

Ordre...../F.S.S.A/UAMOB/2019

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE AKLI MOAND OULHADJE-BOUIRA



Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées
Département de Chimie

Mémoire de fin d'étude

Présenté par :

CHAUCHE Nasreddine

BETTAYEB Djamel Eddine

En vue de l'obtention du diplôme de **Master** en :

Filière : CHIMIE

Option : Chimie de l'environnement

Thème :

**Etude de l'élimination d'un colorant par
adsorption sur le Kaolin activé**

Devant le jury composé de :

SEDKAOUI Youcef	Grade MCB	UAMOB	Président
HAMRI Nadia	Grade MAA	UAMOB	Encadreur
ANNANE Ouardia	Grade MAA	UAMOB	Examineur
BENAZOUZ Kheira	Grade MAA	UAMOB	Examineur
IMASSAOUDENE Ali	Grade MAA	UAMOB	Co-encadreur

Année Universitaire 2018/2019

Remerciements

Nous aimerions tout d'abord remercier Allah le tout puissant qui nous a donné l'envie et la force pour mener à terme ce travail.

Nos vifs remerciements sont adressés à Madame HAMRI Nadia, de son encadrement, sa disponibilité, sa compétence, son dévouement et de ses conseils judicieux qui m'ont été d'un grand soutien moral et qui m'ont amené à réaliser ce travail.

Le travail présenté dans ce manuscrit à été réalisé au Laboratoire de chimie ainsi que celui de sciences de la nature et de la vie, c'est pourquoi je tiens à remercier toutes les personnes qui nous ont créés un milieu de travail parfait, et ont met à notre disposition tout les outils et matériels que nous avions besoin pour accomplir notre travail, tout nous respect pour vous, merci pour tout.

Nous sommes très honorés par la présence, de jury, Monsieur Youcef Sedkaoui, maitre de conférence (B) à l'Université de Bouira , on le remercie d'avoir présidé le jury de ce mémoire.

Nous remercions également Madame Annane Ouardia, maitre assistant (A) à l'université de Bouira, et madame Benazouz Kheira, maitre assistant (A) à l'université de Bouira, d'avoir accepté de participer et de juger ce travail, qu'elles trouvent ici nos vifs remerciements pour avoir bien voulu mobiliser de leur temps et de leur compétences pour juger ce travail et participer au jury de ce mémoire .

Nous tenons à exprimer nos profonds remerciements à toutes les personnes dont l'intervention, de près ou de loin au cours de ce projet.

Dédicaces

C'est avec une grande joie que je dédie ce modeste mémoire, à tous mes proches particulièrement :

A ma très chère mère, A mon seul et unique abri d'enfance, à celle qui n'a jamais cessé de me lancer l'appel d'amour et tendresse, de me soutenir dans les moments difficiles, la plus proche de mon cœur .

A mon très cher père ,A celui qui m'a guidé vers la voie de la réussite, qui m'a donner le courage de poursuivre mes études jusqu'à ce jour , malgré ton absence , tu été tjr present dans mon cœur, paix à ton àme ...

A mes chers frères : mohamed et saïd

A mes chères sœurs, leurs enfants et leurs hommes

A ma chère fiancée, t'es toujours là pour moi, mes remerciements ne pourront jamais egaler ton grand cœur qui m'a apporté du soutien aux moments ou j'avais besoin d'aide. Ce fut une période difficile et ton aide fut plus qu'appréciable.c'est si bon de savoir que tu étais présente à mes cotés.sache que cette main tendue restera à jamais dans mon coeur, Merci beaucoup ma futur femme.

A tous ceux que j'aime et que je respecte .

Dédicaces

Je tiens à dédier ce mémoire:

A ma très chère Mère et à mon cher Père en témoignage et en gratitude de leur dévouement, de leur soutien permanent durant toutes mes années d'études, leur sacrifice illimité, leur réconfort moral, eux qui ont consenti tant d'effort pour mon éducation, mon instruction et pour me voir atteindre ce but, pour tout cela et pour ce qui ne peut être dit, mes affections sans limite.

A mes frères

A mes sœurs

A tous mes cousins et cousines

A tous mes amis (Abdelatif, Massoud, Abdelkader)

A tous mes enseignants et toute la promotion de chimie « 2019 »

A tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

*En fin, je remercie mon ami mon binôme **CHAOUCHÉ NASREDDINE** qui a Contribué à la réalisation de ce modeste travail*

Sommaire

Sommaire

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale	1
Chapitre I Rappels théoriques et bibliographiques	
I.1. Généralité sur les argiles	3
I.1.1. Définition des argiles	3
I.1.2. Structure des argiles	3
I.1.3. Classification des minéraux argileux	4
I.1.4. Propriétés des minéraux argileux	4
I.1.4.1. L'hydratation et le gonflement	4
I.1.4.2. La capacité d'échange cationique	4
I.1.4.3. La surface spécifique	5
I.1.5. Le Kaolin	6
I.1.5.1. Structure chimique et minéralogique de kaolinite	6
I.1.5.2. Morphologie du kaolin	7
I.1.5.3. Domaine d'utilisation du kaolin	8
I.1.6. Localisation du kaolin de Djebel Debagh	8
I.2. Adsorption	10
I.2.1. Définition de l'adsorption	10
I.2.2. Principe de l'adsorption	10
I.2.3. Types d'adsorption	10
I.2.3.1. Adsorption physique ou (Physisorption)	11
I.2.3.2. Adsorption chimique ou (Chimisorption)	11
I.2.4. Applications de l'adsorption	12
I.2.5. Caractéristiques de l'adsorbant	12
I.2.6. Les pores d'un adsorbant (micropores, mésopores et macropores)	12
I.2.7. Paramètres influent l'adsorption	12
I.2.8. Capacité d'adsorption	13
I.2.9. Isothermes d'adsorption	13
I.2.9.1. Types d'isothermes d'adsorption	13
I.2.9.1.1. La classe S	14
I.2.9.1.2. La classe L	14
I.2.9.1.3. La classe H	15
I.2.9.1.4. La classe C	15
I.2.10. Modèles d'isothermes d'adsorption	15
I.2.10.1. Modèle de Langmuir	15
I.2.10.2. Modèle de Freundlich	16
I.2.11. Cinétique d'adsorption	17
I.2.11.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre	17
I.2.11.2. Modèle de la cinétique du pseudo seconde ordre	18
I.3. Colorants	19
I.3.1. Définition d'un colorant	19
I.3.2. Structure chimique des colorants	19
I.3.3. Classification des colorants	20

I.3.3.1.	Classification chimique	20
I.3.3.2.	Classification tinctoriale	20
I.3.4.	Application des Colorants	21
I.3.5.	Toxicité des colorants	21
I.3.6.	Méthodes de traitements des colorants	22
I.3.6.1.	Traitement biologique	22
I.3.6.2.	Traitement physique et physico-chimique	22
I.3.6.3.	Procédé membranaire	23
I.3.6.4.	Traitement chimique	23

Chapitre II Matériel et méthodes

II.1.	Matériel	24
II.2.	Appareillages	24
II.3.	Produits	24
II.4.	Préparation de Kaolin	25
II.4.1.	Purification de kaolin brut	25
II.4.2.	Broyage et tamisage de DD3 purifié	26
II.4.3.	Activation par l'acide H_2SO_4	26
II.4.4.	Broyage et tamisage de DD3 activé	27
II.5.	Caractérisation de kaolin	27
II.6.	Méthodes d'analyses	28
II.6.1.	Diffraction des rayons (DRX)	28
II.6.2.	Spectroscopie infrarouge (IR)	28
II.6.3.	Spectrophotométrie UV/visible	29
II.7.	Préparation des solutions	30
II.7.1.	Colorant utilisé et ses caractéristiques	30
II.7.1.1.	Bleu de méthylène	30
II.7.1.2.	Préparation de la solution de BM	31
II.7.1.3.	pH de charge nulle (pH_{pzc}) de BM	31
II.7.1.4.	Courbe d'étalonnage de BM	31
II.7.1.5.	Indice de bleu de méthylène	32
II.8.	Cinétique d'adsorption de colorant BM par le kaolin DD3	32
II.8.1.	Effet de pH	33
II.8.2.	Effet de la masse de l'adsorbant	33
II.8.3.	Effet de la force ionique	34
II.8.4.	Effet de la température	34
II.8.5.	Effet de la taille des particules	35

Chapitre III Résultats et discussions

III.1.	Analyse de kaolin	36
III.1.1.	Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	36
III.1.2.	Analyse par spectroscopie infrarouge (IR)	37
III.2.	Etude de l'adsorption de bleu méthylène sur le kaolin activé	38
III.2.1.	pH de charge nulle (pH_{pzc}) de la solution de bleu de méthylène	38
III.2.2.	Indice de bleu de méthylène	38
III.3.	Cinétique d'adsorption	39
III.3.1.	Effet granulométrie de kaolin	41

