

Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la technologie
Département : Chimie Industrielle



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم : الكيمياء الصناعية

Mémoire présenté en vue de l'obtention
Du diplôme de Master en : Génie des Procédés

Option : Génie de L'environnement

**L'effet de cuivre sur l'adsorption du bleu de méthylène par la bentonite
brute de Mostaganem**

Présenté par :

BELADJAL Halima

Devant le jury composé de :

Président : Dr.BENJAOUHDOU CHaouki

Encadreur : Dr. FADEL Ammar

Examineur : Dr .ALMI Sana

Promotion Juin 2017

Remerciements

*Avant tout, je remercie **Dieu** pour tout le courage et la force qu'il m'a donné pour faire ce travail.*

*Je tiens à exprimer ma reconnaissance, ma haute considération et mon profond respect à mon encadreur, Monsieur le Docteur **Fadel Ammar**, qui m'a guidé et encouragé au cours de ce travail, également pour sa gentillesse, sa disponibilité et sa patience*

*Mes remerciements s'adressent aussi à tous les personnes qui ont participé de près ou loin à la réalisation de ce travail et je cite en particulier les responsables de laboratoire : Mm **NAILY RADIA, LYASS, ASSMA et ZOBIDA***

Mes remerciements vont également à tous les membres du jury pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de participer au jury,

*En l'occurrence : le Docteur **BENJAOUHDOU CHaouki** et **ALMI Sana***

Je remercie tous les professeurs de la faculté des sciences techniques de l'université de Mohamed Kheider Biskra

A toute la promotion de master 2 Génie de L'environnement et Génie chimique.

Enfin, nous remercions tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Liste de tableaux

<u>Tableau</u>	<u>page</u>
Tableau 1.1 : Propriétés chimiques du cuivre.	6
Tableau 1.2 : Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante	7
Tableau 1.3 : Caractéristique physico-chimiques du BM.	14
Tableau 2.1 : comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.	21
Tableau 3.1 : Caractéristiques physico-chimiques de la bentonite de Mostaganem	33
Tableau 3.2 : Bandes d'adsorption IR de la bentonite utilisée.	35
Tableau 3.3 : Paramètres des isothermes de Freundlich et de Langmuir	45
Tableau 3.4 : Paramètres des isothermes de premier ordre et second ordre	47

Liste de figures

<u>Figure</u>	<u>page</u>
Figure 1.1 : Formule chimique d'azoïques	9
Figure 1.2 : formule chimique de l'anthraquinone.	10
Figure 1.3 : Formule chimique d'indigoïdes.	10
Figure 1.4 : Structure moléculaire d'un colorant xanthène.	10
Figure 1.5 : Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé.	11
Figure 1.6 : les groupes réactifs du colorant réactif.	11
Figure 1.7 : Comportement du colorant à mordant en présence du textile.	13
Figure 1.8 : Structure chimique du bleu de méthylène.	14
Figure 2.1 : Le phénomène d'adsorption.	20
Figure 2.2 : mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide.	22
Figure 2.3 : les quatre principaux types d'isothermes d'après Giles et coll.	24
Figure 2.4 : Structure de la montmorillonite.	29
Figure 3.1 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène testé	32
Figure 3.2 : bentonite de Mostaganem utilisée.	32
Figure 3.3 : Spectre de diffraction des rayons X de la bentonite utilisée.	33
Figure 3.4 : Spectre infrarouge de la bentonite utilisée.	34
Figure 3.5 : Agitateur (jar test)	36
Figure 3.6 : Effet de la concentration initiale de (BM) sur le rendement et la capacité d'adsorption du BM sur la bentonite de Mostaganem	37
Figure 3.7 : Effet de la masse d'adsorbant sur le rendement et la capacité d'adsorption du BM sur la bentonite de Mostaganem	38
Figure 3.8 : Effet du temps d'agitation sur le rendement et la capacité d'adsorption du BM sur la bentonite de Mostaganem	39
Figure 3.9 : Effet de pH sur le rendement et la capacité d'adsorption du BM sur la bentonite de Mostaganem	40
Figure 3.10 : capacité Effet de la température sur le rendement et la d'adsorption du BM sur la bentonite de Mostaganem	40
Figure 3.11 : Effet de la vitesse d'agitation sur le rendement et la capacité d'adsorption du BM sur la bentonite de Mostaganem	41

Figure 3.12: Effet de cuivre sur le rendement et la capacité d'adsorption du BM sur la bentonite de Mostaganem	42
Figure 3.13 : Cinétique d'adsorption du BM en fonction de la concentration de cuivre ajouté	43
Figure 3.14 : Isothermes de l'adsorption l'équation de Freundlich	44
Figure 3.15 : Isothermes de l'adsorption l'équation de Langmuir.	45
Figure 3.16 : modèle de pseudo première ordre pour l'adsorption du BM sur la bentonite de Mostaganem.	46
Figure 3.17 : modèle de pseudo première ordre pour l'adsorption du BM sur la bentonite de Mostaganem.	47

Résumé

L'objectif de ce travail est l'étude de l'efficacité de bentonite de Mostaganem brute dans l'enlèvement des colorants (BM) à partir des solutions aqueuses, nous avons utilisés la technique de l'adsorption.

L'étude est suivie par l'influence des paramètres expérimentaux tels que la concentration initiale, la masse d'adsorbant, temps et vitesse d'agitation, la température et le pH.

Les résultats expérimentaux obtenus ont montrés que la bentonite de Mostaganem est bien efficace dans l'élimination des colorants à partir des solutions aqueuses.

L'adsorption du BM suit l'isotherme de Langmuir et la cinétique d'adsorption est de pseudo second ordre.

Ce travail montre aussi l'effet négatif des métaux lourds (Cu) sur l'efficacité d'adsorption du BM sur la bentonite de Mostaganem.

Mots clés : adsorption, bentonite, bleu de méthylène, cuivre.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة فعالية بنتونيت مستغانم الخام في إزالة الملونات (ازرق المثيل) في المحاليل المائية حيث قمنا بتقنية الامتزاز على هذا الأخير .

وهذه الدراسة تبعت بتأثير خصائص تجريبية كالتركيز الابتدائي -كمية الممتص-سرعة وزمن التحريك-درجة الحرارة-درجة الحموضة)

أظهرت النتائج المتحصل عليها ان البنتونيت الخام له القدرة على امتصاص ازرق المثيل وكما برهنت النتائج ان عملية الامتصاص موصوفة جيدا بعلاقة لونغمير ويتبع الحركية من الدرجة الثانية.

يركز هذا العمل على تأثير تواجد عناصر معدنية بالمحلول مثل ايون النحاس على إزالة الملون (ازرق المثيل)

الكلمات المفتاحية : امتصاص- بنتونيت مستغانم- ازرق المثيل- النحاس

Abstract

The objective of this work is the study of the efficiency of bentonite of crude Mostaganem in the removal of dyes (BM) from aqueous solutions; we used the technique of adsorption.

The study is followed by the influence of experimental parameters such as initial concentration, adsorbent mass, agitation time and speed, temperature and pH.

The experimental results obtained have shown that Mostaganem bentonite is very effective in the removal of dyes from aqueous solutions.

The adsorption of the BM follows the Langmuir isotherm and the adsorption kinetics is of pseudo second order.

This work also shows the negative effect of heavy metals (Cu) on the adsorption efficiency of BM on Mostaganem bentonite.

Key words: adsorption, bentonite, methylene blue, copper.

Sommaire

Liste de figure

Liste de tableaux

<i>Introduction générale</i>	1
Chapitre 1 : Revue bibliographique sur la pollution de l'eau	
1.1. Introduction	3
1.2. La pollution de l'eau	3
1.3. Principaux types de contamination de l'eau	3
1.4 .Les types de polluants	3
1.4.1. Polluants organiques	3
1.4.2. Polluants inorganiques	4
1.5 .Les métaux lourds	4
1.5.1. Définition	4
1.5.2. Toxicité des métaux lourds	5
1.5.3 .Sources d'émission	5
1.5.4 Le Cuivre	5
1.5.4.1. Origine des contaminations	5
1.5.4.1. Propriétés chimiques	6
1.5.4.3. Effet du cuivre sur l'homme et l'environnement	6
1.6. Les colorants	6
1.6.1. Généralités sur les colorants	6
1.6.2 .Classification des colorants	8
1.6.2 .1. Classification technologique ou (appellation usuelle)	8
1.6.2.2. Classification technique	8
1.6.2.2.1. Les colorants naturels	8
1.6.2.2.2. Les colorants synthétiques	8
1.6.2.3. Classification chimique	9
1.6.2.3.1. Colorants azoïque	9
1.6.2.3.2. Colorants anthraquinoniques	9
1.6.2.3.3. Colorants indigoïdes	10
1.6.2.3.4. Les colorants xanthènes	10
1.6.2.3.5. Les colorants nitrés et nitrosés	10

1.6.2.4. Classification tinctoriale	11
1.6.2.4.1. Colorants réactifs	11
1.6.2.4.2. Colorants directs	11
1.6.3. Bleu de méthylène	13
1.6.4. Toxicité des colorants	14
1.6.4.1 Toxicité des colorants synthétiques	14
1.6.5 .Toxicité sur la santé humaine	15
1.6.6. Utilisation et application des colorants	16
1.6.7. Procédés d'élimination des colorants	16
1.6.7.1. Procédés chimiques	16
1.6.7.2. Procédés physicochimiques	17
1.7. Conclusion	18

Chapitre 2 : Généralité sur l'adsorption

2.1. Introduction	19
2.2. Généralités sur l'adsorption	19
2.3. Définition de l'adsorption	19
2.4. Types d'adsorption	20
2.4.1. L'adsorption physique (physisorption)	20
2.4.2. L'adsorption chimique (chimisorption)	20
2.5. Mécanismes et cinétique d'adsorption	21
2.6. Les facteurs influant sur l'adsorption	22
2.6.1. La température	22
2.6.2. Nature de l'adsorbant	22
2.6.3. Nature de l'adsorbat	23
2.6.4. Orientation des molécules	23
2.6.5. Surface spécifique	23
2.7. Classification de l'isotherme d'adsorption	23
2.7.1. Isotherme de type «C».	24
2.7.2. Isotherme de type «L»	24
2.7.3. Isotherme de type «H»	25
2.7.4. Isotherme de type «S»	25
2.8. Modélisation Isothermes d'adsorption	25
2.8.1. Isothermes Langmuir	25
2.8.2. Isotherme Freundlich	26

2.8.3. Isotherme de Temkin	27
2.9. Les matériaux adsorbants	27
2.9.1. Le charbon actif	27
2.9.2. Argiles	27
2.9.2.1. Les bentonites	27
2.9.2.3. Origine de la bentonite:	28
2.9.2.4 .Structure et composition de la bentonite	28
2.9.2.5. Application de la bentonite	29
2.9.2.6. Caractérisation de la bentonite	29
2.9.2.7. Types de bentonites	29
2.9.2.8. Utilisation des bentonites dans le traitement des eaux	30
2.10. Conclusion	30
Chapitre 3 : Elimination du bleu de méthylène sur la bentonite et l'effet du cuivre sur l'adsorption	
3.1. Introduction	31
3.2. Les matériels et les produits utilisés	31
3.3 .Les méthodes	31
3.3.1. Préparation de la solution du bleu méthylène (BM)	31
3.4. Les matériaux adsorbants utilisés	32
3.4.1. La bentonite	32
3.4.1.1. Caractéristiques la bentonite brute	32
3.5. Procédure de l'adsorption	35
3.6. Résultats et discussion	36
3.6.1. Etude de l'adsorption du BM sur l'argile (bentonite de Mostaganem brute)	37
3.6.1.1. Effet de la concentration initiale de BM	37
3.6.1.2. Effet de la masse d'adsorbant	38
3.6.1.3. Effet de Temps d'agitation sur l'adsorption du BM	39
3.6.1.4. Effet de pH	39
3.6.1.5. Effet de Température	40
3.6.1.6. Effet de la vitesse d'agitation	41
3.6.2. Effet des métaux lourds (Cu) sur l'élimination du bleu de méthylène par la bentonite brute Mostaganem.	42

3.6.3. Etude de la cinétique d'adsorption du BM en fonction de la concentration de cuivre ajoutée.	42
3.6.4. Application des modèles d'adsorption	43
3.6.4.1. Isotherme de Freundlich	44
3.6.4.2. Isotherme de Langmuir	44
3.6.5. Modélisation des cinétiques d'adsorption	45
3.6.5.1. Le modèle de pseudo premier ordre	45
3.6.5.2. Le modèle cinétique pseudo-second-ordre	46
<i>Conclusion générale</i>	48
<i>Références Bibliographique</i>	50

Introduction générale

L'eau est un élément essentiel dans notre vie. De ce fait sa pollution constitue le danger le plus redoutable pour l'humanité.

Les polluants qui altèrent la qualité des eaux sont divers et diversifiés notamment les colorants BM largement employés dans plusieurs domaines.

Sa toxicité remarquablement élevée incite les services chargés de la protection de l'environnement à normaliser sa concentration dans l'eau afin de réduire ses impacts sur l'homme et l'environnement.

Les métaux lourds sont, en effet, des espèces hautement toxiques au-delà d'une certaine concentration. Ils possèdent la capacité de se concentrer le long de la chaîne alimentaire et de s'accumuler dans certains organes du corps humain. Il est donc indispensable d'éliminer totalement les ions des métaux lourds présents dans les différents effluents industriels ou de réduire leur quantité en dessous des seuils admissibles définis par les normes. [1]

De nombreuses méthodes ont été développées pour le traitement des eaux polluées par le colorant et l'effet des métaux lourds (cuivre). Toutefois, l'adsorption s'avère la technique de choix pour l'élimination de ce polluant.

L'objectif de notre travail, effet des métaux lourds (cuivre) sur l'élimination des colorants (bleu de méthylène) par adsorption sur un support obtenu à partir des sous-produits naturels à savoir la bentonite brute de Mostaganem. Le principe de notre choix repose surtout sur des considérations purement économiques, car nous sommes toujours à la recherche de matériaux naturels, n'ayant pas une utilité évidente afin éventuellement de les valoriser en les utilisant; soit à l'état brut ou après certaines opérations ne nécessitant pas de grand investissement en apport d'énergie ou de matière, afin d'une amélioration notable de leur efficacité car le degré d'investissement conditionnera le choix d'un support donné.

Ce manuscrit est divisé en trois chapitres :

Le premier chapitre présente une revue bibliographique sur l'eau dans la nature en décrivant ses différentes ressources naturelles, ainsi que les différentes et principales sources de sa pollution, leurs origines, les effets des polluants sur ses propriétés physico-chimiques, etc.

Dans Le deuxième chapitre de ce travail, nous avons résumé des notions théoriques sur l'adsorption et la bentonite.

L'étude expérimentale d'élimination du bleu de méthylène et l'effet de cuivre sur l'élimination du bleu de méthylène par la bentonite de Mostaganem brut synthétisés fera l'objet du troisième chapitre. Nous avons étudié l'influence de certains paramètres du milieu aqueux, comme la concentration de milieu et de cuivre, le pH, la masse de l'adsorbant, la température, la vitesse d'agitation et le temps de contact. Ainsi que la cinétique et les isothermes d'adsorption et nous terminons par une conclusion générale récapitulant les principaux résultats obtenus au cours de ce travail.

1.1. Introduction

L'homme a toujours eu comme souci de préserver et aussi accroître ses ressources en eau dont la pollution est fondamentalement causée par le développement considérable de ses activités humaines et industrielles. Ce problème ne se traite plus à l'échelle locale ou régionale mais il est devenu de dimension mondiale. Par conséquent il est peut être utile de discuter, ne serait ce brièvement, les différents types et sources de pollution de l'eau rencontrés assez fréquemment [2].

1.2. La pollution de l'eau

La pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît entotalité ou en partie, à travers des effets directs ou indirects altérant les critères derépartition des flux d'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physicochimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. Par exemple, la pollution aquatique est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner aussi bien les eaux superficielles que souterraines [3].

