseudo –premier- ordre (ppo) :

Tableau IV. 11 : résultats modèle cinétique pseudo premier ordre.

m	C0	Abs	x/m	Ceq	t(min)	qe-qt
0,5	2000	1,7975	174,310888	748,958333	20	174,310888
0,5	2000	1,7785	175,413938	741,041667	40	175,413938
0,5	2000	1,7235	178,606977	718,125	60	178,606977
0,5	2000	1,7185	178,897253	716,041667	80	178,897253
0,5	2000	1,716	179,042391	715	100	179,042391
0,5	2000	1,718	178,926281	715,833333	120	178,926281

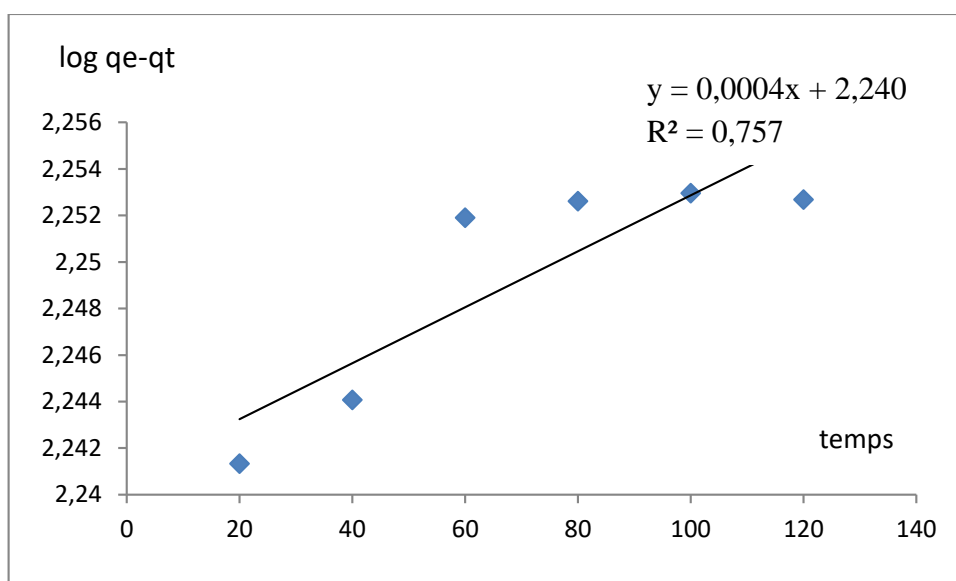


Figure IV.10 : modèle cinétique pseudo première ordre pour l'adsorption Rouge Congo

La figure IV.10 montre que Log (qe-qt) en fonction du temps est linéaire. On en déduit que la cinétique d'adsorption Rouge Congo sur Bentonite peut être décrite par une cinétique du pseudo-premier-ordre. En effet, on remarque que les coefficients de corrélation $R^2=0.757$

IV.6.2.Modèle du pseudo –second- ordre (PSO) :

Tableau IV. 12 : résultats modèle cinétique pseudo seconde ordre.

m	C0	Abs	x/m	Ceq	t(min)	t/qt
0,5	2000	1,7975	174,310888	748,958333	20	0,11473753
0,5	2000	1,7785	175,413938	741,041667	40	0,22803205
0,5	2000	1,7235	178,606977	718,125	60	0,33593313
0,5	2000	1,7185	178,897253	716,041667	80	0,44718406
0,5	2000	1,716	179,042391	715	100	0,55852695
0,5	2000	1,718	178,926281	715,833333	120	0,67066727