III.3.2.	Effet de pH sur la rétention de bleu de méthylène sur le kaolin activé	41
III.3.3.	Effet de masse de kaolin activé sur l'adsorption de bleu de méthylène	42
III.3.4.	Effet de la force ionique sur l'adsorption de bleu de méthylène sur le kaolin activé	43
III.3.5.	Effet de la Température sur l'adsorption de bleu de méthylène sur le kaolin activé.	44
III.4.	Modélisation de la cinétique d'adsorption	45
III.4.1.	Modèle pseudo premier ordre	45
III.4.2.	Modèle pseudo second ordre	46
III.5.	L'isotherme d'adsorption	46
III.5.1.	Modélisation des isothermes de l'adsorption	47
III.5.1.1.	Les modèles de Langmuir	47
III.5.1.2.	Modèle de Freundlich	49
Conclusion générale		50

Liste des figures

Liste des figures

Chapitre I Rappels théoriques et bibliographique

Figure 1 :	Feuillet tétraédrique et octaédrique.	3
Figure 2 :	Structure d'un feuillet de kaolinite	7
Figure 3 :	Schéma d'une plaquette de kaolinite	8
Figure 4 :	Location géologique du kaolin de Djebel Debbagh	9
Figure 5 :	Les types du Kaolin	9
Figure 6 :	Types d'isotherme d'adsorption	14

Chapitre II Matériel et méthodes

Figure 7 :	Images représentatives de broyage et tamisage de DD3 brut	25
Figure 8 :	Images représentatives des étapes suivies lors de lavage du kaolin	25
Figure 9 :	Images représentatives du broyage et tamisage de kaolin purifié	26
Figure 10 :	Montage de l'activation chimique	27
Figure 11 :	Spectroscopie Infrarouge FT/ IR	29
Figure 12 :	Spectrophotomètre UV- Visible	30
Figure 13 :	Structure chimique du bleu de méthylène	30
Figure 14 :	Courbe d'étalonnage de BM	32
Figure 15 :	Images représentatives de l'effet de pH sur le kaolin activé	33
Figure 16 :	Images représentatives de l'effet de la force ionique sur le kaolin activé	34
Figure 17 :	Images représentatives de l'effet de la température sur le kaolin activé	35
Figure 18 :	Images représentatives de l'effet de granulométrie	35

Chapitre III Résultats et discussions

Figure 19 :	Diagramme de diffraction des rayons X du kaolin brut	36
Figure20 :	Spectre infrarouge du kaolin brut et activé par H ₂ SO ₄ 1M	37
Figure21 :	pH de charge nulle (pH _{pzc}) de bleu de méthylène	38
Figure22 :	Indice de BM après 24 h	39
Figure23 :	Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène en fonction de la concentration sur le kaolin activé (m=0.05g, V=50 ml, T= 23± 2 C°, pH=7).	39
Figure24 :	Effet de granulométrie du kaolin brut sur l'adsorption de BM (C _{BM} = 75mg/L, V=50mL, T=23± 2 C°, pH=7)	41
Figure25 :	Effet de pH sur la rétention de bleu de méthylène sur le kaolin activé (m=0.05g, V= 50ml, T= 23± 2C°, C _{BM} = 75mg/L. pH=7)	42
Figure26 :	Le pourcentage d'élimination de bleu de méthylène par le kaolin activé (V=50mL, T=23 ± 2 C°), pH= 7, C _{BM} = 75mg/L).	43
Figure27 :	Effet de la force ionique sur l'adsorption de bleu de méthylène sur le kaolin activé (m= 0.05g, V= 50ml, T=25± 2C°, C _{BM} = 75mg/L).	44
Figure 28 :	Effet de la température sur l'adsorption de bleu de méthylène sur le kaolin activé (m=0.05g, V=50ml, C _{BM} =75mg/L, pH=7)	44
Figure 29 :	Cinétique d'adsorption du BM sur le kaolin activé : modèle pseudo- premier ordre	45

Figure 30 :	Cinétique d'adsorption du BM sur le kaolin activé : modèle pseudo- second ordre	46
Figure 31 :	Isotherme d'adsorption du BM sur le kaolin activé	47
Figure 32 :	Application du modèle de Langmuir à l'adsorption de BM sur le kaolin activé.	48
Figure 33 :	Application de modèle de Freundlich pour la modélisation d'isotherme d'adsorption de BM-Kaolin activé.	49

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Chapitre I Rappels théorique et bibliographique

Tableau 1 :	Surfaces spécifiques de quelques minéraux argileux	6
Tableau 2 :	Composition chimique du kaolin d'après la fiche technique	7
Tableau 3 :	Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	11
Tableau 4 :	Formes de la régression linéaire de Langmuir	16
Tableau 5 :	Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante	20
Tableau 6 :	Les types des colorants utilisés dans les opérations de coloration du textile	21

Chapitre II Matériel et méthodes

Tableau 7 :	Appareillages utilisés	24
Tableau 8 :	Les produits chimiques utilisés	24
Tableau 9 :	Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène	31

Chapitre III Résultats et discussions

Tableau 10 :	Les constantes de modèle pseudo premier ordre	45
Tableau 11 :	Les constantes de modèle pseudo second ordre	46
Tableau 12 :	Les résultats de la modélisation des isothermes de Langmuir	48
Tableau 13 :	Les résultats de la modélisation d'isotherme d'adsorption du BM sur le kaolin activé	49

Listes des abréviations

Liste des abréviations

BM	Bleu de méthylène
CEC	Capacité d'échange cationique
DD	Djebel Debbagh
DD1	Djebel Debbagh variété 1
DD2	Djebel Debbagh variété 2
DD3	Djebel Debbagh variété 3
DRX	Diffraction des Rayons X.
IRTF	Infrarouge à Transformée de Fourier.
Oc	Octaèdre
pH	Potentiel d'hydrogène.
pH _{pzc}	Potentiel d'hydrogène au point de charge zéro.
S _{BM}	Surface spécifique de bleu de méthylène
T	Température
Te	Tétraèdre
ν	Nombre d'onde (cm ⁻¹)

Introduction générale

Introduction générale

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface [1].

Les rejets des effluents colorés dans la nature ne sont pas seulement désagréables pour l'environnement mais affectent beaucoup les cycles biologiques. Ils présentent un véritable danger pour l'homme et son environnement en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité. Plusieurs traitements ont été utilisés pour diminuer les effets néfastes des effluents rejetés. Les procédés traditionnels tels que les procédés biologiques donnent des résultats non satisfaisants du fait de la composition de ces rejets en matières toxiques et colorants qui sont difficilement biodégradables [2].

Les colorants furent, pendant très longtemps, extraits du milieu naturel : plantes (garance, gaude, indigo..., animaux (cochenille, murex..) et minéraux [3]. Ils sont utilisés dans diverses industries (telles que textile, tannerie, alimentation, pâtes et papiers) à colorier leurs produits qui sont une source importante de contamination de l'environnement. La présence de colorants dans les eaux usées offre une résistance considérable à leur biodégradation et donc bouleversant la vie aquatique. Certains colorants sont cancérigènes et mutagènes [4].

La réduction voire l'élimination de ces colorants est donc nécessaire étant donné la toxicité avérée de certains d'entre eux. Des méthodes de traitements opérationnels à l'échelle de laboratoire et industriels existent déjà, elles incluent des procédés physico-chimiques (adsorption, filtration membranaire, méthodes de séparations solide-liquide : précipitation, coagulation, floculation et décantation) chimiques (résine échangeuse d'ions, oxydation par : oxygène, ozone,...) et biologiques (traitement aérobie et anaérobie) [5].

L'adsorption reste parmi les techniques les plus utilisées et facile à mettre en œuvre. L'élimination des colorants dans les solutions aqueuses par adsorption sur différents matériaux solides, en particulier sur le kaolin, a fait l'objet de beaucoup de travaux [2]. L'adsorption des molécules organiques telles que celles des colorants sur le kaolin est révélée être une technique de traitement très efficace. Les recherches se sont alors orientées vers les procédés de traitement utilisant les matériaux naturels tels que les matières agricoles (sciures de bois, déchets agricoles, charbons actifs...), mais surtout les argiles en raison de leur disponibilité et de leurs faibles coûts.

L'objectif de notre travail est de simplifier le mode de traitement des solutions contiennent de bleu de méthylène sur la base d'une argile algérienne (kaolin de Djebel Debbagh situé au Nord-Est du massif montagneux de Guelma (Est Algérien) pour préserver l'environnement des effets des colorants et protéger la santé publique.