1.3. Principaux types de contamination de l'eau

La pollution de l'eau est une altération qui rend son utilisation dangereuse et/ou perturbe la vie aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et les eaux souterraines. Les origines de la pollution des eaux sont variées et fortement liées aux activités humaines : pollutions domestiques, urbaines, industrielles et agricoles. Les principales manifestations de la pollution des eaux de surface sont de nature chimique ou biologique et peuvent être pathogènes pour l'homme [4].

1.4 .Les types de polluants

Les eaux usées véhiculées par le réseau d'assainissement contiennent toutes sortes de résidus rejetés par les utilisateurs de l'eau courante, industriels, mais aussi de l'eau de pluie après ruissellement sur les chaussées, trottoirs et toitures de la ville.

Ces eaux résiduaires peuvent contenir des flottants, des matières en suspension et des matières dissoutes. La pollution chimique (minérale) libère dans ces derniers divers composés tels que les nitrates, les phosphates, des sels utilisés en agriculture ainsi que divers résidus rejetés par la métallurgie (Pb, Cd, Hg) et d'autres activités (hydrocarbures) [2].

1.4.1 .Polluants organiques

Les polluants organiques sont les plus nombreux et les plus dangereux. Certaines de ces substances sont même cancérigènes ou mutagènes, d'où l'importance de les éliminer.

Ils peuvent être classés en phénols, hydrocarbures, colorants, détergents et pesticides, formant de loin, la première cause de pollution des ressources en eaux. Ces matières organiques sont notamment issues des effluents domestiques (déjections animales et humaines, graisses, etc.) mais également des rejets industriels. Elles provoquent l'appauvrissement en oxygène des milieux aquatiques, avec des effets bien évidents sur la survie de la faune. Ce sont aussi tous les déchets carbonés tels que la cellulose produite par les papeteries, le sucre ou le lactosérum des industries agro-alimentaires. À l'inverse des matières en suspension (MES), elles constituent une nourriture de choix pour les microorganismes de l'eau et provoquent leur prolifération. Les matières organiques se mettent alors à vider le milieu de son oxygène, ce qui s'avère fatal pour la vie aquatique et les micro-organismes vont le chercher dans les sulfates dissous (SO_4^{2-}), qu'elles réduisent en sulfure, qui se dégage sous forme de sulfure d'hydrogène, engendrant une odeur d'œufs pourris.

1.4.2 .Polluants inorganiques

Les éléments sous forme de traces, présents à l'état solide dans les sols, sont mis en circulation par l'érosion qui les met en solution ou suspension. Le ruissellement sur les surfaces imperméables (sols, chaussée) ainsi que les sources anthropiques s'ajoutent à ces sources naturelles liées à l'érosion. Les métaux lourds sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces: mercure, plomb, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt, manganèse. Les plus toxiques d'entre eux sont le plomb, le cadmium et le mercure.

De nombreuses activités industrielles telles l'électronique, les traitements de surface, l'industrie chimique, utilisent des métaux d'où la possibilité de rejets dans l'environnement. Généralement, l'implantation d'unités industrielles privilégie les sites à proximité des fleuves pour le transport de matières premières, pour l'alimentation en eau de refroidissement des installations et aussi pour les possibilités de rejets des effluents industriels. En effet l'eau a longtemps été l'exutoire qui permettait d'évacuer ces déchets, sans respect des normes [5].

1.5. Les métaux lourds

1.5.1. Définition

On appelle métal lourd, l'élément naturel (métal ou métalloïde dans certains cas) caractérisé par une masse volumique assez élevée, supérieure à 5 g/cm^3 . Actuellement dans la nature, 41 métaux et 5 métalloïdes sont identifiés.

Les métaux lourds sont des micropolluants de nature à causer des problèmes même présents sous formes de traces de l'ordre du microgramme par litre [6].

1.5.2. Toxicité des métaux lourds

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites. Cette réglementation n'est cependant d'aucun secours pour déterminer sans ambiguïté une liste de métaux à surveiller car la liste varie selon les milieux considérés : émissions atmosphériques, rejets dans l'eau, règles sur l'épandage des boues ou la mise en décharge. La contamination par les métaux lourds est dû aux ordures ménagères (piles au cadmium, batteries au plomb, cuivre et zinc des pesticides, etc.). Représente 25 % de ces émissions dans la nature. Tout élément est toxique quand il est absorbé en excès par rapport aux capacités d'assimilations de l'organisme [7]. La toxicité des métaux lourds est due essentiellement à :

- Leur non-dégradabilité.
- leur toxicité à faible concentration.
- Leur tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer le long des chaînes trophiques [8].

1.5.3. Sources d'émission

a) Les sources agricoles

Les métaux traces sont présents dans deux types d'intrants agricoles: les engrais minéraux et, de façon plus localisée, dans certains amendements organiques. Ainsi les engrais phosphates sont obtenus à partir de minerais riches en potassium qui contiennent aussi du cadmium en concentrations variables selon les sources.

b) Les sources industrielles

De très nombreuses industries utilisent des métaux. Les poussières et fumées ainsi que les rejets de sites industriels, assez contrôlés actuellement, ont pu conduire par le passé, sur de longues périodes, à des contaminations notables [2].

1.5.4. Le Cuivre

Elément chimique de numéro atomique $Z = 29$. C'est un métal rougeâtre, malléable et ductile, de conductivités thermique et électrique élevées. Il résiste à l'air et à l'eau mais se patine lentement en présence de carbonate. Il est présent dans la nature sous forme de minerais de cuivre natif, de minerais oxydés ou sulfurés. .

1.5.5. Origine des contaminations

Le cuivre est un métal très employé dans les alliages, parmi les quels le laiton (cuivre et zinc), le bronze (cuivre et étain), le maillechort (cuivre, zinc et nickel), et dans l'industrie électrique. Il est également répandu dans les réseaux de distribution du fait de sa résistance à la corrosion. Les sels de cuivre sont largement utilisés dans l'agriculture en tant

qu'insecticides, fongicides, algicide, et dans l'industrie textile et photographique, la fabrication de pigments, les tanneries, les traitements de surface et la céramique. Les activités anthropiques constituent de ce fait la principale cause de pollution cuprique des eaux naturelles [1].

1.5.6. Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques du cuivre sont données dans le tableau ci-dessous :

Numéro atomique	29
Masse atomique	63.546 g/mol
Electronégativité de Pauling	1,9
Masse volumique	8,9 g/cm ³ à 20°C
Température de fusion	1083°C
Température d'ébullition	2595°C

Tableau 1.1 : Propriétés chimiques du cuivre.

1.5.7. Effet du cuivre sur l'homme et l'environnement

Le cuivre est un métal nuisible pour l'environnement, il est plus toxique sous forme ionique que lorsqu'il précipite sous forme de carbonate (dans les eaux dures), alors que par ingestion, le cuivre métallique n'est pas toxique, ses sels minéraux et principalement les sels solubles, donnent des intoxications sévères, la mort pouvant survenir après l'ingestion de 10 g de sulfate de cuivre ou de 15 g d'hydrogénocarbonate de cuivre. Lors d'une exposition répétée, le cuivre entraîne des vomissements verdâtres, des douleurs abdominales, une diarrhée, une atteinte du rein et du foie.

L'intoxication chronique est marquée par un amaigrissement et des difficultés à la respiration. La présence d'une certaine quantité de cuivre dans l'eau potable peut donner à l'eau une saveur très désagréable pour des concentrations comprises entre 1-2 mg/L et rend l'eau non potable si la concentration dépasse 5 mg/L [1].

1.6. Les colorants

1.6.1. Généralités sur les colorants

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués: résistance à

l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment par les détergents) et aux attaques microbiennes.

L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation.

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés groupes chromophores.

La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. (Voir Tableau 1; groupes chromophores classés par intensité décroissante).

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO= ou -N-OH)	Méthylamine (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamine (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=O)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou NO ₃)	Alkoxy (-OR)
Sulfures (>C-S)	Groupements donneurs d'électrons

Tableau 1.2: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, ect.). Lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît. L'énergie des liaisons p diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système p, il peut y avoir hyperconjugaison et la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [9].

1.6.2 .Classification des colorants

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles, sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastique etc.....)[10].

1.6.2 .1. Classification technologique ou (appellation usuelle)

La classification technologique permet à l'utilisateur de connaître le mode d'application du colorant, et donc ses domaines d'utilisation, ses propriétés (solubilité, affinité pour tel type de fibres ou matériaux, nature de la fixation ...). Il est souvent difficile de connaître la composition chimique des colorants car la confidentialité sur la composition chimique est généralement préservée. Cette classification comprend trois éléments :

- Le nom générique de la classe d'application ;
- La couleur ;
- Le numéro d'ordre chronologique d'inscription au "colour index

1.6.2.2 .Classification technique

Les colorants utilisés dans l'industrie textile contiennent habituellement des groupes acides sulfoniques qui leur confèrent une hydrosolubilité appropriée et qui permettent à la molécule du colorant de se lier ioniquement aux sites chargés du réseau polymérique du tissu [11]. On peut classer les colorants organiques en deux catégories suivant leur synthèse :

- Colorants naturels
- Colorants synthétiques

1.6.2.2.1. Les colorants naturels

Ils sont très répandus, surtout dans les plantes (bois, racines, graines, fleurs et fruits) et même dans les micro-organismes et le corps des animaux. On les trouve à l'état libre ou liés à des glucides ou des protéines, exemple : garance, cochenille, indigo, pourpre. Aujourd'hui, l'importance économique des colorants organiques naturels a beaucoup diminué. Du fait de leur cherté, on ne les utilise dans l'industrie textile, du cuir et du papier que pour des traitements spéciaux. Ils restent, en revanche très utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques soumis à des réglementaires plus strictes.

1.6.2.2.2. Les colorants synthétiques

Les colorants synthétiques dominent aujourd'hui le marché surtout que leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphtalène, xylène et anthracène) [12]. Ils sont de plus en plus utilisés dans

les industries de coloration et des textiles grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels [13].

La dénomination des colorants commerciaux est loin de présenter la rigueur de celle des composés chimiques parce que, d'une part ce ne sont généralement pas des produits purs et que, d'autre part, les fabricants préfèrent très souvent ne pas en divulguer la composition exacte. Cela a conduit, sous une inspiration poétique, à baptiser les premiers colorants de noms de plantes (mauvéine, fushine, garance, etc.) puis de noms de minerais (vert malachite, auramine, etc.). Par la suite, ils furent désignés selon la constitution chimique du composé de base (bleu de méthylène, noir d'aniline, vert naphthalène, etc.). Actuellement, les fabricants de matières colorantes déposent des marques protégées qui ne donnent aucune indication sur la structure, mais caractérisent la nuance et les procédés d'application. Ainsi, chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code qui permet d'insister sur une nuance (par exemple : R = red ; Y = yellow ou G= green; B = blue ; 2B = more blue, etc.) ou une qualité (L =résistant à la lumière). La production totale mondiale de colorants est estimée à 800millions tonnes/an [14].

1.6.2.3 .Classification chimique

Le classement des selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore.

1.6.2.3.1. Colorants azoïque

Les colorants azoïque sont des composés caractérisés par le groupe fonctionnel azo-(N=N-). Unissant deux groupement alkyle ou aryles identique ou non (azoïquesymétrique et dissymétrique).Suivant le nombre de groupement azo rencontre dans la structure du colorant, on distingue les monoazoïques, et les biasazoïques et les polyazoïques [15].

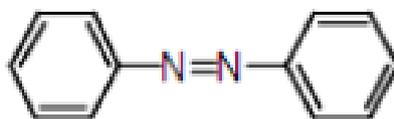


Figure 1.1 : Formule chimique d'azoïques

1.6.2.3.2. Colorants anthraquinoniques

D'un point de commercial, colorants sont les plus importants après les colorants azoïque .leur formule générale dérivée de l'antracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attqcher drs groupes hydroxyles ou amines [16].

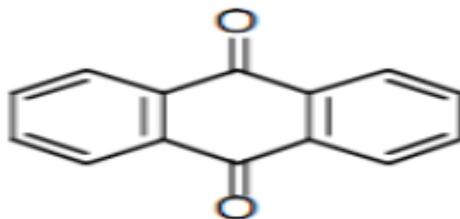


Figure 1.2: formule chimique de l'anthraquinone.

1.6.2.3.3. Colorants indigoïdes

Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise [17].

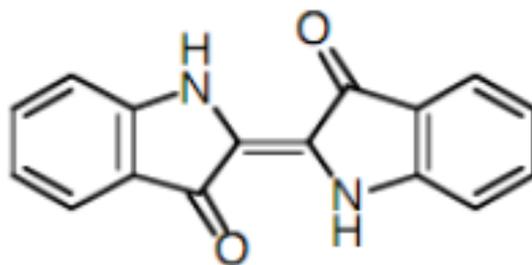


Figure 1.3: Formule chimique d'indigoïdes.

1.6.2.3.4. Les colorants xanthènes

Ce sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorants alimentaires, cosmétiques, textiles et impression.

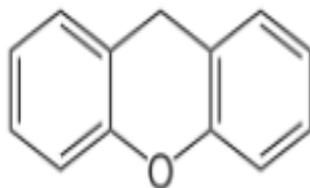


Figure 1.4 : Structure moléculaire d'un colorant xanthène.

1.6.2.3.5. Les colorants nitrés et nitrosés

Ils forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [9].

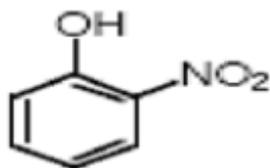


Figure 1.5 : Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé

1.6.2.4 .Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application [1].

1.6.2.4.1. Colorants réactifs

Les colorants réactifs constituent la dernière classe de colorant apparue sur le marché. Leur utilisation est très importante, notamment dans le domaine de l'habillement (la solidité à la lumière n'est suffisante que pour des applications en ameublement). Ce sont des colorants de synthèse constitués d'une partie colorante chromogène (groupe chromophore) sur laquelle est (sont) fixé(s) un (ou plusieurs) groupement (s) réactif(s) électrophile(s) destiné(s) à former une liaison chimique stable, covalente, solide avec les fonctions hydroxyles de la cellulose et les NH₂ et NH des polyamides, voire plus rarement avec les fonctions amines ou sulfures des protéines de la laine. La réaction entre le colorant et la cellulose est obtenue par l'action d'un agent alcalin (soude caustique, carbonate de sodium,...etc.) qui absorbe l'atome ou le groupement réactif électronégatif du colorant pendant que l'ion coloré se lie à la cellulose. Ces colorants ont les structures suivantes :



Figure 1.6 : les groupes réactifs du colorant réactif.

1.6.2.4.2. Colorants directs

Ce sont des colorants à caractères anioniques (R-SO₃Na) ; ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres de métaux alcalins (sulfate de sodium, chlorure de sodium, etc. Ceux d'entre eux qui sont les moins stables à la lumière sont utilisés à la teinture des tissus de doublures, des fils de laine, des tapis et pour beaucoup d'articles à bon marché.

a) Colorants dispersés

Les colorants dispersés donnent des couleurs stables à la lumière, aux acides, au formaldéhyde et aux actions thermiques. Ils sont non-ioniques, insolubles dans l'eau et sont utilisés pour la coloration sous forme de dispersion aqueuse. Pratiquement insolubles dans l'eau, ils sont par contre solubles dans la phase organique des fibres dépourvues de groupement acides ou basiques (fibres synthétiques telles que polyester, polyamide, polyacrylonitrile...). Ils sont importants pour la teinture de l'acétate de cellulose et des fibres synthétiques et ne renferment pas de groupement solubilisant ($-\text{SO}_3\text{Na}$). Les colorants dispersés sont essentiellement adsorbés sur la fibre polyamide par une attraction sur des sites polaires en nombre limité et le mécanisme de dissolution est en réalité presque marginal. Bien que ce type d'adsorption corresponde à des liaisons avec la fibre bien plus fortes que dans le cas du polyester où le colorant est dissout, ces liaisons sont facilement rompues par un rupteur de liaisons polaire tel que l'eau. Les solidités au lavage de fibres de polyamide teintées en colorant dispersé sont donc médiocres. Ainsi, on doit connaître la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant- substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes.

b) Les colorants acides ou anioniques

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

c) Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.

d) Les colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile [17].

