

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**Université SAAD DAHLEB Blida -1**  
**Faculté des Sciences**  
**Département de Chimie**



**Mémoire de fin d'étude**  
**Pour L'obtention du diplôme de Master en chimie**  
**Option : Chimie appliquée**

**Thème**

---

**Elimination de Méthyle Orange dans les eaux usées par une argile  
locale de la région de Chaâba Lhamra, Wilaya de Msila.**

---

**Soutenue:04/07/2023**

**Présenté par :**

**HALOUI Nesrine**

**REFAZINE Manel**

**Devant le jury :**

**Mme.C. ESSEID**

**MCB**

**Presidente**

**Mr.S.BOUMESSAIDIA**

**MCB**

**Examineur**

**Mr.Z.L CHINI.**

**MAA**

**Promoteur**

**Année universitaire 2022/2023**

# REMERCIEMENTS

Nous remercions d'abord ALLAH tout puissant de nous avoir donné la force, la volonté, la patience et la santé nécessaires pour mener à bien ce travail.

A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce mémoire. Tout d'abord, nous adressons nos profondes gratitudees à Monsieur Z.L. CHINI, nous le remercions pour sa constante disponibilité, pour son écoute, pour sa grande qualité pédagogique et humaine.

Nous tenons tout particulièrement à exprimer nos sincères remerciements à Monsieur S. BOUMESSAIDIA, d'avoir nous honorés en acceptant d'examiner ce modeste travail. Nous tenons à remercier Madame C. ESSEID d'avoir bien voulu accepter de présider le jury de ce mémoire.

Un grand merci à toutes les personnes qui ont accepté de nous consacrer un petit peu de leur temps pour me transmettre leur expérience.

Nous espérons avoir répondu à vos attentes et ces quelques lignes ne suffiront pas à exprimer notre sincère gratitude et notre profond respect.

# DEDICACE

Avec tous mes sentiments de ma reconnaissance je dédie ma remise  
de diplôme et ma joie.

Ma chère mère qui m'a entouré d'amour, d'affection et qui fait tout  
pour ma réussite, que dieu la garde. la source de ma joie ma bonheur.

Mon cher père **MOHAMED** qui a été mon Soutien pour atteindre ce  
niveau.

A mes frères : **Nabil, Omer** et **Abdelhak**.

A mon époux **Ayoub**.

Sans oublier mon binôme **Nesrine**.

A mes chers amis **Fella Sabrina Meriem**.

**REFAZINE Manel**

# DEDICACE

Avec tous mes sentiments de respect, avec l'expérience de ma reconnaissance. Je dédie ma remise de diplôme et ma joie.

A mon paradis, à la prunelle de mes yeux, à la source de ma joie et mon bonheur, ma lune et le fil d'espoir qui allumer mon chemin, ma moitié **Maman Kalthoum.**

A celui qui m'a fait une femme, ma source de vie, d'amour et d'affection, à mon support qui était toujours à mes côtés pour me soutenir et m'encourager, à mon prince **Papa Slimane.**

A mes chers frères: **Ayoub et Djawed.**

A mes tantes et mes oncles.

A mes très chères amies.

A ma chère amie collègue: **Manel**

**HALOUI Nesrine**

## Résumé:

Ce travail avait pour but de caractériser physico-chimique une argile naturelle algérienne (CHAABA EL HAMRA W de Msila) et de l'utiliser pour éliminer les polluants organiques des solutions aqueuses, en particulier le colorant anionique méthyle d'orange (MO). Les analyses de DRX, FTIR, MEB et EDX ont révélé la présence de kaolinite, illite, vermiculite et quartz dans l'argile. L'adsorption du MO par l'argile a été étudiée en fonction du temps, du pH, de la concentration initiale et de la masse d'adsorbant. Les modèles de Langmuir et de Freundlich ont été appliqués avec des valeurs favorables à l'adsorption du MO par l'argile activée. Les résultats montrent que l'adsorption du MO par l'argile activée est plus efficace à des concentrations initiales plus élevées. Jusqu'à une concentration de 25 mg/L, la quantité de MO adsorbée par unité de masse d'argile augmente avec la concentration initiale, mais au-delà, la capacité d'adsorption diminue avec des particules d'argile de plus grand diamètre. L'argile activée démontre une adsorption efficace du MO avec des valeurs de  $Q_{\max}$  de 20 mg/g,  $K_L$  de 0,015 L/mg et  $K_f$  de 1,6. Les isothermes d'adsorption de MO par l'argile montrent une bonne concordance avec les modèles de Langmuir ( $R^2=0,9171$ ) et Freundlich ( $R^2=0,9243$ ), révélant une surface homogène et une forte affinité adsorbant/adsorbât. L'augmentation de la masse d'adsorbant améliore l'élimination du colorant MO en augmentant la surface d'argile disponible. Les diamètres 200  $\mu\text{m}$  montrent une meilleure adsorption. Cependant, des diamètres plus grands provoquent une diminution de l'adsorption en raison de l'encombrement. Des quantités spécifiques d'adsorbant améliorent le rendement par agitation.

**Mots clés:** argile, Pollution, Isothermes d'adsorption, Méthyleorange.

## **Abstract:**

This work aimed to characterize a natural Algerian clay (CHAABA ELHAMRA W of Msila) physicochemically and utilize it for removing organic pollutants from aqueous solutions, particularly the anionic dye methyl orange (MO). Analyses using XRD, FTIR, SEM, and EDX revealed the presence of kaolinite, illite, vermiculite, and quartz in the clay. MO adsorption on the clay was studied concerning time, pH, initial concentration, and adsorbent mass. Langmuir and Freundlich models were applied, indicating favorable MO adsorption on the activated clay. Results demonstrated that MO adsorption on the activated clay was more effective at higher initial concentrations. Up to 25 mg/L, the amount of MO adsorbed per unit mass of clay increased with the initial concentration, but beyond that, the adsorption capacity decreased with larger clay particles. The activated clay showed efficient MO adsorption with  $Q_{\max}$  values of 20 mg/g,  $K_L$  of 0.015 L/mg, and  $K_f$  of 1,6. The MO adsorption isotherms on the clay exhibited good agreement with Langmuir ( $R^2=0.9171$ ) and Freundlich ( $R^2=0.9243$ ) models, indicating a homogeneous surface with a strong adsorbent/adsorbate affinity. Increasing the adsorbent mass improved MO removal by increasing the available clay surface. Diameters 200  $\mu\text{m}$  exhibited better adsorption, but larger diameters caused reduced adsorption due to crowding. Specific amounts of adsorbent enhanced efficiency through agitation.

**Keywords :** clay, Pollution, Adsorption isotherms, Methyl orange.

## ملخص:

يهدف هذا العمل إلى توصيف الخصائص الفيزيوكيميائية للطين الطبيعي الجزائري (الشعبة الحمرا ولاية مسيلة) واستخدامه في إزالة الملوثات غير العضوية من المحاليل المائية، وبالأخص صبغة الايونية للميثيل البرتقالي (MO). كشف تحليل الأشعة السينية (XRD) والتحليل بالأشعة تحت الحمراء المجهرية (FTIR) والمجهر الإلكتروني الماسح (MEB) والتحليل بالأشعة السينية المنبعثة (EDX) وجود الكاولينايت والإليت والفيرميكيوليت والكوارتز في الطين. درسنا امتصاص MO بواسطة الطين بالنسبة للزمن التلامس ودرجة الحموضة والتركيز الابتدائي م MO وكتلة الامتزاز. تم تطبيق نماذج Freundlich و Langmuir وأظهرت قيم إيجابية لامتزاز MO على الطين المنشط. تشير النتائج إلى أن امتزاز MO على الطين المنشط يكون أكثر كفاءة عند تراكيز ابتدائية أعلى إلى أن يصل تركيز الـ MO إلى 25 mg/L، يزداد كمية MO الممتزة لكل وحدة من الكتلة الطينية مع تركيز الابتدائية، ولكن بعد ذلك، تنخفض قدرة الامتزاز مع زيادة حجم جزيئات الطين الأكبر. أظهر الطين المنشط امتزازًا فعالاً لـ MO بـ  $Q_{max}$  قدرها 20 mg/L،  $K_L$  قدرها 0.015 L/mg، و  $K_f$  قدرها 1.6. تظهر إزوتورمات امتزاز لـ MO على الطين توافقيًا جيدًا مع نماذج Langmuir ( $R^2 = 0.9171$ ) و Freundlich ( $R^2 = 0.9243$ )، مما يكشف عن سطح متجانس وتشابك قوي بين الممتز والممتز. بزيادة كتلة الامتزاز، يتحسن إزالة لـ MO من خلال زيادة سطح الطين المتاح. تظهر الأقطار عن 200 ميكرومتر امتزازًا أفضل. ومع ذلك، يؤدي الأقطار الأكبر إلى انخفاض الامتزاز بسبب التزاحم. تحسن كميات محددة من الامتزاز الكفاءة من خلال التحريك.

**الكلمات المفتاحية:** الطين، التلوث، متساوي درجة حرارة الامتزاز، برتقال الميثيل.

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>3.1</b>	Phénomène d'adsorption	<b>11</b>
<b>3.2</b>	Schéma de l'adsorption physique	<b>12</b>
<b>3.3</b>	Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux	<b>13</b>
<b>3.4</b>	Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al	<b>14</b>
<b>3.5</b>	Modélisation de l'adsorption selon Langmuir	<b>16</b>
<b>3.6</b>	Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich	<b>16</b>
<b>4.1</b>	Schéma d'un feuillet, couche et d'un plan d'atomes	<b>19</b>
<b>4.2</b>	Eléments structuraux des tétraèdres	<b>20</b>
<b>4.3</b>	Eléments structuraux des octaèdres	<b>20</b>
<b>5.1</b>	Spectrophotomètre UV VISIBLE	<b>24</b>
<b>5.2</b>	Balance analytique	<b>26</b>
<b>5.3</b>	Four à moufle	<b>26</b>
<b>5.4</b>	Mortier et pilon en agate.	<b>27</b>
<b>5.5</b>	Centrifugeuse	<b>27</b>
<b>5.6</b>	Plaque agitatrice.	<b>27</b>
<b>5.7</b>	Étuve	<b>28</b>
<b>5.8</b>	pH mètre	<b>28</b>
<b>5.9</b>	Série des tamis pour le tamiseur	<b>28</b>
<b>5.10</b>	Creuse en porcelaine	<b>29</b>
<b>5.11</b>	Méthyle orange	<b>32</b>
<b>5.12</b>	Mesure de pH d'argile	<b>35</b>
<b>5.13</b>	Argile brute de Chaaba Elhamra MESILA.	<b>36</b>
<b>5.14</b>	Argile avant traitement.	<b>36</b>
<b>5.15</b>	Solution 5 mg/L de colorant méthyle d'orange	<b>38</b>
<b>5.16</b>	Solution fis de méthyle orange de 1, 5, 10, 15, 20 et 25mg/L.	<b>38</b>
<b>5.17</b>	Courbe d'étalonnage de la solution de MO.	<b>39</b>
<b>6.1</b>	Diffractogramme X de l'argile avant après l'activation.	<b>43</b>
<b>6.2</b>	Spectre Infrarouge de l'argile brute avant et après activation.	<b>45</b>
<b>6.3</b>	Observations au microscope électronique à balayage de l'argile avant et après activation.	<b>46</b>
<b>6.4</b>	Spectre EDX de l'argile brute avant et après activation.	<b>47</b>
<b>6.5</b>	La variation de l'absorbance des différentes tailles d'Argile	<b>49</b>



	activé en fonction de la durée (temps de contact).	
<b>6.6</b>	Evolution de la quantité adsorbée et le rendement en fonction de la concentration initiale du MO pour les diamètres : < 80 et 80 $\mu\text{m}$	<b>53</b>
<b>6.7</b>	Evolution de la quantité adsorbée et le rendement en fonction de la concentration initiale du MO pour les diamètres : 100, 160 et 200 $\mu\text{m}$	<b>54</b>
<b>6.8</b>	Isotherme d'adsorption de MO sur l'argile activé de diamètre 200 $\mu\text{m}$ .	<b>56</b>
<b>6.9</b>	Isothermes expérimentales d'adsorption simulée par le modèle de Langmuir du MO sur l'argile activé de diamètre 200 $\mu\text{m}$ .	<b>57</b>
<b>6.10</b>	Isothermes expérimentales d'adsorption simulée par le modèle de de Freundlich du MO sur l'argile activé de diamètre 200 $\mu\text{m}$	<b>57</b>
<b>6.11</b>	Evolution de la quantité adsorbée et le rendement en fonction de la masse d'argile activé pour les diamètres : < 80 et 80 $\mu\text{m}$	<b>61</b>
<b>6.12</b>	Evolution de la quantité adsorbée et le rendement en fonction de la masse d'argile activé pour les diamètres : 100, 160 et 200 $\mu\text{m}$ .	<b>62</b>

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>3.1</b>	Principales différences entre les deux types d'adsorption	<b>13</b>
<b>5.1</b>	Caractéristique de chlorure d'hydrogène	<b>30</b>
<b>5.2</b>	Caractéristique de acide nitrique	<b>30</b>
<b>5.3</b>	Caractéristique de peroxyde d'hydrogène	<b>30</b>
<b>5.4</b>	Caractéristique de L'hydroxyde de sodium	<b>31</b>
<b>5.5</b>	Caractéristique de nitrate d'argent	<b>31</b>
<b>5.6</b>	Les caractéristiques de méthyle orange	<b>31</b>
<b>6.1</b>	Analyse préliminaire d'argile brute	<b>42</b>
<b>6.2</b>	Principales bandes IR caractéristiques de l'argile brute étudiée.	<b>45</b>
<b>6.3</b>	Les résultats de meilleure heure de procédé de cinétique.	<b>49</b>
<b>6.4</b>	Les résultats de l'Influence du pH sur le procédé d'adsorption de MO dans la solution.	<b>50</b>
<b>6.5</b>	Les résultats de l'influence de la variation de la concentration initiale de MO.	<b>52</b>
<b>6.6</b>	Les valeurs numériques des paramètres pour les isothermes d'adsorptions étudiées	<b>58</b>
<b>6.7</b>	Les résultats de l'influence de la variation des masses	<b>60</b>
<b>6.8</b>	Les résultats de millier quantité d'argile activée ajoutée pour les différentes tailles utilisée	<b>63</b>

## LISTE DES ABREVIATIONS

CEC : capacité d'échange cationique.

DBO<sub>5</sub> : Demande biochimique en oxygène.

DCO : Demande chimique en oxygène

DRX : Diffraction des rayons X.

EDX : Dispersive en Energie des Rayons X.

H : Haute affinité.

IFTR : Infra Rouge à Transformation de Fourier.

L : Langmuir.

MEB : Microscope électronique à balayage.

MES : Matières en suspension.

MO : Méthyle Orange.

MVS : Matières volatiles en suspension.

pH : potentiel hydrogène.

POA : Les procédés d'oxydation avancée.

S : Sigmoide.

### Sommaire

Remerciement.

Dédicace.

Dédicace.

Résumé.

Liste des figures.

Liste de tableaux.

Liste des abréviations.

Introduction générale ..... 1

### Partie bibliographique

#### Chapitre 1 : la pollution

1 La pollution ..... 2

2 Les diverses catégories de pollution ..... 2

2.1 La pollution physique ..... 2

2.2 La pollution chimique ..... 2

2.3 La pollution biologique ..... 2

3 Paramètres de pollution ..... 2

3.1 Paramètres physiques ..... 2

3.1.1 Température ..... 3

3.1.2 Matières en Suspension (MES) ..... 3

3.1.3 Substances volatiles en suspension (VMS) ..... 3

3.1.4 Valeur pH ..... 3

3.2 Paramètres chimiques ..... 3

3.2.1 Demande Biochimique en Oxygène « DBO<sub>5</sub> » ..... 3

3.2.2 Demande chimique en oxygène DCO ..... 3

3.2.3 Azote ..... 4

3.2.4 Phosphore ..... 4

3.2.5 Chlorures ..... 4

#### Chapitre 2 : les colorants

1 Généralités ..... 5

2 Définition d'un colorant ..... 5

3 Classification des colorants textiles ..... 6

4 Propriétés physico-chimiques des colorants ..... 6

5 Utilisation des colorants ..... 6

## Sommaire

---

5.1	Dans l'industrie.....	6
5.2	Dans la chimie .....	7
5.3	En biologie .....	7
6	Les colorants et leurs impacts environnementaux .....	7
7	Méthodes de traitement de pollution .....	7
7.1	Méthode physique.....	7
7.1.1	Filtration membranaire .....	7
7.1.2	Adsorption sur charbon actif.....	7
7.1.3	Coagulation – Agrégation.....	8
7.2	Méthode chimique.....	8-9
7.2.1	Procédé d'oxydation chimique classique.....	9
7.2.2	Processus d'oxydation avancé (POA) .....	9-10

### Chapitre 3 : Phénomène d'adsorption

1	Introduction .....	11
2	Définition .....	11
3	Les types d'adsorption .....	11
3.1	L'adsorption physique.....	12
3.2	L'adsorption chimique (chimisorption).....	12
4	Description du mécanisme d'adsorption .....	13-14
5	Isothermes d'adsorption .....	14
5.1	Les classifications des isothermes d'adsorption .....	14
5.2	Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption .....	15
5.2.1	Modèle de Langmuir .....	15-16
5.2.2	Modèle de Freundlich.....	16
6	Principaux facteurs influençant l'adsorption.....	16-17
7	Cinétique d'adsorption.....	17

### Chapitre 4 : l'argile

1	Introduction .....	18
2	Définition d'argile .....	18-19
3	Généralement la structure de l'argile est composée de deux unités .....	19
3.1	La couche tétraédrique .....	19
3.2	La couche octaédrique .....	20
4	Types d'argile.....	20
4.1	Kaolinite.....	20-21
4.2	Illite.....	21
4.3	La bentonite.....	21
5	Propriétés d'argile brute.....	21
5.1	Capacité d'échange ionique.....	21
5.2	Surface spécifique.....	21
5.3	Phénomène de gonflement .....	22

### PARTIE EXPERIMENTAL

Introduction.....	23
-------------------	----

### Chapitre 5: Matériels et méthodes

1	Objectif .....	24
2	Les techniques d'analyses et de caractérisations.....	24
2.1	Spectrophotomètre UV-Visible (UV-2005 SELECTAP(Spain)).....	24
2.2	Diffraction des rayons X (DRX) .....	25
2.3	Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	25
2.4	Microscope électronique à balayage (MEB/EDX) .....	25-26
3	Les matériels et produits utilisés .....	26
3.1	Les matériels utilisés.....	26
3.2	Les produits utilisés .....	29
4	Les isothermes d'adsorption .....	32
4.1	Modèle de Langmuir.....	32-33
4.2	Modèle de Freundlich .....	33-34
5	Les méthodes utilisées .....	34
5.1	Détermination le taux d'humidité.....	34

## Sommaire

---

5.2 Détermination le taux de cendres .....	34
5.3 La quantité de polluants adsorbés.....	34-35
6 Modes opératoire .....	35
6.1 Détermination de potentiel hydrogène (pH).....	35
6.2 Activation de l'argile brute .....	35-36
6.2.1 Broyage.....	36
6.2.2 Séchage.....	36
6.2.3 Tamisage.....	37
6.2.4 Traitement d'argile.....	37
6.2.5 Activation d'argile.....	37
6.3 Préparation de polluant de méthyle orange 5 mg/L.....	37-38
6.4 Courbe d'étalonnage .....	38-39
6.5 Etude de la dépollution de méthyle orange .....	39
6.5.1 Effet de temps .....	40
6.5.2 Effet de pH.....	40
6.5.3 Effet de concentration initiale de MO .....	40
6.5.4 Effet de masse .....	41
6.6 Conclusion.....	41

### Chapitre 6 : Résultats et discussions

1 Introduction.....	42
2 Analyse préliminaire de l'argile brute.....	42
3 Caractérisation des argiles avant et après activation.....	43
3.1 Diffraction des rayons X.....	43-44
3.2 Infrarouge (IFTR).....	44-45
3.3 Microscope électronique à balayage (MEB) .....	46-47
3.4 EDX (Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie).....	47-48
4 Dépollution et procédure d'analyse .....	48
4.1 Cinétiques des différentes tailles d'argile activée (temps de contact).....	48-50
4.2 Influence du pH .....	50
4.3 Influence de la concentration initiale du MO .....	51-54
4.3.1 Etablissement des isothermes simple d'adsorption.....	55-56

## Sommaire

---

4.3.2 Modélisation des isothermes d'adsorption.....	56-58
4.4 Influence de la masse d'adsorbant.....	59-63
Conclusion générale.....	64-65
Référence.....	66-72



# **Introduction général**

### Introduction générale

L'eau est un élément indispensable à l'existence des êtres vivants. Son rôle est fondamental pour le développement économique de la civilisation humaine, étant largement utilisée dans de nombreux secteurs, notamment l'industrie et l'agriculture. Cette ressource vitale est également connue pour sa grande fragilité, d'où la nécessité d'améliorer les moyens efficaces pour la protéger contre la pollution.

Les colorants organiques figurent parmi les polluants qui représentent un grand risque pour l'environnement et la santé humaine, en raison de leur résistance à la biodégradabilité [1]. Certains colorants sont réputés pour être des substances cancérigènes, toxiques et persistantes dans l'environnement [2].