Ce mémoire est structuré comme suit :

Le premier est consacré à une étude bibliographique axée, dans un premier lieu, aux généralités sur les argiles, en second lieu, sur l'adsorption et en troisième lieu, sur les colorants.

Le deuxième chapitre, est basé sur l'identification des différentes étapes suivi lors de la réalisation de ce travail ainsi que le principe des appareils utilisés pour la caractérisation des échantillons par des méthodes physico-chimiques.

Le troisième chapitre discute les principaux résultats obtenus sur la caractérisation de kaolin par différentes techniques d'analyses tel DRX et IR, ainsi que la discussion des résultats de l'adsorption de différentes concentrations et différents paramètres (pH, la masse, force ionique, température et taille des particules).

Nous clôturons ce travail par une conclusion générale qui résume les différentes étapes de l'étude réalisée.

Chapitre I
Chapitre I

Rappels thoriges et bibliographiques

I.1. Généralité sur les argiles

Les travaux scientifiques récents relatifs à la purification des eaux usées par l'utilisation des argiles montrent de très bons résultats. Ces travaux confirment que les argiles peuvent être utilisées avec une grande efficacité au traitement des eaux usées urbaines (rejets textiles)[6].

I.1.1. Définition des argiles

L'étymologie de mot « ARGILE » dérive selon les Grec du mot ARGOS qui signifie matière blanche. Elles sont très abondantes dans la nature et couvrent environ 42 % du volume de l'écorce terrestre. A l'échelle microscopique, les argiles sont formées par l'assemblage de particules de taille inférieure à 2 μm . En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse[1].

I.1.2. Structure des argiles

Les minéraux argileux sont des aluminosilicates (oxydes de silicium et d'aluminium) appartenant à la famille des phyllosilicates plus ou moins hydratés sous forme de particules finement divisées dont la taille est de l'ordre du micromètre. Ces phyllosilicates sont composés d'une succession de feuillets composés eux-mêmes d'un empilement [7]:

- Couches tétraédriques principalement siliceuses SiO_4 , l'oxygène occupe les sommets du tétraèdre et le centre est occupé de Si ou d'Al.
- Couches octaédriques principalement alumineuses $\text{Al}(\text{OH})_6$, les octaèdres ont leurs sommets occupés par des O ou des OH et leur centre est occupé par un atome d'Al ou bien par le Mg.

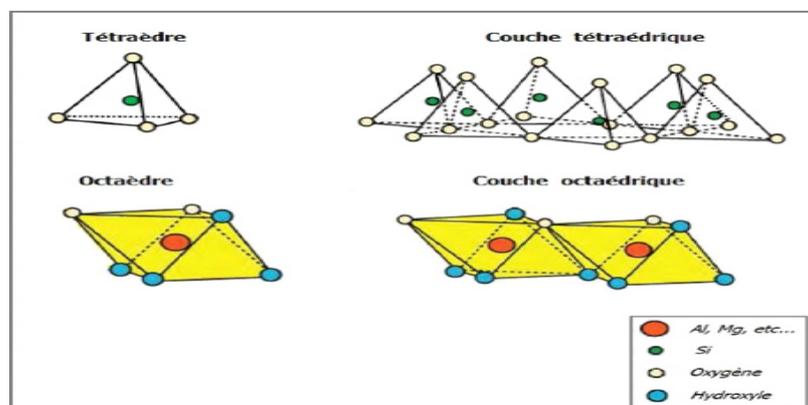


Figure 1 :Feuillet tétraédrique et octaédrique.

I.1.3. Classification des minéraux argileux

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes[8].

- **Minéraux à 7Å° (*kaolinite*):** Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T-O ou de type 1-1. Son épaisseur est d'environ 7Å°.
- **Minéraux à 10Å° (*Illites*):** Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T-O-T ou de type 2-1. Son épaisseur est d'environ 10Å°.
- **Minéraux à 14Å°:** Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T-O-T et de couches octaédriques interfoliaires.
- **Minéraux interstratifiés :** Les minéraux interstratifiés sont constitués par l'empilement, plus ou moins régulier, de feuillets de natures différentes. L'épaisseur du feuillet est variable.

I.1.4. Propriétés des minéraux argileux

I.1.4.1. L'hydratation et le gonflement

Le phénomène d'hydratation engendre le phénomène de gonflement par augmentation de nombre de couches d'eaux de solvation de cations de compensation dans l'espace interfoliaire. Le gonflement a un degré qui est fonction de la nature de l'argile, la nature de sions fixés sur l'argile, la molécule d'eau recèle en elle par trois possibilités de contracter les liaisons [9]:

- Elle est un dipôle, alors elle peut établir des liaisons de caractères électrostatiques.
- Les deux hydrogènes assurent la formation des liaisons d'hydrogènes.
- Son atome d'oxygène possède deux paires d'électrons libres (orbitale Sp^3) ; ce qui permet de former des liaisons de coordination.

I.1.4.2. La capacité d'échange cationique

La substitution isomorphique dans les couches octaédriques par des cations de valences inférieure à celle des cations Al^{3+} , crée un déficit de charge positive et confère au feuillet une charge globale négative. La neutralisation de cette charge est assurée par des

cations échangeables (de compensation), localisés dans l'espace interfoliaire, il s'agit généralement des cations Na^+ , K^+ , Ca^{2+} et Ba^{2+} .

Si maintenant des substitutions isomorphiques de Si^{4+} par Al^{3+} ont lieu au niveau de la couche tétraédrique, l'excès de charge négative est localisé beaucoup plus près des oxygènes de la surface, permettant la formation de complexes cette fois très forts avec des cations ou des molécules d'eau.

Cet échange est quantifié par une grandeur appelée capacité d'échange cationique (CEC). Elle est exprimée en milliéquivalent-gramme par 100 grammes d'argile [10, 11].

I.1.4.3. La surface spécifique

La surface spécifique est une propriété essentielle dans la caractérisation des matériaux poreux, elle désigne l'ensemble des surfaces accessibles à des particules ioniques, elle est exprimée en m^2/g . On peut distinguer [12] :

- ✓ Les surfaces des plans extérieurs formant les bases des particules, ce sont les surfaces externes.
- ✓ Les surfaces cumulées de tous les plans des feuillets, qui limitent les espaces interfoliaires, appelées surfaces internes.
- ✓ Les surfaces qui marquent latéralement les limites des feuillets, ce sont les surfaces latérales.

La surface spécifique est calculée selon la formule suivante

$$S_{\text{BM}} = \frac{b \cdot N \cdot S}{M} \quad (1)$$

Avec

b : Quantité adsorbée maximale (mg/g).

N : Nombre d'Avogadro = $6,023 \cdot 10^{23}$.

S : Surface occupée par BM (119 \AA^2).

M_{BM} : 319,86 g/mol.

L'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important. Les caractéristiques de ces argiles sont résumées dans le tableau (1) [13].

Tableau 1 : Surfaces spécifiques de quelques minéraux argileux[13].

Argiles	Surface spécifique totales (m ² /g)
Montmorillonite	300-800
Illite	80
Kaolinite	15
Elément non argileux	1-3

I.1.5.Le Kaolin

Le terme kaolin, d'origine chinoise, vient de "Kaoling", nom d'une colline située à proximité de Yaochao-Fu dans la province de Kiangsi, où cette matière blanche et plastique a été exploitée à partir de 210 avant Jésus-Christ [14].

Le kaolin est une argile qui existe dans la nature d'une façon abondante, on le trouve dans des gisements relativement important en Géorgie (Caroline du sud), dans les régions d'Amazonie près du Brésil [15, 16]. En Algérie, il existe deux grands gisements: Tamazert et Djebel Debagh.

I.1.5.1.Structure chimique et minéralogique de kaolinite

Les kaolinites (éléments purs du kaolin) sont des minéraux argileux (silicates lamellaires microcristallines) constitués par l'empilement de feuillets identiques de type 1:1, de formule structurale théorique : $(2\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{H}_2\text{O}, \text{ ou } \text{Al}_2.\text{Si}_2.\text{O}_5 (\text{OH})_4$). ($\text{SiO}_2 \approx 46,5\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 39,5\%$, $\text{H}_2\text{O} \approx 14\%$). (Fig. 2). Il ya aussi des kaolinites contenant du fer structural en position octaédrique. La proportion de fer reste faible (Fe_2O_3 inférieur à 2%)[17]. Chaque feuillet de kaolinite est constitué d'une couche de tétraèdres SiO_4 reliés dans un même plan par trois de leurs sommets, associée à une couche octaédrique, deux sites octaédriques sur trois étant occupés par des atomes d'aluminium: la kaolinite est un phyllosilicate dioctaédrique.