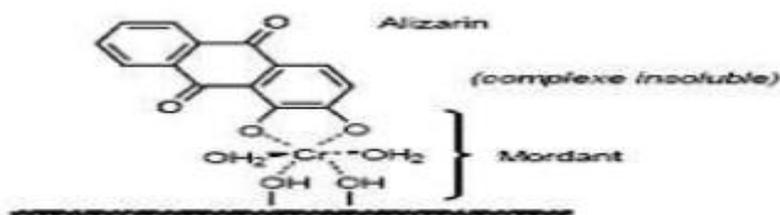


Figure 1.7: Structure du colorant à mordant en présence du textile.

e) Colorants de cuve

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau. Cependant, sous l'action d'un réducteur, le dithionite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), un colorant de cuve donne son leuco-dérivé c'est-à-dire le produit de réduction incolore ou blanc et soluble dans l'eau. Le leuco-dérivé présente une affinité pour certaines fibres textiles telles que le coton, le lin, la laine et la soie. Par oxydation à l'air ou à l'aide d'un agent oxydant, le colorant initial insoluble dans l'eau est régénéré au sein de la fibre.

Les colorants de cuve appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïdes, leurs qualités de résistance notamment en font un des groupes les plus importants des colorants synthétiques. Quelques colorants de cuve ont trouvé une place parmi les pigments de l'industrie des vernis, en raison de leur grande stabilité à la lumière [9].

1.6.3. Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est un colorant cationique, il est utilisé dans plusieurs applications.

Le BM est l'un des polluants commun les effluents colorés. Plusieurs recherches ont été publiés sur la possibilité d'élimination du bleu de méthylène par différents adsorbants [18].

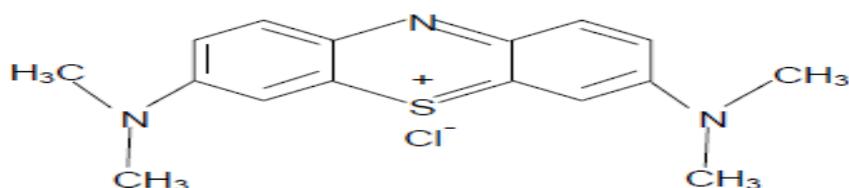


Figure 1.8 : Structure chimique du bleu de méthylène.

Il est utilisé dans divers domaines :

- Il sert d'indicateur coloré redox : sa forme oxydée est bleue, tandis que sa forme réduite est incolore,
- Il est employé comme colorant, c'est un colorant cationique (basique),
- Comme antiseptique en aquariophilie,
- Comme moyen de lutte contre la méthémoglobine.

Il est nocif en cas d'ingestion et irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau. [19].

Tableau 1.3 : Caractéristique physico-chimiques du BM.

Caractéristique	Résultats
Structure	$C_{16}H_{18}C_{12}N_3SCl$
Masse moléculaire	$319.86 \text{ g.mol}^{-1}$
Solubilité dans l'eau	Elevée
Utilité	Désinfectant et colorant en bactériologie
Tension de vapeur	Faible

1.6.4. Toxicité des colorants

1.6.4.1 Toxicité des colorants synthétiques

a) Toxicité des colorants azoïques

Une étude effectuée sur le recoupement des DL50 avec les classifications chimiques et tinctoriales des colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques. Or le caractère électro-attracteur des groupes azo génère des déficiences électroniques, ce qui rend les azoïques peu disposés au catabolisme oxydatif dans des conditions environnementales aérobies. Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment par leurs dérivés amines.

La liaison azo est la portion la plus labile de ces molécules et peut facilement se rompre sous l'action enzymatique (enzyme azo-réductase P450) des organismes mammifères incluant l'homme, pour se transformer en composé amino cancérigène.

La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituant sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO₂) et halogènes (particulièrement Cl). Selon l'EPA [12].

b) Toxicité des triphénylméthanés

Les composés de la famille des triphénylméthanés sont des composés reconnus comme étant génotoxiques pour les cellules bactériennes et mammifères. Fernandes et al Rao et Culp et al. Ont établi que la verte malachite, colorant couramment utilisé en industrie et comme antifongique, est un composé fortement cytotoxique pour les mammifères.

La nature cancérigène des triphénylméthanés se manifeste principalement par leurs métabolites leuco dont les dérivés N-diméthylé sont obtenus par voie bactérienne ou levure. Ces composés peuvent subir une activation métabolique semblable à celle observée avec les amines aromatiques, avant de réagir directement sur l'ADN. Dans le cas de la verte malachite, c'est suite à l'exposition à son métabolite, le leuco-(vert malachite).

c) Toxicité des colorants Indigoïdes

Les colorants indigoïdes sont considérés très toxiques, leur contact peut causer des irritations de peau et d'oeil, Ils peuvent également causer des dommages permanents à la cornée et sa conjonctive. La consommation de ses colorants peut être fatals, car ils sont cancérigènes et peuvent produire. On a également établi que ces colorants mènent à des tumeurs à l'emplacement de leur application. L'indigo carmine, en injection intraveineuse pour le diagnostic du système urinaire, peut causer des hypertensions graves, effets cardiovasculaires et respiratoires pour les patients. Il peut également causer des irritations gastro-intestinales avec la nausée, vomissement et diarrhée.

1.6.5 .Toxicité sur la santé humaine

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés. En effet, des chercheurs ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermatites. Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane. Des réactions allergiques, asthme quelquefois et surtout des dermatites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes (chélite de rouge). Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérigènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie. En 1913, pour la première fois, on se rendit compte qu'il y avait une relation entre la production d'aniline et l'apparition de cancers de la vessie : ces maladies ont particulièrement touché les ouvriers allemands. D'autres recherches ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme

le purit, l'oedème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite. Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition de Lépatomes chez l'homme. Les colorants métallifères sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme. Ils peuvent également causer des dégâts sur les réseaux d'assainissement et des perturbations destraitements biologiques dans les stations d'épuration à cause de leur toxicité élevée. L'utilisation des colorants à base d'arsenic tels que le vert de Scheele (arsénite de cuivre), vert de Schweinfurt (acétoarsénite de cuivre) provoquent des troubles digestifs : digestion pénible, nausées, diarrhée et peuvent être à l'origine des irritations de peau, des muqueuses oculaires et pulmonaires et surtout de cancer. La granulomatose pulmonaire est signalée chez les femmes utilisant des laques colorées et parfumées plusieurs fois par jour pendant des années [20].

1.6.6 .Utilisation et application des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants (Crepy, 2004) :

- Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire, de décoration, de bâtiment, de transport, textile à usage médicale ...).
- Dans l'industrie de matières plastiques (pigments).
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments).
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants)
- Dans l'industrie des cosmétiques.
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).
- Dans diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles.
- Dans l'imprimerie (encre, papier) [21].

1.6.7. Procédés d'élimination des colorants

De nombreuses techniques de dépollution des effluents chargés en colorants sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques on peut citer quelques procédés chimiques et physico chimique

1.6.7.1 Procédés chimiques

a) Les procédés d'oxydation classique

Les techniques d'oxydation classique utilisent des oxydants puissants et variés tels que l'hypochlorite de sodium (NaOCl), l'ozone (O₃), ou encore le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), en présence ou non de catalyseur. Ces méthodes de traitement sont couramment utilisées pour l'épuration d'effluents contenant des polluants organiques, y compris des colorants, en raison de leur mise en oeuvre relativement facile. Dans le cas des colorants toxiques réfractaires à la

biodégradation, l'action de ces composés permet l'obtention de sous-produits dégradables par les microorganismes [18]. Les procédés d'oxydation par l'ozone ou par le peroxyde d'hydrogène sont utilisés en complément ou en concurrence avec l'adsorption sur charbons actifs ou la nanofiltration [2].

b) Les procédés d'oxydation avancée (POA)

Les POA regroupent des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques. Le développement de ces méthodes est en plein essor depuis environ trois décennies. Ces méthodes de traitement consistent à dégrader les molécules de colorants en CO₂ et H₂O au moyen du rayonnement UV en présence d'hydrogène peroxyde [22].

1.6.7.2. Procédés physicochimiques

a) La coagulation-précipitation

Cette technique permet l'élimination des colorants par coagulation-floculation-décantation, grâce à l'ajout de cations trivalents, tels Fe³⁺ ou Al³⁺. Cette méthode consiste en une annulation du potentiel zêta (coagulation) par l'ajout d'un réactif chimique, ce qui entraîne la déstabilisation des particules colloïdales, suivie de leur agglomération (floculation) en microflocs, puis en flocons volumineux et décantables. La neutralisation de la charge superficielle (potentiel zêta) est réalisée au moyen de coagulants minéraux à base de cations trivalents, tels que sulfate et chlorure d'alumine, chlorure et sulfate ferrique, ou organiques de synthèse à caractère cationique, tel que l'épichlorhydrine diméthylamine [23].

b) L'échange d'ions

L'échange d'ions est un procédé par lequel, dans certaines conditions, un matériau solide (résines échangeuses d'ions) attire un ion positif ou négatif d'une solution et rejette un autre ion de même signe. Le procédé de traitement des eaux par échange d'ions s'applique aux effluents contenant des colorants.

c) Les techniques membranaires

Les procédés membranaires sont des techniques de séparation par perméation à travers une membrane, sous l'action d'un gradient de pression. La séparation se fait en fonction des tailles moléculaires des composés, mais aussi de leur forme, leur structure, leur polarisabilité, leur solubilité, de la présence de co-solutés, du matériau et de la configuration de la membrane, des paramètres opératoires, des phénomènes de colmatage, etc... Les techniques membranaires regroupent la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse. Parmi eux, l'ultrafiltration et nanofiltration sont des techniques efficaces pour l'élimination de toutes classes des colorants.

d) Les procédés d'oxydation avancée (POA)

Les POA regroupent des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques. Le développement de ces méthodes est en plein essor depuis environ trois décennies. Ces méthodes de traitement consistent à dégrader les molécules de colorants en CO₂ et H₂O au moyen du rayonnement UV en présence d'hydrogène peroxyde. [18]

e) Adsorption

Lors de l'adsorption, le polluant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. Le charbon activé est l'adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur, mais il reste très onéreux et nécessite en plus une régénération. D'autres recherches ont opté pour valoriser ou utiliser d'autres matières naturelles (argile, sciure, écorce et farine de bois.....) moins onéreuses pour l'extraction des colorants par adsorption [10].

1.7 Conclusion

En effet, en considérant seulement l'eau, elle est la substance minérale la plus répandue à la surface de la terre et elle constitue l'hydrosphère. Elle est synonyme de vie et en est le vecteur privilégié. Donc il faut admettre combien il est important de ne pas la gaspiller ou la polluer. Par conséquent, il faut la traiter quel que soit son usage, domestique ou industriel. Tous ces paramètres ont poussé au développement d'un axe de recherche bien précis qu'est le « traitement des eaux ». Ainsi, le chapitre suivant traite du potentiel d'utilisation de divers supports biologiques pour le traitement d'eaux polluées, notamment par les cations métalliques et les colorants [20].

2.1. Introduction

C'est un phénomène physico-chimique par lequel une espèce chimique peut s'accumuler à la surface d'un solide. Il s'agit d'un processus de la plus grande importance en ce qui concerne le comportement des substances tant inorganiques qu'organiques dans les eaux naturelles car il influe tant sur la distribution des substances dissoutes et particulaires que sur les propriétés des particules en suspension.

L'adsorption joue également un rôle majeur dans le comportement des polluants dans les milieux aquatiques. La nature de la surface adsorbante va jouer un rôle essentiel dans ce phénomène. Si S correspond aux sites adsorbants à la surface du corps solide et A les espèces adsorbantes dissoutes dans l'eau (adsorbat), ces sites vont être occupés par les espèces adsorbantes selon la réaction suivante [24].



2.2. Généralités sur l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial et réversible, peut être définie comme étant le phénomène de fixation des atomes ou des molécules sur la surface du solide par des forces d'interaction faible de type Van Der Waals. Elle permet d'extraire un soluté d'un solvant liquide ou gazeux. Le solide qui est le siège de cette adsorption est appelé solide adsorbant, ou simplement adsorbant, le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé adsorbat. L'adsorption est due à des sites chargés sur la surface de l'adsorbant, La capacité d'adsorption est directement liée au nombre de ces sites par unité de surface.

De manière générale, l'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit avec un dégagement de chaleur ce qui peut conduire à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées, l'exothermicité d'un système est caractérisée par les chaleurs d'adsorption qui peuvent être mesurées par des techniques calorimétriques ou estimées à partir de l'isotherme de l'adsorption à différentes températures.

Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide des forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption [25].

2.3 .Définition de l'adsorption

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre la condensation du gaz à la surface, et une absorption du gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. L'adsorption à l'interface

soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât. Ce phénomène résulte de l'existence, des forces à la surface du solide, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption [18].

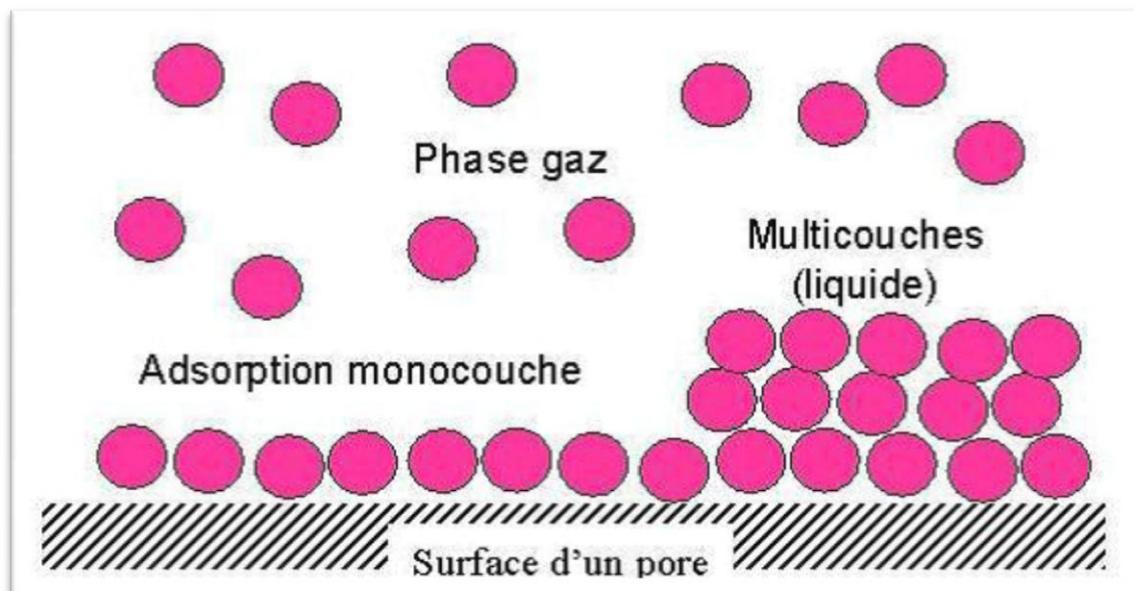


Figure 2.1 : Le phénomène d'adsorption [26].

2.4 .Types d'adsorption

Sur la base des interactions existantes entre l'adsorbât et l'adsorbant, on distingue deux types d'adsorption

2.4.1. L'adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluide, ces forces attractives sont de nature physique, comprenant les forces dites de Van Der Waals ne détruisant pas l'individualité des molécules et lorsqu'elles opèrent, correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de quelques kilojoules par mole. Ce phénomène consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide et il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température

2.4.2. L'adsorption chimique (chimisorption)

Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention est long Un lien chimique s'établit entre la substance adsorbée et l'adsorbant et qui résulte d'un transfert ou d'une mise en

commun d'électrons entre les atomes de la surface d'adsorbant et les molécules de l'adsorbé. Des modifications ont lieu dans les structures moléculaires, libérant une énergie comprise entre 40 et 200 KJ/Mol. Le processus est généralement irréversible, on ne peut donc pas récupérer la substance adsorbée sous sa forme initiale suite à une désorption. Etant donné que chimisorption nécessite une énergie d'activation, la chaleur favorise la vitesse du processus.