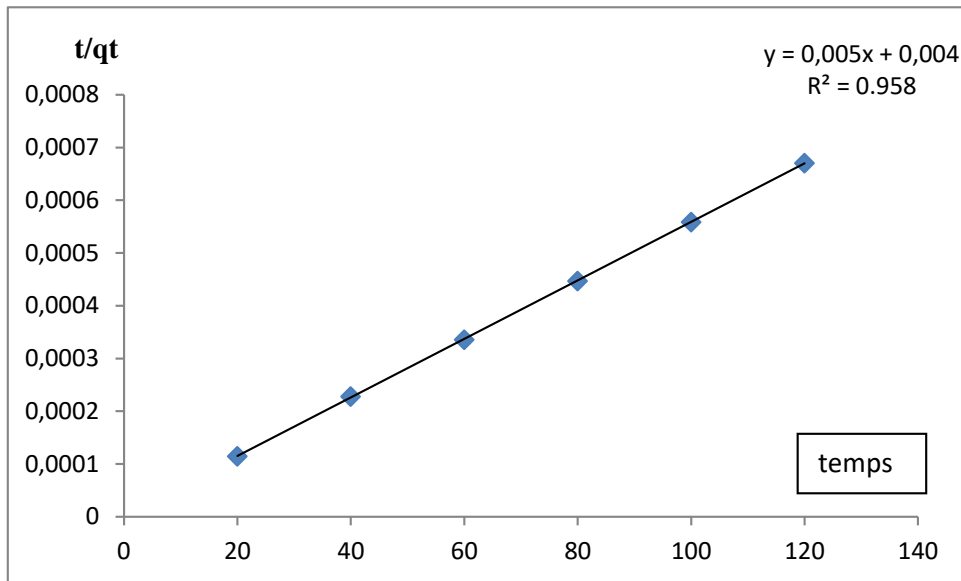


Figure IV.11 : modèle cinétique pseudo second ordre pour l'adsorption Rouge Congo.

La représentation linéaire Figure IV.11 de t/q_t en fonction du temps, les capacités d'adsorption à l'équilibre et les coefficients de corrélation calculés pour le pseudo-second-ordre montrent que ce modèle peut décrire le comportement cinétique de l'adsorption Rouge Congo sur Bentonite. On remarque que les coefficients de corrélation $R^2 = 0.958$.

Tableau IV.12 : résultats modèle cinétique pseudo première ordre et second ordre.

Bentonite	Equation 1 ^{er} ordre	R ²	K (mn ⁻¹)
	Log (qe-qt)=- 0.232t+3.4877	0.82	0.5342
Bentonite	Equation 2 nd ordre	R ²	K2 (g.mg ⁻¹ .mn ⁻¹)
	t/qt=-0.0503t+3.4439	0.9406	73.46x10 ⁻⁵

La validité des modèles cinétiques utilisés est examinée à partir de la valeur R². D'après les résultats obtenus et indiqués sur le Tableau IV.16, nous constatons que le modèle de pseudo second- ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre de la cinétique d'adsorption des ions Rouge congo un bon coefficient de corrélation (R²= 0,94).

IV.7.Etude de l'isotherme d'adsorption :

IV.7.1.Isotherme Langmuir :

Tableau IV.17: résultats d'étude des isothermes d'adsorption.

Quantité	C ₀	Abs	C _{eq}	q= X/m	1/C _{eq}	1/X/m
0,1	2000	2	833,33333 3	812,7735	0,0012	0,0012303 6
0,2	2000	1,9735	822,29166 7	410,23291	0,0012161 1	0,0024376 4

0,3	2000	1,932	805	277,50409 5	0,0012422 4	0,0036035 5
0,4	2000	1,903	792,91666 7	210,23257 4	0,0012611 7	0,0047566 4
0,5	2000	1,7235	718,125	178,60697 7	0,0013925 2	0,0055988 9
0,6	2000	1,6125	671,875	154,20925 8	0,0014883 7	0,0064846 9
0,7	2000	1,493	622,08333 3	137,13479 4	0,0016075	0,0072921
0,8	2000	1,4475	603,125	121,64389 1	0,0016580 3	0,0082207 2
0,9	2000	1,3945	581,04166 7	109,83730 8	0,0017210 5	0,0091043 7
1	2000	1,3225	551,04166 7	100,94356 6	0,0018147 4	0,0099065 3

Après c'est résultats que nous avons obtenus, nous pouvons dire que le plus la concentration est élevée, plus l'absorption est grande.