Notre travail se concentre sur la technique d'adsorption sur les argiles naturelles, car elle est considérée comme l'une des méthodes les plus favorables pour l'élimination des colorants, en raison de son efficacité et de sa simplicité d'utilisation. Le principe du traitement par adsorption consiste à piéger les colorants grâce à l'argile activée [3]. Nous nous intéressons à étudier la capacité d'adsorption d'un colorant fréquemment présent dans les effluents industriels et domestiques, tel que le méthyle orange, par l'argile activée de la région Chaaba Elhamra Mesila.

Notre mémoire est divisé en deux parties principales : une partie bibliographique et une partie pratique. La première partie est divisée en quatre chapitres principaux, commençant par un aperçu bibliographique sur la pollution, suivi d'un deuxième chapitre sur les colorants et les méthodes de traitement. Ensuite, le troisième chapitre traite de la description du phénomène d'adsorption, suivi d'un quatrième chapitre qui aborde la structure et les propriétés générales des argiles. Dans la partie pratique, nous détaillons les matériels et méthodes utilisés, la caractérisation de notre solide par DRX, FTIR, MEB et EDX, ainsi qu'une partie dédiée à la dépollution en modifiant les paramètres influant sur l'adsorption, avec l'interprétation et la discussion des résultats obtenus, nous terminons notre travail par une conclusion générale.

# **Partie Bibliographique**

# **Chapitre 1 : la pollution**

# **Chapitre 1 : la pollution**

---

## **1 La pollution :**

La pollution est une dégradation ou une perturbation du milieu qui résulte généralement de l'apport de matière ou de substances exogènes. Selon la nature ou la quantité de polluant, ses effets peuvent modifier ou détruire le fonctionnement du milieu [4]. Est une modification indésirable de l'environnement naturel qui se produit en tout ou en partie en tant que sous-produit de l'activité humaine par des impacts directs ou indirects résultant de la perturbation des écosystèmes, entraînant la migration de certaines espèces, jusqu'à l'extinction. [5]

## **2 Les diverses catégories de pollution :**

La pollution peut être classée de différentes manières. Les polluants peuvent être classés en trois catégories : pollution physique, pollution chimique et pollution biologique.

### **2.1 La pollution physique :**

On parle de ce type de pollution quand le milieu pollué est modifié dans sa structure physique par divers facteurs. Elle regroupe la pollution mécanique (effluents solides), la pollution thermique (réchauffement de l'eau par des usines) et la pollution nucléaire (retombées de radioéléments issus des explosions d'armes nucléaires, résidus des usines atomiques et accidents nucléaires). [6]

### **2.2 La pollution chimique :**

Cela est dû aux polluants chimiques organiques et minéraux produits par diverses activités anthropiques. Ce type de contamination comprend les solvants et les métaux (Zn, Pb, Cd, etc.) et des décharges industrielles. [7]

### **2.3 La pollution biologique :**

La bio-contamination signifie la contamination microbienne de l'environnement. Non seulement il est inhalé et ingéré, mais une introduction prématurée peut également faire une différence dans les communautés Espèces animales ou végétales. [8,9]

## **3 Paramètres de pollution :**

### **3.1 Paramètres physiques :**

Le milieu récepteur peut changer selon la nature des eaux usées ils se répandent. Ces changements dépendent des paramètres physiques impliqués. Ceux-ci inclus :

## **Chapitre 1 : la pollution**

---

### **3.1.1 Température :**

La température est le paramètre le plus important de la pollution de l'eau. Elle influence directement le comportement de diverses substances contenues dans l'eau.

### **3.1.2 Matières en Suspension (MES) :**

Ce sont des substances insolubles dans l'eau et peuvent être éliminées par centrifugation ou filtration. MES se compose des matériaux suivants : sable, argile, boue, matières organiques diverses, minéraux, matières végétales ...etc.

Le MES représente la part la plus importante de la pollution de l'eau et cette part devrait être :

- Des niveaux élevés entravent la transmission de la lumière et doivent être supprimés.
- Il réduit l'oxygène dissous et limite le développement de la vie aquatique.

### **3.1.3 Substances volatiles en suspension (VMS) :**

Ils représentent la partie organique le MES est représentée 70 à 80 %.

### **3.1.4 Valeur pH :**

Ce paramètre affecte directement la solubilité des différents composants en solution. En effet, l'agressivité de l'eau est fonction de la valeur du pH, et l'adoucissement à la chaux et à la soude est pertinent pour déterminer la valeur du pH.

## **3.2 Paramètres chimiques :**

### **3.2.1 Demande Biochimique en Oxygène « DBO<sub>5</sub> » :**

DBO<sub>5</sub> est la demande biochimique en oxygène requise par les micro-organismes pendant 5 jours pour décomposer ou minéraliser la matière organique présente dans 1 litre d'eau. Plus la charge organique est élevée, plus la DBO<sub>5</sub> est élevée.

### **3.2.2 Demande chimique en oxygène DCO :**

Il représente la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder chimiquement une substance organique et minérale contenues dans 1 litre d'eau.

La DCO est un paramètre très important pour la surveillance des eaux usées municipales et industrielles.

## **Chapitre 1 : la pollution**

---

### **3.2.3 Azote :**

Les eaux usées contiennent de grandes quantités de nutriments tels que l'azote et le phosphore, qui se présentent sous différentes formes dans le milieu naturel, favorisant ainsi la croissance rapide des algues et des plantes aquatiques.

### **3.2.4 Phosphore :**

Le phosphore est présent dans les eaux usées sous forme de sels inorganiques, d'orthophosphates et de polyphosphates, ou composés organiques fixés dans les matières solubilisées ou en suspension, participe à la réduction de la dureté de l'eau et facilite l'excrétion des huiles et graisses.

### **3.2.5 Chlorures :**

Les chlorures sont présents dans l'eau à des concentrations variables. [10]

# **Chapitre 2 : les colorants**



### 1 Généralités :

Un colorant est une substance qui a la capacité de se colorer et de se lier à des substances. La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur structure chimique [11].

Ces composés sont utilisés pour teindre divers matériaux, y compris les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les aliments et d'autres matériaux. Les colorants sont des produits contenant des colorants organiques purs avec divers additifs et agents de coupe pour faciliter leur utilisation, selon la terminologie industrielle moderne.

La capacité des colorants à absorber le rayonnement optique dans le spectre visible (400-800 nm) est ce qui les distingue [12]. Un spectrophotomètre, qui rapporte l'absorbance du colorant en fonction de la longueur d'onde, est utilisé pour mesurer cette absorbance.

Les colorants sont un groupe très varié de composés chimiques qui partagent une caractéristique commune : ils peuvent colorer permanente ment les tissus, le cuir et le papier. Ces colorants sont constitués de substances aromatiques dont les électrons fortement délocalisés ont la capacité d'absorber certaines longueurs d'onde de la lumière [13].

La structure et la composition chimique des composés organiques déterminent leurs propriétés colorantes. Les colorants sont généralement des composés organiques aromatiques insaturés [14]. L'industrie textile et les pharmacies de nettoyage rejettent ce colorant.

Les vêtements résistent bien aux processus de nettoyage conventionnels et sont peu ou pas biodégradables. Ils sont pour la plupart désagréables visuellement dans l'eau contaminée, mais certains sont mutagènes et cancérigènes [15].

### 2 Définition d'un colorant :

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 400 à 800 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 chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochrome qui assurent la solubilité du colorant dans l'eau [16].

### 3 Classification des colorants textiles : [17]

- Les colorants acides ou anioniques.
- Les colorants basiques ou cationiques.
- Les colorants de cuve
- Les colorants directs.
- Les colorants à mordants.
- Les colorants réactifs.
- Les colorants développés ou azoïques.
- Les colorants dispersés.

### 4 Propriétés physico-chimiques des colorants :

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de tendre .Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre.

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 photo lytique.
- Résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes.

Les propriétés spécifiques des colorants organiques augmentent leur résistance dans l'environnement et les rendent moins susceptibles de subir la biodégradation [18].

### 5 Utilisation des colorants :

Les colorants ont toujours un rôle très important dans notre vie quotidienne soit dans l'industrie, la chimie, en biologie.....

#### 5.1 Dans l'industrie :

- Dans l'industrie du bâtiment : peintures, matériaux de construction, céramique .....
- Dans l'industrie des matières plastiques.
- Dans l'industrie des cosmétiques.
- Dans l'industrie alimentaire comme un colorant et conservateur.

### **5.2 Dans la chimie :**

On utilise des indicateurs colorés pour suivre, à l'œil nu ou en utilisant un spectrophotomètre, l'évolution d'une réaction chimique ou d'un dosage .On trouve les indicateurs de pH, indicateurs redox, indicateurs de complexométrie.

### **5.3 En biologie :**

On utilise des colorants lors d'observations microscopiques pour révéler les constituants particuliers d'une cellule .Des colorants sensibles au potentiel sont utilisés en neurobiologie afin de suivre l'activité électrique des neurones [19].

## **6 Les colorants et leurs impacts environnementaux :**

Même à de très faibles concentrations ( $< 1 \text{ mg L}^{-1}$ ), de nombreux colorants sont visibles dans l'eau. Par conséquent, ils contribuent à la pollution en produisant une quantité importante d'eau usée contenant des colorants résiduels.

Le rejet de des eaux résiduelles dans l'écosystème est une source importante de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire. [17]

## **7 Méthodes de traitement de pollution :**

### **7.1 Méthode physique :**

#### **7.1.1 Filtration membranaire :**

La filtration membranaire par commande hydraulique existe en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. Les eaux usées traversent la membrane semi-perméable et produit un rétentat qui retient les contaminants en amont plus grands que la taille des pores et piège le perméat purifié et les contaminants organiques.

#### **7.1.2 Adsorption sur charbon actif :**

Les contaminants passent de la phase liquide à la phase solide lors de l'adsorption. L'adsorbant le plus utilisé pour la réduction de la couleur est le charbon actif, mais il est très cher et nécessite une régénération.

### 7.1.3 Coagulation – Agrégation :

Tout processus physico-chimique dans lequel des flocculants chimiques transforment des particules colloïdales ou des solides en fine suspension en espèces plus visibles et séparables (flocons) est appelé floculation ou agglomération. La sédimentation et la filtration sont utilisées pour séparer les flocons formés, qui sont ensuite séparés par un vide. Ne peut pas être agrégé utilisé pour les colorants qui sont extrêmement hydrophobes. [20]

### 7.2 Méthode chimique :

Les méthodes chimiques de traitement des eaux usées bénéficient de deux types de propriétés :

- Les caractéristiques chimiques des polluants, concernant leur tendance à réagir ou à interagir avec les produits chimiques de traitement.
- Les caractéristiques chimiques des produits de réaction entre les polluants et les produits chimiques de traitement, concernant leurs solubilités, volatilités ou autres propriété liée à l'incapacité du produit à rester en solution ou en suspension aqueuse.

En général, six processus chimiques peuvent être utilisés pour éliminer les substances des eaux usées [21] :

- Réaction pour produire un solide insoluble.
- Réaction pour produire un gaz insoluble.
- Réduction de la charge de surface pour produire la coagulation d'une suspension colloïdale.
- Réaction pour produire une substance biologiquement dégradable à partir d'une substance non biodégradable.
- Réaction pour détruire ou désactiver d'une autre manière un agent chélatant.
- Oxydation ou réduction pour produire une substance non opposable ou une substance qui peut être éliminée plus facilement par l'une des méthodes précédentes.

Lorsque les méthodes biologiques ne fonctionnent pas, les méthodes d'oxydation chimique sont généralement utilisées. Elles peuvent être utilisées dans les processus biologiques comme étape de prétraitement. En effet, ces méthodes reposent sur l'oxydation directe ou indirecte des polluants organiques par des substances fortement oxydantes telles que l'O<sub>3</sub>, le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, l'O<sub>2</sub> et l'OH<sup>-</sup>. Les composés organiques peuvent être dégradés par ces

espèces chimiques jusqu'au stade de la minéralisation. Il a été démontré que ces méthodes d'oxydation sont très efficaces. Il existe de nouvelles méthodes pour produire des substances oxydantes, telles que :

- Les procédés classiques d'oxydation chimique.
- Les procédés d'oxydation avancée (POA). [22]

### 7.2.1 Procédé d'oxydation chimique classique.

La catalyse d'oxydation joue un rôle important dans le processus de nettoyage des polluants. Elle repose sur l'ajout d'un agent oxydant à la solution à traiter. Les principaux agents oxydants sont :

**$\text{Cl}_2$**  : Il s'agit d'un agent oxydant modérément fort utilisé dans le traitement de l'eau. Il est utilisé comme l'ozone pour la désinfection. Cependant, il y a un inconvénient à produire des sous-produits halogénés qui peuvent être cancérigènes pour les êtres humains.

**$\text{O}_2$**  : Il est considéré comme un oxydant modéré et le coût tolérable de ce procédé le rend fréquemment choisi.

**$\text{H}_2\text{O}_2$**  : Il est considéré comme l'un des agents oxydants les plus efficaces et recommandés pour divers procédés. Il peut être utilisé avec ou sans catalyseur. Cependant, pour la plupart des produits organiques, l'utilisation de cet agent oxydant seul est inefficace.

**$\text{O}_3$**  : C'est un agent oxydant très puissant et il a presque les mêmes avantages que l'oxygène et le peroxyde d'hydrogène. Le problème principal de l'utilisation de cet oxydant est son instabilité qui nécessite une production sur site.

Il a été observé que ces oxydants ne provoquent pas toujours l'oxydation chimique.

Très efficace contre les contaminants organiques persistants. Une méthode d'oxydation complexe est employée [23].

### 7.2.2 Processus d'oxydation avancé (POA)

Il a fallu développer diverses méthodes de traitement de l'eau.

C'est ainsi qu'est né le procédé d'oxydation avancée (AOP).

Ils existent depuis des décennies et ont été définis par Glaze en 1987.

## Chapitre 2 : les colorants

---

Processus de traitement de l'eau qui se déroule à température ambiante et produit des oxydants puissants tels que les radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\cdot$ ) [24].

À ce jour, cette technologie a prouvé sa grande efficacité.

C'est une méthode de traitement peu coûteuse qui peut être utilisée pour éliminer les contaminants, etc., mais elle est très difficile à traiter. B. Contaminants réfractaires ou persistants.

Ce processus a été créé pour les eaux usées gazeuses et aqueuses.

C'est une alternative très intéressante à son utilisation.

Les radicaux libres comme  $\text{O}_2$  et  $\text{HO}_2$  sont des radicaux très puissants, ont de nombreux avantages et ne sont pas sélectifs, ce qui les rend très efficaces dans la purification de l'eau.

Il a un potentiel d'oxydation très élevé, est non toxique, facile à manipuler, ne corrode pas les équipements et est peu coûteux.  $\text{OH}^\cdot$  est extrêmement actif et réagit rapidement aux contaminants [25].

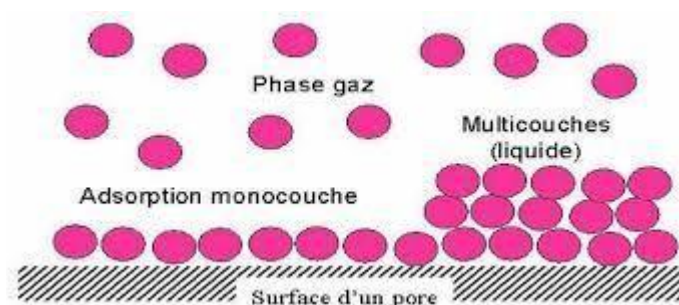
# **Chapitre 3 : Phénomène d'adsorption**

### 1 Introduction

Le phénomène d'adsorption est largement utilisé pour la dépollution et la purification dans de nombreux domaines, tels que les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, ainsi que dans les applications environnementales et pharmaceutiques, le procédé de séparation par adsorption est aujourd'hui l'une des technologies les plus importantes [26]. Pour mieux définir l'importance de l'adsorption, ce chapitre explique sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influents sur l'adsorption. [27].

### 2 Définition

L'adsorption est un processus physico-chimique qui change la concentration à l'interface de deux phases non miscibles. Il est important de différencier l'adsorption, qui se produit sur la surface, de l'absorption, qui se produit en profondeur. Dans cette étude, nous examinerons les processus d'adsorption liés aux interfaces liquide/solide, c'est-à-dire l'adsorption des liquides par des solides généralement considérés comme des phases pures, qu'ils soient purs ou en mélange [28]. La désorption est le processus inverse par lequel les molécules se détachent de la surface des matériaux. De plus, l'adsorption se produit spontanément lorsqu'une surface solide est mise en contact avec un gaz ou un liquide [29].



**Figure 3.1 :** Phénomène d'adsorption

### 3 Les types d'adsorption

Suivant la nature des liaisons entre l'adsorbat et les particules adsorbées, les forces responsables du phénomène d'adsorption peuvent être de nature physique ou chimique, conduisant ainsi à deux types d'adsorption : l'adsorption physique « physisorption » et l'adsorption chimique « chimisorption ».



### 3.1 L'adsorption physique :

Lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals, c'est une adsorption de type physique.

Ce type d'adsorption est distingué par [30] :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide.
- La chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé.
- La réversibilité relativement facile et une absence de spécificité. [31]

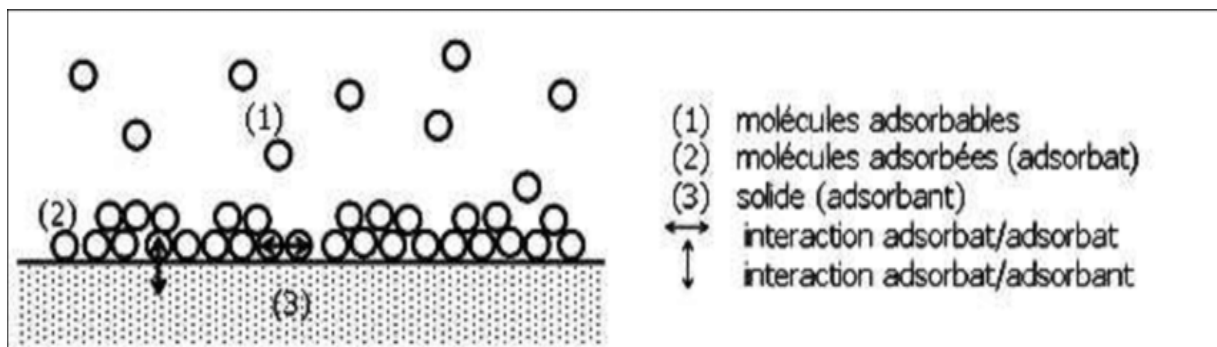


Figure 3.2: Schéma de l'adsorption physique .

### 3.2 L'adsorption chimique (chimisorption) :

L'adsorption chimique, également appelée chimisorption, est une forme d'adsorption irréversible, lente et très précise qui modifie les molécules adsorbées. Les molécules directement liées au solide par une forte liaison chimique de type covalente, accompagnées d'une forte variation d'énergie d'activation, ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. L'énergie d'adsorption est plus forte que l'adsorption physique à 40 à 200 KJ/mol. [32, 33].

#### Comparaison entre les deux types d'adsorption

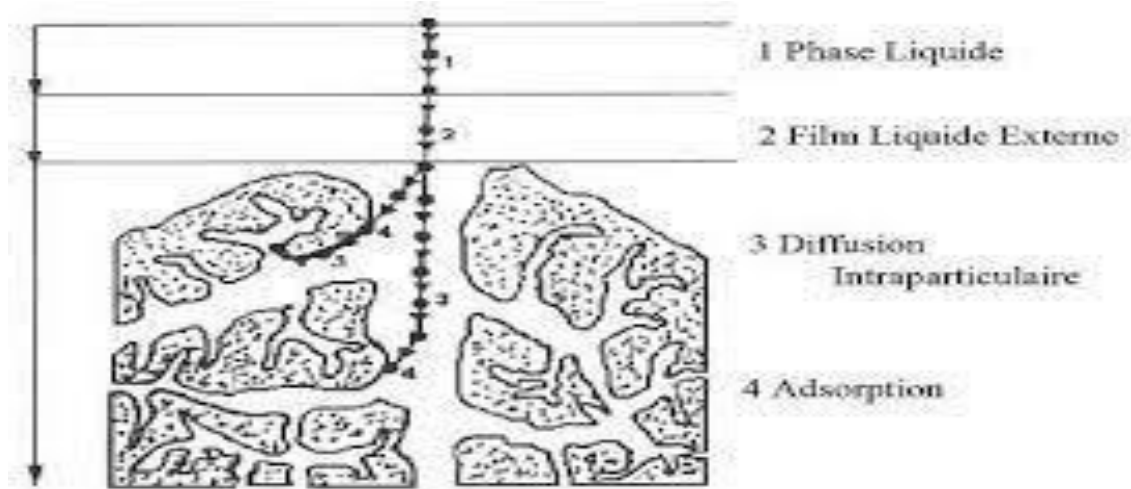
L'étude comparative entre les deux types d'adsorption selon les interprétations [34]. théoriques qui peuvent justifié les résultats expérimentaux des travaux effectués sont résumés dans le tableau 3.1.