Cependant, du fait du principe de Le Chatelier – Van't Hoff, l'adsorption est quantitativement favorisée par une température faible car l'adsorption physique et chimique sont toutes deux exothermiques [27].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Température du Processus	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbât	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbât
Individualité des Molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 kcal/mole	Supérieur à 10 kcal/mole
Energie mise en jeu	Faible	Elevée
Type de formation	Formation en multicouches et monocouches	Formation en monocouche

Tableau 2.1 : comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [27].

2.5. Mécanisme et cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre d'un adsorbant dans une opération industrielle. En effet, il est admis que l'adsorption d'un composé sur un solide poreux a lieu selon un processus comportant 03 étapes:

1- Le transfert de masse externe, impliquant le transfert et la diffusion de l'adsorbât à travers le film liquide vers la surface de l'adsorbant.

2- Le transfert de masse interne, impliquant la diffusion de l'adsorbât dans les pores de l'adsorbant vers les sites actifs.

3- L'adsorption proprement dite.

Généralement, c'est l'étape de transfert interne qui limite la vitesse d'adsorption dans le cas d'un solide poreux. Si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape du transfert de masse externe qui contrôle la vitesse d'adsorption [28].

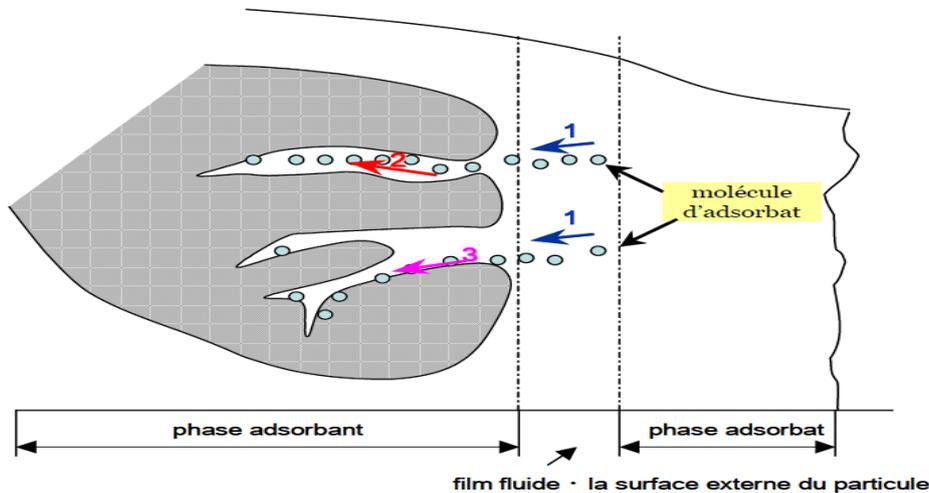


Figure 2.2 : mécanisme du transport d'un adsorbant au sein d'un grain du solide.

1-diffusion externe; 2-diffusion interne (dans les pores); 3-migration en surface.

2.6. Les facteurs influant sur l'adsorption

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière, le solvant et le soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y'a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont Concurrentielles. Le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté est de loin plus importante que celle du solvant.

Donc la quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont:

2.6.1. La température

L'adsorption est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé à basse température.

2.6.2. Nature de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée. Cependant, si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'un des

composants de la solution, l'adsorption de ce composé ne se fait pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé.

2.6.3. Nature de l'adsorbant

Pour qu'il y'ait une bonne adsorption il faut qu'il y'ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbant. Ceci a été déjà énoncé par la règle de Traube et complété par Freundlich en écrivant que l'adsorption de substance organique, à partir de solutions aqueuses, augmente fortement et régulièrement quand la longueur de la chaîne croît à l'intérieur d'une série homologue

2.6.4. Orientation des molécules

L'orientation des molécules adsorbées en surface, dépend des interactions entre la surface et les molécules adsorbées en solution. Il est difficile de prévoir l'orientation des molécules d'adsorbant sur le solide, c'est le cas par exemple de l'adsorption des acides gras de formule générale $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ dans un solvant organique adsorbé sur certains métaux comme le platine, l'orientation est verticale et l'aire moléculaire de l'acide est 20.5 \AA^2 par contre sur le noir de carbone la molécule d'acide gras s'oriente à plat 114 \AA^2 , dans les deux cas on obtient une isotherme de type H.

2.6.5. Surface spécifique

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant [9].

2.7. Classification de l'isotherme d'adsorption

Comme nous venons de le voir, les phénomènes d'adsorption sont décrits par des isothermes d'adsorption, qui sont les représentations de la quantité d'adsorbant retenue par l'adsorbant en fonction de la concentration du même adsorbant en solution à l'équilibre avec l'adsorbant. La forme de ces isothermes peut suggérer le type d'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbant. Les isothermes ont été classées en quatre types par Giles : type-C, type-L, type-H et type-S (Figure 2.3). Des isothermes plus complexes peuvent être obtenues, et sont considérées comme des isothermes hybrides des quatre types précédents.

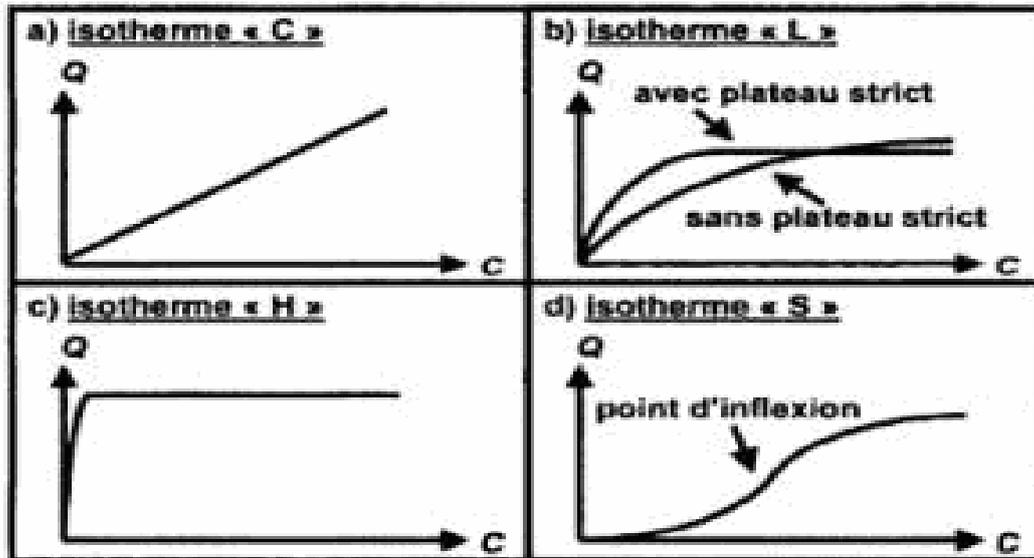


Figure 2.3 : les quatre principaux types d'isothermes d'après Giles et coll [29].

2.7.1. Isotherme de type «C»

L'isotherme de type-C (partition constante) décrit une affinité relative constante des adsorbats pour l'adsorbant. La courbe est une droite passant par l'origine (Figure 2.3a). Cela signifie que le rapport entre la concentration de composé retenu sur la phase solide et subsistant en solution est constant, quelle que soit la concentration. Ce rapport est appelé «coefficient de distribution» ou «coefficient de partage» : K_d ou k_p ($L.kg^{-1}$). L'isotherme «C» est souvent utilisée comme une approximation de la réalité (par exemple pour des gammes de concentration étroites ou pour des concentrations basses, comme celles généralement observées lors de pollutions des eaux naturelles et des sols). Mais la simplicité de cette isotherme ne saurait être une justification à elle seule de son utilisation, sans quoi cela peut conduire à des conclusions erronées. Par exemple, si la phase solide possède une quantité limitée de sites d'adsorption, l'isotherme ne peut pas être linéaire puisqu'elle possède obligatoirement un plateau lié à la saturation du solide.

2.7.2. Isotherme de type «L»

Le rapport entre la concentration retenue sur la phase solide et subsistant en solution décroît quand la concentration augmente : la courbe est donc concave (Figure 2.3b).

Ceci suggère une saturation progressive du solide. On distingue généralement deux sous-groupes (avec ou sans plateau strict de saturation). Mais il est souvent difficile de déterminer à quel sous-groupe appartient une isotherme «L» à partir de données expérimentales.

2.7.3. Isotherme de type «H»

L'isotherme de type-H décrit une interaction forte entre adsorbat et adsorbant et représente un cas extrême du type-L, où la pente à l'origine est très élevée (Figure 2.3c). Ce cas a été distingué pour représenter les nombreuses situations où le composé possède une grande affinité pour la phase solide que la pente à l'origine semble être infinie, même si une pente réellement infinie est thermodynamiquement impossible.

2.7.4. Isotherme de type «S»

Enfin, l'isotherme de type-S décrit la plupart du temps une adsorption coopérative, dans laquelle l'interaction adsorbat-adsorbat est plus forte que celle entre adsorbant et adsorbat.

La courbe est sigmoïde et possède donc un point d'inflexion (Figure 2.3d). Cette isotherme est toujours la conséquence de la compétition entre deux mécanismes opposés. Les polluants organiques apolaires présentent ce type d'isotherme lors de leur adsorption sur les surfaces minérales chargées. En effet, ils ont une affinité médiocre avec ces surfaces. Mais le peu de composé apolaire qui commence à être adsorbé induit la création d'une surface apolaire pour laquelle les autres molécules du même composé ont davantage d'affinité.

Ce phénomène d'adsorption par coopération est également observé pour les surfactants. La présence d'un ligand soluble peut également conduire à ce type d'isotherme pour l'adsorption des métaux.

En effet, à basse concentration, l'adsorption est limitée par la complexation en solution avec le ligand. Mais quand la concentration en métal dépasse celle du ligand, alors le métal est adsorbé sur la surface solide [29].

2.8. Modélisation Isothermes d'adsorption

L'isotherme décrit la relation existant à l'équilibre pour une température donnée, entre la concentration de l'adsorbat dans la phase liquide et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant. Plusieurs théories ont été proposées pour décrire ces isothermes. Les deux isothermes les plus connus sont ceux de Langmuir et Freundlich ces modèles sont appliqués pour l'adsorption en monocouches.

2.8.1. Isothermes Langmuir

La théorie de Langmuir permet de rendre compte d'isotherme de type I de l'isotherme d'adsorption. C'est un modèle simple qui est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies :

- _ L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini

- _ Chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée
- _ L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins
- _ la réaction d'adsorption est réversible

Il est décrit par l'expression suivante :

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

Avec :

C_e : concentration à l'équilibre, exprimé en (mg /l)

q_e : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg /l)

q_m : capacité maximale d'adsorption théorique exprimée en (mg/l)

KL : constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption la linéarisation de l'équation donne :

$$C_e / Q_e = [1 / Q_m] \cdot C_e + 1 / (KL \cdot Q_m) \quad (2)$$

2.8.2. Isotherme Freundlich

L'isotherme de FREUNDLICH a été présentée en 1926 et repose sur les hypothèses suivantes :

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

Il est décrit par l'équation suivante :

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

Avec

C_e : concentration à l'équilibre, exprimé en (mg /l)

k_f : constante de Freundlich caractérisant le pouvoir adsorbant du solide

$1/n$: constante de Freundlich caractérisant l'affinité du produit pour l'adsorbant

Q_e : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g)

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue

Par passage en échelle logarithmique [30].

$$\ln Q_e = (1/n) \cdot \ln C_e + \ln k_f \quad (4)$$

2.8.3. Isotherme de Temkin

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique et l'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison jusqu'à une certaine énergie maximale de liaison.

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

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \cdot \ln(K_T \cdot C_e) \quad (5)$$

q_e : quantité d'ions métalliques adsorbés (mg/g),

C_e : concentration du soluté à l'équilibre (mg/l),

R : constante universelle des gaz parfaits (J. mol⁻¹. K⁻¹),

T : température absolue (K),

b_T : variation de l'énergie d'adsorption (J. mol⁻¹. g. mg⁻¹). [23]

2.9. Les matériaux adsorbants

2.9.1. Le charbon actif

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse. Il existe plusieurs centaines de qualités de charbons actifs, suivant le précurseur et les conditions de traitement. On peut aussi trouver des charbons actifs dits « chimiques », car activés à chaud en présence d'agents chimiques déshydratants, comme l'acide phosphorique ou le chlorure de zinc ce sont des adsorbants hydrophobes dont la surface spécifique se situe entre 500 et 1500 m²/g. Leur porosité, leur vaste domaine d'application et leur coût font des charbons actifs les adsorbants les plus répandus.

2.9.2. L'argile (les bentonites)

Les argiles sont des aluminosilicates. Ce sont des produits naturels, qui sont activées pour avoir de meilleures propriétés adsorbantes [1].

2.9.2.1. Les bentonites

Les bentonites sont des silicates d'alumine hydratés appartenant au groupe des Montmorillonites de formule brute :

$Si_4 (Al (2-x) R_x) (O_{10}, H_2O) (C_{ex}, nH_2O)$ ou $Si_4 (Al (2-x) R_x) (H_2O)_n$ avec :

- R = Mg, Fe, Mn, Zn, Ni

- Ce (cations échangeables) = Ca, Na, Mg.

La bentonite est une argile douée de propriétés de surface (caractère, affinité pour l'eau, capacité d'adsorption de composés électropositifs,...).

Les caractéristiques physico-chimiques, les propriétés clarifiantes de bentonites d'origines diverses firent l'objet de nombreuses études.

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [9].

2.9.2.2. Origine de la bentonite

Les bentonites sont des argiles d'origine volcanique, constituées principalement de montmorillonite ; 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). La bentonite est une dénomination de la montmorillonite. Cette dernière a été découverte dans des gisements argileux situés près de montmorillon dans la vienne, en France. Les bentonites découvertes dès 1888 contiennent au moins 75%de montmorillonite. Sous sa forme brute naturelle, la bentonite est une roche tendre ayant à peu près la consistance du kaolin, c'est à dire friable, onctueuse au toucher, sa teinte est blanche, grise ou légèrement teinte de jaune. Elle provient de la dévitrification des couches volcaniques sous l'influence des eaux à réaction alcaline ou acide. En plus de la montmorillonite, cette terre peut contenir d'autres minéraux argileux (kaolinite, illite,...) ainsi que des impuretés sous forme de gypses, de carbonates,...etc. [31].

2.9.2.3. Structure et composition de la bentonite

La bentonite est une roche tendre, très onctueuse au toucher, de teinte Blanchâtre, grisâtre ou légèrement teinté de bleu.c'est une terre douée d'un pouvoir gonflant au contact de l'eau (5à30 fois son volume initiale).Elle est constituée, principalement, par un minéral argileux appelé montmorillonite dont la structure est schématisé par la (figure I.6).la montmorillonite est composée de feuillet complexes à trois couches, séparé par des molécules d'eau. Sa structure reste peu connue, c'est pourquoi diverse hypothèses sont admises, notamment celles d'Hoffmann et de Mc Conaldd [32].