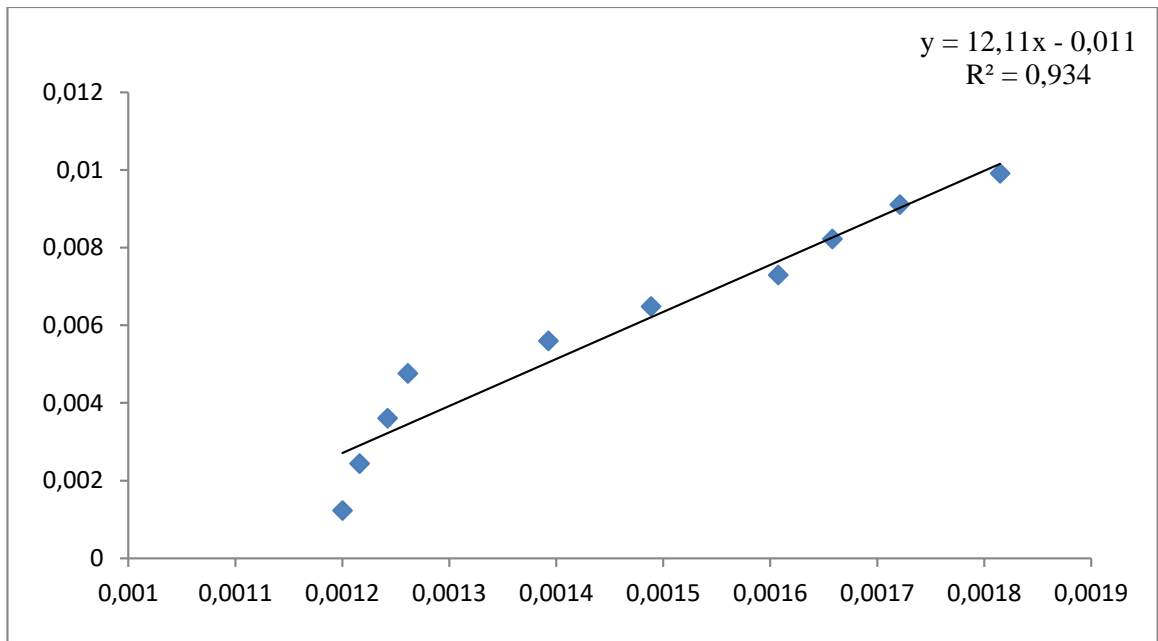


Figure IV.12: l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption Rouge congo.

Le tracé et une droite le système correspond bien à un isotherme de Langmuir.

Tableau IV.14 : résultats isothermes Langmuir.

isotherme de Langmuir.	
Kl	Qm
1/q=0.011	1/klq=12.11
kl=90.91mg/g	qm = 9.08x10-4

On constate d'après tableau IV.17 que le coefficient de corrélation $R^2=0,9349$ du modèle de Langmuir. Suivant ce coefficient de corrélation R^2 le modèle de Langmuir reflète mieux nos résultats expérimentaux. Les valeurs de q_{max} et K_L obtenues, respectivement 90.91(mg/g) ; 0.000908 indiquant une adsorption faible et favorable.

IV.7.2.Isotherme de Freundlich :

Tableau IV.19: résultats d'étude des isothermes de Freundlich.

quantite	C0	Abs	Ceq	q= X/m	log Ceq	log X/m
0,1	2000	2	833,33333 3	812,7735	2,9208187 5	2,9099695 4
0,2	2000	1,9735	822,29166 7	410,23291	2,9150258 9	2,6130305
0,3	2000	1,932	805	277,50409 5	2,9057958 8	2,4432694
0,4	2000	1,903	792,91666 7	210,23257 4	2,8992275 5	2,3227000 1
0,5	2000	1,7235	718,125	178,60697 7	2,8562000 5	2,2518984 2
0,6	2000	1,6125	671,875	154,20925 8	2,8272884 8	2,1881104 5
0,7	2000	1,493	622,08333 3	137,13479 4	2,7938485 7	2,1371476 6
0,8	2000	1,4475	603,125	121,64389 1	2,7804073 3	2,0850903
0,9	2000	1,3945	581,04166 7	109,83730 8	2,7642072 8	2,0407498 8
1	2000	1,3225	551,04166 7	100,94356 6	2,7411844 4	2,0040786 4