**Tableau 3.1** : Principales différences entre les deux types d'adsorption .

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevé
Chaleur d'adsorption	5Kcal/mol environ	10Kcal/mol environ
Liaison	Physique : Vander waals	Chimique
Cinétique	Rapide, réversible	Lente irréversible
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Couche formée	Mono ou multicouches	Uniquement monocouches

#### 4 Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption est principalement effectuée en quatre étapes. La figure (3.3) montre un matériau (adsorbant) avec les divers domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques susceptibles de rentrer en interaction avec le solide [35-36].



**Figure 3.3** : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux .

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes [37] :

- Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.

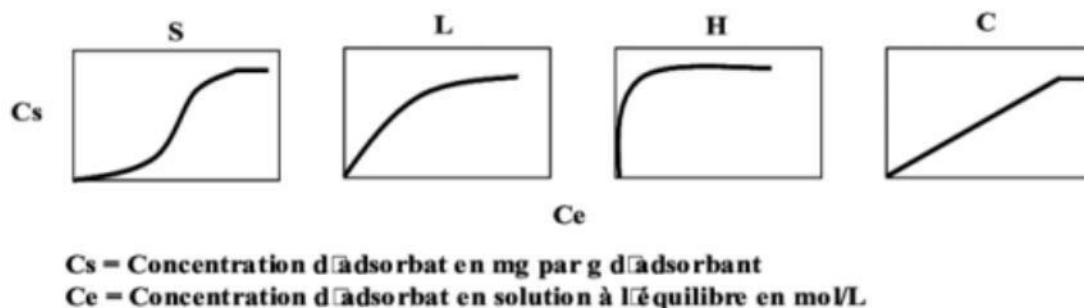
- Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers La surface des grains)
- Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

### 5 Isothermes d'adsorption

Le comportement de chaque système adsorbant/adsorbât diffère. Leur comportement isotherme est souvent utilisé pour traiter les phénomènes d'adsorption. La relation existante entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante est illustrée par des courbes isothermes.

#### 5.1 Les classifications des isothermes d'adsorption :

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : **S**(Sigmoïde), **L**(Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). Les isotherme sont présenté sur la figure 3.4 :



**Figure 3.4 :** Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al

##### 5.1.1 Isotherme de type S :

Il se forme lorsqu'une molécule polaire est adsorbée sur un adsorbant polaire. Et dans les solvants polaires. L'adsorption du solvant est visible par adsorption Au fur et à mesure que la quantité d'adsorption augmente, il devient progressivement plus facile à adsorber. L'explication proposée est que les molécules adsorbées favorisent l'adsorption de molécules ultérieures par attraction latérale, aboutissant à la formation d'une couche adsorbée dans laquelle les molécules sont adsorbées verticalement. Cette disposition est préférée

lorsque le solvant entre en compétition avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption [38, 39].

### 5.1.2 Isotherme de type L :

Ils s'appellent Langmuir et sont la chose la plus commune qui les distingue. Au fur et à mesure que la couverture de surface de l'adsorbant augmente, la courbe devient concave par rapport à l'axe de concentration et l'élimination du soluté devient de plus en plus difficile. Cette isotherme suggère que l'adsorption des molécules de soluté se produit à plat sur la surface de l'adsorbant, avec une faible compétition entre les molécules de solvant et de soluté pour occuper les sites d'adsorption [38,39].

### 5.1.3 Isotherme de type H :

Celles-ci se produisent lorsqu'il existe une affinité entre un adsorbant et un adsorbat. Très faible valeur A différentes concentrations, la courbe commence à des valeurs positives sur l'axe d'adsorption au lieu de zéro. Cette isotherme peut être considérée comme un cas particulier de l'isotherme L. Ces isothermes se produisent lorsque la chimisorption ou l'échange d'ions de solutés se produit. [38,39]

### 5.1.4 Isothermes de type C :

Cette classe est caractérisée par l'adsorption de molécules de soluté. Haute affinité avec les adsorbants. Cela se produit lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites d'adsorption, et lorsque l'adsorption implique des molécules flexibles qui peuvent pénétrer dans les pores pour déplacer les molécules de solvant [40].

## 5.2 Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption :

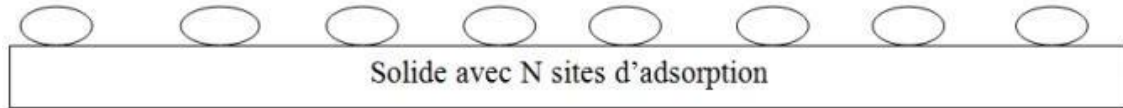
Plusieurs modèles peuvent être utilisés pour décrire les isothermes d'adsorption. Chaque modèle est présenté sous forme d'une équation ajustée qui peut inclure plusieurs paramètres.

### 5.2.1 Modèle de Langmuir :

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption des molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes [23] .

- l'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie ;
- l'adsorption se produit en monocouche ;

- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface ;
  - La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption) ;
  - le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.

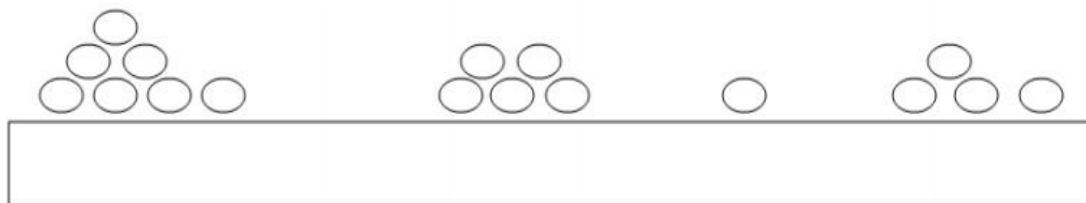


**Figure 3.5 :** Modélisation de l'adsorption selon Langmuir.

### 5.2.2 Modèle de Freundlich :

En 1962, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou Liquide [41,42 ,43]. Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- Pas de phénomène de saturation (possibilité d'une adsorption infinie) ;
- L'existence de multicouche avec la possibilité d'interaction entre les espèces adsorbées ;
- Une distribution hétérogène des énergies d'adsorption.



**Figure 3.6 :** Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich.

## 6 Principaux facteurs influençant l'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés peuvent affecter l'adsorption d'une substance sur un support, desquels nous citons [44]

- La polarité et la polarisabilité des molécules adsorbées .
- La taille de ces molécules .
- La nature de leurs groupements fonctionnels .
- Leur pKa .
- Leur solubilité .

- La composition du milieu adsorbant (teneur en argile, en matière organique, en eau, température).
- Le pH du milieu.

### 7 Cinétique d'adsorption

L'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat est connue sous le nom de cinétique d'adsorption. La vitesse d'adsorption d'un soluté d'une solution dépend de plusieurs facteurs, y compris la nature de l'adsorbant, l'adsorbat et la vitesse d'agitation du milieu. Ils ont démontré que les adsorbants adsorbent relativement rapidement sur des solides non poreux. En quelques minutes, l'équilibre est atteint. L'adsorption sur un solide poreux est cependant beaucoup plus lente.

Pour modéliser le processus, Généralement trois modèles sont utilisés pour l'analyse de la cinétique d'adsorption :

- Modèle de premier ordre
- Modèle de second-ordre
- Modèle de diffusion intra-particulaire. [45]

# **Chapitre 4 : Les argiles**

### 1 Introduction

Le terme argile vient du mot grec « argilo », dont la racine Argos signifie blanc, ce sont des aluminosilicates dont la structure est formée d'un empilement de feuillets [46].

La notion d'argile ne fait pas seulement référence à une formation rocheuse et à la matière première qui en découle, qui sont décrites ci-dessous, mais elle fait également référence à un domaine granulométrique composé de particules minérales dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ( $< 2 \mu\text{m}$ ) [47,48]. Ainsi, l'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines présents sous forme de débris rocheux de composition très variée [49].

Les argiles sont des aluminosilicates appartenant à la famille des phyllo silicates hydratés, et ubiquistes à la surface de la terre [50]. Elles peuvent être divisées en deux grands groupes : le Kaolin et les argiles gonflantes. Ces dernières sont subdivisées en :

- 1) Argiles cationiques, les plus répandues dans la nature.
- 2) Argiles anioniques, plus rares dans la nature, mais relativement simples et peu coûteuses à synthétiser.

Les argiles proviennent de la dégradation et de l'altération des roches : altération physique causée par les variations de température, mais surtout altération chimique causée par l'eau qui permet la dégradation en particules très fines. La grande diversité des argiles peut être attribuée aux conditions dans lesquelles cette dégradation a eu lieu et à l'état d'avancement de cette dégradation [51].

### 2 Définition d'argile :

L'argile a plusieurs définitions, le terme « argile » n'aura un sens différent en mécanique des sols et des roches, ou en physique du sol ; il désigne, selon les cas, un ensemble d'espèces minérales, une famille de roches, une catégorie de sols ou encore une classe granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à 2 micromètre [52].

Les termes structuraux ont été standardisés par les comités de nomenclature de l'AIPEA [53].



## Chapitre 4 : les argiles

Les termes « plans », « couches » et « feuilles » sont utilisés pour décrire des arrangements d'atomes plus ou moins épais, et ils sont utilisés de la manière suivante :

Les atomes composent les plans.

Une combinaison de plans forme des couches tétraédriques ou octaédriques

(Figure 4.1).

Les feuillets sont conformes à des combinaisons de couches ;

La zone interfoliaire peut contenir des cations, de l'eau, des cations hydratés, des molécules organiques ou des feuilles entières.

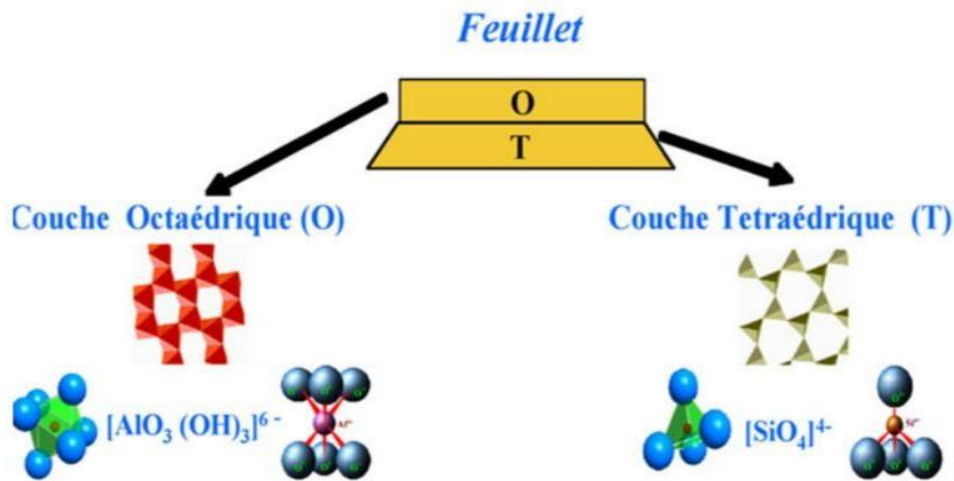


Figure 4.1: Schéma d'un feuillet, couche et d'un plan d'atomes [53]

### 3 Généralement la structure de l'argile est composée de deux unités :

#### 3.1 La couche tétraédrique :

Le tétraèdre  $\text{SiO}_4$  est l'unité cristallographique de base des phyllosilicates, qui font partie du groupe des silicates. Ils sont constitués d'arrangements de tétraèdres qui sont susceptibles de produire des feuillets de grande taille et dont la structure de base est  $\text{Si}_2\text{O}_5$  en raison d'une liaison entre deux tétraèdres par un oxygène. (Figure 4.2).

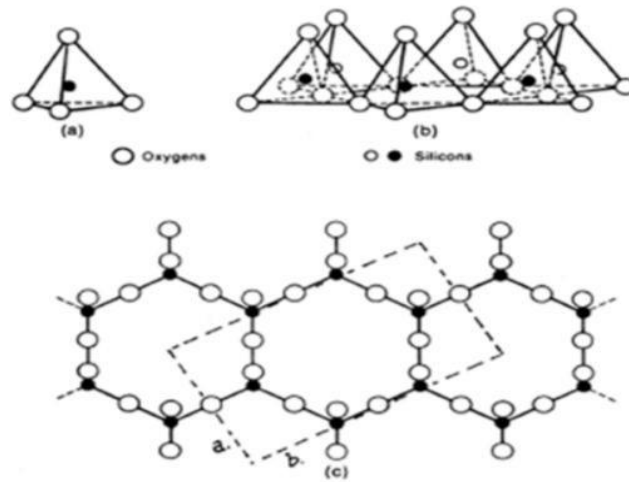


Figure 4.2: Eléments structuraux des tétraèdres [53].

### 3.2 La couche octaédrique :

Utilise deux structures de base qui sont (Figure 4.3) :

- La structure brucite.
- La structure gibbsite

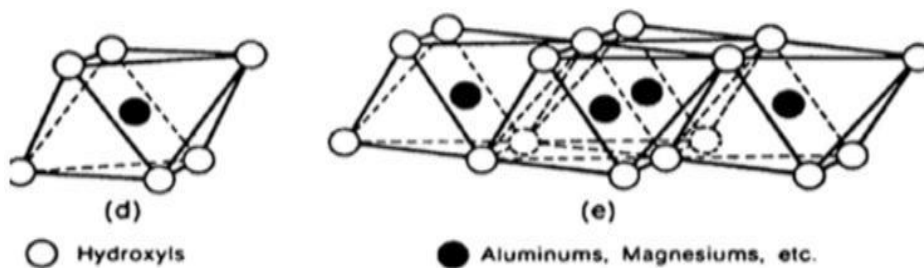


Figure 4.3: Eléments structuraux des octaèdres [53].

## 4 Types d'argile

Parmi les deux cents types d'argiles, on rencontrera dans les travaux liés à la géotechnique [54], essentiellement les argiles monominérales suivantes : la kaolinite, l'illite et la bentonite.

### 4.1 Kaolinite :

La géotechnique [55] concerne principalement les argiles monominérales ci-dessous : kaolinite La kaolinite ne présente aucune substitution isomorphique et les charges disponibles

## Chapitre 4 : les argiles

---

pour fixer les cations hydratables ne se trouvent qu'en bordure des feuillets élémentaires. La taille de la particule est d'environ 1 $\mu$ m.

### 4.2 Illite :

Le feuillet principal est de 2/1. Dans les couches tétraédriques, un cation  $Al^{3+}$  remplace un cation  $Si^{4+}$  sur quatre. Des ions potassiums  $K^+$  anhydres situés entre les feuillets compensent le déficit de charge qui en résulte. Le potassium entre les feuillets empêche toute hydratation et expansion foliaire en équilibrant les charges internes.

### 4.3 La bentonite :

Le feuillet élémentaire est 2/1 et le déficit de charge interne aux feuillets est causé par les cations  $Mg^{2+}$  qui remplacent les cations  $Al^{3+}$  dans la couche octaédrique. Des cations hydratés échangeables situés entre les feuillets compensent ce manque de charge. Les paramètres minéralogiques, la nature des cations échangeables et la concentration en sels de la solution déterminent le nombre de feuillets. Un assemblage de particules primaires bord à bord est appelé unité morphologique. [56].

## 5 Propriétés d'argile brute :

### 5.1 Capacité d'échange ionique:

Il est certain que les argiles ont une capacité d'échange ionique en raison de la substitution de  $Al^{3+}$  par  $Mg^{2+}$  dans la couche octaédrique. Ou aux phénomènes de bordure, par la concentration des déficits de charge en couche tétraédrique de silicium et d'oxygène et en couche octaédrique d'aluminium et d'oxygène. L'hydrolyse des molécules d'eau entraîne la formation de groupes silanole (Si-OH) ou aluminol (Al-OH), qui peuvent capter ou libérer des protons en fonction du pH [57, 58]. La capacité d'échange cationique (CEC) est le nombre de cations monovalents qui peuvent être utilisés pour remplacer les cations compensateurs pour compenser la charge négative de 100 grammes d'argile. En règle générale, ses milli-équivalents pour cent gramme (meq/100g) sont utilisés [59].

### 5.2 Surface spécifique:

La surface spécifique d'un matériau comprend la surface externe et constituée des parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface non poreuse. Uniquement la surface interne est comparable à la surface des parois des micropores [60].

### 5.3 Phénomène de gonflement:

L'espace interfoliaire des argiles est occupé par des cations qui compensent le déficit de charge des feuillets d'argile. Lorsque le matériau est hydraté, ces cations ont la capacité de s'entourer de molécules d'eau. Dans le cas de la montmorillonite, les forces d'attraction électrostatiques entre les feuillets (force de Van der Waals) n'étant pas suffisantes pour s'opposer à la pénétration de l'eau dans les espaces interfoliaires, l'interaction de molécules d'eau dans les espaces interfoliaires conduit à un écartement des feuillets [61].

# **PARTIE EXPERIMENTAL**

## **Introduction**

Ce partie est réalisé au laboratoire pédagogique de CHIMIE de l'université de BLIDA 1, nous avons fait une étude expérimentale sur les différents paramètres qui jouent un grand rôle sur la dégradation du méthyle orange en solution aqueuse par l'argile naturel brute activée au laboratoire.

Dans un premier temps, la purification le broyage, tamisage de l'argile naturel brute de MSILA «Chaaba el Hamra».

L'argile avant et après l'activation est passée sur une série des moyens d'analyse techniques de caractérisation telle que le DRX, FTIR, MEB et EDX.

Afin de mieux comprendre le processus d'adsorption du méthyle orange (MO), plusieurs effets tels que le temps de contact, le pH, la concentration initiale de l'adsorbat et la masse de l'adsorbant.

# **Chapitre 5:**

## **Matériels et méthodes**

Tous ces travaux ont été réalisés durant la période du 05/12/2022 au 30/05/2023 au Laboratoire pédagogique de CHIMIE, Université SAAD DAHLEB Blida 1.

### 1 Objectif

L'objectif de cette partie est de caractériser le système d'adsorption (argile/colorant) et de déterminer l'élimination des colorants organiques, notamment le méthyl orange (MO), par l'argile activée.

### 2 Les techniques d'analyses et de caractérisations

#### 2.1 Spectrophotomètre UV-Visible (UV-2005 SELECTAP(Spain)) :

L'analyse par cet instrument s'appuie sur le fait que toute solution colorée traversée par un faisceau de lumière laisse une fraction de lumière incidente, coloré recherché comme le montre la loi de Beer-Lambert.

DO : densité optique.

$I$  et  $I_0$  : intensité du faisceau de lumière monochromatique de longueur d'onde à l'entrée et la sortie de la cellule de référence.

$L$  : épaisseur de la cuve (cm).

$C$  : concentration de l'adsorbat dans la solution (mg/l ou mol/l).

$\epsilon$  : coefficient d'extinction molaire (L/mg ou L/mol.cm)



**Figure 5.1** : Spectrophotomètre UV VISIBLE.



### 2.2 Diffraction des rayons X (DRX) :

L'analyse de diffraction des rayons X est une technique permettant d'étudier principalement le caractère cristallin d'un matériau, donnant aussi des informations sur les structures, les phases, la présence d'impuretés, la composition chimique, les orientations, la taille des grains, ainsi des informations sur le groupe d'espace, la dimension de la maille. C'est une analyse qualitative et quantitative. Le principe étant d'envoyer des faisceaux de rayons X sur un échantillon, ces faisceaux vont par la suite diffractés et interfèrent entre eux produisant un signal qui sera collecté par le détecteur. Cette technique a un champ d'application très large et dans plusieurs domaines tel que la métallurgie, elle sert aussi à différencier entre les composés ayant la même formule brute. [62]

L'appareil utilisé (Rigaku Miniflex 600) comporte un générateur à haute tension, il fonctionne à 600W. Le logiciel d'analyse est le Miniflex Guidance et le logiciel de traitement est le PDXL2.

### 2.3 Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) :

Afin de déterminer la composition de nos deux photocatalyseur, une analyse infrarouge est indispensable, cette analyse nous permet de déterminer les groupements fonctionnels constituant la molécule.

En absorbant de la lumière infrarouge, la molécule est excitée, par la suite un phénomène de vibration des liaisons à une fréquence bien déterminée se produit et qui peut correspondre à une vibration d'élongation ou une vibration de déformation [63].

### 2.4 Microscopie électronique à balayage (MEB/EDX) :

Le microscope électronique à balayage est un appareil utilisant un faisceau d'électrons afin de créer une image à trois dimensions qui donne ensuite des informations sur la morphologie ainsi que la composition. Le principe étant le suivant, un faisceau d'électrons est émis par un canon d'électrons, ce dernier va interagir avec l'échantillon afin de créer des électrons secondaires de plus faible énergie. Un détecteur est conçu spécialement pour les détecter et les convertir en un signal électrique. Un système de visualisation dans ce cas va permettre de construire une image à partir de l'ensemble des signaux reçus [64]. En complément, un spectre de dispersion en énergie (EDX) donne une information semi quantitative sur la composition chimique du matériau examiné.