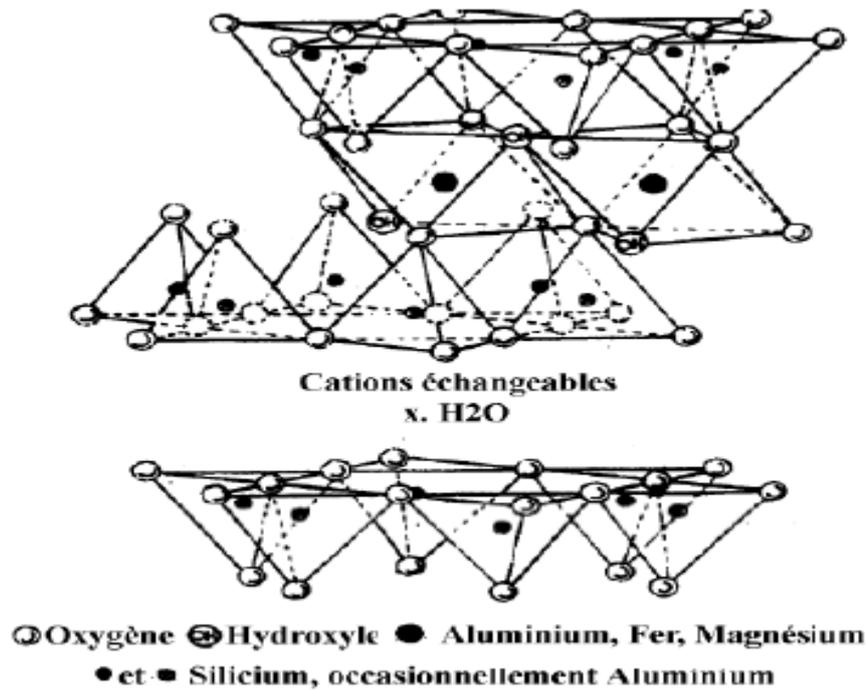


Figure 2.4: Structure de la montmorillonite.

2.9.9.4 .Application de la bentonite

Les bentonites ont de larges applications dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes,..., etc.). La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage [33].

2.9.2.5. Caractérisation de la bentonite

Sous sa forme brute naturelle, la bentonite est une roche tendre ayant à peu près la consistance du kaolin, c'est à dire friable, onctueuse au toucher, sa teinte est blanche, grise ou légèrement teinte de jaune. Elle provient de la dévitrification des couches volcaniques sous l'influence des eaux à réaction alcaline ou acide. En plus de la montmorillonite, cette terre peut contenir d'autres minéraux argileux (kaolinite, illite,...) ainsi que des impuretés sous forme de gypses, de carbonates,...etc.

2.9.2.6 .Types de bentonites

On distingue trois types de bentonites par rapport à leur pouvoir de rétention de molécules organiques, qui sont :

- Bentonite sodique naturelle
- Bentonite calcique naturelle
- Bentonite activée [31].

2.9.2.7. Utilisation des bentonites dans le traitement des eaux

La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage.

Pour de nombreuses applications techniques, les bentonites brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation (activation). Ainsi, lors de l'activation alcaline, les bentonites calciques (les plus fréquentes) sont transformées par traitement avec de la soude en bentonites de sodium, qui se caractérisent notamment par une capacité de gonflement plus élevée. L'activation avec des acides comme l'acide chlorhydrique augmente la porosité par dissolution périphérique des smectites. Il en résulte un produit de haute capacité d'adsorption.

Elles sont utilisées pour des opérations de clarification ou de stabilisation protéique des moûts et des vins. Les bentonites fixent certaines protéines instables et permettent ainsi leur élimination. Les bentonites sont capables de fixer de la matière colorante [9].

2.10. Conclusion

La pollution de l'environnement est un problème qui se pose à l'échelle mondiale, en effet, celle-ci est la conséquence de l'augmentation des rejets industriels dans la nature. Parmi ces rejets, ceux de l'industrie textile, chargé en colorants, sont responsables de nuisances dans la mesure où la plupart d'entre eux sont toxiques et non biodégradables. Le traitement de ces rejets par les méthodes classiques est souvent inopérant, pour cette raison d'autres méthodes à faible coût sont employées pour leur destruction, parmi les quelle, les procédés d'adsorption.

Au cours de ce chapitre, il nous a été possible de définir l'adsorption comme étant essentiellement une réaction de surface et de différencier entre la physisorption et la chimisorption. Parmi les adsorbants les plus répandus, on trouve les charbons actifs et les argiles et particulièrement les bentonites. Leurs propriétés adsorbants et leur capacité d'échange de cations sont reconnues depuis longtemps.

3.1. Introduction

Le but de ce chapitre est d'étudier les effets de quelques paramètres physico-chimiques : Concentration initiale du BM, la masse d'adsorbant, le pH de la solution, le temps d'agitation, et différentes vitesses d'agitation, et la température de la solution pour déterminer les possibilités d'élimination du bleu de méthylène par la bentonite de Mostaganem et l'effet du cuivre sur l'adsorption du BM par cette bentonite.

3.2. Les matériels et les produits utilisés

➤ Les matériels utilisés

Les appareils utilisés dans le cadre de cette étude sont présentés comme suit :

- ✓ Balance analytique.
- ✓ pH mètre model HANNA.
- ✓ plack chauffante.
- ✓ Un thermomètre pour mesurer la température.
- ✓ Un agitateur (modèle Stir),
- ✓ Spectrophotomètre (appareil Perkin ELMER UV visible spectromètre landa 25).

➤ Produits chimiques

Les produits chimiques employés dans cette étude sont présentés comme suit :

- ✓ Colorant cationique (Bleu de méthylène BM).
- ✓ Bentonite brute de Mostaganem.
- ✓ Chlorure de cuivre (CuCl_2) : $M=170.48\text{g/mole}$
- ✓ Hydroxyde de sodium (NaOH) : $M=40\text{ g/mole}$, $C=1\text{N}$.
- ✓ Chlorhydrique (HCl) : $M=36.45\text{g/mole}$, $C=1\text{N}$.

3.3 .Les méthodes

3.3.1. Préparation de la solution du bleu méthylène (BM)

La solution mère du bleu de méthylène est préparée à raison de 25 mg/l dans 1L d'eau distillée, (pH=6,8 ; conductivité de $3\mu\text{s/cm}$). Des dilutions successives sont réalisées, afin d'établir la courbe d'étalonnage : absorbance = f (concentrations en bleu de méthylène).

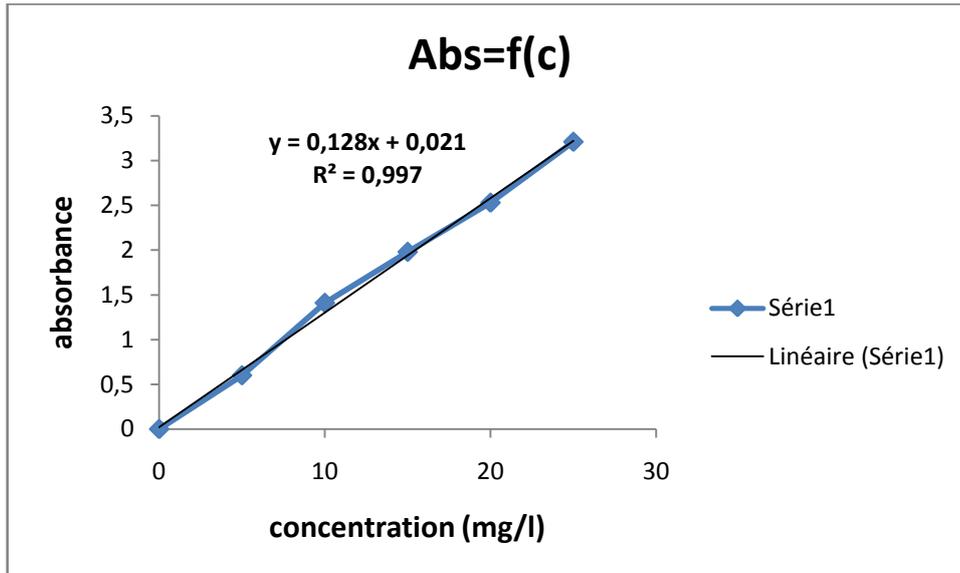


Figure 3.1 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène testé.

La concentration résiduelle du bleu de méthylène est également déterminée à partir de l'absorbance sur un spectrophotomètre UV Visible à $\lambda=668$ nm.

3.4. Les matériaux adsorbants utilisés

3.4.1. La bentonite.

C'est une bentonite de Mostaganem, de couleur blanche.



Figure 3.2: bentonite de Mostaganem utilisée.

3.4.1.1. Caractéristiques la bentonite brute

Nous avons travaillé au cours de cette étude avec la bentonite de Mostaganem du gisement de M'zila (nord-ouest de l'Algérie). Les caractéristiques physico-chimiques de

cette argile sont présentées sur le **tableau.3.1** et **3.2** et Notre choix s'est fixé sur ce minéral de fait de ses propriétés particulières à fixer de nombreuses substances et sa disponibilité en Algérie.

➤ **Caractéristiques physico-chimiques**

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 3.1 :

Tableau 3.1: Caractéristiques physico-chimiques de la bentonite de Mostaganem [9].

Surface spécifique (m^2/g)	pH	Cations échangeables mg/100g			
		Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+
65	6.2	43,6	4,8	25,2	6

➤ **Diffraction des rayons X (DRX)**

Le choix de l'utilisation de silice méso poreuse de type MCM-41 ordonnée à longue distance en canaux hexagonaux est motivé par la possibilité de caractériser le matériau par une technique supplémentaire : la Diffraction des rayons X.

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse de l'organisation de la matière à grand distance [35].le résultats d'analyse aux rayons X sont donnée par le

Figure 3.3.

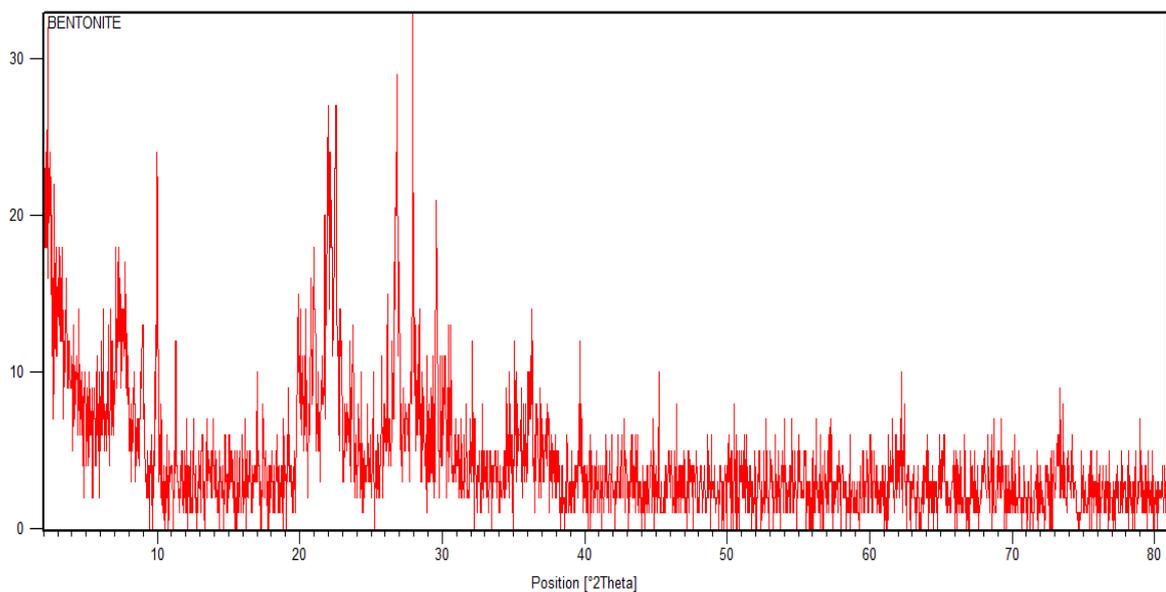


Figure 3.3: Spectre de diffraction des rayons X de la bentonite utilisée.

L'analyse du spectre (**figure (3.3)**) de la bentonite utilisée montre l'existence des pics caractéristiques suivants :

- **Quartz** ($2\theta=27$)
- **montmorillonite** ($2\theta=23, 2\theta=20,2 \theta=21$)
- **Illite** ($2\theta=39$)

➤ La spectroscopie IR de la bentonite

La spectrophotométrie infrarouge dans le domaine de l'infrarouge (400-4000) est la plus utilisée car la plupart des fréquences caractéristique des groupements fonctionnels y sont situées. Elle présente un intérêt considérable pour l'étude de la structure de l'argile et l'identification des minéraux argileux [36].

L'ensemble des bandes d'adsorption, relatives à la phase argileuse de l'échantillon de bentonite étudiée, est examinée et le spectre infrarouge correspondant est présent dans la **figure (3.4)**

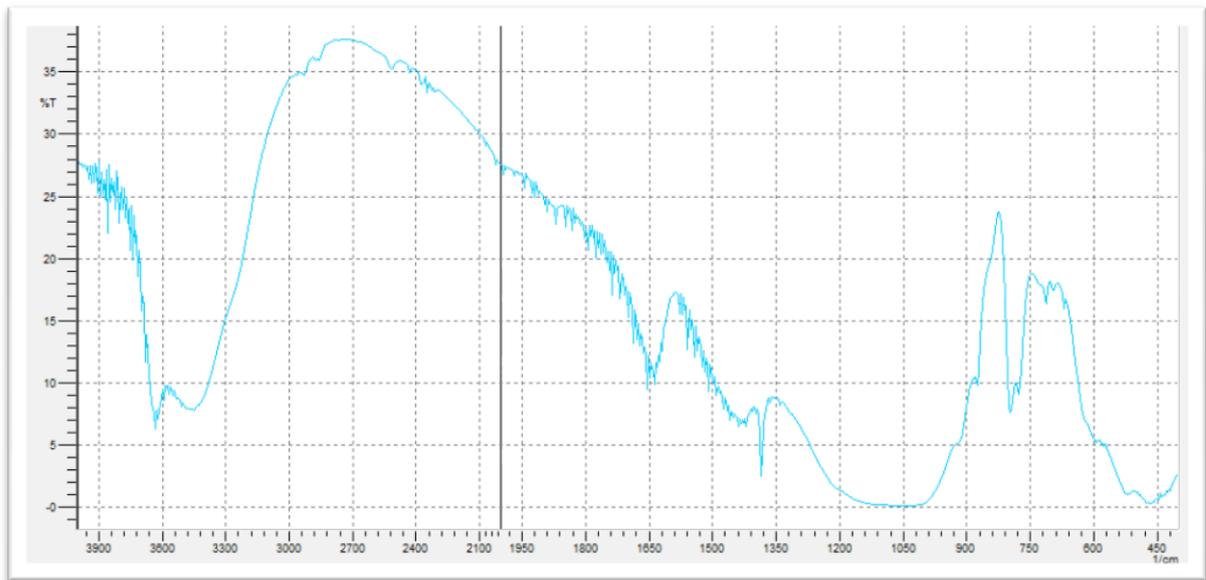


Figure (3.4): Spectre infrarouge de la bentonite utilisée

Nombre d'onde γ (cm ⁻¹)	Types de vibrations
3640	al. O—H des hydroxyles de structure (de la couche octaédrique liés à 2 atomes de Al)
3500	al. O—H de l'eau
1600	déf. O—H de l'eau adsorbée entre feuillets
1050	al. Si—O
850	déf. Al—Al—OH
750	déf. Al—Mg—OH
450-500	déf. Si—O—AlVI et Si—O—MgVI

al. : Allongement, **déf.** : Déformation, l'exposant **VI** désigne les métaux situés en position Octaédrique

Tableau 3.2: Bandes d'adsorption IR de la bentonite utilisée.

Les bandes d'absorption observées confirment bien la présence des liaisons caractérisant les montmorillonites. Parmi ces bandes, on cite principalement celles qui correspondent aux vibrations des liaisons Si—O, Si—O—Al VI, Si—O—Mg VI, Al—Al—OH et Al—Mg—OH.

3.5. Procédure de l'adsorption

Procédure d'adsorption sont réalisés en Agitateur « Jar-tester ».l'adsorption est effectuée par mise en contact de solution aqueuses de composés organiques BM. Avec des quantités croissantes de bentonite de Mostaganem brute Utilisé dans des béchers d'un 250 ml. Le temps d'agitation nécessaire pour obtenir l'équilibre est égal à 2 heures (Figure 3.5).