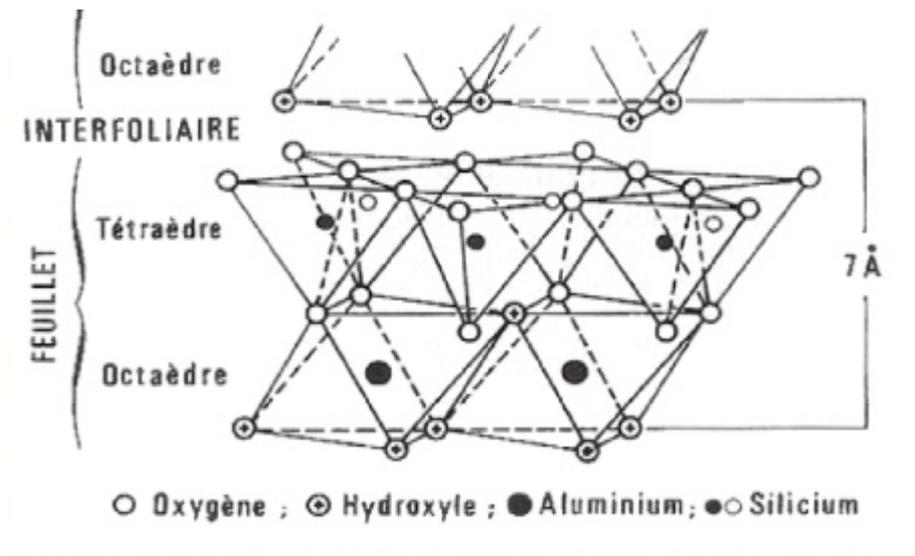


Figure 2 : Structure d'un feuillet de kaolinite

La composition chimique du kaolin est représentée dans le tableau ci-dessous.

Tableau 2 : Composition chimique du kaolin d'après la fiche technique.

Kaolin de Djebel Debagh variété 3			
Analyse chimique	% En poids	SiO ₂	41.97
		Al ₂ O ₃	38.00
		Fe ₂ O ₃	0.12
		MgO	0.07
		MnO	1.34
		CaO	0.20
		SO ₃	0.75
		P.A.F	16.80
Propriétés Physiques	%	Blancheur	-
	% En poids	Humidité	15 ± 02
	G/ Cm ³	Densité Tassée	1.70
	Mm	Granulométrie	0 - 400
Propriétés de Cuisson	% En poids	Retrait	23- 24
	KgF/ Cm ²	Résistance Mécanique	15-20

I.1.5.2.Morphologie du kaolin

La morphologie des cristaux de kaolinite est généralement assez régulière. Ces cristaux se présentent sous la forme de plaquettes hexagonales (Fig3), souvent allongées et

parfois réduites à des losanges, dont le diamètre du cercle adjacent est de l'ordre du micromètre et l'épaisseur de quelques centaines d'Angströms.

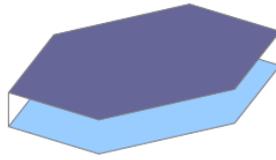


Figure 3 : Schéma d'une plaquette de kaolinite

I.1.5.3. Domaine d'utilisation du kaolin

Au niveau microscopique, le kaolin est composé de cristaux qui ont une forme feuilletée. Ce type de structure cristalline est à l'origine des propriétés (comme la viscosité) du kaolin, qui en font un minéral utile à usages multiples [18].

- Le kaolin fond à des températures élevées; par conséquent, on l'utilise comme isolant thermique.
- La structure particulière du kaolin permet de l'utiliser comme pigment de couche dans le papier, ce qui augmente la brillance, le lissé et la blancheur du papier tout prévenant le dégorgement de l'encre.
- Le kaolin est également utilisé comme matière de charge et revêtement pour les articles en carton et les encres.
- En raison de sa plasticité, de sa couleur pâle et de sa résistance, le kaolin est utilisé dans la fabrication de porcelaine.

I.1.6. Localisation du kaolin de Djebel Debagh

Le gisement de l'argile de Djebel Debbagh se situe au « Nord-Est » de l'Algérie. Il s'étale sur une superficie de 391hectares. Il se trouve à 17 Km de la ville Hammam Debbagh. Les villes de Guelma et d'Annaba sont respectivement à 35 km au Sud-Est et à 90 Km au Nord-Est [19].

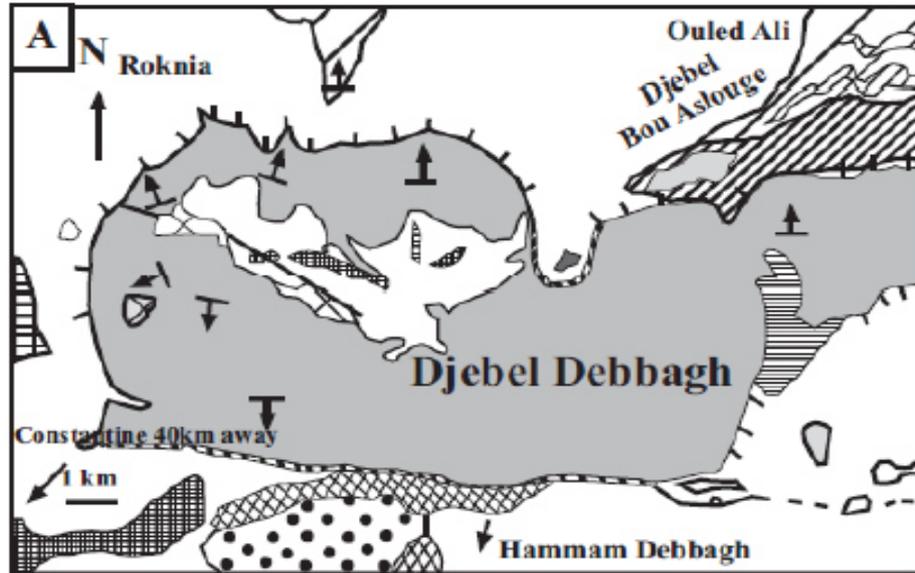


Figure4 : Location géologique du kaolin de Djebel Debbagh

Le kaolin (DD) de Djebel Debbagh est un kaolin naturel, connu et exploité depuis presque un siècle. Il se trouve dans des poches (karst), sont très riches en alumine 36 à 40 %, mais contiennent un taux élevé en oxyde de manganèse (MnO) qui varie de 0,56 à 3% et qui donne une couleur grise pour plus de 80% des réserves du gisement en kaolin.

Les différentes qualités du kaolin DD sont classifiées en trois catégories ou nuances selon la concentration des impuretés d'oxydes métalliques. Les trois argiles DD1, DD2 et DD3 se diffèrent par leurs couleurs, blanche grisâtes pour les argiles DD1 et DD2 et grise pour DD3 [20].



DD1



DD2



DD3

Figure 5 : Les types du Kaolin

I.2. Adsorption

La technique de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des méthodes de séparation les plus importantes. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des solides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques [21].

I.2.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est le processus où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. L'adsorption peut être physique par l'intermédiaire de liaisons de type **Van der Waals** ou chimique de type des liaisons covalentes selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant [21].

I.2.2. Principe de l'adsorption

Le phénomène d'adsorption se déroule en quatre étapes :

- **1^{ère} étape** (La diffusion externe) : transfert de l'adsorbat de la phase liquide vers la couche limite du film liquide liée à la particule solide (par convection ou diffusion). Etape très rapide.
- **2^{ème} étape** (La diffusion interne) : transfert de l'adsorbat à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant. Etape rapide.
- **3^{ème} étape** : diffusion à l'intérieur de la particule d'adsorbant selon deux voies, sous l'influence du gradient de concentration. Etape lente.
- **4^{ème} étape** : adsorption dans un micropore. Etape très rapide.

Après un temps de contact suffisant, on arrive à un équilibre qui dépend de l'adsorbant, l'adsorbat et de la température [22]. De manière générale, l'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit avec un dégagement de chaleur ce qui peut conduire à un échauffement du solide [23].

I.2.3. Types d'adsorption

Selon les énergies de liaisons mises en jeu, deux types d'adsorption peuvent être distingués l'adsorption physique ou l'adsorption chimique [24, 25].

I.2.3.1. Adsorption physique ou (Physisorption)

L'adsorption est dite adsorption physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physiques telles que les forces d'attraction de Van Der Waal et les forces d'interactions électrostatiques de polarisation; entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les molécules de gaz.

La physisorption est prédominante à basses température, elle est caractérisée par une faible énergie d'adsorption (la molécule adsorbée n'est pas donc fortement liée [26]. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion.

I.2.3.2. Adsorption chimique ou (Chimisorption)

L'adsorption chimique ou la chimisorption, irréversible, lente et très spécifique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique avec mise en commun ou transfert d'électrons; il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface de type covalentes entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant [27]. L'énergie d'adsorption est plus forte que dans le cas de l'adsorption physique. Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes.