## Chapitre 5: matériels et méthodes

Les observations sont effectuées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) équipé d'un détecteur EDX de marque HITACHI-TM10000

### 3 Les matériels et produits utilisés :

#### 3.1 Les matériels utilisés :

- **La balance analytique :**

C'est un instrument hautement sensible  $10^{-4}$  conçu pour mesurer la masse avec exactitude. La balance analytique a un paravent ou une chambre de pesée pour que les petits échantillons ne soient pas affectés par les courants d'air.



Figure 5.2 : Balance analytique.

- **Le four à moufle :**

C'est un four possède des options de chauffe pour répondre à une gamme étendue d'applications. Qu'il s'agisse le four offrent un préchauffage rapide et une régulation de la température jusqu'à 1200 °C.



Figure 5.3 : Four à moufle.

## Chapitre 5: matériels et méthodes

---

- **Le mortier et le pilon en agate :**

Le mortier et le pilon en agate est parfaitement adapté au procédé de broyage, concassage et mélanges dans les laboratoires.



**Figure 5.4 :** Mortier et pilon en agate.

- **Centrifugeuse (Unicen L1 42000 RPM) :**



**Figure 5.5:** Centrifugeuse.

- **Plaque agitatrice :**



**Figure 5.6 :** Plaque agitatrice.

- **Étuve :**



**Figure 5.7 :** Étuve.

- **pH mètre type (CONSORT C535 multi-paramètre analyser) :**



- **Tamiseur :**



**Figure 5.9 :** Série des tamis pour le tamiseur.

## Chapitre 5: matériels et méthodes

---

- **Creuse en porcelaine :**

Le choix de ce type de creuse et du aux leur Propriétés : La porcelaine est non poreuse, translucide sous faible épaisseur, résistante aux chocs thermiques et mécaniques.



**Figure 5.10 :** Creuse en porcelaine.

- Béchers (50ml).
- Fioles (50, 100, 1000 ml).
- Tubes à essai.
- Micro pipette.
- Barreaux magnétique.
- Verre de montre.
- Spatule.
- Micro pipette.
- Seringues.

### 3.2 Les produits utilisés :

- **Le chlorure d'hydrogène :**

Le chlorure d'hydrogène, de symbole chimique HCl, est un corps composé de chlore et d'hydrogène, incolore, toxique et hautement corrosif. Dans les conditions ambiantes de température et de pression, c'est un gaz qui forme des fumées blanches au contact de l'humidité.

Les caractéristiques de chlorure d'hydrogène sont illustrées dans le tableau A.1.

**Tableau 5.1 :** Fiche technique de chlorure d'hydrogène

Formule	HCl
Masse volumique	1,49 kg/m <sup>3</sup>
Masse molaire	36,46 g/mol
Nom IUPAC	Hydrogen Chloride
Point d'ébullition	-85,05 °C
Point de fusion	-114,2 °C
Solubilité	Eau

- **Acide Nitrique :**

L'acide nitrique est un acide fort corrosif ou irritant selon sa concentration ; après exposition directe à une concentration suffisamment élevée, il induit des effets locaux sur la peau, les yeux, le tractus respiratoire et le tractus gastro-intestinal. Les caractéristiques d'acide nitrique sont illustrées dans le tableau A.2.

**Tableau 5.2 :** Fiche technique d'acide nitrique

Nom	Acide nitrique
Formule chimique	HNO <sub>3</sub>
Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C	Miscible
Masse molaire	63.01 g /mol
masse volumique	1.51 g/cm <sup>3</sup>

- **Le peroxyde d'hydrogène :**

Le peroxyde d'hydrogène est un composé chimique de formule H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Sa solution aqueuse est appelée eau oxygénée. Elle est incolore et légèrement plus visqueuse que l'eau. Les caractéristiques de peroxyde d'hydrogène sont illustrées dans le tableau A.3.

**Tableau 5.3 :** Fiche technique de peroxyde d'hydrogène

Nom	peroxyde d'hydrogène
Formule	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Masse molaire	34,0147 g/mol
Masse volumique	1,45 g/cm <sup>3</sup>
Nom IUPAC	hydrogen peroxide
Point d'ébullition	150,2 °C
Point de fusion	-0,43 °C

- **L'hydroxyde de sodium :**

L'hydroxyde de sodium est parfois appelé la soude caustique ou lessive. C'est un ingrédient commun dans les nettoyeurs et les savons. À température ambiante, l'hydroxyde de sodium est un solide blanc inodore. L'hydroxyde de sodium liquide est incolore et sans odeur. Les caractéristiques de soude sont illustrées dans le tableau A.4.

**Tableau 5.4 :** Fiche technique de L'hydroxyde de sodium

Nom	L'hydroxyde de sodium
Formule	NaOH
Masse molaire	39,997 g/mol
Soluble dans	eau, éthanol, méthanol
Densité	2,13 g/cm <sup>3</sup>
Point de fusion	318 °C
Point d'ébullition	1388 °C

- **Le nitrate d'argent :**

Le nitrate d'argent est un composé inorganique dont la formule brute est AgNO<sub>3</sub>. Les caractéristiques de soude sont illustrées dans le tableau A.5.

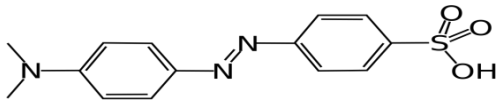
**Tableau 5.5 :** Fiche technique de nitrate d'argent.

Nom	nitrate d'argent
Formule	AgNO <sub>3</sub>
Masse molaire	169,87 g/mol
Masse volumique	4,35 g/cm <sup>3</sup>
Point de fusion	212 °C
Point d'ébullition	440 °C
Classification	Composé inorganique
Solubilité	Eau, Glycérol

- **Effluent étudié (méthyle orange) :**

Le colorant méthyle orange est un composé organique anionique de formule globale C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>NaO<sub>3</sub>S. C'est une molécule organique appartenant à la famille des azoïques. Choisie comme modèle représentatif des polluants organiques de la taille moyenne.

**Tableau 5.6 :** Fiche technique de méthyle orange

Nom	Méthyle orange
Nom selon l'IUPAC	4-((4-diméthylamino) phényle diazényl) benzène sulfonâtes de sodium
Structure chimique	
Masse molaire (g/mol)	327,33
λ <sub>max</sub> (nm)	465
Famille	Colorant anionique
Point de fusion (c°)	>300



La figure suivante représente la bouteille et l'aspect visuel de méthyle orange.



**Figure 5.11** : Méthyle orange.

En raison de sa popularité, il est utilisé comme modèle de contaminants organiques.

- Il est très soluble dans l'eau.
- Il n'est pas toxique (en suspension)

## 4 Les isothermes d'adsorption

### 4.1 Modèle de Langmuir :

Ce phénomène peut être modélisé en utilisant l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Parmi les modèles couramment utilisés, celui de Langmuir monocomposé présente l'avantage de prévoir la saturation de l'argile. Ce modèle suppose que la fixation des polluants sur les sites d'adsorption soit un phénomène de surface conduisant à la formation d'une monocouche dans laquelle un polluant interagit seulement avec un seul site d'adsorption et ceci indépendamment de l'état de fixation des sites environnants. [65]

L'équation de Langmuir est décrite par la relation suivante :

$$O_{eq} = \frac{O_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

- $C_e$  : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg/L)
- $q_e$  : Quantité de substance adsorbée par une unité de masse d'adsorbant en mg/g
- $Q_{max}$  : Quantité maximale d'adsorption en mg/g



## Chapitre 5: matériels et méthodes

- $K_L$  : constante d'équilibre d'adsorption (L/mg) ; dépendant de la température qui décrit l'énergie d'adsorption. Cette constante de Langmuir donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant : plus  $K_L$  est élevée plus l'affinité est forte.

Les valeurs des paramètres  $Q_{max}$  et  $b$  sont déterminées graphiquement à partir de la représentation en doubles inverses de l'équation précédente :

$$\frac{C_{eq}}{Q_{eq}} = \frac{1}{KQ_{max}} + \frac{1}{Q_{max}} C_{eq}$$

Une constante adimensionnelle connue sous le nom de facteur de séparation ou paramètre d'équilibre  $R_L$ , définie par Ozcan, peut exprimer les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L + C_0)}$$

### 4.2 Modèle de Freundlich : [66]

L'isotherme d'adsorption de Freundlich repose sur l'équation empirique suivante :

$$q_e = K_f C_{eq}^{\frac{1}{n_f}}$$

Où :

$q_e$ ,  $C_e$  : ont les mêmes définitions que ci-dessus.

$K_f$ ,  $n$  : des constantes de Freundlich,

$K_f$  : est une indication de la capacité d'adsorption de l'adsorbant,

$n$  : représente l'intensité d'adsorption et indique si l'adsorption est favorable.

Si  $n=1$  adsorption linéaire, si  $n<1$  adsorption chimique et si  $n>1$  adsorption physique est favorable.

Les paramètres  $K_f$  et  $n_f$  sont déterminés à partir de la forme linéaire de l'isotherme en traçant  $\log q_e = f(\log C_e)$ . La linéarisation de cette équation implique un passage des termes sous forme logarithmique :

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n_f} \log C_e$$

## Chapitre 5: matériels et méthodes

---

- $K_F$  et  $1/n$  : constantes de Freundlich ; caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné
- $q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre ;
- $C_e$  : la concentration de l'adsorbat à l'équilibre d'adsorption.

### 5 Les méthodes utilisées

#### 5.1 Détermination le taux d'humidité :

Pour la détermination du taux d'humidité, une quantité de 1g d'argile été mise dans l'étuve pendant **1h** à **105°C**.

Pour calcul de taux d'humidité nous avons utilisé la relation suivante :

$$H\% = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100$$

**H%** : Taux d'humidité.

**m<sub>0</sub>**: La masse d'argile avant le séchage (g).

**m<sub>1</sub>**: La masse d'argile après le séch age (g).

#### 5.2 Détermination le taux de cendres :

La détermination du taux de cendres a été effectuée par calcination d'une masse de **P<sub>1</sub> =1g** d'argile dans un four à moufle à 600 °C pendant 45 min.

Pour le calcul du taux de cendre nous avons utilisé la relation suivante :

$$C\% = \left( \frac{P_2}{P_1} \right) \times 100$$

**C%** : Taux de cendre.

**P<sub>1</sub>**: La masse initiale avant la calcination (g).

**P<sub>2</sub>**: La masse finale après la calcination (g).5

#### 5.3 La quantité de polluants adsorbés :

Les isothermes d'adsorption traduisent, à température constante, la relation à l'équilibre entre la concentration du BM dans la phase aqueuse et la quantité de polluants adsorbés par l'argile.

## Chapitre 5: matériels et méthodes

On peut calculer la quantité adsorbée de BM par gramme d'argile de ( $Q_e$ ) a été calculés par l'utilisation de l'équation suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m_A}$$

$q_e$  est la quantité adsorbée sur l'argile par g de charbon actif (mg/g).

$C_e$  est la concentration de l'espèce qui s'adsorbe à l'équilibre (mg/L).

$C_0$  est la concentration initiale de l'espèce (mg /L).

$V$  est le volume de solution introduit au départ (L).

$m_A$  est la masse de l'argile (g).

### 6 Modes opératoires

#### 6.1 Détermination de potentiel hydrogène (pH) :

- En pèse **0.5g** d'argile, puis verser dans une fiole de **500ml** et compléter par l'eau distillée.
- Laisse sous agitation pendant **24h**.

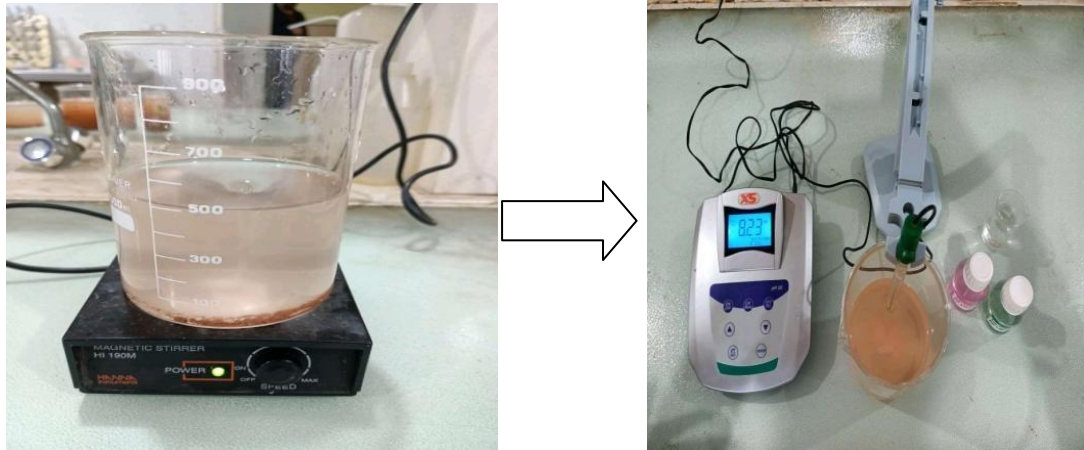


Figure 5.12 : Mesure de pH d'argile.

#### 6.2 Activation de l'argile brute :

L'argile est une matière rocheuse naturelle à base de silicates ou d'aluminosilicates hydratés de structure lamellaire, provenant généralement de l'altération de silicates à charpente tridimensionnelle, tels que les feldspaths.



**Figure 5.13 :** Argile brute de Chaaba Elhamra MESILA.

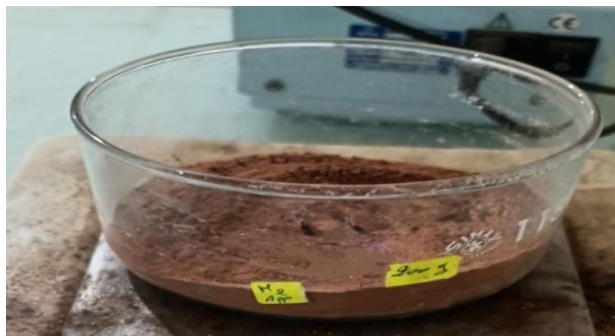
### 6.2.1 Broyage :

Le broyage est nécessaire pour modifier la taille des particules, la forme des particules et la surface des matières solides.

### 6.2.2 Séchage :

Selon le protocole, la purification de l'argile permet de séparer l'argile des impuretés qu'elle contient :

- 200 grammes d'argile brute sont prélevés et placés dans une étuve à 105°C pendant une période de 24 heures.
- Après une deuxième mesure, on découvre que  $m=171.63g$ .
- Les graines d'argile séchées doivent être écrasées dans un mortier stérile, puis tamisées pour obtenir la poudre d'argile naturelle.



**Figure 5.14 :** Argile avant traitement.

### 6.2.3 Tamisage :

Le tamisage est une technique simple pour l'obtention des particules d'argile brute à différentes tailles. Le tamiseur automatique vibrant possède des tamis à des diamètres différents. Les particules d'argile sont séparées par des tamis avec différents types de trous pour obtenir les fractions d'argile brute .

### 6.2.4 Traitement d'argile :

Après la préparation des différentes fractions d'argile, chaque particule d'argile ayant un diamètre spécifique est dispersée sous agitation à 300 tr/min dans une solution de HCl (0.1N) avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (33%) en utilisant un même volume de 25 mL pour chaque fraction. Après 2 heures d'agitation et un temps de décantation pour que la solution soit claire, on verse la solution et on procède à des lavages successifs à l'eau distillée. Entre chaque lavage, on effectue le test d'élimination des ions chlorures jusqu'à obtenir un résultat négatif avec le nitrate d'argent.

### 6.2.5 Activation d'argile :

Après que la solution a été séchée dans une étuve à 60°C pendant 24 heures, on ajoute, pour les différentes fractions d'argile ayant des diamètres (< 80, 80, 100, 160, 200 µm ) un volume de 50 ml de HNO<sub>3</sub> de concentration 0.1N. Le tout est placé sous agitation à 300 tr/min pendant 24 heures. Après cette période d'agitation, on laisse la solution reposer pour que les particules se déposent et que la solution devienne claire. Ensuite, on verse la solution et on effectue des lavages successifs à l'eau distillée jusqu'à ce que le pH atteigne une valeur comprise entre 5 et 7. Si la solution reste trouble, on prend cette solution et on la répartit dans des tubes de centrifugeuse. Ensuite, on effectue la centrifugation à une vitesse de 3500 tr/min afin de récupérer le maximum d'argile activée. Les fractions d'argile sont récupérées et séchées à 60°C pendant 24 heures.

### 6.3 Préparation de polluant de méthyle orange 5 mg/L :

Dans une fiole jaugée d'un volume de 1 L, on ajoute 5 mg de méthyle orange, puis on complète le volume avec de l'eau distillée en utilisant une agitation pour assurer une bonne dispersion de la substance. On continue à ajouter de l'eau distillée jusqu'à ce que le ménisque de la solution atteigne la graduation (marque) du volume final souhaité, c'est-à-dire jusqu'à ce que le liquide atteigne précisément la marque de 1 L sur la fiole jaugée.



**Figure 5.15 :** Solution 5 mg/L de colorant méthyle d'orange.

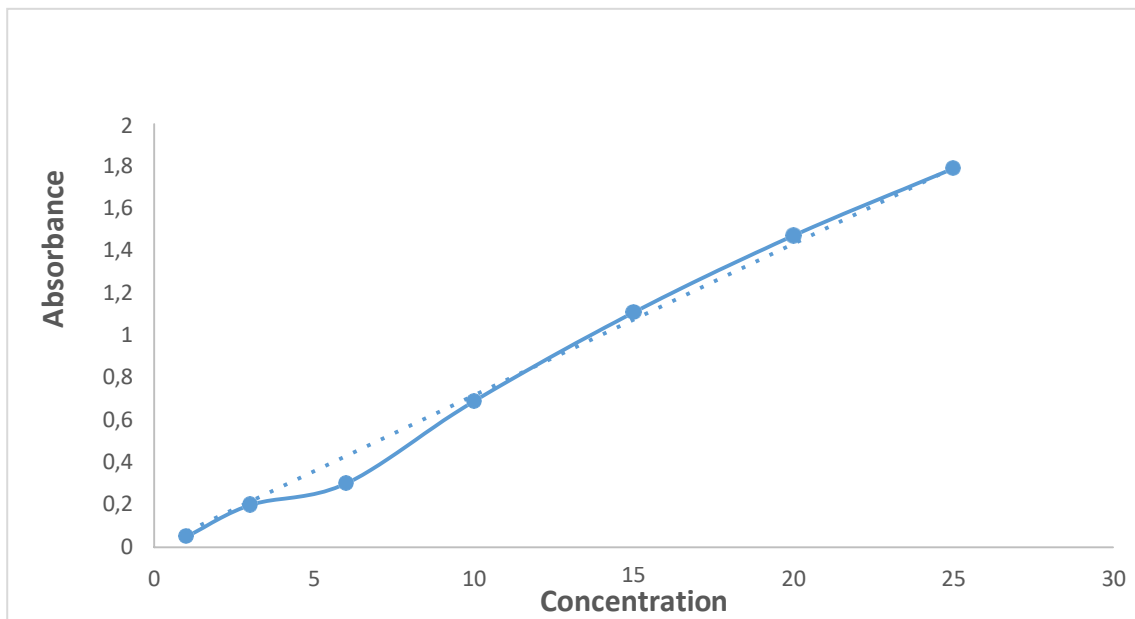
### 6.4 Courbe d'étalonnage :

Pour préparer les solutions fis de différentes concentrations de méthyle orange, on réalise des dilutions de la solution mère initiale de 30 mg/L (30 mg de méthyle orange dans une fiole d'un litre d'eau distillée). Voici les concentrations des solutions finales obtenues : 1, 5, 10, 15, 20 et 25 mg/L.



**Figure 5.16 :** Solution fis de méthyle orange de 1, 5, 10, 15, 20 et 25mg/L.

Les solutions de méthyle orange sont analysées à l'aide d'un spectrophotomètre, et les absorbances des différentes solutions de méthyle orange sont mesurées. La longueur d'onde maximale ( $\lambda_{\text{max}}$ ) est fixée à 465 nm avant de procéder. Ensuite, on construit la courbe d'étalonnage en traçant les valeurs d'absorbance (A) en fonction des concentrations (C) des solutions. La figure 5.16 présente cette courbe d'étalonnage obtenue.



**Figure 5.17** : Courbe d'étalonnage de la solution de MO.

### 6.5 Etude de la dépollution de méthyle orange :

les paramètres suivants qui influent sur l'adsorption du méthyle orange sur l'argile activée sont les suivantes [67] :

- Le temps de contact.
- Le pH de la solution aqueuse.
- La concentration initiale de colorant.
- La masse de l'adsorbant.



### 6.5.1 Effet de temps :

Dans les essais visant à déterminer l'effet du temps de contact sur l'adsorption, nous avons utilisé une concentration initiale de 5 mg/L de méthyle orange (MO) avec un volume de 50 ml. Nous avons fixé la masse de l'adsorbant à 10 mg et la vitesse d'agitation à 300 tr/min, mais nous avons varié le temps de contact en le fixant à 1, 2, 3, 4, 5 et 6 heures. Après chaque durée de contact, nous avons laissé la solution décantée, puis nous avons pris un échantillon liquide et effectué une centrifugation à 3500 tr/min. Après la centrifugation, nous avons prélevé la partie supérieure de la solution pour l'analyser à l'aide d'un spectrophotomètre.