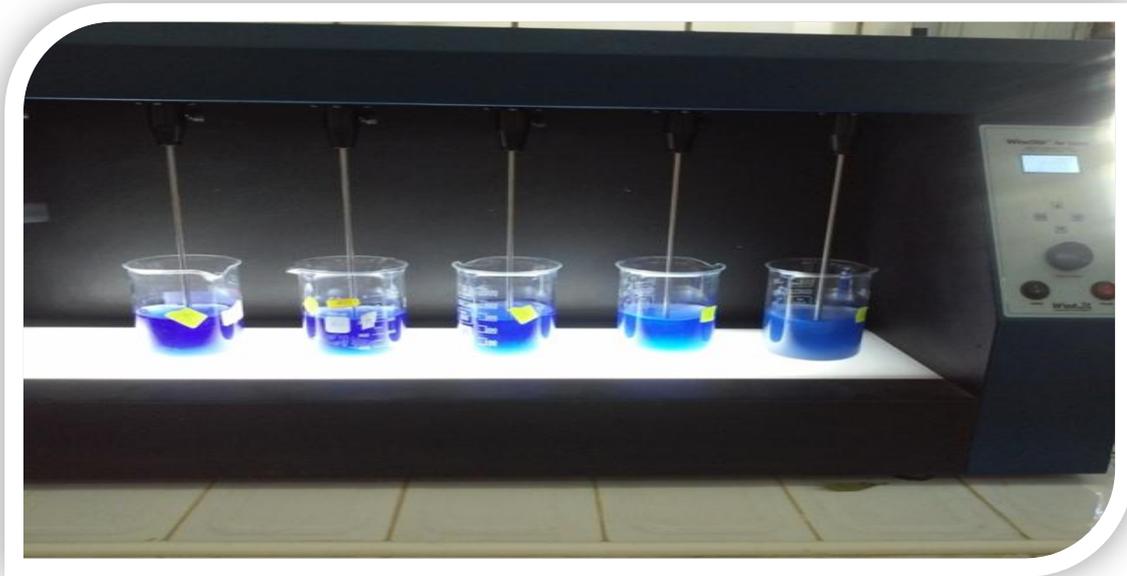


Figure 3.5 : Agitateur (jar test).

La capacité de soluté adsorbé est calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$q_t = X/m = ((C_0 - C_e) * V) / m$$

Où :

C_0 : Concentration initiale de soluté (mg/L)

C_t : Concentration de soluté à l'instant t (mg/L)

q_t : Quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg/g)

X : quantité molaire de l'adsorbat (mg); $X = (C_0 - C_e) * V$

m : masse d'adsorbant (g)

V : volume de la solution (L)

L'évolution du rendement d'élimination du bleu de méthylène à l'équilibre est suivie par le paramètre :

$$R\% = ((C_0 - C_e) / C_0) * 100$$

Où :

C_0 : Concentration initiale du bleu de méthylène (mg/l).

C_e : Concentration du bleu de méthylène l'équilibre (mg/l).

3.6. Résultats et discussion

L'étude des effets de cuivre sur l'élimination du Bleu de méthylène (BM) par la bentonite de Mostaganem brute comporte la réalisation des étapes suivantes :

- Représentation des résultats de l'étude préliminaire de l'influence de certains paramètres physico-chimiques sur l'adsorption de bleu de méthylène et les effets de cuivre sur l'élimination le Bleu de méthylène (BM) par la bentonite de Mostaganem brute ,à savoir la concentration initiale du BM ,la masse d'adsorbant ;le pH de solution ,le temps de contact adsorbant-adsorbat , la température et la vitesse d'agitation , pour avoir la condition opératoires optimale pour la suite du travail expérimental.
- Détermination les isothermes d'adsorption.
- L'étude cinétique du processus de l'adsorption.

3.6.1. Etude de l'adsorption du BM sur l'argile (bentonite de Mostaganem brute)

3.6.1.1. Effet de la concentration initiale de BM

L'effet de la concentration initiale du colorant sur l'adsorption du bleu de méthylène par la Bentonite de Mostaganem a été étudié en variant la concentration initiale de BM de 0 à 25 mg/L, en présence de 0.25g de l'adsorbant dans les solutions, et un temps de contact de 2 heures et la vitesse d'agitation $V=200$ tr/min, la température $T=20^{\circ}\text{C}$ et le $\text{pH}=6.8$.

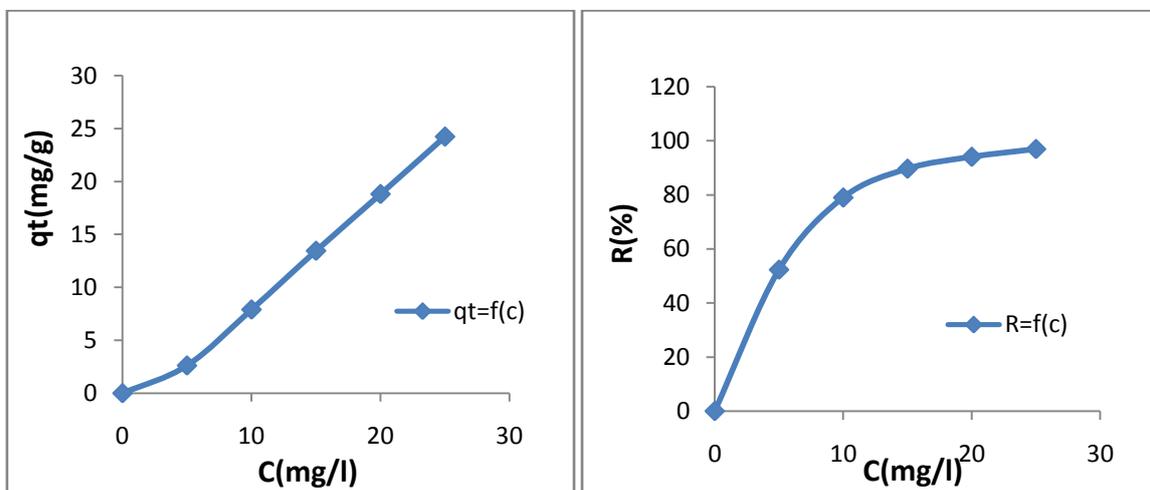


Figure 3.6 : Effet de la concentration initiale de (BM) sur le rendement et la capacité d'adsorption du BM sur la bentonite de Mostaganem.

La figure (3.6) montre que la quantité du BM adsorbée par bentonite de Mostaganem utilisés lors de cette étude à l'équilibre est d'autant plus importante, cela est expliqué par la disponibilité des sites actifs a la surface du matériau adsorbant, qui peuvent fixer les ions du BM, Nous observons que l'augmentation de la concentration initiale entraîne une

augmentation de rendement d'élimination du BM. Cela à cause d'attaque l'ion qui provoque la réorganisation du réseau cristallin d'argile, alors il se forme un vide et les valences des ions qui s'y trouvent deviennent insaturées et par conséquent ils ont tendance de fixer d'autres particules qui se trouvent en solution.

3.6.1.2. Effet de la masse d'adsorbant

L'effet de la masse d'adsorbant (Bentonite de Mostaganem) est présenté à différentes masses de bentonite (0.1, 0.5, 1, 1.5, 2 et 3g/L) mélangées avec 250ml de la solution du BM à une concentration initiale de BM est égale à 15 mg/L, la température $T=20^{\circ}\text{C}$ et la vitesse d'agitation $V=200$ tr/min.

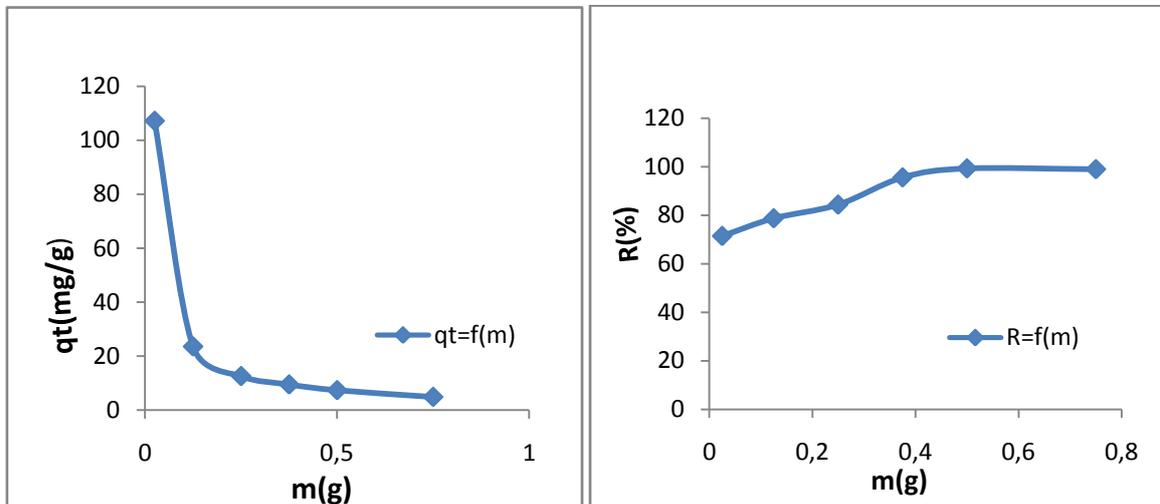


Figure 3.7 : Effet de la masse d'adsorbant sur le rendement et la capacité d'adsorption du BM sur la bentonite de Mostaganem.

La Figure (3.7) nous donne la quantité du BM adsorbée à l'équilibre en fonction de la masse de l'adsorbant. Cette figure montre que le rendement d'élimination du BM augmente lorsque la masse de l'adsorbant augmente. Ceci est facilement compréhensible, car l'augmentation de la masse de l'adsorbant augmente la surface spécifique et donc le nombre des sites disponibles d'adsorption par conséquent l'augmentation de la quantité de colorant adsorbé. Bien que le pourcentage d'adsorption augmente avec l'augmentation de la dose d'adsorbant, la quantité adsorbée par unité de masse (mg/g) diminue pourrait s'expliquer par la non-saturation des sites d'adsorption. La Figure (3.7) montre que le rendement d'élimination du BM est pratiquement total (100 %) pour la Bentonite de Mostaganem brute.

3.6.1.3. Effet de Temps d'agitation sur l'adsorption du BM

Nous avons suivi les cinétiques d'adsorption du BM pour une concentration initiale du BM égale à 15mg/l, une masse constante de l'adsorbant 1g/l et le temps d'agitation varie (0, 20, 40, 60, 90,120), des solutions de 250ml de BM, a une température de 20°C, sous une vitesse d'agitation de 200tr/min.

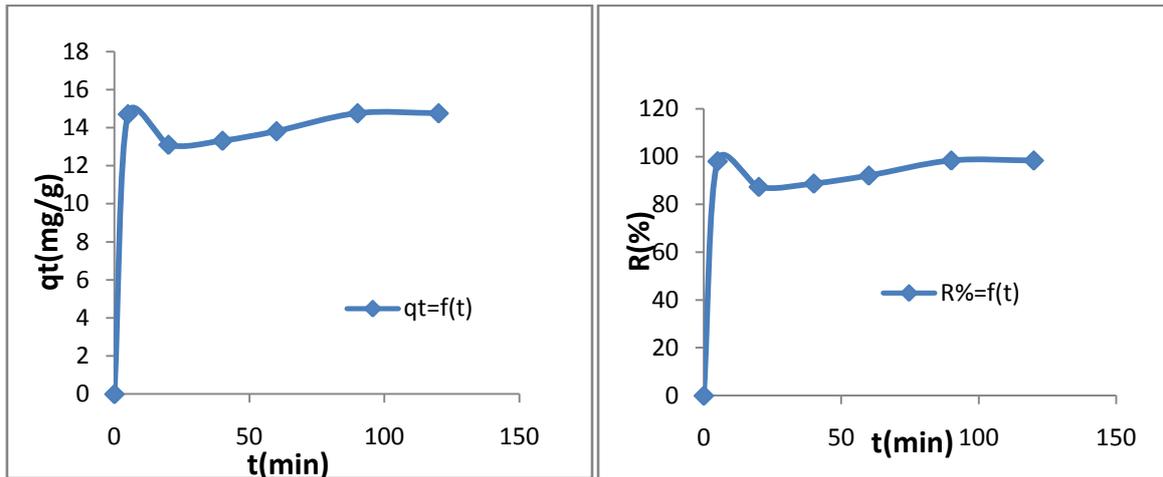


Figure 3.8: Effet du temps d'agitation sur le rendement et la capacité d'adsorption du BM sur la bentonite de Mostaganem.

La figure (3.8) montre que le maximum de rendement d'adsorption est atteint après un temps de contact de 20 min d'agitation et correspond à un échange ionique rapide. La quantité du BM fixée évolue vers une valeur maximale pour atteint 98.38% pour la bentonite de Mostaganem .Nous observons qu'il ya amélioration des rendements d'élimination du BM en présence la bentonite, cela est dû à la présence des sites actifs chargés négativement disponibles à la surface du matériau adsorbant.

3.6.1.4. Effet de pH

Nous avons réalisé ces expérience pour différents pH des solutions varie de 2 à 12 (2, 4, 6, 7, 9,12), une concentration initiale de BM égale 15mg/l, en présence de 0.25g de l'adsorbant dans la solution, et un temps d'agitation de 2 heures, $V=200\text{tr}/\text{mn}$ et $T=20^\circ\text{C}$.

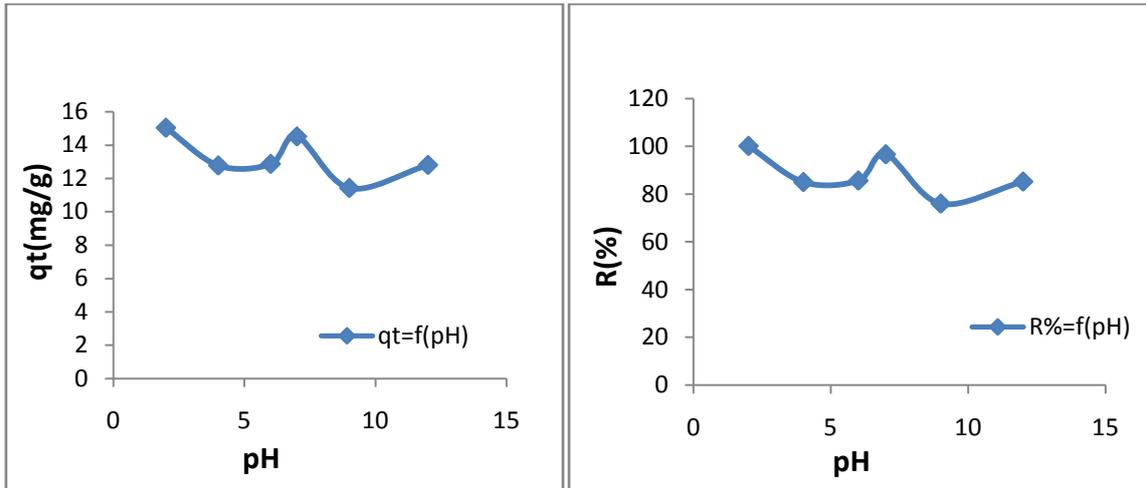


Figure 3.9: Effet de pH sur le rendement et la capacité d'adsorption du BM sur la bentonite de Mostaganem.

Les résultats de figure (3.9) montrent que le pH est un paramètre influant sur le phénomène d'adsorption. La quantité adsorbée est maximale à pH acide (pH=2) et croit pour un pH neutre (pH=7) Avec un taux d'élimination égale à 100% et 96.71 respectivement. La surface de bentonite est charge négativement et les molécules des colorants cationiques BM en solution sont chargées positivement, donc il ya de intrication chimique .