L'adsorption physique peut avoir lieu en monocouche ou en multicouches alors que l'adsorption chimique est uniquement mono-moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires.

Le tableau suivant résume les principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Tableau 3 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waal	Liaison chimique
Température de processus	Inférieur à la température de l'adsorbat	Elevée à la température de l'adsorbat
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10Kcal/mole	Supérieur à 10 Kcal/mole
Énergie de liaison	0- 40 KJ/mole	>40KJ/mole
Etat de surface	Adsorption en plusieurs couches possibles	Adsorption en monocouche

I.2.4.Applications de l'adsorption

L'adsorption est utilisée dans l'industrie dans des procédés de séparation et de purification des gaz et des liquides, dans des domaines très variés tels que la pétrochimie, la chimie, la pharmacie et l'environnement. Les applications industrielles utilisent en général uniquement les propriétés d'adsorption physique des matériaux car ce phénomène ne modifie pas la structure moléculaire de l'adsorbat. De plus, il est réversible, ce qui permet de récupérer la molécule adsorbée et ainsi de régénérer l'adsorbant [28].

I.2.5. Caractéristiques de l'adsorbant

Tous les adsorbants sont caractérisés par un certain nombre de propriétés physiques [29] :

- Porosité interne,
- Masse volumique de la particule,
- Masse volumique réelle,
- Surface spécifique des pores,
- Rayon moyen des pores.

I.2.6.Les pores d'un adsorbant (micropores, mésopores et macropores)

La classification des pores proposée par Dubinin (1979) est adoptée actuellement par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (U.I.C.P.A.) est fondée sur leurs tailles. Trois catégories de pores ont été définies [30]:

- Les micropores dont le rayon est inférieur à 2 nm.
- Les méso pores dont le rayon est compris entre 2 et 50 nm.
- Les macropores dont le rayon est supérieur à 50 nm.

I.2.7.Paramètres influent l'adsorption

Ces paramètres peuvent influencer le processus d'adsorption [29] :

- La température qui définit la nature de l'adsorption,
- La structure de l'adsorbant qui joue un rôle déterminant dans la fixation du substrat, par la taille de ses particules. En effet plus la taille est petite, plus la surface de contact sera grande; ce qui va donc augmenter son pouvoir de rétention. En outre, cette surface s'accroît lorsque le support est poreux.

- La taille des molécules de l'adsorbat qui peut influencer grandement le processus d'adsorption par leur disposition sur la surface du matériau.
- Le pH, la vitesse d'agitation et le temps de contact.

I.2.8. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption est la quantité de produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant à la concentration restant en phase fluide après équilibre d'adsorption. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres qui concernent l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau ...) et l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules ...). Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante [31].

$$q = \frac{c_0 - c_t}{m} V \quad (2)$$

Avec

q: Capacité d'adsorption de l'adsorbant (mg/g).

C₀: Concentration initiale (mg/L) à t=0.

C_t: Concentration du colorant (mg/g) à l'instant t du processus d'adsorption.

V: Volume de la solution (substrat) (L).

m: Masse de l'adsorbant (g).

I.2.9. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat. Il est très utile pour la compréhension du mécanisme d'adsorption [32]. Il fournit des informations sur l'affinité, sur l'énergie de liaison entre l'adsorbat et l'adsorbant et sur la capacité d'adsorption, il permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption : adsorption en monocouche ou en multicouche, interaction latérales entre molécules ou non [33].

I.2.9.1. Types d'isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre principales classes d'isotherme d'adsorption : la classe **S**, la classe **L**, la classe **H** et la classe **C**. ci-dessous, sont schématisés, ces différentes isothermes avec de brèves définitions.

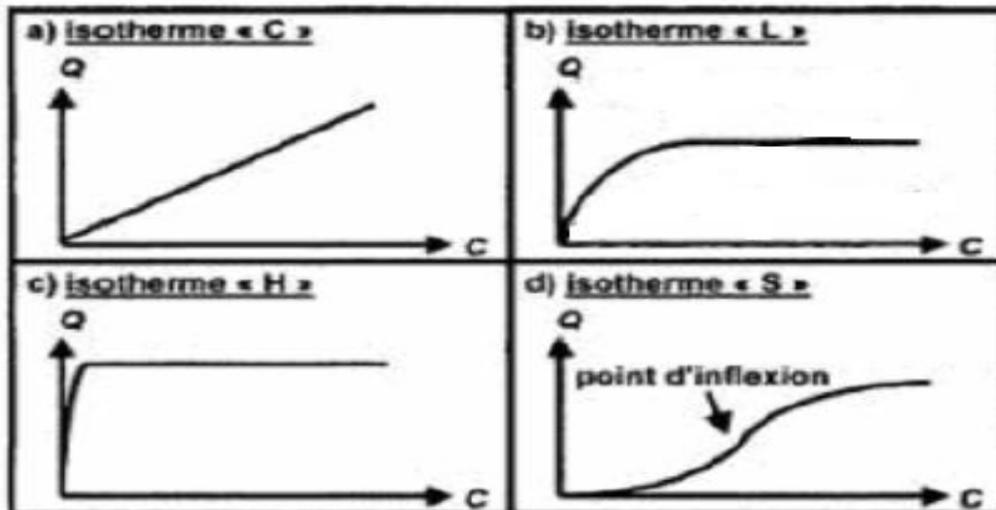


Figure 6 : Types d'isotherme d'adsorption.

I.2.9.1.1. La classe S

Les isothermes de cette classe décrivent la plupart du temps une adsorption coopérative, dans laquelle l'interaction adsorbant-adsorbant est plus forte que celle entre adsorbant et adsorbé. La courbe est sigmoïde et possède donc un point d'inflexion. Cette isotherme est toujours la conséquence de la compétition entre deux mécanismes opposés. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules. Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres [34, 35]. Les polluants organiques apolaires présentent ce type d'isotherme lors de leur adsorption sur les surfaces minérales chargées. En effet, ils ont une affinité médiocre avec ces surfaces. Mais le peu de composé apolaire qui commence à être adsorbé induit la création d'une surface apolaire pour laquelle les autres molécules du même composé ont davantage d'affinité [36 - 38].

I.2.9.1.2. La classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale [35]. Ces isothermes, dites «Langmuir», sont les plus fréquentes [38].

I.2.9.1.3. La classe H

Les isothermes de classe H décrivent une interaction forte entre adsorbat et adsorbant et représentent un cas extrême de la classe L, où la pente à l'origine est très élevée. Ce cas a été distingué pour représenter le cas où le composé possède une grande affinité pour la phase solide [35].

I.2.9.1.4. La classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [37].

I.2.10. Modèles d'isothermes d'adsorption

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes ont été développés. Ceux dont l'utilisation est la plus répandue sont les modèles de Langmuir et de Freundlich car leur expression mathématique est simple et ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas [39, 40].

I.2.10.1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir, initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, s'adapte très bien à la représentation d'isothermes de type I en phase aqueuse. Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses [41].

- Les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents.
- Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule.
- L'adsorption se fait en monocouche.
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Dans ces conditions, les isothermes peuvent être modélisées par l'équation.

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

Avec

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

q_{max} : Quantité maximale adsorbable (mg/g).

K : Constante d'équilibre de Langmuir (L/mg).

C_e : Concentration en phase liquide à l'équilibre (mg/L).

q_{max} est la quantité maximale d'adsorbat qui peut être fixée, cela correspond à une occupation totale des sites d'adsorption. La constante K , qui dépend de la température, donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant : plus elle est élevée, plus l'affinité est forte.

Tableau 4 : Formes de la régression linéaire de Langmuir[42].

Forme	Équation	Tracé
Langmuir-1	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_m} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m}$	Le tracé de $\frac{1}{q_e}$ vs. $\frac{1}{C_e}$ permet de déterminer b et q_m
Langmuir-2	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} \cdot C_e + \frac{1}{q_m \cdot b}$	Le tracé de $\frac{C_e}{q_e}$ vs. C_e permet de déterminer b et q_m
Langmuir-3	$q_e = -\frac{1}{b} \cdot \frac{q_e}{C_e} + q_m$	Le tracé de q_e vs. $\frac{q_e}{C_e}$ permet de déterminer b et q_m
Langmuir-4	$\frac{q_e}{C_e} = -b q_e + b q_m$	Le tracé de $\frac{q_e}{C_e}$ vs. q_e permet de déterminer b et q_m
Langmuir-5	$\frac{1}{C_e} = b q_m \frac{1}{q_e} - b$	Le tracé de $\frac{1}{C_e}$ vs. $\frac{1}{q_e}$ permet de déterminer b et q_m

I.2.10.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine des faibles concentrations car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations ce qui est

contradictoire avec l'expérience. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation(3)[41].

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

Avec :

q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

K : Constante de Freundlich (L/g).