### 6.5.2 Effet de pH :

Le pH initial de la solution colorée est un paramètre essentiel pour contrôler le processus d'adsorption, car il influence la quantité adsorbée. Il modifie la charge de dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs d'adsorption. Dans notre étude, nous avons étudié l'effet du pH sur l'adsorption du méthyle orange. La concentration initiale de la solution de méthyle orange était de 5 mg/L, avec 10 mg d'adsorbant dans un milieu acide et basique. Les mélanges ont été agités à 300 tr/min. Après la centrifugation, nous avons prélevé la partie supérieure de la solution pour l'analyser à l'aide d'un spectrophotomètre.

### 6.5.3 Effet de concentration initiale de MO :

Dans une série de flacons de 50mL, nous avons préparé des solutions colorantes à différentes concentrations initiales de 5, 10, 15, 20, 25 et 30 mg/L de MO. Pour chaque flacon, le mélange obtenu a été agité à l'aide d'un agitateur magnétique fonctionnant à une vitesse constante de 300 tr/min. Cette agitation permet d'assurer un bon contact entre l'argile activée et les solutions, assurant ainsi une grande homogénéisation des mélanges pendant un temps nécessaire qui sera fixé ultérieurement pour atteindre l'état d'équilibre.

Pour déterminer les concentrations à l'équilibre pour chaque concentration de colorant, nous avons procédé à une centrifugation pour séparer l'argile adsorbée. Ensuite, nous avons prélevé la partie supérieure de la solution pour l'analyser à l'aide d'un spectrophotomètre. Cette analyse nous permettra de quantifier la quantité de colorant adsorbée par l'argile activée à différentes concentrations initiales et de comprendre l'effet de la concentration sur le processus d'adsorption.



### 6.5.4 Effet de masse :

Nous avons étudié l'effet de la masse d'argile sur l'adsorption du colorant méthyle orange (MO). Pour cela, nous avons préparé six échantillons de 50 ml de solution colorante de MO avec une concentration de 5 mg/L, dans un milieu acide avec un pH de 3. Dans chacun de ces échantillons, nous avons introduit une masse différente d'argile : 10 mg, 15 mg, 20 mg, 25 mg, 30 mg et 35 mg.

L'adsorption a été réalisée à l'ombre et sous agitation magnétique à 300 tr/min pendant des durées différentes, soit 1 heure et 5 heures. Après chaque période d'adsorption, nous avons procédé à une centrifugation pour séparer l'argile adsorbée. Ensuite, nous avons prélevé la partie supérieure de la solution pour l'analyser à l'aide d'un spectrophotomètre.

Cette étude nous permettra de comprendre comment la masse d'argile affecte l'adsorption du colorant méthyle orange dans un milieu acide à différentes durées de contact.

### 6.6 Conclusion :

Le chapitre traite de la méthode d'adsorption de MO sur l'argile, qui est largement utilisée dans divers domaines industriels et environnementaux. L'adsorption sur l'argile offre une surface active permettant de retenir efficacement la MO présente dans un milieu liquide.

Avant l'adsorption, la préparation de l'argile est une étape cruciale. Les techniques de préparation incluent le lavage, le séchage, la granulation et parfois la modification chimique de l'argile pour augmenter les sites d'adsorption disponibles. Toutes ces étapes conditionnent la qualité de l'adsorbant final.

Le mode opératoire pour l'étude de l'influence des conditions opératoires sur la capacité d'adsorption du MO est soigneusement détaillé. Les paramètres tels que la concentration initiale du MO, la quantité d'adsorbant, la température, le pH et le temps de contact, sont tous pris en compte. Des expériences méthodiques sont menées, et les résultats sont présentés de manière organisée et compréhensible.

Le prochain chapitre se concentrera sur la présentation des résultats et des discussions. Les données chiffrées seront regroupées dans des tableaux et des graphiques pour faciliter la lisibilité.

# **Chapitre 6 :**

## **Résultats et discussions**

### 1 Introduction

L'objectif principal de cette étude est de présenter les résultats de caractérisation obtenus à l'aide des techniques DRX (Diffraction des Rayons X), IRTF (Infrarouge à Transformée de Fourier), MEB (Microscopie Électronique à Balayage) et EDX (Spectroscopie de Dispersion d'Énergie des Rayons X), ainsi que de tester ces échantillons pour évaluer leur capacité d'adsorption du MO.

Nous variions les paramètres d'évaluation de l'adsorption du MO afin d'étudier l'impact du temps de contact, du pH, de la concentration initiale du MO et de la masse de l'adsorbant sur le processus d'adsorption.

Par ailleurs, des études cinétiques et d'équilibre d'adsorption sont présentés en détail. Ces études nous permettent de mieux comprendre le mécanisme d'adsorption en évaluant la vitesse et l'efficacité du processus d'adsorption dans différentes conditions.

Afin d'approfondir notre compréhension, nous utilisons plusieurs modèles cinétiques pour analyser les données expérimentales obtenues lors des tests d'adsorption du MO.

En résumé, cette étude vise à caractériser les échantillons d'argile et à évaluer leur potentiel d'adsorption du MO. Les résultats de ces analyses et tests pourraient avoir des implications importantes dans des domaines tels que le traitement de l'eau, la dépollution de l'environnement et diverses applications industrielles.

### 2 Analyse préliminaire de l'argile brute

L'analyse qualitative et quantitative de l'argile brute est essentielle pour évaluer sa composition. Le pH renseigne sur son caractère acide ou basique, le taux d'humidité indique la quantité d'eau présente, et le taux de cendres permet de mesurer les matières minérales résiduelles après combustion. Ces informations guident la préparation de l'argile pour l'adsorption du MO. Le tableau suivant englobe ces analyses.

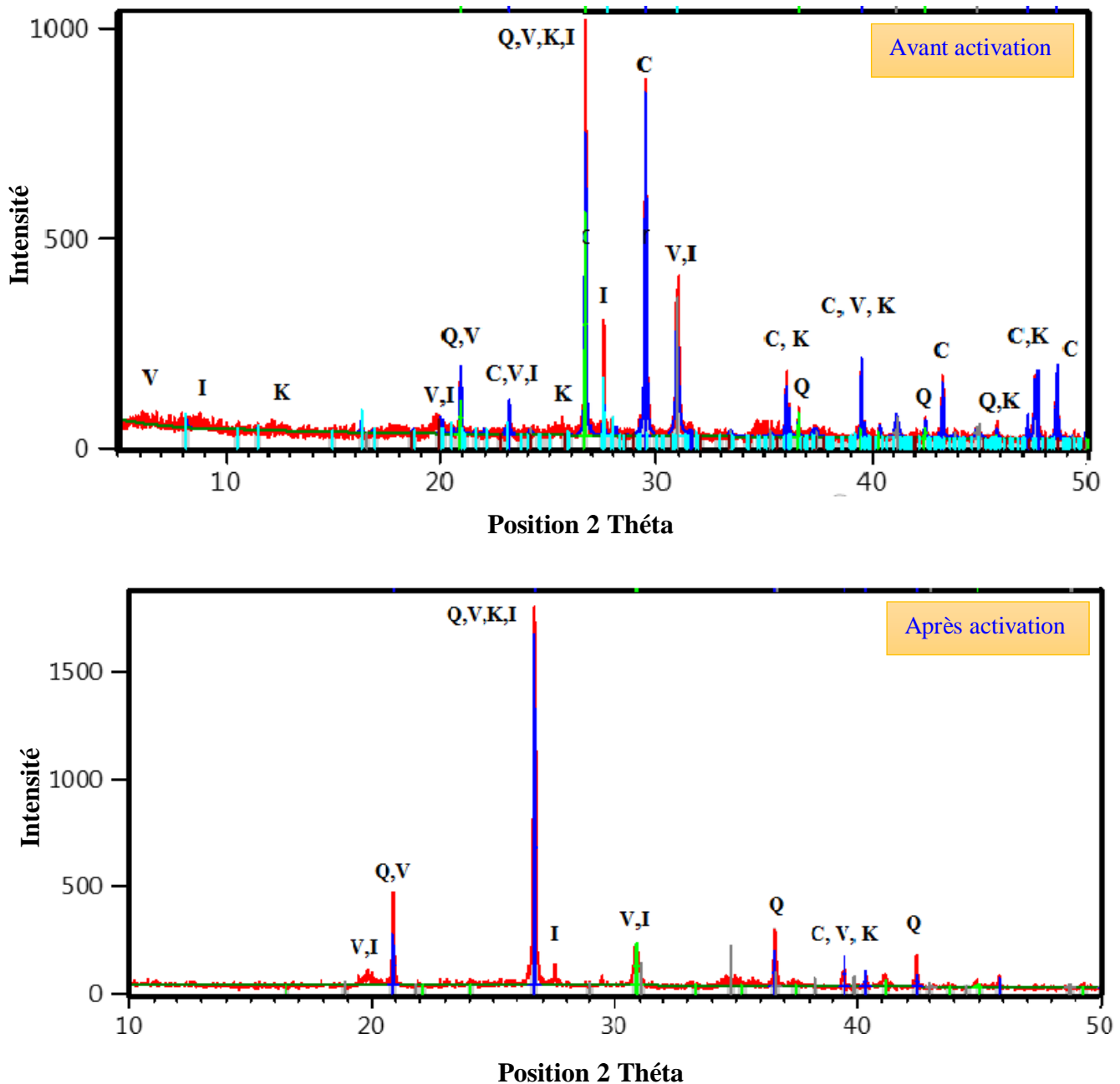
**Tableau 6. 1 :** analyse préliminaire d'argile brute.

Analyse	pH	Taux d'humidité	Taux de cendres
Valeur	8.23	87%	86%

### 3 Caractérisation des argiles avant et après activation

#### 3.1 Diffraction des rayons X :

Les diffractogrammes ont été obtenus à partir des échantillons désorientés (placés directement sous forme de poudre dans un porte-échantillon classique). Le diagramme DRX de l'argile brute est illustré par la figure 6.1.



**Figure 6.1** : Diffractogramme X de l'argile avant après l'activation.

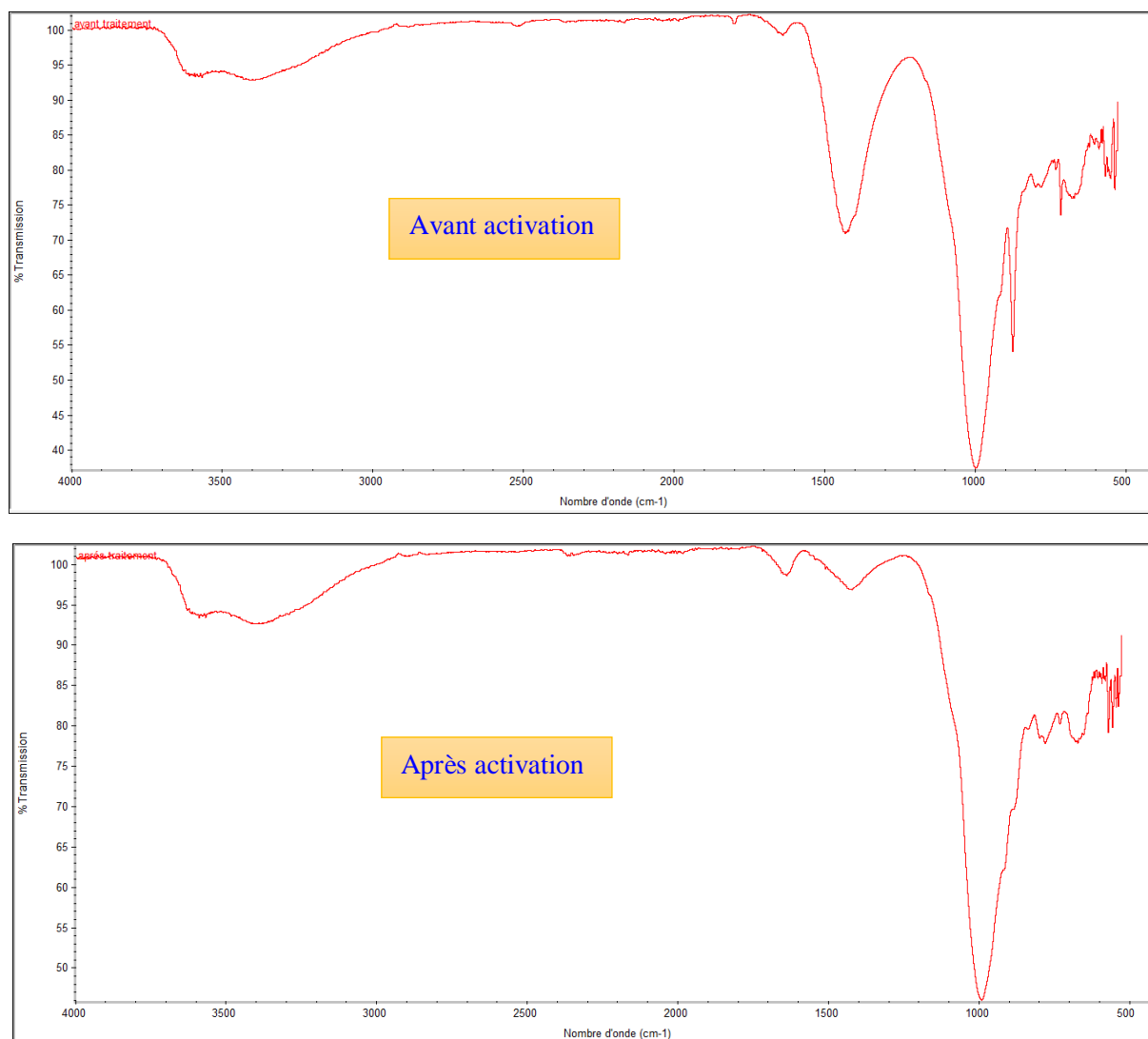
Avec K = Kaolinite, I = Illite, Q = Quartz, C= Calcite, V=Vermiculite.

L'analyse spectrale indique qu'elle est composée de Quartz ( $\text{SiO}_2$ ), Calcite  $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ , Kaolinite ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), Illite  $[(\text{K},\text{H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2]$  et vermiculite  $[(\text{Mg},\text{Al})_3(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2,4\text{H}_2\text{O}]$ . Elle révèle principalement la présence de deux pics intenses, l'un correspondant à la Calcite et l'autre à un mélange de Quartz, Illite, Kaolinite et Vermiculite, ce qui implique que notre argile est hétérogène. Ces résultats sont en parfait accord avec les observations au MEB. La fraction argileuse de notre matériau est constituée de Quartz et de la Calcite comme des teneurs majeures. Mais on remarque que la Calcite est minimisée après activation, ce qui explique l'efficacité de cette étape qui augmente les sites d'adsorption.

### 3.2 Infrarouge (IFTR) :

L'étude des argiles par spectroscopie infrarouge FTIR a pour but de déterminer les différentes fonctions chimiques présentes à la surface de ces solides. Il s'agit d'une technique complémentaire qui se focalise en général sur l'étude des échantillons à l'échelle moléculaire. Dans le cas des argiles, elle permet essentiellement de mettre en évidence la présence des carbonates et de la matière organique. Elle est souvent exploitée pour caractériser la nature des interactions adsorbant/adsorbat. La figure B.2 présente les spectres infrarouge de l'argile étudiée.

Les bandes communes avant et après traitement sont généralement les bandes d'adsorption qui apparaissent dans la région  $3600$  à  $3650\text{ cm}^{-1}$ , correspondant aux vibrations des groupements hydroxyles structuraux caractéristiques de la Kaolinite, de l'Illite et de la Vermiculite [68]. Les bandes qui apparaissent approximativement vers  $3500\text{ cm}^{-1}$  et  $1600\text{ cm}^{-1}$  correspondent respectivement aux vibrations d'élongation et de déformation du groupement OH de l'eau adsorbée [68-69]. Tandis que les bandes caractéristiques des carbonates ont été détectées vers  $850\text{ cm}^{-1}$  [69]. La bande caractéristique de vibration de déformation de la liaison Si-O du quartz se manifeste vers  $600\text{ cm}^{-1}$  [70,71], les bandes entre  $750$  et  $800\text{ cm}^{-1}$  provenant de la liaison Si-O-Al [72]. Le spectre infrarouge de ce solide montre également le signal correspondant à la vibration d'élongation du groupe Si-O-Si de la kaolinite ou du quartz à  $1000\text{ cm}^{-1}$  [68]. On remarque aussi que la bande caractéristique du spectre avant traitement correspond bien à la présence de carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$  [73]. Et la bande située entre  $1400$  et  $1500\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de déformation des groupes  $\text{CH}_3$  dues à la matière organique [74,75]. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés à partir de DRX, ils confirment la présence du Quartz



**Figure 6.2 :** Spectre Infrarouge de l'argile brute avant et après activation.

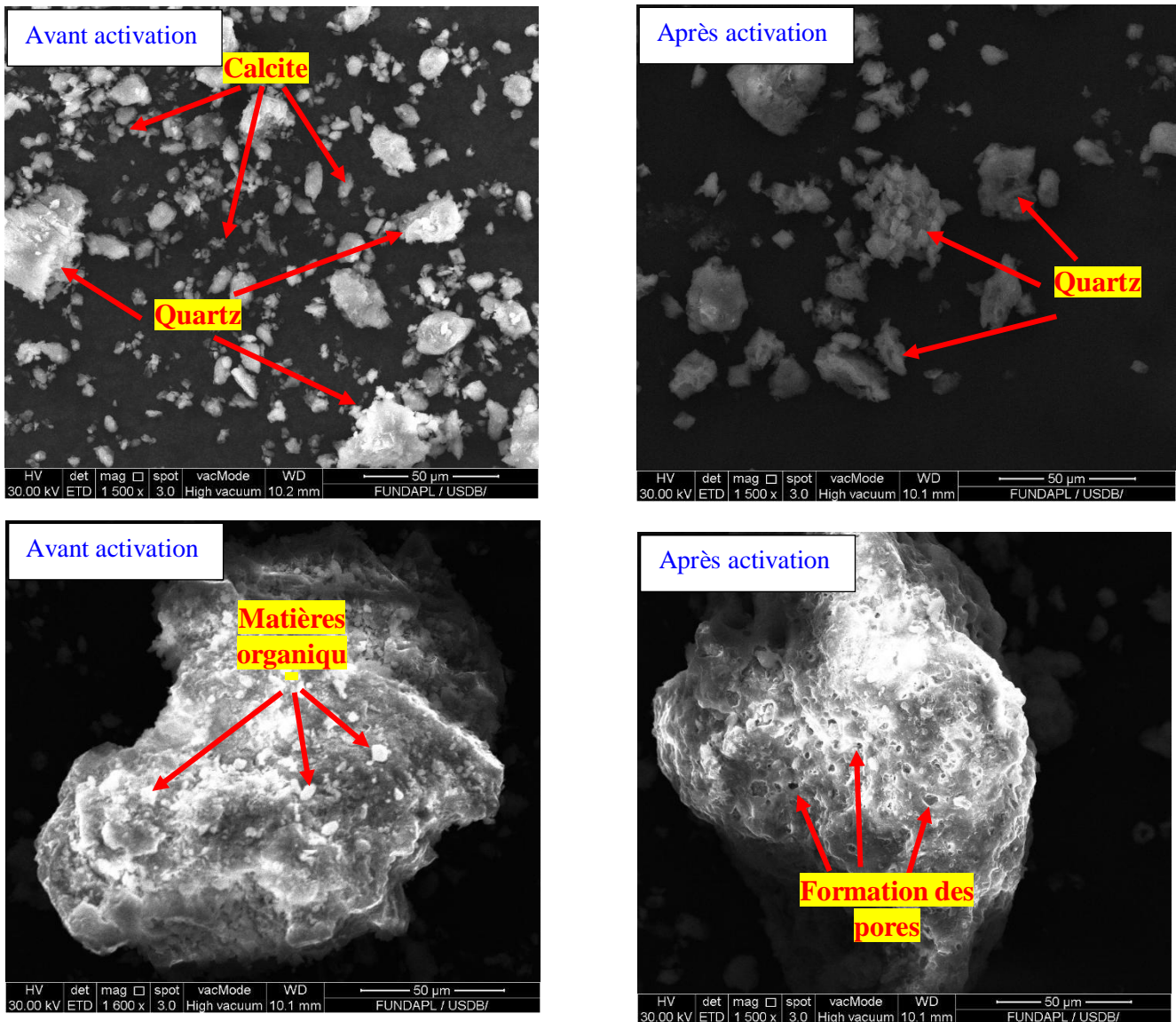
Le tableau 6.2 est regroupe les principales bandes obtenues.

**Tableau 6.2 :** Principales bandes IR caractéristiques de l'argile brute étudiée.

Les bandes cm <sup>-1</sup>	Interprétations
3600 à 3650	O-H des : kaolinite, Illite et vermiculite
3300	OH des molécules H <sub>2</sub> O absorbées
1400 à 1500	(1400 et 1500) cm <sup>-1</sup> CH <sub>3</sub> .
1000	vibrations d'allongement de Si-O-Si (Kaolinite ou de quartz)
600	Liaison C-O carbonate de calcium (CaCO <sub>3</sub> )
750 à 800	Liaisons Si-O-Al
600	Liaisons Si-O (Quartz)

### 3.3 Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie à balayage permet d'observer la texture de l'échantillon argileux et de caractériser des assemblages minéralogiques. Les images obtenues par la microscopie électronique à balayage de l'échantillon argileux avec des agrandissements différents sont représentées sur la figure 6.3. Il s'agit d'une morphologie similaire à ce que nous avons obtenu en DRX.