3.6.1.5. Effet de Température

Nous avons réalisé ces expériences pour différences température 298.15 ,308.15 et 318.15K avec une concentration initiale de BM égale 15mg/l, en présence de 0.25g de l'adsorbant dans la solution, le volume de chaque échantillon est 250ml et un temps d'agitation 2 heures, et $V=200\text{tr}$, $T=25^\circ, 35^\circ, 45^\circ\text{C}$

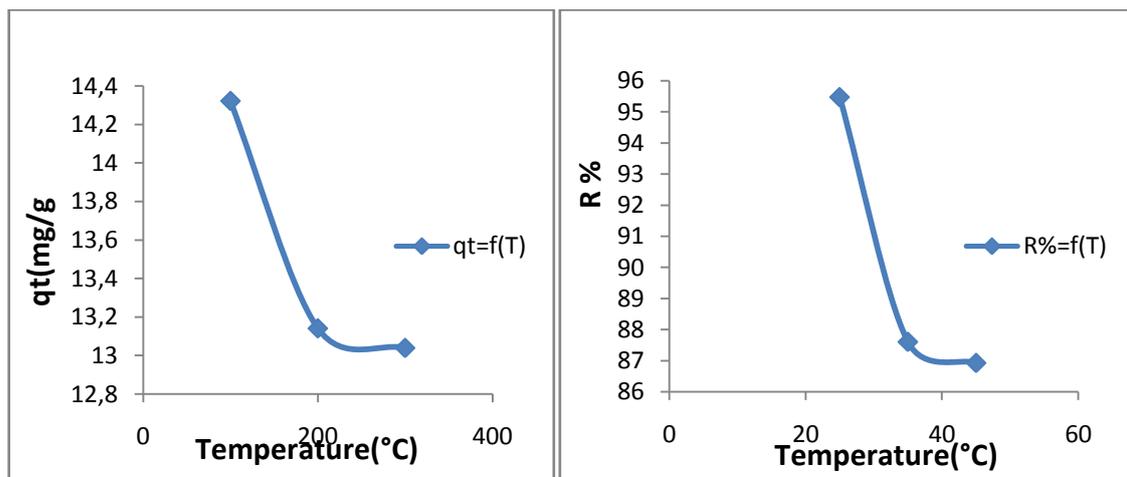


Figure 3.10 : capacité Effet de la température sur le rendement et la d'adsorption du BM sur la bentonite de Mostaganem.

L'augmentation de la température est connue pour augmenter la vitesse de la diffusion des molécules d'adsorbat à travers la couche limite externe et à l'intérieur des particules d'adsorbant, à cause de la diminution de la viscosité de la -solution.

La figure (3.10) traduit l'effet de la température sur les quantités adsorbées du Bleu de méthylène. Alors que l'augmentation de la température favorise une diminution de la quantité adsorbée du bleu de méthylène peut être due à la désorption provoquée par une augmentation de l'énergie thermique disponible. Celle-ci montre que l'augmentation de la température n'influe pas beaucoup sur l'adsorption du BM sur la bentonite de Mostaganem. Néanmoins, le processus est exothermique.

3.6.1.6. Effet de la vitesse d'agitation

Nous avons réalisé ces expériences pour différences la vitesse d'agitation 100, 200,300 Avec une concentration initiale de BM égale 15mg/l, en présence de 0.25g de l'adsorbant dans la solution, le volume de chaque échantillon est 250ml et un temps d'agitation 2 heures, et $T=20^{\circ}\text{C}$. $\text{pH}=6$

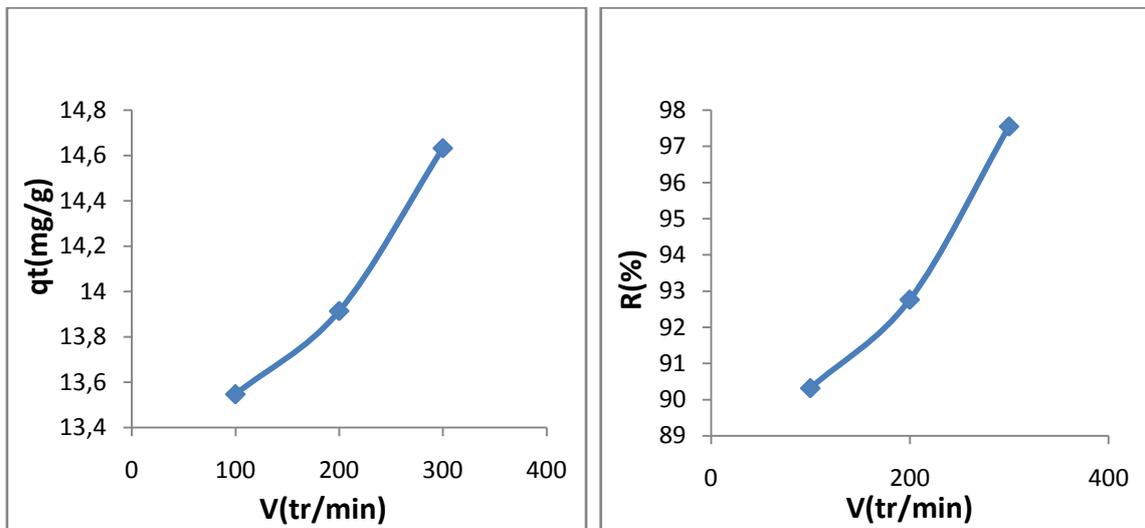


Figure 3.11 : Effet de la vitesse d'agitation sur le rendement et la capacité d'adsorption du BM sur la bentonite de Mostaganem.

La figure(3.11) montre que , le maximum des rendements d'adsorption est atteint après une vitesse d'agitation 300tr/min .L'agitation est un paramètre très important dans le phénomène d'adsorption où le rôle principal de l'agitation existe dans d'homogénéisation de la solution (adsorbat et adsorbant) et la vitesse de formation du film limite externe.

3.6.2. Effet des métaux lourds (Cu) sur l'élimination du bleu de méthylène par la bentonite brute Mostaganem

Nous avons réalisé ces expériences pour différentes concentrations de cuivre (0.01, 0.03 et 0.05) avec une concentration initiale de BM égale 15mg/l, en présence de 0.25g de l'adsorbant dans la solution, le volume de chaque échantillon est de 250ml, temps d'agitation de 2 heures, $V=200\text{tr}$ et $T=20^\circ\text{C}$.

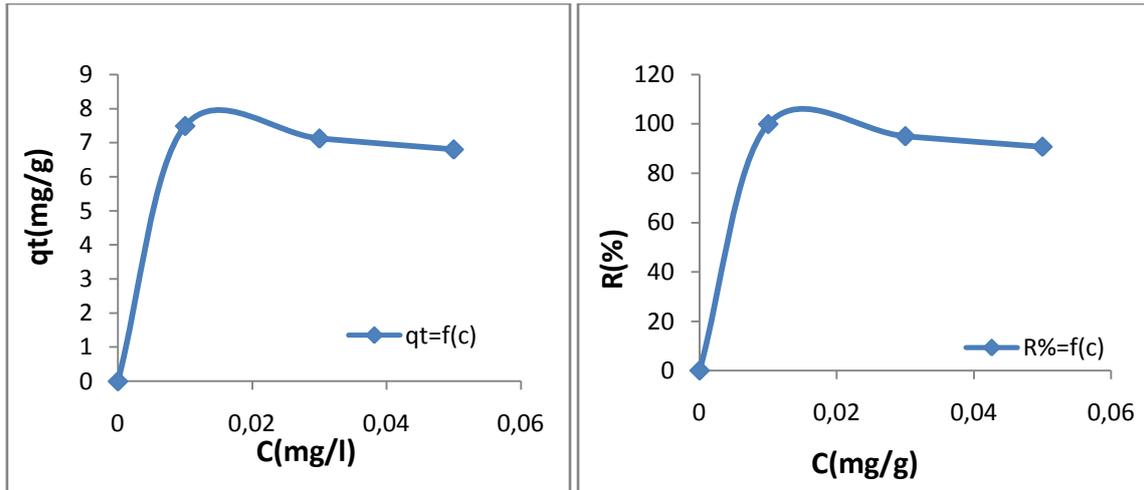


Figure 3.12: Effet de cuivre sur le rendement et la capacité d'adsorption du BM sur la bentonite de Mostaganem.

La figure (3.12) montre que , le maximum des rendements d'adsorption est atteint après un concentration de cuivre égale 0.01 et l'augmentation de la concentration de cuivre favorise la diminution de la quantité adsorbée du bleu de méthylène, peut être due à la désorption provoquée par l'augmentation de la force ionique qui agit considérablement sur la rétention des ions métalliques par la bentonite. Cela est peut être due à la coexistence de deux phénomènes, la précipitation et l'adsorption, favorisé pour la bentonite par l'échange ionique. La diminution de rendement d'adsorption du BM avec l'augmentation de la concentration du cuivre dans la solution peut être expliqué par la compétition entre le cuivre est les cations du BM vers les sites actifs de la bentonite de Mostaganem.

3.6.3. Etude de la cinétique d'adsorption du BM en fonction de la concentration de cuivre ajoutée.

Élimination du bleu de méthylène par la bentonite de lait a été étudié en variant la concentration du cuivre de 0.01, 0.03 et 0.05 mg/l avec une concentration initiale de BM égale 15mg/l, en présence de 0.25g de l'adsorbant dans la solution, le volume de chaque

échantillon est de 250ml, temps d'agitation de 2 heures, $V=200\text{tr}$ et $T=20^\circ\text{C}$. D'après les résultats présentés sur la figure (3.13)

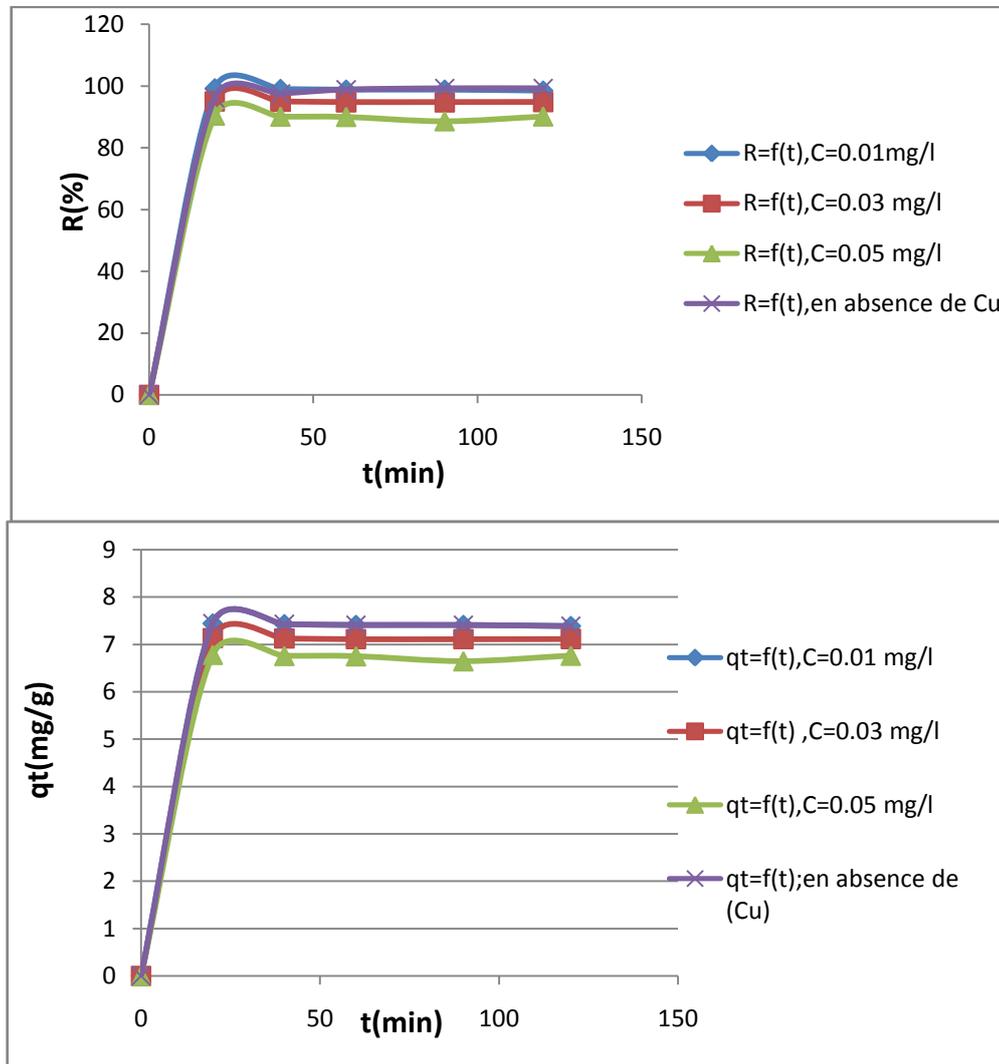


Figure 3.13 : Cinétique d'adsorption du BM en fonction de la concentration de cuivre ajoutée.

Les résultats obtenus montrent que l'équilibre est atteint très rapidement au bout de 20 minutes ensuite on observe que le rendement et la capacité d'adsorption stabilisent, mais ces derniers diminuent avec l'augmentation de la concentration du cuivre.

3.6.4. Application des modèles d'adsorption

Tracer une isotherme d'adsorption d'un liquide sur un solide, nécessite la détermination de la quantité de soluté adsorbé en fonction de la concentration du soluté dans la solution à l'équilibre à une température donnée. Plusieurs méthodes d'obtention de l'isotherme d'adsorption ont été mises à jour. L'exploitation des isothermes d'adsorption de la bentonite brute Mostaganem sont décrites par les lois de Freundlich et de Langmuir.

3.6.4.1. Isotherme de Freundlich

$$q_e = k_f \cdot C_e^{1/n}$$

Avec :

q_e : quantité du soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre.

K_f : constante de Freundlich associée à la capacité d'adsorption.

n : paramètre énergétique de Freundlich, c.-à-d. l'affinité du soluté vis-à-vis de l'adsorbant.

C_e : concentration de l'adsorbat à l'équilibre dans la phase liquide

Les résultats expérimentaux des isothermes de l'adsorption du BM sur la bentonite brute Mostaganem sont présentés par la Figure 3.14.

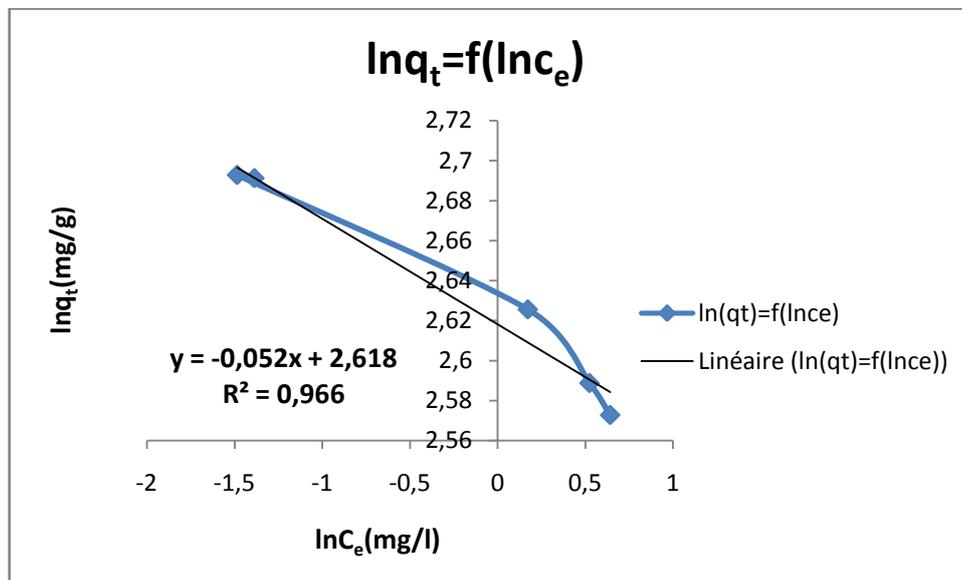


Figure 3.14 : Isothermes de l'adsorption l'équation de Freundlich

3.6.4.2. Isotherme de Langmuir :

$$q_e = q_m \frac{k_L C_e}{1 + k_L C_e}$$

Avec :

q_m : représente la capacité maximale d'adsorption.

K_L : constante d'équilibre, égale au rapport des vitesses d'adsorption et de désorption [2].