C_e : Concentration à l'équilibre (g/L).

n : Coefficient de Freundlich.

La forme linéaire de cette équation est la suivante :

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

Cela permet de la détermination de K et $1/n$, en représentons : $\ln q_e = f(\ln C_e)$.

I.2.11. Cinétique d'adsorption

Afin de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption, l'étude cinétique est indispensable [43]. L'étude de la cinétique d'adsorption repose sur la détermination des concentrations des substances étudiées dans une phase liquide en fonction du temps et elle fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. La cinétique d'adsorption d'une substance sur un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles cinétiques d'adsorption. Nous présentons ci-dessous quelques modèles.

I.2.11.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

L'équation de pseudo premier ordre, dite équation de Lagergren (1898) [44], décrit l'adsorption dans un système solide-liquide [45]. Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse d'adsorption à l'instant (t) est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e), et la quantité (q_t) adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible [46]. Autrement dit, l'adsorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre. Ce système peut être décrit par la relation [44]:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad (6)$$

Avec

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

q_t : quantité adsorbée à l'instant t (mg/g).

k_1 : constante de vitesse de Lagergren.

L'intégration de cette équation entre 0 et t pour le temps et entre 0 et q_t pour la quantité adsorbée permet d'obtenir la forme linéaire de Lagergren:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (7)$$

Le tracé la courbe : $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t permet de déterminer la constante K_1 et la quantité adsorbée à l'équilibre q_e .

I.2.11.2. Modèle de la cinétique du pseudo seconde ordre

Le modèle du pseudo-second ordre est généralement utilisé pour décrire les phénomènes d'adsorption de type chimisorption et il s'exprime selon l'équation suivante [47] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (8)$$

Avec

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

q_t : quantité adsorbée à l'instant t (mg/g).

K_2 : constante de vitesse du modèle cinétique du 2^{ème} ordre (mg/g.min).

L'intégration de cette équation entre 0 et t pour le temps et entre 0 et q_t pour la quantité adsorbée permet d'obtenir la forme linéaire du modèle de pseudo seconde ordre [45]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (9)$$

Le tracé la courbe $\frac{t}{q_t}$ en fonction de t permet de déterminer la constante K_2 et la quantité adsorbée à l'équilibre q_e .

I.3. Colorants

Les colorants et adjuvants utilisés par les industries textiles peuvent constituer une menace sérieuse pour l'environnement car leur présence dans l'eau, même à des quantités très faibles, est très visible et indésirable.

I.3.1. Définition d'un colorant

Un colorant est une substance colorée, naturelle ou synthétique, qui interagit avec le milieu dans le quel elle est introduite. Les colorants sont utilisés pour donner une coloration durable à une matière, ou pour colorer certains aliments. Ils possèdent deux propriétés spécifiques : la couleur et l'aptitude à être fixés sur des supports solides tels que le textile, par des techniques de teinture ou d'impression [48].

I.3.2. Structure chimique des colorants

La structure chimique joue un rôle important dans la détermination des propriétés colorantes des composés organiques. En général, ce sont des composés organiques insaturés et aromatiques qui sont utilisés comme colorants. Une molécule type de colorant est constituée de trois parties, c'est-à-dire un chromophore, un auxochrome et un groupe solubilisant.

- **Le groupement chromophore:** Il permet une absorption importante de lumière dans le domaine du visible ou de l'ultraviolet. Il représente, par conséquent, la portion responsable de la couleur du composé.
- **Le groupement auxochrome:** Le déplacement de l'absorption vers les plus grandes longueurs d'onde, dans le domaine du visible, est dû, dans la molécule de colorant, à la présence de groupements auxochromes couplés aux groupements chromophore.
- **Le groupe solubilisant:** Il améliore la solubilité du colorant et ainsi, il peut être appliqué en milieu aqueux.

Tableau 5 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante[49].

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

I.3.3. Classification des colorants

Les colorants sont des molécules organiques insaturées qui possèdent une affinité pour les fibres sur lesquels sont appliquées. Ces interactions peuvent être de nature physique ou chimique.

Les matières colorantes peuvent être classées selon plusieurs voies, dont en application textiles deux sont utilisées : d'après leur structure chimique ou selon leur méthode d'application (classes tinctoriales) [50- 52].

I.3.3.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore en site quelque type de colorant [53].

I.3.3.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation [54].

Tableau 6 : Les types des colorants utilisés dans les opérations de coloration du textile[55].

Classe de colorant	Description
Acides	Composés anionique, hydrosolubles
Basiques	Hydrosolubles, appliqués dans les bains de teinture faiblement acides ; colorants très lumineux
Directs	Composés hydrosolubles et anioniques ; peut être appliqué directement à cellulosique sans mordant (ou métaux come le chrome)
Dispersé	Non hydrosoluble
Réactifs	Composés hydrosolubles et anioniques ; la classe la plus grande de colorant
Soufrés	Composés organiques contenant du soufre
De Cuve	Insoluble dans l'eau ; les colorants les plus anciens ; plus complexe chimiquement

I.3.4. Application des Colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques-unes essentielles [56]:

- Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres ;
- Teinture du bain de filage des fibres chimiques ;
- Teinture du cuir et des fourrures ;
- Teinture du papier et du parchemin ;
- Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques ;
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture ;
- Préparation des couleurs à la chaux pour les pré-colorations et enduits sur bâtiments ;
- Colorants pour l'impression des papiers peints ;
- Préparation des encres ;
- Colorations des denrées alimentaires ;
- Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques.

I.3.5. Toxicité des colorants

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les micro-organismes, ils sont toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux. La toxicité des colorants

vient de l'ignorance des chercheurs ou des utilisateurs de leurs structures chimiques qui diffèrent d'un type à un autre. Ainsi que du mode de l'emploi lors de l'utilisation. Beaucoup d'étude ont montré les effets toxiques et/ou carcino-géniques des colorants, ce qui signifie que les effluents contenant ces colorants doivent être traités avant d'être rejetés en milieu naturel [57].

Leur toxicité est en fait due à la teneur en groupements cancérigènes tels que les groupements aromatiques, phtalogènes, cyanurés, sel de barium et de plomb. Ces groupements cancérigènes (sous forme électrophile ou radicalaire) attaquent les bases pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN et causent par conséquent, une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer [58].

I.3.6. Méthodes de traitements des colorants

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage...etc.) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide - liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après Barclay et Buckley [59], et kurbus *et al*, [60] se divisent en trois catégories :

I.3.6.1. Traitement biologique

Basé sur les micros organismes en milieu aérobie (présence d'oxygène) ou anaérobie (absence d'oxygène), le traitement biologique est une méthode qui pourrait être nécessaire à la dégradation de composés organiques synthétiques tels que les colorants. Ce procédé peut conduire soit à une biodégradation totale avec formation de CO₂ et de H₂O, soit à une biodégradation incomplète, pouvant aboutir à un composé ayant une structure différente du parent produit [61].

I.3.6.2. Traitement physique et physico-chimique

Processus physico-chimiques par lesquels des particules colloïdes ou solides en fine suspension sont transformés par des flocculant chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Les flocs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les

coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et au soufre, mais sont totalement inefficace pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [62,63]. Par ailleurs, la coagulation- floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé : leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires.

I.3.6.3. Procédé membranaire

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semi perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un rétentat qui reçoit les impuretés organiques.

I.3.6.4. Traitement chimique

Dans la littérature, les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour le traitement de l'effluent organique dangereux en faibles concentrations, en prétraitement avant des procédés biologiques, traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation et en post- traitement pour réduire la toxicité aquatique.

Les méthodes chimiques les plus utilisées sont :

- Oxydation (oxygène, ozone)
- Méthode complexométrique,

Chapitre II
Chapitre II
Matériel et Méthode.
Matériel et Méthodes

Cette partie est basée sur l'étude réalisée sur le kaolin, les produits chimiques utilisés lors de préparation des solutions, des colorants ainsi que tous le matériel utilisé au niveau de laboratoire de chimie (SM) et laboratoire de recherche (SNV). Il englobe tous les détails des expériences réalisées dans cette étude.

II.1. Matériel

- Becher.-Erlenmeyers.
- Fiole jaugé.-Cristalliseur.
- Spatule.-Entonnoir.
- Pipette.-Mortier.
- Tamis de diamètre (< 100 μm , <90 μm , <50 μm).-Micro pipette.
- Papier filtre.- Ballon à fond rond.
- Verre spirale reflux condenseur.-Tubes à essai
- raccord en verre coudé 90°.

II.2. Appareillages

Tableau 7 : Appareillages utilisés.