**Figure 6.3 :** Observations au microscope électronique à balayage de l'argile avant et après activation.

Effectivement, il n'y a aucun doute quant à la présence de carbonates (Calcite) et de Quartz dans l'échantillon. Les carbonates se présentent sous forme d'agrégats bien visibles, tandis que le Quartz se présente sous forme de grains [76,77]. Les observations au

Microscope Électronique à Balayage (MEB) ont permis de mettre en évidence ces caractéristiques morphologiques.

### 3.4 EDX (Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie)

Nous avons réalisé des analyses semi-quantitatives par EDX des échantillons pour déterminer la composition chimique de l'argile avant et après l'activation.

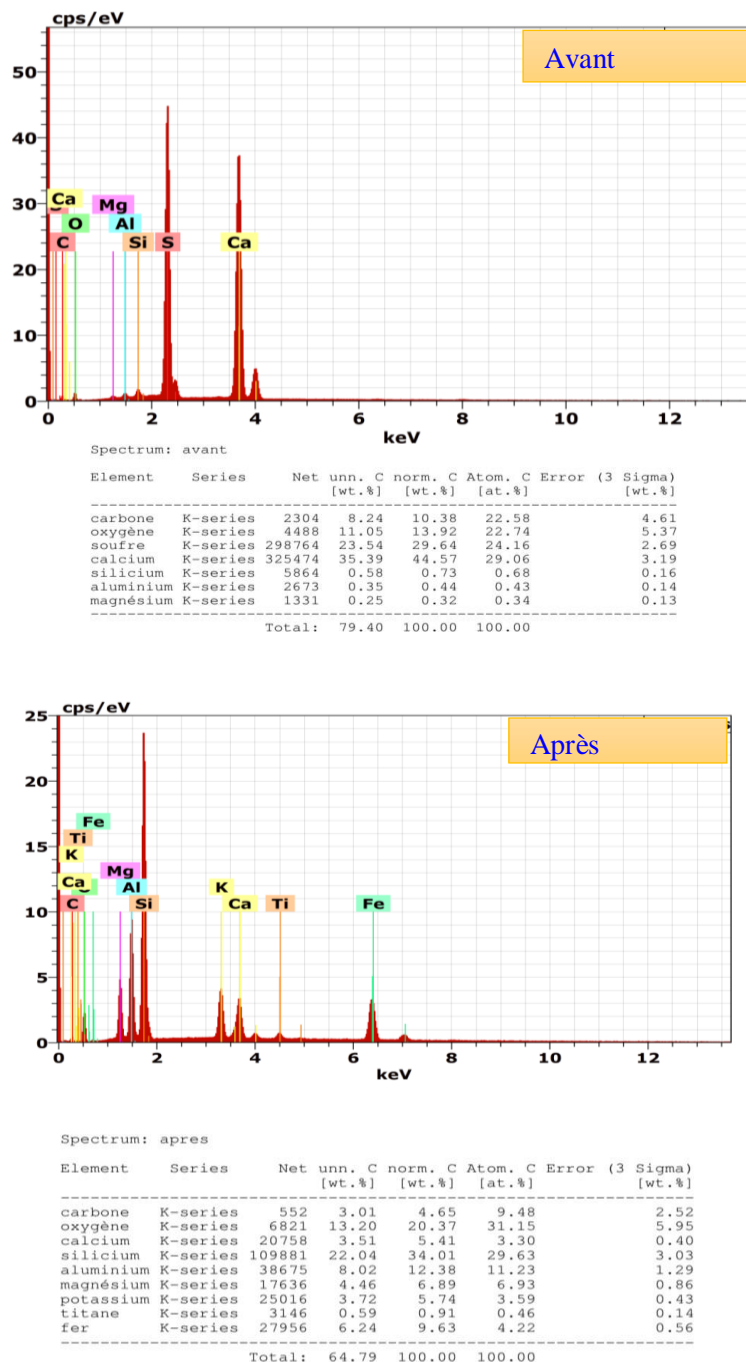


Figure 6.4 : Spectre EDX de l'argile brute avant et après activation.



Les éléments chimiques contenus dans les argiles sont (Si, Al, Mg, Fe, K, P, S, O, Ca, Ti, C). Il convient de noter qu'une forte présence de silicium est principalement due à la présence majoritaire de Quartz dans l'échantillon étudié. La présence de carbone et de calcium est respectivement due à la matière organique et au carbonate (calcite). Après l'activation, le pourcentage de C et de Ca diminue, ce qui peut être interprété comme la formation de pores dans l'argile et l'augmentation des sites d'adsorption. Ces résultats confirment bien ceux obtenus par la diffraction des rayons X sur poudre, qui ont révélé la présence de ces éléments chimiques sous forme d'oxydes :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ .

#### **4 Dépollution et procédure d'analyse**

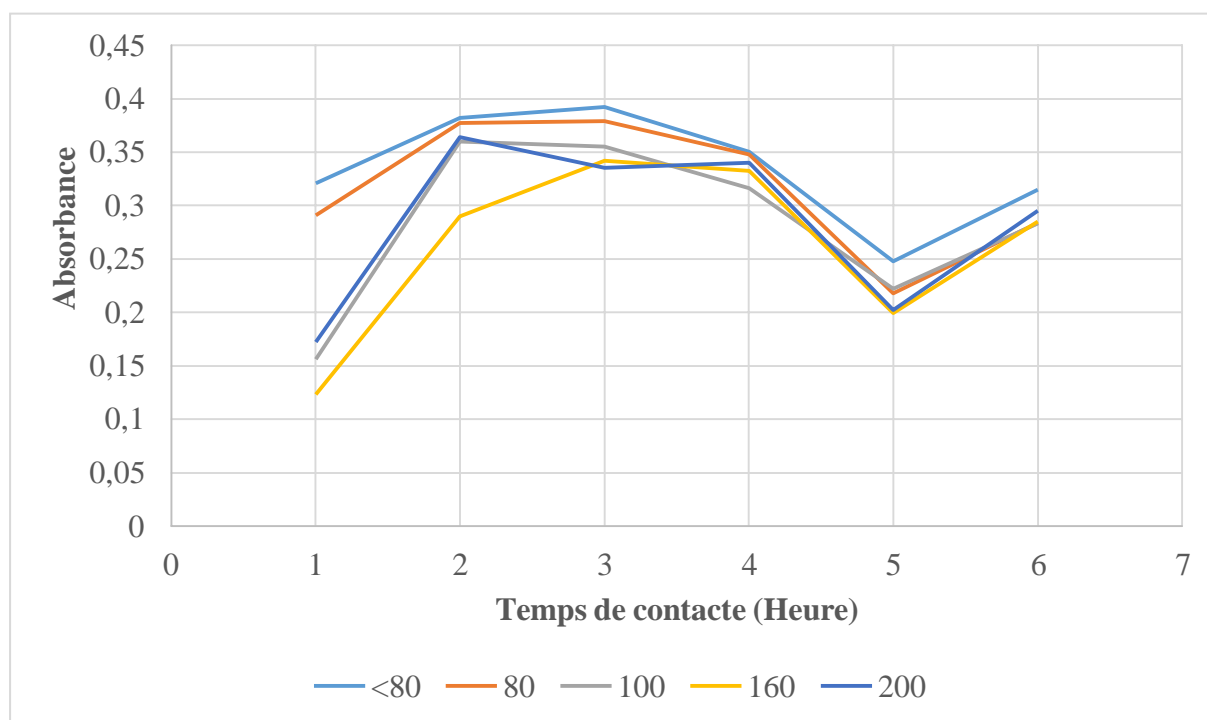
L'élimination de MO présent dans la solution aqueuse est réalisée à l'aide de l'argile activée. Cette étape consiste à mélanger 50 mL de la solution aqueuse contenant notre colorant MO à des concentrations bien connues avec une masse de 10 mg de l'argile utilisée, sous une agitation de 300 tours par minute, à l'aide d'un agitateur magnétique. Le contenu est ensuite séparé par une centrifugeuse sous une agitation de 350 tours par minute. La phase aqueuse est analysée par le spectromètre UV-Visible.

##### **Étude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption :**

Le procédé d'adsorption du méthyle d'orange sur l'argile activée peut être influencé par divers paramètres, à savoir : le pH, la température, la vitesse d'agitation, la concentration de l'adsorbât et la masse de l'adsorbant. Dans cette partie, nous nous basons sur le temps de contact, la concentration initiale de MO, le pH du milieu et la masse de l'argile activée.

##### **4.1 Cinétiques des différentes tailles d'argile activée (temps de contact) :**

Le temps nécessaire pour atteindre l'élimination maximale du MO en phase aqueuse par notre adsorbant en milieu neutre est déterminé expérimentalement. Nous fixons la concentration initiale de notre polluant à 5 mg/L avec une quantité de 10 mg d'argile activée. Le temps adéquat est le temps à partir duquel le rendement d'élimination est maximal. La figure suivante montre l'évolution de l'absorbance en fonction du temps.



**Figure 6.5 :** La variation de l’absorbance des différentes tailles d’Argile activé en fonction de la durée (temps de contact).

( $m= 10 \text{ mg}$ ,  $C_0= 5 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH}=3$ ,  $\omega=300 \text{ tr/min}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ ).

Le temps nécessaire pour l’élimination le maximum du MO en milieu neutre est varié selon le diamètre de la fraction d’argile utilisée.

Le tableau suivant regroupe les résultats de meilleure heure de procédé de cinétique :

**Tableau 6.3:** Les résultats de meilleure heure de procédé de cinétique.

Diamètre ( )	< 80	80	100	160	200
$C_i$ (mg/L)	5	5	5	5	5
Durée (heure)	5	5	1	1	1
$C_e$ (mg/L)	3,45	3,04	2,17	1,71	2,40
$Q_e$ (mg/g)	7,73	9,82	14,14	16,43	13,02
Rendement (%)	30,92	39,28	56,55	<b>65,74</b>	52,09

Dans l'étude de l'effet du temps sur l'adsorption, nous constatons que le temps d'une heure correspond à des valeurs maximales du rendement d'élimination du méthyle d'orange pour des diamètres supérieurs ou égaux à 100  $\mu\text{m}$ , avec un taux d'élimination de 65,74%. Cependant, avec des diamètres inférieurs à cette valeur, normalement la surface d'échange augmente, ce qui nous ferait espérer des rendements plus élevés à de plus petites tailles de particules d'argile activée. La seule explication plausible de ce phénomène est le problème de l'encombrement, où une grande quantité d'adsorbant peut créer des agglomérations de particules d'argile activée, favorisant ainsi l'adsorption en multicouche.

#### 4.2 Influence du pH :

Le pH du milieu est directement lié à l'état de la charge superficielle du MO ainsi que de l'argile. Son effet sur l'adsorption de MO a été étudié en utilisant les mêmes rapports solide-liquide que ceux de l'étude cinétique. La concentration initiale de MO a été fixée à 5 mg/L. Le pH est ajusté à des valeurs désirées en ajoutant de l' $\text{HNO}_3$  (0,1N) pour obtenir un pH acide et du NaOH (0,1N) pour régler le milieu à pH=3. Le pH du point de charge zéro ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) pour notre argile est de  $\text{pH}_{\text{PZC}}=4$ . Le tableau B.3 suivant regroupe les résultats de l'influence du pH sur le procédé d'adsorption de MO dans la solution :

**Tableau 6.4:** Les résultats de l'Influence du pH sur le procédé d'adsorption de MO dans la solution.

Milieu	Acide (pH = 3)				
	< 80	80	100	160	200
Diamètre ( )					
$C_i$ (mg/L)	5	5	5	5	5
Durée (heure)	5	5	1	1	1
$C_e$ (mg/L)	2,97	3,06	2,53	2,41	1,87
$Q_e$ (mg/g)	10,17	9,68	12,33	12,95	15,67
Rendement (%)	40,67	38,72	49,30	51,81	<b>62,67</b>

Selon les résultats illustrés dans le tableau ci-avant, qui représente la variation du rendement de l'adsorption de MO en fonction des diamètres, on observe que la rétention de MO par l'argile activée est favorable à pH acide, avec un taux d'élimination de 62,67 %. Cela s'explique par le fait que le  $\text{pH}=3$  est inférieur à la valeur du  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , ce qui signifie que l'argile activée est chargée positivement, favorisant ainsi l'attraction électrostatique des colorants anioniques (MO).

### **4.3 Influence de la concentration initiale du MO :**

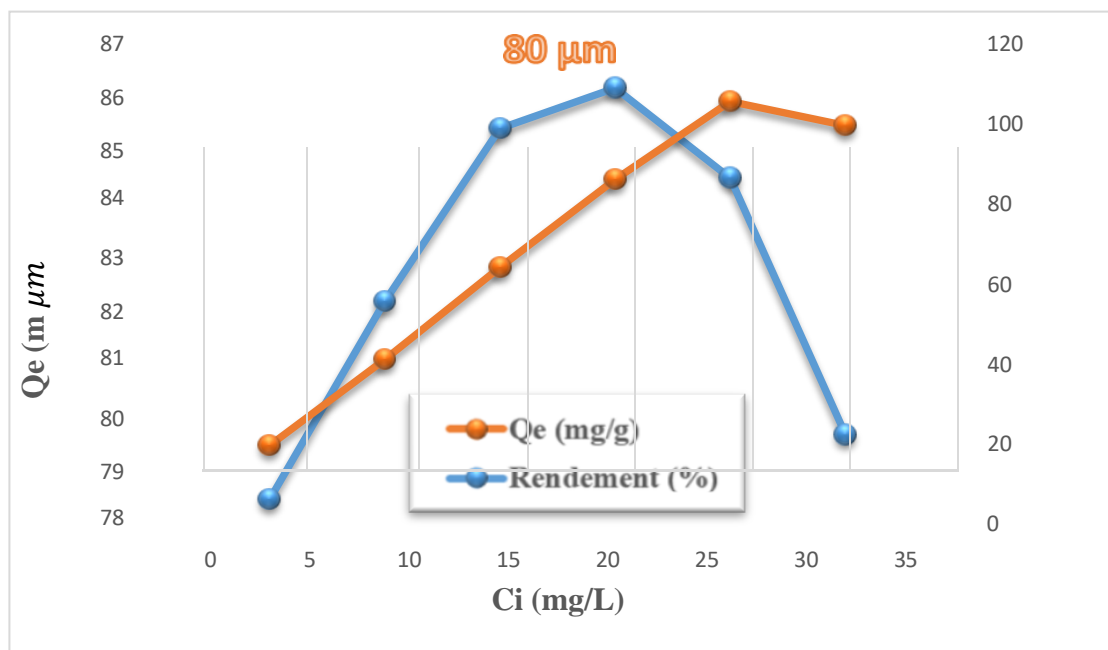
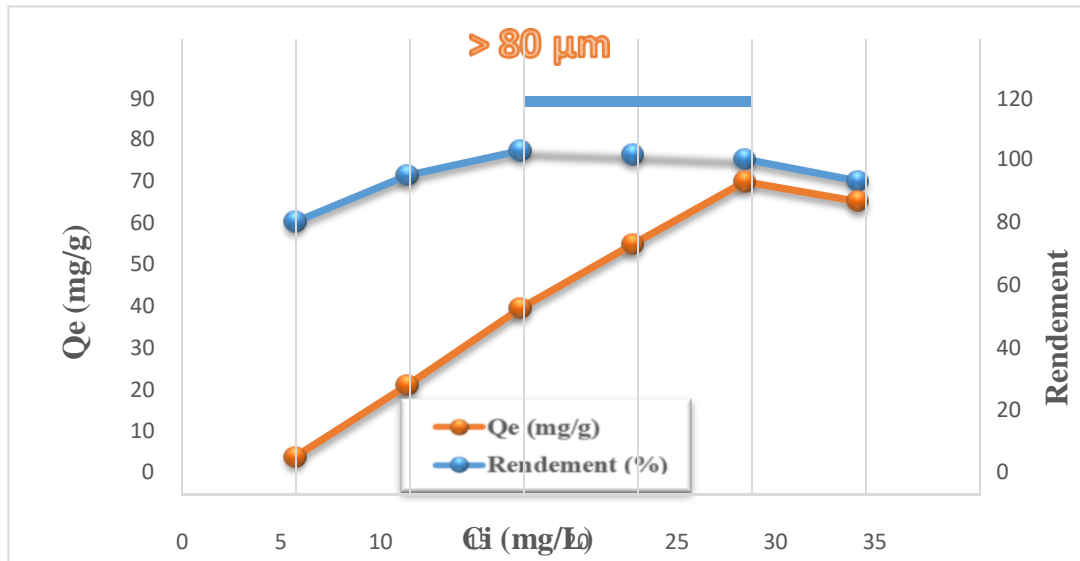
Dans cette étude, l'objectif est de déterminer la quantité de méthyle d'orange (MO) fixée par l'adsorbant (l'argile activée) depuis le moment du contact initial jusqu'à l'atteinte de l'équilibre dynamique. Pour ce faire, toutes les conditions expérimentales sont maintenues constantes, à l'exception de la concentration initiale du MO, qui est variée dans la plage de 5 à 30 mg/L. Les résultats obtenus sont représentés sur le tableau 6.5 ci-après :

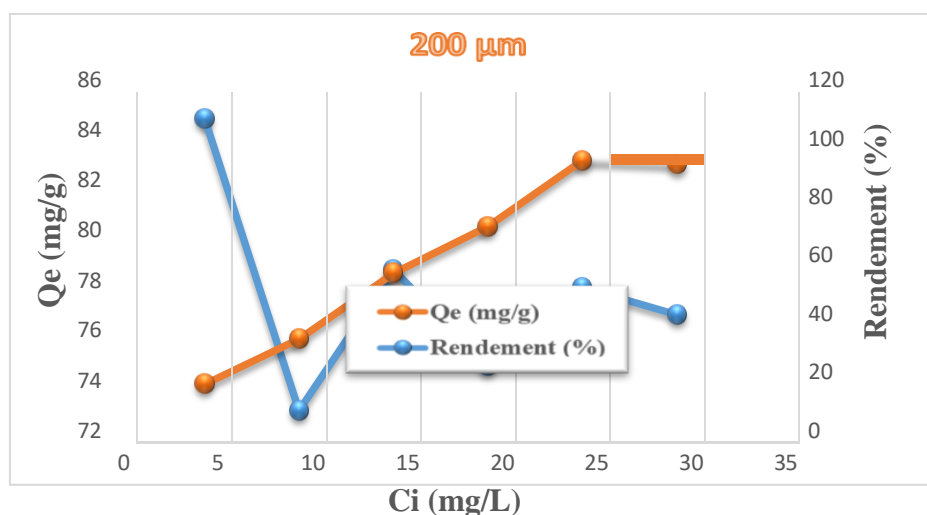
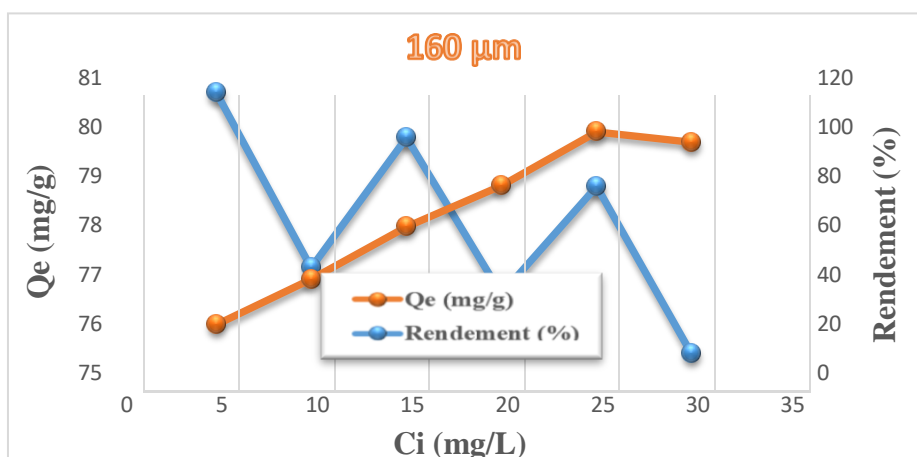
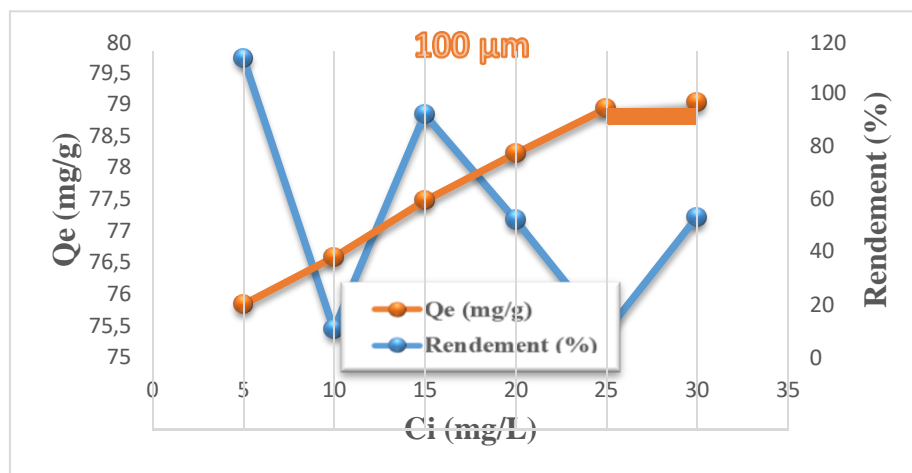
**Tableau 6.5 :** Les résultats de l'influence de la variation de la concentration initiale de MO.