Les résultats expérimentaux des isothermes de l'adsorption du BM sur la bentonite brute Mostaganem sont présentés par la Figure

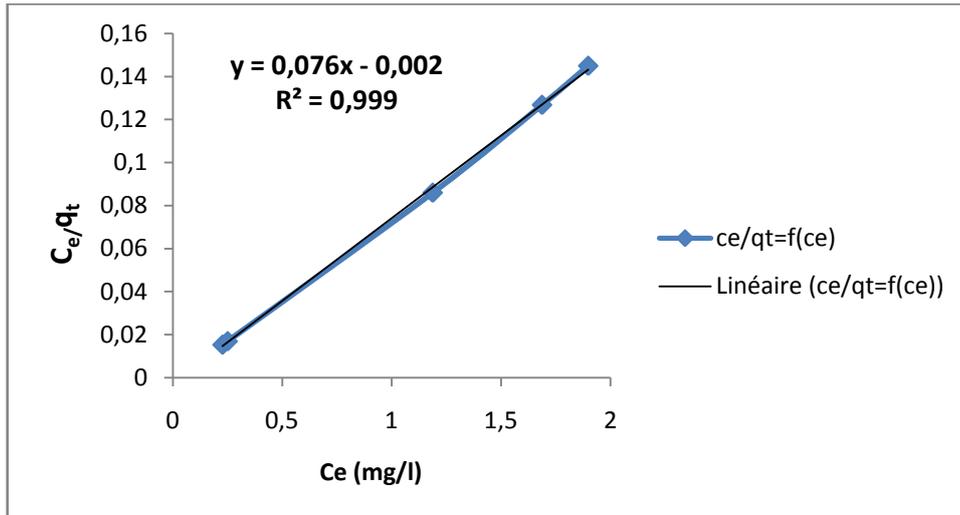


Figure 3.15 : Isothermes de l'adsorption l'équation de Langmuir.

Tableau 3.3: Paramètres des isothermes de Freundlich et de Langmuir

Langmuir			Freundlich		
q_m	b	R^2	n	k	R^2
0,49	-38	0,999	0,052	13,7	0,966

3.6.5. Modélisation des cinétiques d'adsorption

La connaissance de la cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans une opération fondée sur les phénomènes d'adsorption. Pour décrire les données expérimentales de cette adsorption au cours du temps, la littérature rapporte plusieurs modèles cinétiques mais une grande majorité se base traditionnellement sur des schémas réactionnels de premier ordre ou de second-ordre par rapport à la quantité de soluté fixée [34].

3.6.5.1. Le modèle de pseudo premier ordre

Ce modèle a été proposé par Lagergren en 1898, il basé sur une relation linéaire entre la quantité de soluté (adsorbat) fixé à la surface du matériau (adsorbant) en fonction du temps [25].

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

K_1 : Constante de vitesse (min⁻¹).

q_e : Quantité d'adsorbat à l'équilibre en (mg/g).

q_t : Quantité d'adsorbat à l'instant t en (mg/g).

t: temps de contact en (min).

La valeur de K_1 est obtenue à partir de la pente du tracé de $\ln(q_e - q_t) = f(t)$

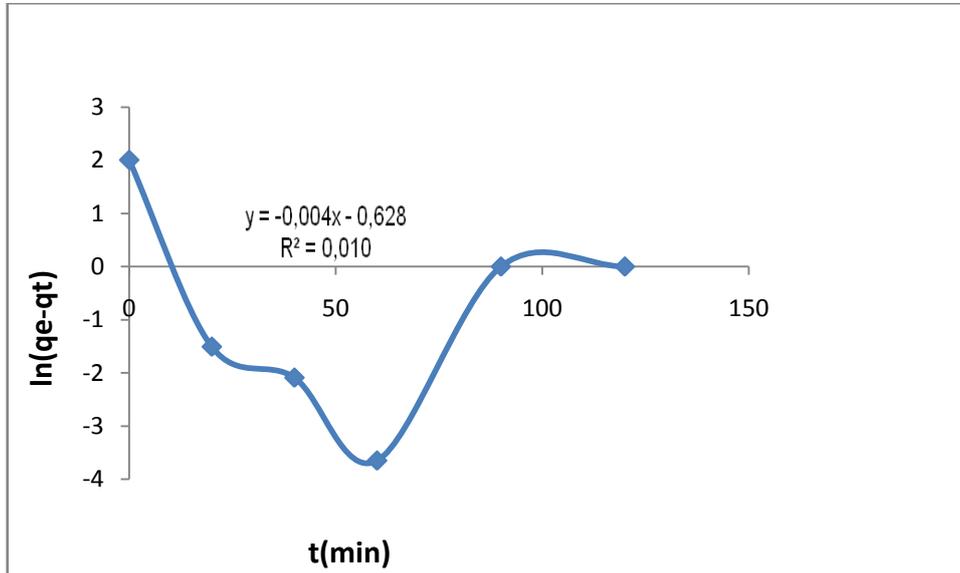


Figure 3.16 : modèle de pseudo première ordre pour l'adsorption du BM sur la bentonite de Mostaganem.

3.6.5.2. Le modèle cinétique pseudo-second-ordre

Le modèle de pseudo-second-ordre permet de décrire correctement la fixation des molécules de soluté sur la surface solide du matériau.

L'analyse des données cinétiques relève qu'un modèle irréversible de second ordre fournit des résultats de meilleure quantité que les modèles inférieurs [25].

Ce modèle est donné par l'expression suivant :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t)^2$$

K_2 : Constante de vitesse de pseudo-second-ordre (mg/g).

q_e : Quantité d'adsorbat à l'équilibre en (mg/g).

q_t : Quantité d'adsorbat à l'instant t en (mg/g).

t : temps de contact en (min).

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 * q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

Lorsqu'on trace : $\frac{t}{q_t} = f(t)$

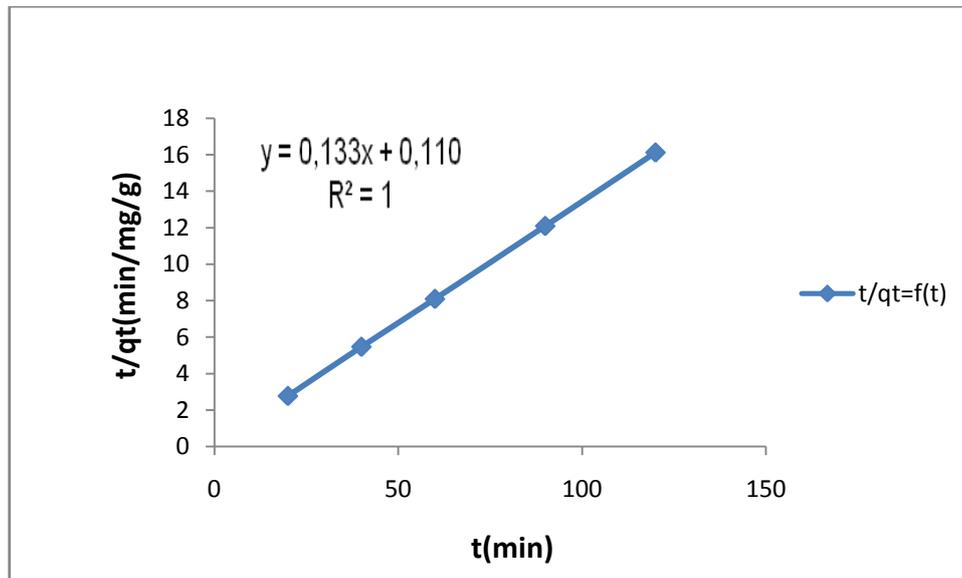


Figure 3.17 : modèle de pseudo première ordre pour l'adsorption du BM sur la bentonite de Mostaganem.

Tableau 3.4 : Paramètres des isothermes de premier ordre et second ordre.

Cinétique du pseudo-premier ordre			Cinétique du pseudo-second ordre		
q _{e cal}	K ₁	R ²	q _{e cal}	K ₂	R ²
Non calculé	Non calculé	0,01	7,52	0,16	<u>1</u>

Conclusion générale

Cette présente étude avait pour objectif principal, l'amélioration de la qualité des eaux naturelles destinées à la consommation humaine.

Les procédés utilisant l'adsorption ont constitué souvent une technique de choix, complémentaire à la filière de base, par le traitement d'adsorption, les contaminants (molécules organiques et non organiques) dissoutes sont éliminés d'une eau sans être modifiées.

L'objectif principal de notre sujet est l'étude de l'élimination du bleu de méthylène par la bentonite de Mostaganem brute et l'effet de cuivre sur l'adsorption du BM.

L'influence des paramètres expérimentaux tels que la concentration initiale, la masse d'adsorbant, temps de contact, le pH, la température et la vitesse d'agitation sont étudiés.

Les principaux résultats de cette étude montrent que :

- L'augmentation de la concentration initiale du (BM) entraîne une augmentation de la rendement et la capacité d'adsorption.
- Le rendement d'élimination du (BM) augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant.
- L'étude de l'effet du pH et celui de la masse en adsorbant a donné comme résultats un pH optimal de 2 et une dose optimale d'adsorbant de 1 g/L pour une efficacité de 99%.
- Le rendement d'élimination du (BM) augmente avec l'augmentation de la vitesse d'agitation
- L'étude de l'effet de la température montre que le processus d'adsorption du (BM) par La bentonite de Mostaganem brute est exothermique.
- L'étude de l'effet des métaux lourds (Cu) sur l'élimination du bleu de méthylène par la bentonite brute de Mostaganem à donné comme résultat : la diminution de rendement d'adsorption du BM avec l'augmentation de la concentration du (Cu) dans la solution.
- Les résultats de la cinétique d'adsorption montrent que l'adsorption très rapide et l'efficacité maximale atteint après 20 min d'adsorption.
- Les isothermes d'adsorption du BM sur la bentonite de Mostaganem brute sont décrites de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir.
- La modélisation de la cinétique d'adsorption a révélée sa conformité au modèle cinétique de pseudo second ordre

Après cette étude , nous pouvons juger que la bentonite est un bon adsorbant marche à faible couts qui possède une grande capacité pour éliminer BM à partir des solution aqueuses.

Référence bibliographique

- [1] : SEDIRA N. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, mémoire magister, Université Mohamed chérif Messaidia Souk-Ahras 2012-2013.
- [2] : KHALFAOUI A. Etude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels application aux peaux d'orange et de banane, thèse du doctorat, Université mentouri de Constantine 2012.
- [3] : CHAOUCH N. Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physico-chimique des eaux polluées, thèse du doctorat, université hadj lakhdar – Batna 2014.
- [4] : FASSI S. Élimination de deux colorants (vert de bromocrésol et rouge de crésol) déstructure semblable par des techniques photochimiques et sonochimiques en milieu aqueux homogène et hétérogène, thèse de doctorat, Université Constantine 28 mai 2014.
- [5] : ARRIS S. Expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous produits de céréales, Thèse de doctorat, Université de Constantine 2008.
- [6] : GERARD MIQUEL M, Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé, Rapport d'information N° 261 (2000-2001), fait au nom de l'Office parlementaire d'évaluation des choix scient. Tech, déposé le 5 avril (2001).
- [7] : GADRAS C. Influence des conditions physico-chimique sur la mobilité du Plomb et du Zinc dans le sol et un sédiment en domaine routier, Thèse de doctorat, Université de Pau et des pays de L'Adour – France (2000).
- [8] Crine M. Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds. Turbune de l'eau, N°.561 (1993) 3-19.
- [9] : MADANI M. Adsorption d'un colorant basique (bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite), Mémoire de master, Université Mohamed Khaider – Biskra Juin 2014.
- [10] : GUESMIA S. L'adsorption du colorants (bleu de méthylène et chrome III) sur bentonite, mémoire de master, université Mohamed khider-Biskra 06/2015.
- [11] : Dore M. Chimie des oxydants et traitement des eaux. Edition Paris 1989.
- [12] : SIMONT G. Guide des techniques de l'ennoblissement textile. Chapitre 11, édition industries textile 1982.
- [13]: Griffiths J. Developments in the light absorption properties of dyes—color and photochemical reaction. In: Developments in the Chemistry and Technology of Organic Dyes. Society of Chemistry Industry, Oxford, pp 1-30, 1984.

- [14]: ZOLLINGER H. Color Chemistry – syntheses, proprieties and applications of organic dyes and pigments. VCH Publications, New York, N.Y 1991.
- [15] : GUETTARI S. Elimination d'un mélange de colorants par les procédés d'oxydation avancée, mémoire de master, Université Mohamed Boudiaf Oran.
- [16] : HAMMAMI S, Etude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancé. Application à la dépollution des rejets industriels, thèse de doctorat, université Paris-Est et Tunis ei Manar 12/12/2008.
- [17] : ZAKARIA R. élimination d'un polluant organique par photodégradation par des photo-inducteurs en phase homogène et hétérogène, mémoire de magister, université mentouri Constantine 31/10/2010.
- [18] : BENAMRAOUI F. élimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, mémoire de magister, université Ferhat Abbas Sétif 2014.
- [19] : CHAWKI D, Expérimentation modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles, mémoire de doctorat, université Mohammed khider de Biskra 10/04/2014.
- [20] : MADANI M. adsorption de colorant basique (bleu de méthylène) sur bentonite de maghnia, mémoire de master, université Mohamed khider-Biskra 2014
- [21]: ZIDANI L. étude de la dégradation de quatre colorants azoïques par photocatalyse – comparaison avec d'autres procédés d'oxydation avances (posa), mémoire de magister université de Batna.
- [22] O. Joseph. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués, Thèse doctorat, chimie de Lyon (2009).
- [23] : KHAMLA N. couplage coagulation-floculation suivi par l'adsorption sur charbon actif pour élimination du Zinc (II) chargée dans l'eau saumâtre, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider – Biskra Juin 2015.
- [24] : RAMARDE F. dictionnaire encyclopédique des pollutions. Editions Ediscience International, Paris, pp110 2000.
- [25] : GARMIA D. synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : application à l'adsorption des colorants cationiques, mémoire magister Université Ferhat Abbas- Sétif-1-2014.
- [26] : SEKIRIFA M. Étude des propriétés adsorbants des charbons activés issus des noyaux de dattes. Application au traitement d'effluent aqueux, thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba 2012/2013.

- [27] : CHERRAYE R. Préparation par voie chimique d'un charbon actif à partir des déchets de café (Effet de taux d'adjuvant), mémoire de master, Université kasdi Merbah Ouargla 16/06/2012.
- [28] : CHIKHI K. Adsorption du zinc sur la bentonite de magnhia, mémoire de master université kasdi merbah Ouargla 19 / 06 / 2013.
- [29] : REFFAS A. Etude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, thèse de doctorat université mentouri Constantine 05 /12 /2010.
- [30] : KHELIFAOUI N et BENZAZZA H. Etude de l'adsorption d'un solvant organique par un matériau alumineux silicate de la ville de Sig, mémoire de master, université Mohamed Boudiaf Oran.
- [31] : BOUGDAH N. Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, mémoire de magister, Université 20 Août 55 Skikda 2007.
- [32] : AMIROCHE L. Etude du pouvoir de sorption du cuivre (II), du zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes, mémoire de magister, université Mouloud Mammeri-Tizi-Ouzou 2011.
- [33] : DIDIER G. Gonflement cristallin et macroscopique de bentonite, thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon, France, 217p (1972).
- [34] : CHABIRA K. L'adsorption du bleu méthylène sur l'argile activée Ain touta-BATNA, mémoire de master, Université Mohamed Khider – Biskra Juin 2016.
- [35] : BADSI S.ROUIJA R. Synthèse et modification d'un matériau mésoporeux type MCM-41 par une série d'amine pour l'adsorption des colorant anioniques, Mémoire de Master,23/0.6/2014.
- [36] : KADOUCHE S. Utilisation des biomatériaux dans le traitement de eaux, thèse de doctorat, Université Mohamed Mammeri Tizi-Ouzou 21/01/2.13.