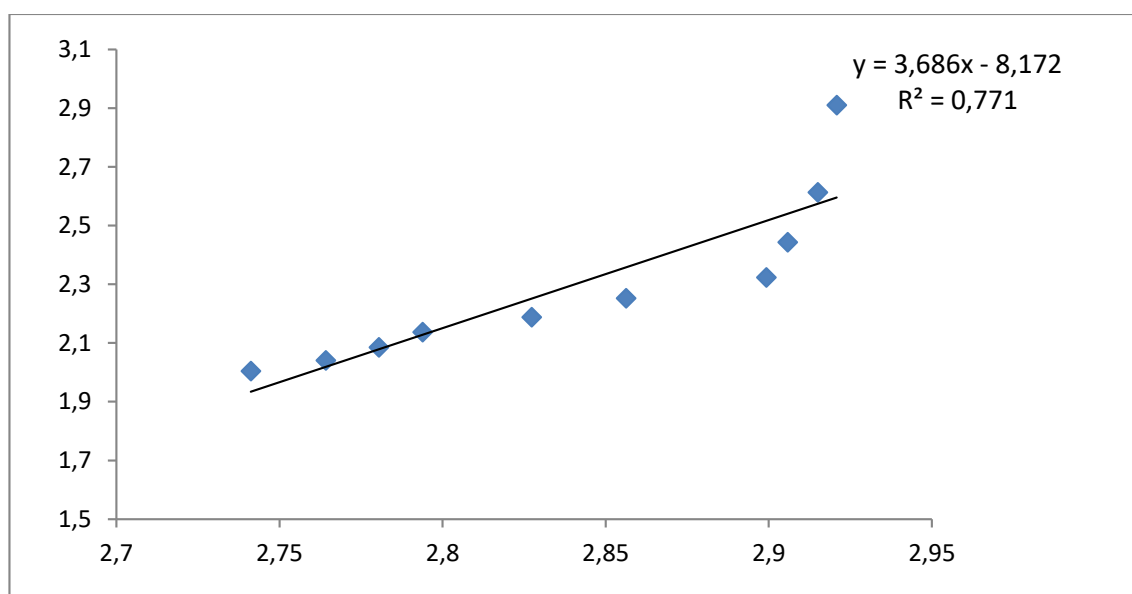


Figure IV.13: l'isotherme de Freundlich pour l'adsorption Rouge congo.

La relation $\log x/m = f(\log C_e)$ est bien représentée par une droite : le système suit l'isotherme de Freundlich.

Tableau IV.15: résultats isothermes Freundlich.

Isotherme de frendlich	
K	N
logk=8.172	1/n=3,686
k=0.91	n= 0.2712

On constate d'après tableau IV.15 que le coefficient de corrélation $R^2=0,7712$ du modèle de Freundlich reflète mieux nos résultats expérimentaux.

Les valeurs de K_f et $1/n_F$ obtenues, respectivement 0.91; 0.2712 indiquant une capacité d'adsorption maximale et un coefficient de variation des énergies d'interaction important avec. L'adsorption est favorable puisque $0 < n_F < 1$

IV.7.3. Isotherme dubinin-Radushkevich :

Tableau IV.21: résultats d'étude des isothermes de dubinin-Radushkevich

quantite	C0	Abs	Ceq	q= X/m	lnCeq	ξ^2
0,1	2000	2	833,33333 3	812,7735	6,7254337 2	52,367493 3
0,2	2000	1,9735	822,29166 7	410,23291	6,7120951 6	52,159978 2
0,3	2000	1,932	805	277,50409 5	6,6908422 8	51,830187
0,4	2000	1,903	792,91666 7	210,23257 4	6,6757181 3	51,596135 3
0,5	2000	1,7235	718,125	178,60697 7	6,5766436 5	50,076020 9
0,6	2000	1,6125	671,875	154,20925 8	6,5100723 1	49,067374
0,7	2000	1,493	622,08333 3	137,13479 4	6,4330740 6	47,913543 8
0,8	2000	1,4475	603,125	121,64389 1	6,4021244 7	47,453627 7
0,9	2000	1,3945	581,04166 7	109,83730 8	6,3648224 7	46,902261 1
1	2000	1,3225	551,04166 7	100,94356 6	6,3118104 3	46,124225 2