Milieu		Acide (pH = 3)								
Durée (heure)		5			5					
Diamètre ( )		< 80			80					
C <sub>i</sub> (mg/L)		C <sub>e</sub> (mg/L)	Q <sub>e</sub> (mg/g)	Rendement (%)	C <sub>e</sub> (mg/L)	Q <sub>e</sub> (mg/g)	Rendement (%)			
5		1,85	15,74	<b>62,95</b>	1,08	19,61	<b>78,46</b>			
10		2,69	36,53	73,05	1,78	41,09	82,17			
15		3,24	58,81	78,41	2,19	64,07	85,42			
20		4,50	77,51	77,51	2,77	86,17	86,17			
25		5,86	95,72	76,57	3,88	105,59	84,48			
30		7,02	89,90	71,92	5,08	99,58	79,67			
Milieu		Acide (pH = 3)								
Durée (heure)		1				1				
Diamètre (μm)		100			160			200		
C <sub>i</sub> (mg/L)		C <sub>e</sub> (mg/L)	Q <sub>e</sub> (mg/g)	Rendement (%)	C <sub>e</sub> (mg/L)	Q <sub>e</sub> (mg/g)	Rendement (%)	C <sub>e</sub> (mg/L)	Q <sub>e</sub> (mg/g)	Rendement (%)
5		1,01	19,93	<b>79,72</b>	0,96	20,18	<b>80,72</b>	0,75	21,27	<b>85,07</b>
10		2,46	37,72	75,43	2,28	38,58	77,16	2,66	36,71	73,43
15		3,18	59,12	78,83	3,03	59,85	79,80	3,14	59,29	79,05
20		4,57	77,16	77,16	4,67	76,63	76,63	4,96	75,21	75,21
25		6,16	94,22	75,38	5,30	98,51	78,81	5,41	97,95	78,36
30		5,70	96,50	77,20	6,14	94,28	75,42	5,69	96,56	77,25

**Figure 6.6 :** Evaluation de la quantité absorbée et le rendement en fonction de la concentration initiale du MO pour les diamètres :  $< 80$  ,  $80 \mu m$ .

(Masse de l'adsorbant = 10 mg ; Temps de contact 5 heure ; milieu basique ;  $T=25^{\circ}C$  et  $w=300$  tr/min)





**Figure 6.7 :** Evaluation de la quantité absorbée et le rendement en fonction de la concentration du MO pour les diamètres 100 , 160 , 200 µm.

( Masse de l'adsorbant =10 mg ; temp de contacte 1 heure ; milieu basique ; T=25°C et w = 300 tr/min .)

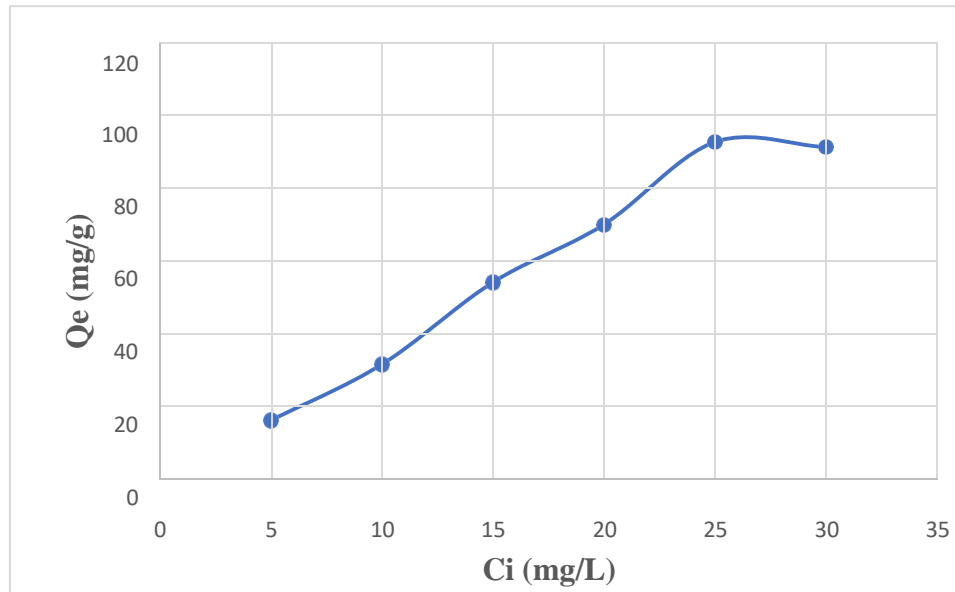
Les résultats indiquent que la quantité de méthyle d'orange (MO) retenue par l'adsorbant (l'argile activée) est plus élevée et que le mécanisme d'adsorption est plus efficace à mesure que la concentration initiale de colorant augmente. Cependant, le taux d'élimination est plus important à faible concentration. La quantité de MO adsorbée par unité de masse des particules d'argile (exprimée en mg/g) augmente avec la concentration initiale jusqu'à 25 mg/L. Ce phénomène peut être expliqué par la présence d'une plus grande surface d'argile, ce qui offre un plus grand nombre de sites actifs pour l'adsorption du MO jusqu'à cette concentration, quel que soit le diamètre des particules d'argile.

En revanche, à des concentrations inférieures à 25 mg/L, le rendement d'élimination est proportionnel à la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant, en particulier pour les diamètres inférieurs à 80  $\mu\text{m}$  et égal à 80  $\mu\text{m}$ . Dans les autres fractions de tailles, le phénomène est inversé, ce qui indique que les capacités de sorption maximales pour le MO sont atteintes, car la surface d'échange diminue avec les grands diamètres des particules d'argile.

### **4.3.1 Etablissement des isothermes simple d'adsorption :**

L'isotherme d'adsorption a été réalisée en représentant la quantité de colorant MO à l'équilibre en fonction de la concentration initiale de la solution de MO à pH acide et à une température ambiante (25°C). Le tableau suivant regroupe les valeurs utilisées pour les calculs de deux modèles de Langmuir et Freundlich qui expliquent les interactions entre le MO et l'Argile activé à diamètre 200  $\mu\text{m}$ .





**Figure 6.8** : Isotherme d'adsorption de MO sur l'argile activée de diamètre 200 $\mu$ m.

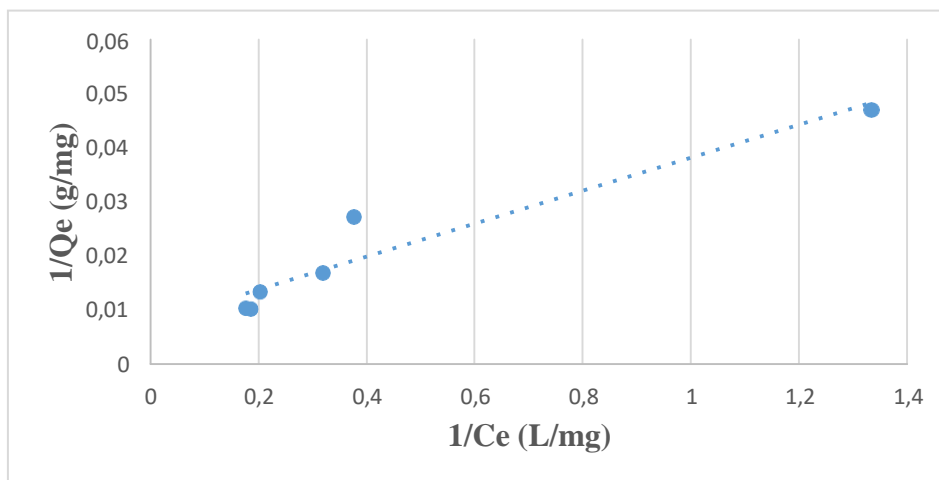
D'après l'allure de l'isotherme, elle est de classe C. Cette classe se caractérise par une partition constante entre la solution de MO et l'argile activée jusqu'à un palier qui correspond à une saturation des sites d'adsorption. La linéarité observée indique que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci suggère que les sites sont créés au cours de l'adsorption et que les molécules de MO sont capables de modifier la texture de l'argile activée.

### 4.3.2 Modélisation des isothermes d'adsorption

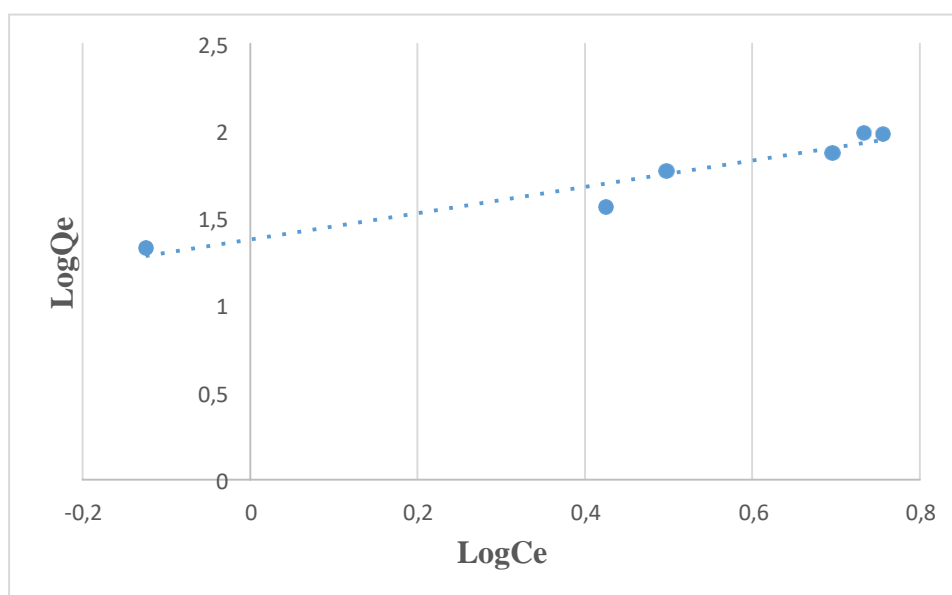
Pour décrire l'isotherme d'adsorption du MO sur l'argile, nous avons étudié les isothermes mentionnées dans la partie théorique.

La modélisation des isothermes d'adsorption du colorant sur l'argile activée par le modèle de Langmuir a été réalisée avec la forme linéarisée :  $1/Q_e = f(1/C_e)$ . De même, pour le modèle de Freundlich, nous avons utilisé la formule linéaire suivante :  $\log Q_e = f(\log C_e)$ .

Les résultats de l'essai de modélisation des isothermes d'adsorption du MO par l'argile activée, selon le modèle de Freundlich, sont présentés sur la figure B.9.



**Figure 6.9 :** Isothermes expérimentales d'adsorption simulée par le modèle de Langmuir du MO sur l'argile activée de diamètre 200  $\mu\text{m}$ .



**Figure 6.10 :** Isothermes expérimentales d'adsorption simulée par le modèle de Freundlich du MO sur l'argile activée de diamètre 200  $\mu\text{m}$

Les valeurs numériques des paramètres pour les isothermes d'adsorptions étudiées, sont regroupées dans le tableau suivant :

**Tableau 6.6 :** Les valeurs numériques des paramètres pour les isothermes d'adsorptions étudiées.

<b>Modèle</b>	<b>Paramètres</b>	<b>Les valeurs</b>
<b>Langmuir</b>	$R^2$	<b>0,9171</b>
	$Q_{\max}$ (mg/g)	129,87
	$K_L$ (L/g)	0,25
<b>Freundlich</b>	$R^2$	<b>0,9243</b>
	$n_f$	1,32
	$K_f$ (L/g)	23,85

Les valeurs numériques de  $Q_{\max}$ ,  $K_L$ ,  $K_f$  et  $n_f$  ont été calculées respectivement à partir de l'intersection avec l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite, et elles sont présentées dans le tableau ci-dessus. La valeur numérique de  $n$ , comprise entre 1 et 10, indique que l'adsorption du MO sur l'argile activé est favorable.

Les résultats obtenus pour le diamètre de 200  $\mu\text{m}$  ont été modélisés par deux modèles d'adsorption : Langmuir et Freundlich. Ces deux modèles constituent un outil largement utilisé pour l'élucidation du mécanisme d'adsorption et la quantification de l'affinité adsorbant/adsorbât. Les figures B.9 et B.10 représente les isothermes d'adsorption de MO par l'argile activé. On observe que l'adsorption de MO par unité de masse de l'adsorbant est décrite d'une manière satisfaisante par le modèle de Langmuir ( $R^2= 0,9171$ ) et le modèle de Freundlich ( $R^2=0,9243$ ), ce qui reflète la nature homogène de la surface de ce solide. L'application de ces deux modèles démontre une bonne affinité envers le MO. En effet, la capacité d'adsorption de MO par l'argile activé est due essentiellement à la grande surface spécifique de ce solide, ce qui explique la présence des sites réactionnels. De plus, la compétition de l'hydrogénocarbonate généré par l'argile activé avec MO est faible, ce qui favorise également la capacité d'adsorption de ce solide.

### 4.4 Influence de la masse d'adsorbant

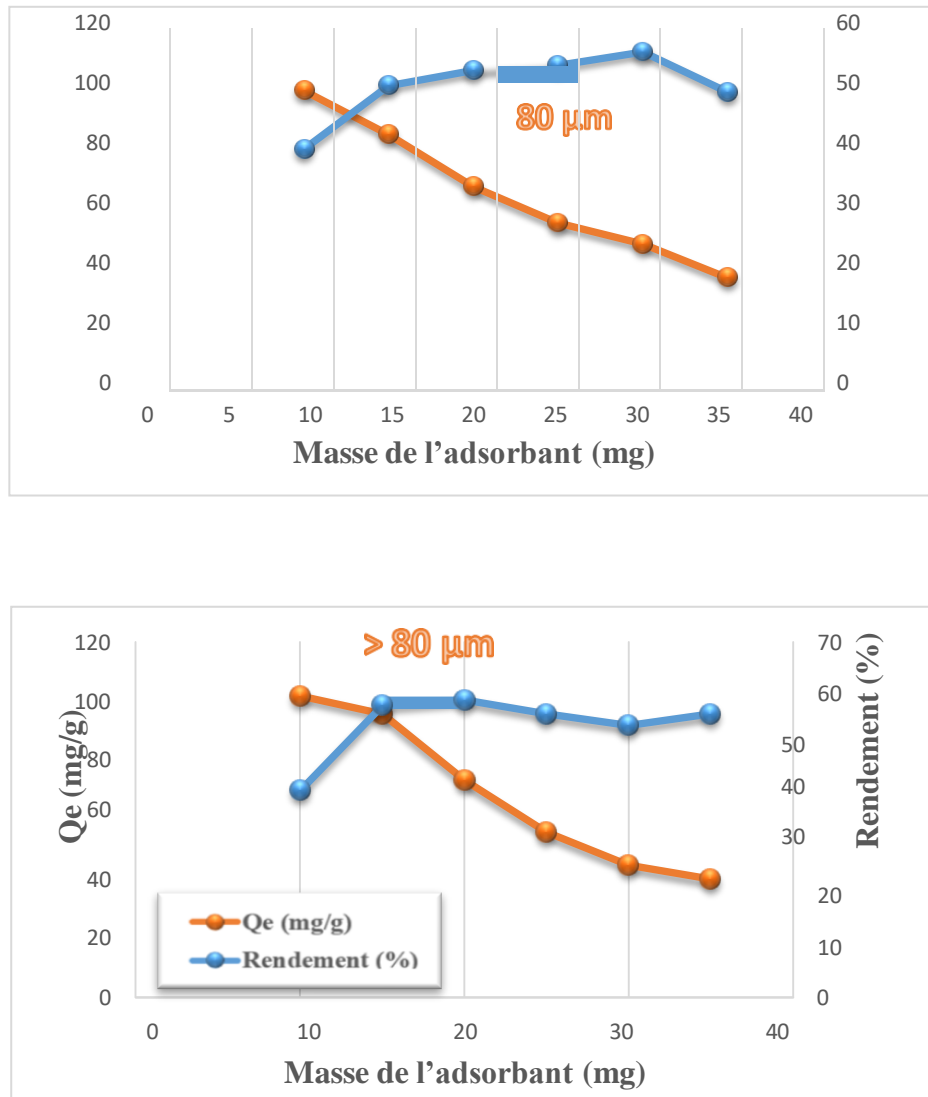
L'influence de la masse de l'argile activée sur la quantité de MO adsorbée a été étudiée par la mise en contact des solutions de MO à une concentration initiale de 5 mg/L avec des masses variables d'adsorbant : 10, 15, 20, 25, 30 et 35 mg. La vitesse d'agitation a été maintenue à 300 tr/min et le temps d'équilibre est de 5 heures pour les fractions à diamètre < 80 et 80  $\mu\text{m}$ , et un temps de contact d'une heure pour les diamètres 100, 160 et 200  $\mu\text{m}$ . Les résultats de ces analyses sont collectés dans les tableaux et les figures suivantes :

Les tableaux suivants regroupent les résultats de la meilleure heure de procédé de cinétique avec l'influence de la variation des masses de l'argile sur la quantité de MO adsorbée :

Milieu	Acide (pH = 3)							
Condition fixe	C <sub>i</sub> (mg/L)				Durée (heure)			
	5				5			
Diamètre ( )	< 80				80			
Masse de l'adsorbant (mg)	Absorbance	C <sub>e</sub> (mg/L)	Q <sub>e</sub> (mg/g)	Rendement (%)	Absorbance	C <sub>e</sub> (mg/L)	Q <sub>e</sub> (mg/g)	Rendement (%)
10	0,213	2,97	10,16	40,67	0,220	3,06	9,68	38,72
15	0,153	2,13	9,56	57,38	0,182	2,53	8,22	49,30
20	0,149	2,08	7,31	<b>58,50</b>	0,173	2,41	6,48	51,81
25	0,159	2,21	5,57	55,71	0,170	2,37	5,27	52,65
30	0,167	2,33	4,46	53,48	0,162	2,26	4,57	<b>54,87</b>
35	0,159	2,21	3,98	55,71	0,186	2,59	3,44	48,19

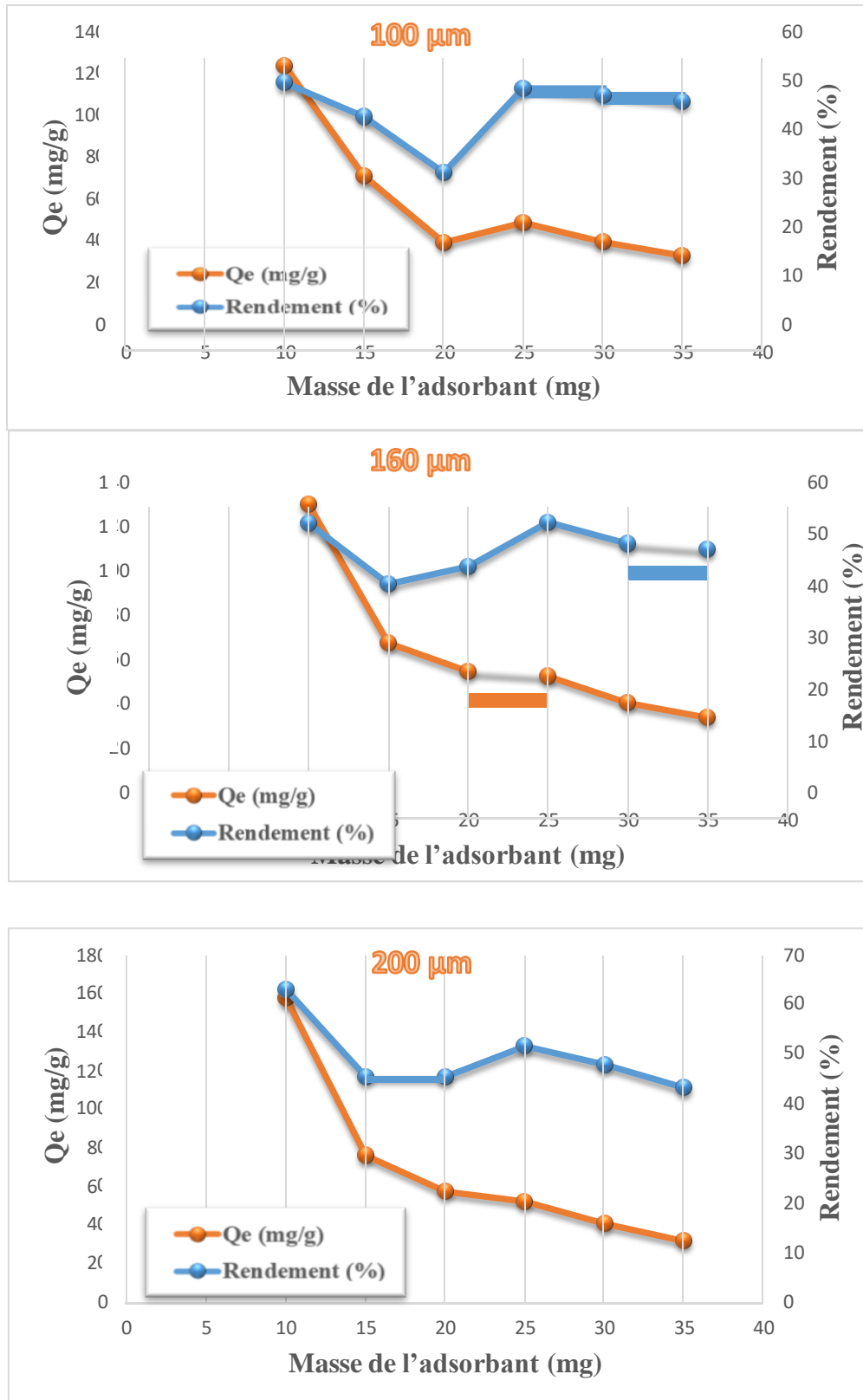
Milieu	Acide (pH = 3)											
Condition fixe	C <sub>i</sub> (mg/L)						Durée (heure)					
	5						1					
Diamètre (μm )	100				160				200			
Masse de l'adsorbant (mg)	Absorbance	C <sub>e</sub> (mg/L)	Q <sub>e</sub> (mg/g)	Rendement (%)	Absorbance	C <sub>e</sub> (mg/L)	Q <sub>e</sub> (mg/g)	Rendement (%)	Absorbance	C <sub>e</sub> (mg/L)	Q <sub>e</sub> (mg/g)	Rendement (%)
10	0,182	2,53	12,33	<b>49,30</b>	0,173	2,41	12,95	51,81	0,134	1,87	15,67	<b>62,67</b>
15	0,207	2,88	7,056	42,34	0,215	2,99	6,69	40,11	0,197	2,74	7,52	45,13
20	0,248	3,45	3,87	30,92	0,203	2,83	5,43	43,45	0,197	2,74	5,64	45,13
25	0,186	2,59	4,82	48,19	0,172	2,40	5,21	<b>52,09</b>	0,175	2,44	5,13	51,25
30	0,191	2,66	3,90	46,80	0,187	2,60	3,99	47,91	0,188	2,62	3,97	47,63
35	0,196	2,73	3,24	45,40	0,191	2,66	3,34	46,80	0,205	2,86	3,06	42,90

Tableau 6.7: Les résultats de l'influence de la variation des masses.