Appareillages	Marques
Spectrophotomètre UV – Visible	Agilanttechnologies cary 60 UV-ViS
Plaque agitatrice magnétique	2 mag magnetic motion mix 15 eco
pH mètre	Inolab, Ph7310
Centrifugeuse	EZ Swing 3K
Balance	OHAUS
Etuve	memmert
Bain marie	memmert
Spectroscopie Infrarouge	Jasco FT/IR - 4200

II.3. Produits

Tableau 8 : Les produits chimiques utilisés.

Produits	Formule chimique	Marque
Acide sulfurique	H_2SO_4	Sigma -Aldrich
Hydroxyde de sodium	NaOH	Biochem
Acide chlorhydrique	HCl	Biochem
Dichlorure de barium	BaCl_2	Biochem
Bleu de méthylène	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$	Biochem
Chlorure de sodium	NaCl	Biochem

Les produits chimiques utilisés sont de grade analytique

II.4. Préparation de Kaolin

II.4.1. Purification de kaolin brut

a) Broyage et tamisage de DD3 brut

Dans cette étape, le kaolin DD3a été broyé et tamisé en utilisant un tamis de diamètre $< 100 \mu\text{m}$ [64 - 66].



Figure 7 : Images représentatives de broyage et tamisage de DD3 brut.

b) Lavage

10 g de kaolin brut obtenu après broyage et tamisage ont été introduite dans des erlenmeyers de 1 litres remplis de l'eau distillée, l'ensemble a été mis sous agitation pendant 24 h. Après 24 h les solution sont été laissées décanter pendant 2min, le surnageant a été enlevé pour filtration et la parti solide est rejetée [64 - 66].

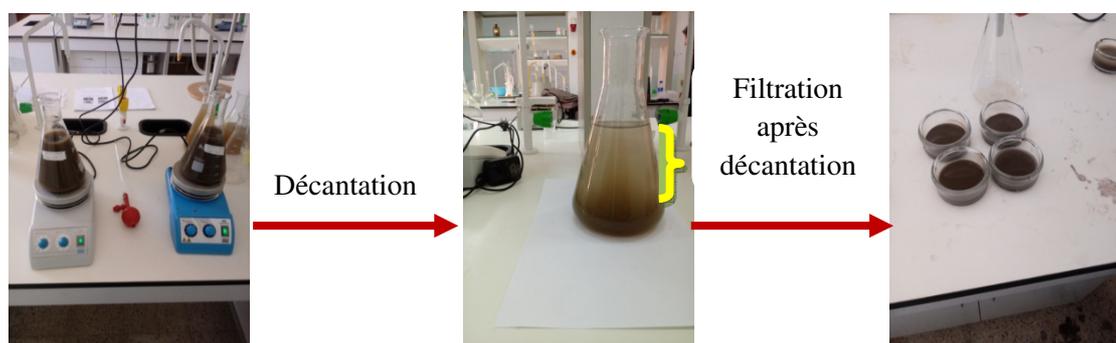


Figure 8 : Images représentatives des étapes suivis lors de lavage du kaolin.

c) Séchage

Les échantillons de kaolin récupérés après filtration ont été séchés dans une étuve à 110°C pendant 24h [64 - 66].

II.4.2. Broyage et tamisage de DD3 purifié

Après séchage, les échantillons ont été broyés dans un mortier et tamisés par un tamis de diamètre <100 µm [64 - 66].

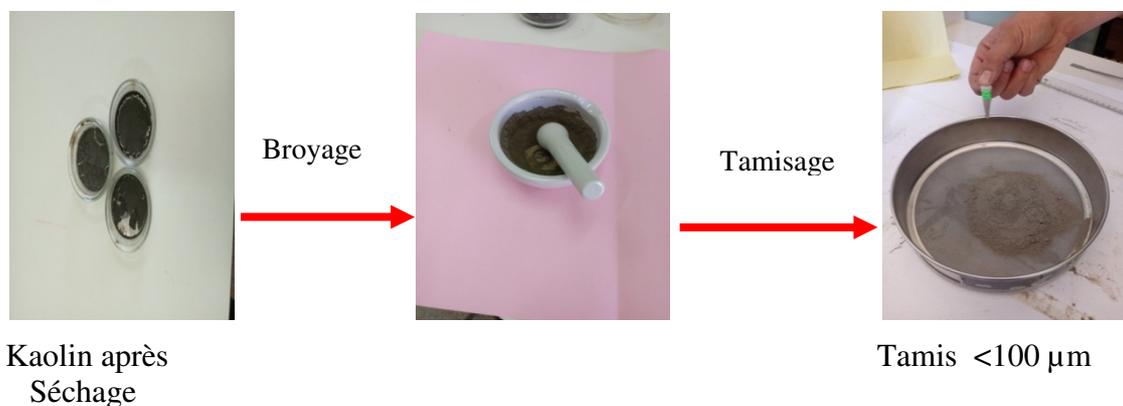


Figure 9 : Images représentatives du broyage et tamisage de kaolin purifié.

II.4.3. Activation par l'acide H₂SO₄

L'activation acide comprend le traitement de kaolin avec une solution d'acide sulfurique (H₂SO₄) dans le but d'augmenter la surface spécifique, la porosité et l'acidité de la surface. Elle permet aussi d'éliminer les impuretés minérales [7].

L'activation de kaolin DD3 s'effectue selon le protocole suivant:

5 g de kaolin DD3a été mise dans un ballon, 10 mL de la solution de l'acide sulfurique a été ajouté, il est porté à une température de 90°C, cette température est resté constante durant le processus d'activation au moyen d'un bain marie. Le temps de contact a été fixé à 3 heures il est déterminé à partir de l'instant où la température atteint 90°C. Les échantillons activés ont subi plusieurs lavages avec de l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un pH neutre et d'un test négatif au BaCl₂ (élimination des ions SO₄⁻²), le kaolin activé débarrassé des ions sulfates a été séché à 110°C, puis broyé et tamisé.

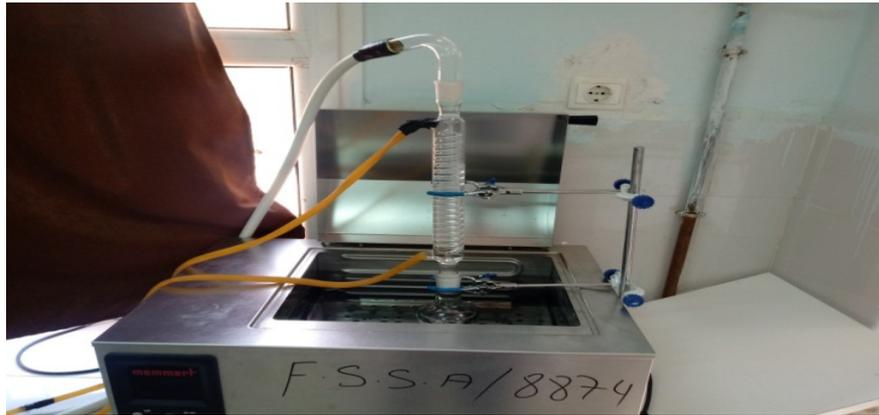


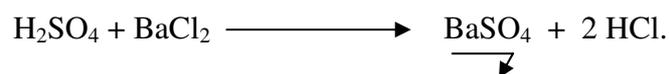
Figure 10 : Montage de l'activation chimique.

a) Vérification de pH

Le kaolin activé récupéré du ballon a été mis dans un Becher de 1L, remplis par l'eau distillée et laissé sous agitation pendant 30 min, par la suite, le kaolin a été décanté et filtré, le pH de filtrat obtenu a été mesuré . Plusieurs lavage sont été effectués jusqu'à ce que le pH devient neutre [7].

b) Test par BaCl₂

Après chaque lavage, un test par BaCl₂ a été effectué jusqu'à disparition complète des traces de l'acide sulfurique (élimination des ions SO₄²⁻). Le test s'effectue selon la réaction suivante : [7].



II.4.4. Broyage et tamisage de DD3 activé

Enfin le kaolin activé a été récupéré, puis mis dans des cristallisoirs et séché dans une étuve à 110 C° pendant 24h. Le kaolin solide obtenu a été broyé dans un mortier puis tamisé par un tamis de diamètre (< 90µm)[64 - 66].

II.5. Caractérisation de kaolin

La compréhension des phénomènes de rétention et de transfert des polluants dans les argiles nécessite une connaissance précise de la structure de l'argile étudiée. Cette connaissance devrait permettre à terme d'établir des relations entre la structure de kaolin et leur comportement vis-à-vis des polluants étudiés. Ainsi, dans ce travail, diverses

méthodes physicochimiques ont été employées dans le but d'assurer une caractérisation la plus fine possible de kaolin étudié.