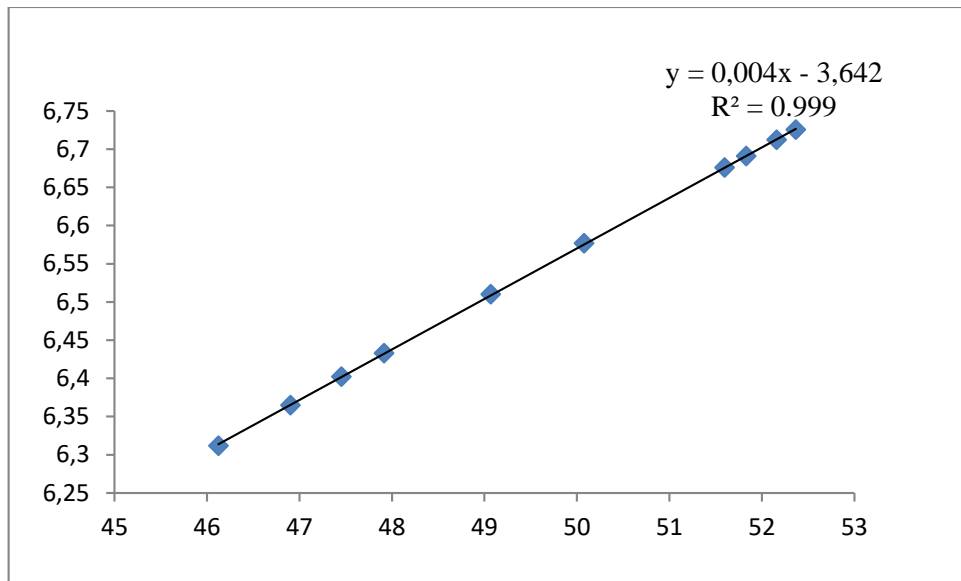


Figure IV.14: l'isotherme deDubinin-Radushkevich pour l'adsorption Rouge congo .

Le modèle de Dubinin-Radushkevich son tracé et une droite donc peut aussi bien représenter nos résultats expérimentaux.

Tableau IV.16 : résultats isothermes dubinin-Radushkevic.

Isotherme <i>dubinin-Radushkevic</i>	
β	qd
$\beta=0.066$	$\ln qd=3.264$
$\beta=0.066$	qd= 26.154mg/g

On constate d'après tableau IV.16 que le coefficient de corrélation $R^2=0,9999$ du modèle de Dubinin-Radushkevich reflète mieux nos résultats expérimentaux. Les valeurs de β et q_d obtenues, respectivement 0.066 ; (26.154 mg/g) indiquant une adsorption favorable.

IV.8. Étude comparative :

Tableau IV.17: Résultat récapitulatif des constantes de Freundlich, Langmuir, et de Dubinin Radushkevich des isothermes d'élimination des molécules organiques par rouge congo et vert de méthyle.

Colorants	Freundlich constants			Langmuir constants			Dubinin constants		
	K_F	n_F	R^2	q_{max} (mg/g)	K_L	R^2	β	q_d (mg/g)	R^2
Rouge congo	0.9 1	0.27 12	0.948	9.08x1 0 ⁻⁴	90.9 1	0,934	0.035	3.14	0.997
Vert de méthyle	1	0.583	0.903	1000	0.021	0,968	0.12	4.54	0.989

- L'isotherme d'adsorption du Rouge congo sur la Bentonite est bien représenté par les trois modèles choisis (Freundlich, Langmuir, et de DubininRadushkevich).
- Pour la molécule Rouge congo, c'est les modèles de Dubinin- Radushkevich et Langmuir qui reflètent mieux nos résultats expérimentaux puisque $R^2=0,9974$ et $R^2=0,9706$ respectueusement.
- Pour la molécule Rouge congo, le modèle de Freundlich peut aussi bien représenter nos résultats expérimentaux puisque $R^2=0,9483$.