**Figure 6.11** : Evolution de la quantité adsorbée et le rendement en fonction de la masse d'argile activé pour les diamètres : < 80 , 80 µm .

( $C_i = 5$  mg/L ; Temps de contacte 1 heure ; milieu basique ;  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $w = 300$  tr/min).



**Figure 6.12:** Evolution de la quantité adsorbée et le rendement en fonction de la masse d'argile activé pour les diamètres : 100, 160 et 200  $\mu\text{m}$ .

( $C_i = 5 \text{ mg/L}$  ; Temps de contacte 1 heure ; milieu basique ;  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $w = 300 \text{ tr/min}$ ).

L'augmentation de la masse de l'adsorbant a pour effet d'améliorer le taux d'élimination du MO. Une masse accrue d'adsorbant implique une plus grande surface d'argile et, par conséquent, un plus grand nombre de sites actifs possibles.

Nous remarquons sur la figure B.12 que la quantité d'adsorption diminue, par contre le rendement augmente en fonction de la quantité de masse d'adsorbant ajoutée à la solution de MO, surtout avec des diamètres < 80 et 80  $\mu\text{m}$ . Ces tailles se caractérisent par une grande surface d'échange, même si le phénomène d'agglomération existe, les sites d'adsorption dans l'argile restent suffisants. Ce comportement peut être expliqué par le fait que la quantité d'adsorbant ajoutée à la solution de MO peut accéder facilement aux sites d'adsorption.

Dans la figure B.12, nous remarquons que la quantité d'adsorption et le rendement diminuent avec l'ajout de notre adsorbant, jusqu'à 20 mg de masse ajoutée pour le diamètre 100  $\mu\text{m}$ , et 15 mg de masse ajoutée pour les diamètres 160 et 200  $\mu\text{m}$ . Cela est dû au fait que le colorant anionique a du mal à approcher ces sites en raison de l'encombrement, ou la grande quantité d'adsorbant peut créer des agglomérations de particules d'argile activé. Cela favorise la réduction de la surface totale de notre adsorbant, ce qui entraîne une diminution de la quantité de MO adsorbée par unité de masse d'argile.

Après avoir ajouté une masse de 20 mg pour le diamètre 100  $\mu\text{m}$  et 15 mg pour les diamètres 160 et 200  $\mu\text{m}$ , nous remarquons une progression du rendement, mais la quantité d'adsorption reste en diminution. Ce phénomène peut s'expliquer par la quantité d'argile ajoutée qui est considérable, favorisant la destruction des particules d'argile agglomérées par l'effet d'agitation. En ajoutant de l'adsorbant, la distance entre les particules dans la solution diminue en raison de l'effet de l'ajout.

La quantité idéale d'argile activé à ajouter pour les différents diamètres utilisés, qui favorise une certaine stabilité d'adsorption, est illustrée dans le tableau suivant:

**Tableau 6.8 :** Les résultats de millier quantité d'argile activée ajoutée pour les différentes tailles utilisée

Milieu	Acide (pH = 3)				
Diamètre ( )	> 80	80	100	160	200
Durée (heures)	5	5	1	1	1
Masse de l'adsorbant (mg)	20	30	25	25	25





## Conclusion générale

---

### Conclusion générale

L'objectif de ce travail était la caractérisation physicochimique de l'argile naturelle algérienne (cas de CHAABA EL HAMRA W de Msila) et sa valorisation dans l'élimination des polluants inorganiques à partir de solutions aqueuses. Il nous a permis de tirer des conclusions sur les propriétés physico-chimiques de l'argile naturelle et sur la nature des interactions qui s'établissent entre un polluant inorganique (colorants anioniques) à la surface de l'argile étudiée, en fonction de plusieurs paramètres expérimentaux.

La détermination de la composition minéralogique de ces matériaux a été réalisée par la diffraction des rayons X. D'après les diffractogrammes avant et après l'activation, on observe que les pics deviennent plus intenses après, ce qui confirme la cristallinité du milieu. Le DRX a montré une présence de la kaolinite, de l'illite et de la vermiculite dans l'argile, le quartz est le minéral associé le plus important en accord avec sa fine granulométrie et sa cristallinité. La calcite est trouvée avec une teneur importante avant l'activation. L'étude structurale de l'argile par la spectroscopie infrarouge a révélé une cohérence avec les résultats obtenus par les analyses de DRX. La présence de la kaolinite et du quartz a été bien confirmée, tandis que les carbonates et la matière organique n'ont été détectés qu'avant le traitement. La FTIR confirme les résultats de DRX pour la présence du quartz, de la kaolinite et de l'illite dans l'argile étudiée. Le MEB donne une morphologie similaire à ce que nous avons obtenu en DRX et FTIR. L'EDX a noté une forte présence de silicium dans l'échantillon étudié, ce qui confirme les analyses de DRX et FTIR pour la diminution du carbone et de la matière organique après l'activation.

L'adsorption de MO par les argiles a été effectuée en fonction du temps, du pH, de la concentration initiale de MO et de l'effet de masse. Elle est tributaire de la nature hétérogène de la surface des solides et de leurs propriétés physico-chimiques. L'étude de l'effet du pH sur la rétention de MO par l'argile a montré une nette amélioration de la quantité d'adsorption en milieu acide ( $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ ), et les conditions électrostatiques sont ainsi favorables à l'établissement de fortes attractions électrostatiques entre l'adsorbat et l'adsorbant. Les isothermes d'adsorption établies ont montré que l'adsorption de MO par l'argile est en parfaite corrélation avec les deux modèles de Langmuir et de Freundlich, qui sont applicables. La composition chimique de l'argile est le facteur déterminant qui conditionne les interactions entre le MO et la surface de l'argile. Ce matériau pourra donc bien être exploité dans le traitement des eaux polluées par le MO.

## **Conclusion générale**

---

L'objectif partiel de notre travail était la caractérisation de l'adsorption des colorants. Ainsi, l'étude de l'élimination du colorant anionique par l'argile a été réalisée en fonction du temps, du pH, de la concentration initiale en colorant et de l'effet de masse.

Ce travail ouvre donc de nouvelles perspectives vis-à-vis de notre solide étudié. Le contrôle de la charge superficielle est un paramètre important à explorer dans le futur, par la modification progressive des argiles via l'intercalation des surfactants. Une étude en régime dynamique permettra de mieux se rapprocher des conditions de traitement réel afin d'envisager une future application de ces matériaux à l'échelle des stations de traitement des effluents industriels. L'eau traitée pourra être valorisée dans l'irrigation des zones vertes ou dans des tâches de nettoyage des équipements industriels. L'étude de la régénération de la surface des argiles ou l'incorporation d'une étape de dégradation ou de photodégradation des polluants organiques seront aussi envisagées comme suite légitime à ce travail.

# Références

## Référence :

- [1] M.GHAZALA, Synthèse des complexes organo et inorgano-pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds .chimie physique Mohammed V- Agdal.Rabar (2009).
- [2] S.BOUZID (2010). Adsorption des différents polluants sur des argiles p 04.
- [3] R.BANSAL, C. J,B.DONNET, Stoeckli H.F. Activated carbon. Marcel Dekker New York, pp482, (1988).
- [4] B.GENIN, C.CHAUVIN & F.MENARD, (2003). Cours d'eau et indices biologiques: pollution,méthodes, IBGN. Educagri éditions.
- [5] K .BOUFENAR, A.LITIM, Elaboration d'un charbon actif pour l'élimination de la RhodamineB en phase aqueuse par adsorption. Mémoire de master, Université de Jijel, 2020.
- [6] N.OUBAGHA, «décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les 26 Adjuvants par des matériaux naturels et synthétique,» Mémoire de magister, UniversitéMouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, 2011.
- [7] M.YANG, Sañudo-Wilhelmy SA. Cadmium and manganese distributions in the HudsonRiver estuary: interannual and seasonal variability. Earth and Planetary Science Letters. 1998;160:403–418.
- [8] H. EUGEN, procédée électriques de mesure et de traitement des polluants, rus Lavoisier, (2002).
- [9] M. BOUZA, L'eau de la pénurie maladie. Ed. I BN-KHALDOUN, Oran, p59.
- [10] L. KARA (diagnostic état de l'environnement), Mémoire de fin étude en écologie et L'environnement, Institut de biologie, université de Bejaia, 1994ontaminants, Environmental Science & Technology 25 (1991) 1522-1529.
- [11] J. MAJAULT., « Textiles chimiques, fibres modernes». Editions Eyrolles., (1961).
- [12] C.MARJORIE, Chimie organique moderne. Editions Inter, Paris., (1977).
- [13] J.A. Moore, «Chimie organique moderne, travaux pratiques», MASSON, (1975).
- [14] K.MAHDJOIBI, M.BELMIMOINI., « Essais d'élimination d'un colorant basique en solution aqueuse synthétique par certains matériaux déchets traités», Université de Tlemcen., ( 2010).

- [15] F.RAMADE, « Dictionnaire encyclopédique des pollutions ». Editions EdiscienceInternational, Paris., 110, ( 2000).
- [16] A.BENTOUAMI, «Contribution à l'étude de l'élimination de quelques polluants minéraux et organique par des bentonites modifiées,» Thèse de Doctorat. Université des sciences Technologie d'Oran, Oran, 2007.
- [17] S.HAMMAMI, «Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée : application à la dépollution des rejets industriels,» Tunis, 2008.
- [18] N.BARKA, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo-catalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté. Thèse de doctorat, université IBNE ZOHR, Maroc, (2008).
- [19] S.CHETIOUL, Structures et propriétés physico-chimiques de substances de synthèse. Mémoire de Magister, Université Mentouri de Constantine, Algérie, (2010).
- [20] Y.S. Ho, MCKAY Sorption of dye from aqueous solution by peat, Chemical Engineering Journal 70 (1998) 115- 124.
- [21] Industrial Waste Treatment Handbook Frank Woodard ISBN 0-7506-7317-6.
- [22] ZAKARIA REDOUAN SALAH. Élimination d'un polluant organique par photo inducteurs en phase homogène et hétérogène. Thèse magistère « Université Mentouri Constantine ».
- [23] S.HAMMANI. (2008). Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels (Doctoral dissertation, Université de Marne la Vallée).
- [24] H. GAFFOUR, "Élimination du 4-Nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée", UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM, 2016.
- [25] Y. KERZABI, "Dégradation du Triéthylènetétramine par Photolyse et Photocatalyse en Solution Aqueuse".
- [26] N.SEDIRA, «Étude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes». Thèse de magister Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras, (2013).

- [27] I.GABALLAH, G.KILBERTUS, Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks, J. Geochemisry Exploration.V 62 ,241-286, (1998).
- [28] S.BOUACHERINE, Eliminations des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée, Diplôme de Magister, Université Mohamed Chérif Messaadia – Souk-Ahras.
- [29] SMAÏL ERCHI, «adsorption du Bore en solution aqueuse essai de dépollution» mémoire de magister, université Mentouri Constantine. Département de chimie. Algérie, 2013.
- [30] E.KOLLER, « Aide - mémoire Génie chimique » 2eme Edition DUNOD, Paris, (2001).
- [31] N.SEDIRA, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, mémoire de magister, Université de Souk-Ahras, (2013).
- [32] G.DERAFA, « synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : application à l'adsorption des colorants cationiques », mémoire de magister, Université ferhat abbas- setif1, 2014.
- [33] JEAN COS. Et GUY SANGLERA. « Cours pratiques de mécanique des sols ». 3ème édition .edBorderas, paris .ISBN: 2-04-015 .793-X, 1981.
- [34] M .ABBAS. «Valorisation Du Noyau D'abricot Dans La Dépollution Des Eaux», Thèse de Doctorat Université M'Hamed Bougara Boumerdes. P.(205), (2015).
- [35] N.OUBAGHA ,Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique. Thèse de Doctorat, université Mouloud Mammeri, Tizi- Ouzou, p22-23,2012.
- [36] D.ROBERT, S.PARRA, C.PULGARIN, A.KRZTON, JV.WEBER, Appl. Surf. Sci, Vol 167, p51-58,2000 .
- [37] N.BARKA L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté. Thèse Université Ibn zohr Agadir, N°65, p40- 65,2008.
- [38] A.DABROWSKI,P.PODKOSCIELNY,Z.HUBICKI,M.BARCZAK. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon-a critical review. Chemosphere, 58(2005)1049-1070.

- [39] F.BOUDRAHEM , « Contribution à l'étude de l'adsorption des ions pb (+II) par des charbons actifs dans un réacteur agité fermé », thèse de magistère, université de Bejaïa,Algérie. (2006).
- [40] F.ROUESAC, A.ROUESAC, «Analyse chimique, méthode et technique instrumentalesmodernes », édition Dunod, Paris (2000).
- [41] V.LENOBLE, Elimination de l'arsenic pour la production de l'eau potable : oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants, thèse doctorat de limoge, 2008.
- [42] H.BOULKRAH, Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants,mémoire de magister, Université, 20 aout 55 skikda ,2007.
- [43] E.ERRAIS, « Réactivité de surface d'argiles naturelles, étude de l'adsorption de colorantsanioniques », thèse de doctorat, université de Strasbourg, 2011.
- [44] A.TALIDI., « Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée » Thèse de doctorat de l'université Mohammed V – Agdal Rabat 2006.
- [45] G.DERAFI, Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques, Diplôme de Magister, Université Farhat Abbas SétifAlgérie, 2014.
- [46] M.HARRAT, Contribution à l'amélioration du procédé de fabrication de la céramique Etude sur site : unité Maghreb céramique de Touggourt, Université KasdiMerbah Ouargla,2007.
- [47] N.BOUGDAH, Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite.Université 20 Août 55, Skikda, 2007.
- [48] K.BATOUICHE, intercalation de liquides ioniques dans les argiles, Université MentouriCotentine ,2010.
- [49] A.TALIDI, Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueuxpar adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée, Université Mohammed V – Agdal Faculté Des Sciences Rabat, 2006.
- [50] B.GHERARDI, Organisation multiéchelle et stabilité colloïdale de suspensions d'argileorganophile en milieu organique, Thèse Université d'Orléans, 1998.



- [51] N.CHOUFA, Epuration des eaux usées par un matériau argileux, Diplome de Magister, Université Mohamed Cherif Messaadia- Souk Ahras-Algérie, 2013.
- [52] R.ANTONIO, CESTARI, EUNICE F. S. VIEIRA, Iataanderson A. DE OLIVEIRA et al. The removal of Cu(II) and Co(II) from aqueous solutions using cross-linked chitosan- Evaluation by the factorial design methodology. *Journal of Hazardous Materials*, 143(1-2) (2007) 8-16.
- [53] FRANÇOISE ROUQUEROL, LAURENT LUCIANI, PHILIP LLEWELLYN et al. Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. *Techniques de l'ingénieur. Analyse et Caractérisation*, 2(P1050) (2003) P1050.1-1050.24.
- [54] P.KOMADEL, D.SCHMIDT, J. MADEJOVA, B. CIEL, *Appl. Clay Sci.* 5- 113, 1990.
- [55] L.JARNSTROM, et P.STERNIUS, "Adsorption of polyacrylate and carboxy methyl February 1996.
- [56] H.BOULKRAH, « Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants », Mémoire de Magister, l'université du 20 août 1955-Skikda, (2008).
- [57] R.GLEASER, « Complexes organo-argilleux et rôle des cations échangeables », Thèse de doctorat, Université Paris VI (1953).
- [58] H.CHAMAYOU, JP.LEGROS, « Les bases physiques, chimiques et minéralogiques de la science du sol ». Agence de coopération culturelle et technique. Presses universitaires de France (1989) 68-70.
- [59] J.REUNGOAT, « Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et l'oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels », Thèse de doctorat, Université de Toulouse (2007).
- [60] J.WAKIM, « Influence des solutions aqueuses sur le comportement mécanique des roches argileuses », Thèse de doctorat de l'école nationale supérieure des mines de Paris, France, (2005).
- [61] BAZIZ.MRIEN, « synthèse et caractérisation de nanocomposites polyaniline-sépiolite », Mémoire de magister, Université MOHAMMED BOUDIAF d'Oran. Faculté des sciences (2010).

- [62] S.ADDALA, Elaboration et caractérisation de matériaux composites à base des nanoparticules du semi-conducteur CuO et de l'oxyde de terre rare DY2O3 dispersées dans les matrices diélectrique KBr, KCl et NaCl, Thèse de Doctorat, Université Mentouri Constantine, 2015.
- [63] NASSIMA LAMI, Synthèses et caractérisations des hydroxydes doubles lamellaires MgXAl-CO3 : Intercalation de la L- tyrosine par reconstruction, université FA Sétif (2008) .
- [64] V.SHARMA, and A.BHARDWAJ, "Scanning electron microscopy (SEM) food quality evaluation", Evaluation Technologies for Food Quality, Elsevier, pp. 743-761, 2019.
- [65] F.BENAMRAOUI, Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Mémoire de magister, Univ- Ferhat Abbas Setif-1 UFAS (Algérie) (2007).
- [66] Dc S.FLORA, Mecanisms of chromium metabolism and gemotoricity . Lifer chemi Reports,169- 244, (1989).
- [67] K.BENMEZIANE, S.LEHLALI. Etude de phénomène d'adsorption de bleu de méthylène sur les coquilles des amandes .Thèse de master, université de Bejaia-Algérie, (2017).
- [68] FARMER: The infrared spectra of minerals. London Mineralogical Society,, 1974.
- [69] LJ.BELLAMY: The ir spectra of complex molecules. Hall, London 1975
- [70] HW.VAN DER MAREL, BEUTELSPACHER H: Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures. Elsevier Publishing Company., 1976.
- [71] JE.BOULINGUI, NKOUMBOU C, NJOYA D, THOMAS F, Yvon J: Characterization of clays from mezafe and mengono (ne-libreville, gabon) for potential uses in fired products. Applied Clay Science 2015;115:132-144.
- [72] A.AARFANE., A.SALHI., M.EI KRATI, S.TAHIRI, M.MONKADE, E.K.LHADI, M.BENSITEL, *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (6) (2014) 1928.
- [73] A. LAHSINI, J.BENTAMA, A. ADDAOU, M. RAFIQ, *J. Chim. Phys.* 95 (1998) 1001.
- [74] M.GOUROUZA, A. ZANGUINA, I.NATATOU, A.BOOS, *Rev. CAMES – Sciences Struct. Mat.* 1, Déc. (2013) 29.
- [75] O.QABAQOUS, N.TIJANI, M.NACIRI BENNANI, EI KROUK A., *J. Mater. Environ.*

[76] A. ARIB, A.SARHIRI, R.MOUSSA, T.REMMAL, M.OMINAG, *C. R. Chimie* 10 (2007) 504.

[77] E.KOHLER, *Univ. Evry Val d'Essonne. Eco. Doc. Phys. Chim*, (2005).