- la capacité d'adsorption maximale calculée par le modèle de Dubinin-Radushkevich est supérieure pour Bentonite/Rouge congo (3.14mg/g) qu'avec Bentonite/ vert de méthyle (1.17mg/g)
- En revanche, la capacité d'adsorption maximale calculée par le modèle de Langmuir est supérieure pour Bentonite/ vert de méthyle (169.77 mg/g) qu'avec le Bentonite/Rouge congo (28 mg/g)
- La valeur de RL étant comprise dans l'intervalle de la validité pour les deux molécules. Cela indique que l'adsorption est favorable.

Tableau IV.18: Résultats récapitulatif des modèles cinétiques 1^{er} ordre, pseudo 2nd

	K (mn⁻¹)	K₂(g.mg⁻¹.mn⁻¹)	Equation 1^{er} ordre	R²	Equation 2nd ordre	R²
Vert de méthyle	0.0023	0.0045	Log (qe-qt)= 0.001t+2.544	0.93	t/qt= 0.068t-1.018	0.95
Rouge congo	0.534	73.46x10 ⁻⁵	Log (qe-qt)=0.232t+3.487 7	0.82	t/qt= -0.0503t+3.4439	0.94

D'après les résultats récapitulatifs présentés sur le Tableau IV.24., On constate que la bonne adaptation des résultats expérimentaux au modèle du pseudo second ordre suggère que l'adsorption des colorants que par vert de méthyle est de rouge congo.

IV.9. Conclusion :

D'après Les résultats obtenus dans ce chapitre par l'effet de concentration initiale on constate que la concentration influence sur la quantité d'adsorption. Et on conclure d'après l'étude d'adsorption des isothermes de Langmuir, Freundlich, Dubinin- Radushkevich et la cinétique d'adsorption, que nôtres résultats expérimentaux est décrit par le modèle de Langmuir pour Vert de méthyle, le modèle de Dubinin- Radushkevich pour Rouge congo et l'ordre d'adsorption pour les deux derniers est le deuxième ordre.

Conclusion générale

Conclusion générale :

Le but de ce travail consiste à préparer un adsorbant pour l'élimination de certains polluants qui existent dans les eaux usées.

Cette étude porte sur l'adsorption Vert de méthyle Et Rouge congo sur Bentonite synthétique. Les résultats expérimentaux montrent que le processus d'adsorption dépend de quantité de matériau, temps d'agitation, la concentration initiale : la quantité adsorbée par gramme de matériau change avec ses derniers paramètres, et nous avons déterminé la valeur optimale de ces paramètres : quantité de matériau 0.1g, temps d'agitation 60 min.

On constate que la bonne adaptation des résultats expérimentaux au modèle du pseudo second ordre suggère que l'adsorption des molécules organiques par Bentonite est de type chimique. Les isothermes d'adsorption Vert de méthyle Et Rouge congo sur Bentonite sont décrites de manière satisfaisante par les deux modèles de Langmuir et Freundlich et dubinin- Radushkevich.

Pour la molécule Rouge congo, c'est les modèles de Dubinin- Radushkevich et Langmuir qui reflètent mieux nos résultats expérimentaux puisque $R^2=0,997$ et $R^2=0,97$.

La capacité d'adsorption maximale calculée par le modèle de Dubinin- Radushkevich est supérieure pour bentonite/ rouge congo (3.14mg/g) qu'avec le Bentonite/ vert de méthyle (1.17mg/g). Par contre la capacité d'adsorption maximale calculée par le modèle de Langmuir est supérieure pour Bentonite/ vertde méthyle (169.77 mg/g) qu'avec le bentonite/rouge congo (28 mg/g).

Le modèle de Freundlich peut aussi bien représenter nos résultats expérimentaux. La valeur de RL étant comprise dans l'intervalle de la validité pour les deux molécules. Cela indique que l'adsorption est favorable.

Perspectives :

A la fin de ce travail nous pouvons ouvrir les perspectives suivantes :

- Appliquer le matériau à l'élimination d'autre molécule organique toxique telle que phénol.
- Elargir le domaine d'application à d'autres types de pollution.
- Proposer une substance d'intercalation afin d'améliorer la capacité d'adsorption du matériau de départ.

الملخص:

الهدف من هذا العمل هو استخدام الطين المنقى الذي هو مادة ذات مسامات صغيرة جدا يتم استخدامها كمادة ماصة للتخلص من الملونات (Vert de و Rouge de Congo) (methyl).

لتحقيق هدفنا في الحصول على أفضل مردود إمتزاز ، قمنا بإجراء دراسة متساوي الحرارة وحركية الإمتزاز.

بين استخدام متساوي درجة الحرارة أن الإمتزاز يمكن أن يتفاعل مع متساوي الحرارة ل Langmuir و freundlich و Dubinin-Radushkevich. العوامل المثالية التي تم قياسها: الكتلة الماصة، سرعة التحريك وتركيز المحلول. تمت دراسة حركية الإمتزاز باستخدام معادلات (Pseudo-premiere-order) و (Pseudo-second-order) .

تتبع بيانات متساوي الإمتزاز لمعادلة Langmuir حيث يتم حساب المعاملات. تم الحصول على أعلى مردود بنسبة 99.04% لل (Vert de methyl) بكمية إمتزاز (1000 ملغ / غ)

النتائج التي تم الحصول عليها في ظل الظروف التجريبية التالية: كتلة المادة الماصة (0.1 غ) ، وقت التحريك (60 دقيقة).

. أما بالنسبة لل (Rouge de Congo) أعلى مردود إمتزاز بنسبة 67.15% ، الكمية الممتصة (9.08×10^{-4} ملغ / غ).

النتائج التي تم الحصول عليها في ظل الظروف التجريبية التالية: كتلة المادة الماصة (0.7 غ) ، وقت التحريك (60 دقيقة).

الكلمات المفتاحية: المياه الملوثة ، الطين ، الملونات ، متساوي درجة حرارة الإمتزاز ، حركيات الإمتزاز.

Résumé :

Le but de ce travail est de utiliser une argile purifiée qui est un matériau microporeux en l'utilisant comme un absorbant pour se débarrasser des colorants (Vert de méthyl et Rouge de Congo). Pour atteindre notre objectif d'obtenir le meilleur rendement d'adsorption, une étude des isothermes et de la cinétique d'adsorption a été faite.

L'exploitation des isothermes d'adsorption a montré que l'adsorption peut être régie par les isothermes de Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkevich. Les paramètres optimaux mesurés: la masse adsorbée, le temps d'agitation et la concentration de la solution. La cinétique d'adsorption a été étudiée à l'aide des équations du pseudo premier ordre et du pseudo seconde ordre. Les données de l'isotherme d'adsorption suivent l'équation de Langmuir où les paramètres sont calculés. On obtient pour Vert de méthyl un rendement le plus élevé de 99.04 % avec une quantité adsorbée (1000 mg/g). Les résultats obtenus dans les conditions expérimentaux suivantes : masse de matériau absorbant (0.1g), temps d'agitation (60 min). Par contre pour Rouge de Congo un rendement de 67.15 %, la quantité adsorbée (9.08×10^{-4} mg/g). Les résultats obtenus dans les conditions expérimentaux suivantes : masse de matériau absorbant (0.7g), temps d'agitation (60 min).

Mots clés : L'eau polluée, Argile, Colorants, isothermes adsorption, cinétique d'adsorption.

Abstract:

The aim of this work is to use a purifying clay which micro-porous material by using it as an absorbent to get rid of Colors (Methyl green and Congo red). To achieve our objective of obtaining the best adsorption yield, a study of isotherms and adsorption kinetics was made.

The exploitation of adsorption isotherms showed that adsorption can be governed by Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich isotherms. The optimal parameters measured: the adsorbed mass, the stirring time and the concentration of the solution. The adsorption kinetics were studied using pseudo first order and pseudo second order equations. The adsorption isotherm data follows the Langmuir equation where the parameters are calculated. The highest yield of 99.04% is obtained for Methyl green with an adsorbed quantity (1000 mg/g).

The results obtained under the following experimental conditions: mass of absorbent material (0.1g), stirring time (60 min).

However for Congo red a highest yield of 67.15%, the amount adsorbed (9.08×10^{-4} mg/g). The results obtained under the following experimental conditions: mass of absorbent material (0.7g), stirring time (60 min).

Keywords: Polluted water, Clay, Colors, adsorption isotherms, adsorption kinetics.