II.6. Méthodes d'analyses

II.6.1. Diffraction des rayons (DRX)

La diffraction des rayons X des composés réduits en poudre (dite "diffraction X sur Poudre") est utilisée couramment pour la caractérisation des solides. La méthode consiste à soumettre le composé en poudre à un faisceau de rayons X monochromatique et à recueillir le spectre de diffraction qu'il émet; de la valeur θ_{hkl} de chaque raie, on tire la distance inter-réticulaire de la famille de plan (hkl) correspondante (Relation de Bragg). Les conditions de diffraction d'un rayonnement X par une famille de plans réticulaires sont définies par la loi de Bragg [1].

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (10)$$

Où

n : Nombre entier désignant l'ordre de la réflexion,

λ : Longueur d'onde du rayonnement X (nm),

d_{hkl} : Distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller h, k, l, (Å),

θ : Angle de diffraction (°).

II.6.2. Spectroscopie infrarouge (IR)

Une investigation spectroscopique d'infrarouge est choisie pour l'estimation des interactions des groupes fonctionnels. Un faisceau de lumière IR traverse l'échantillon à analyser, la lumière transmise par la cellule qui le contient est dispersée par un prisme ou réseau, qui est l'élément essentiel du monochromateur. Grâce à un détecteur qui transforme le rayonnement en signal électrique, il est ensuite amplifié à l'aide d'un amplificateur. Le spectre IR peut être obtenu à partir d'une substance quelle que soit sa nature physique.

- ✓ du type d'atomes de la liaison
- ✓ du type de la liaison.

Seules les vibrations qui font varier le moment dipolaire de la molécule absorbent les radiations infrarouges. Le domaine infrarouge, dans le quel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones [1]

- proche infrarouge : $\lambda = 0.8$ à 2.5 nm (ou $\nu = 4000$ à 12500 cm^{-1}).
- moyen infrarouge : $\lambda = 2.5$ à 25 nm (ou $\nu = 400$ à 4000 cm^{-1}).
- lointain infrarouge : $\lambda = 25$ à 1000 nm (ou $\nu = 10$ à 400 cm^{-1}).



Figure 11 : Spectroscopie Infrarouge FT/ IR.

II.6.3.Spectrophotométrie UV/visible

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre piloté par un ordinateur. Les longueurs d'ondes maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm. Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique ont été utilisées. Les mesures des concentrations résiduelles ont été obtenues par interpolation à l'aide de la courbe d'étalonnage [1].



Figure 12 : Spectrophotomètre UV- Visible.

II.7.Préparation des solutions

II.7.1.Colorant utilisé et ses caractéristiques

II.7.1.1.Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est une molécule organique classé parmi les colorants cationiques, appartenant à la famille des Xanthines. Il a été choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne. Le BM est l'un des polluants commun des effluents colorés. Plusieurs recherches ont été publiées sur la possibilité d'éliminer le bleu de méthylène par différents adsorbants[7].

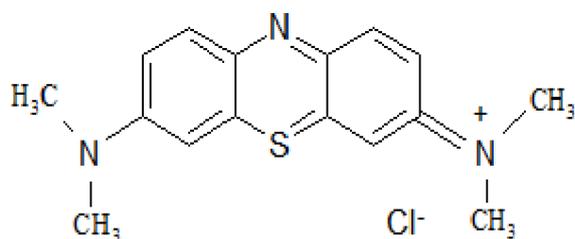


Figure 13 : Structure chimique du bleu de méthylène.

Tableau 9 : Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène.

Nom usuel	Bleu de Méthylène
Formule chimique	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S
Masse moléculaire	319.86 g.mol ⁻¹
Solubilité dans l'eau	Elevée
pka	3.8
λ_{\max}	665nm

II.7.1.2. Préparation de la solution de BM

La solution mère de BM de concentration 1000 mg/L a été préparée par la dissolution de 1g de colorant (BM) dans 1L de l'eau distillée, après agitation pendant 24 h, la concentration de la solution a été vérifiée par le spectrophotomètre.

II.7.1.3. pH de charge nulle (pH_{pzc}) de BM

Le pH_{pzc} permet de déterminer le caractère acide ou basique de l'adsorbant ainsi que la charge nette de la surface de l'adsorbant [67].

Le point de charge zéro est déterminé en mettant en contact 0,15g de kaolin avec 50 ml de solution de bleu de méthylène. Le mélange est mis sous agitation pendant 48 heures à une température de 25°C. Le point de charge zéro (PZC) de la solution correspond à son pH mesuré. Pour le kaolin, le point de charge zéro déterminé est égal à 4 [1].

II.7.1.4. Courbe d'étalonnage de BM

La courbe d'étalonnage permet de déterminer la concentration des solutions à partir de la mesure de l'absorbance de solutions de concentrations connues. En adsorption on n'a qu'un composé à doser, la spectrophotométrie UV-Visible est la méthode la plus facile, analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution [67].

Pour calculer la concentration du BM restante après l'adsorption, la courbe d'étalonnage a été utilisée. On commence par établir une droite d'étalonnage (Absorbance) à partir de solutions de concentrations connues de composé à doser obtenues par des dilutions successives. Après l'adsorption, l'absorbance de la solution a été mesurée, et sa concentration est déterminée à partir de la courbe d'étalonnage.

La courbe d'étalonnage de bleu de méthylène est présentée sur la figure ci-dessous :

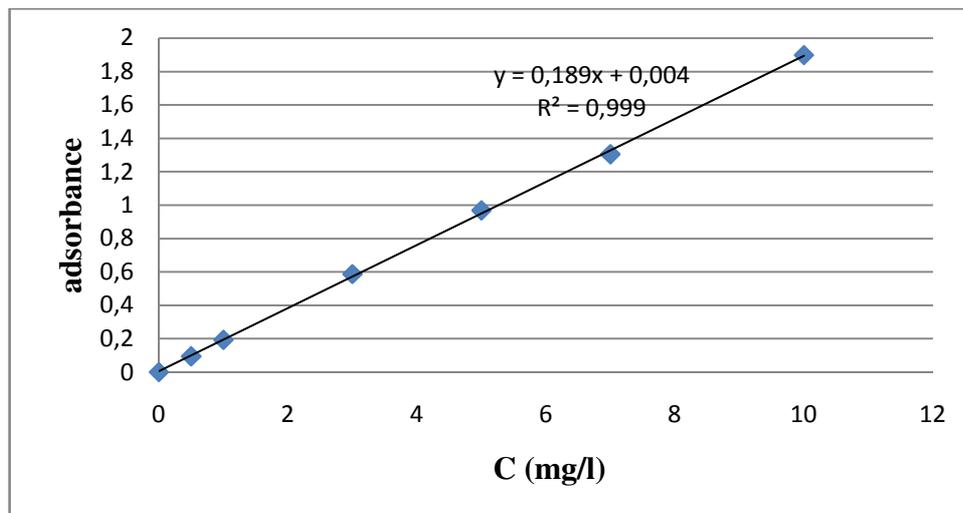


Figure 14: Courbe d'étalonnage de BM.

II.7.1.5. Indice de bleu de méthylène

Un volume de 50mL de la solution de concentration 250 mg/L a été pris dans un flacon avec une masse de 0.05 g de kaolin DD3 activé. L'ensemble a été mis sous agitation pendant 24 h à une vitesse de 200 tr/mn. Le lendemain, des prélèvements ont été effectués et le mélange reste sous agitation encore 24 h pour faire d'autres prélèvements [67].

II.8. Cinétique d'adsorption de colorant BM par le kaolin DD3

L'adsorption a été étudiée en fonction du temps pour déterminer la quantité de colorant adsorbé à différents intervalles de temps, le temps d'équilibre est l'un des facteurs les plus importants de point de vue économique pour les systèmes de traitement. [68].

L'adsorption de colorant cationique BM sur l'adsorbant étudié a été effectuée comme suit :

Une masse de 0.05 g du kaolin DD3 activé, a été mise en suspension dans des solutions de 50mL de BM à différentes concentrations C_0 (10, 50, 75, 100 et 200 mg/L⁻¹) à un pH libre et à la température ($25C^\circ \pm 2$). Cinq flacons fermés sont déposés sur une plaque d'agitation magnétique multipostes, une agitation de 200 tr/min permet une bonne mise en contact de l'adsorbant avec la solution.

Des prélèvements ont été effectués à des temps : 2min, 5, 10, 15, 20, 25, 35, 45, 55, 65, 80, 120, 150 et 180 min, puis centrifugés pendant 10 minutes. Enfin la concentration résiduelle de colorant est effectuée par UV-Visible. Les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de courbe $q_{ads} = f(t)$.

II.8.1. Effet de pH

Le pH initial des solutions colorées est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption, il a un effet sur [69]:

- 1) la quantité adsorbée
- 2) La charge de la surface de l'adsorbant.
- 3) Le degré d'ionisation de l'adsorbat.
- 4) Le degré de la dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant.

Pour étudier l'influence du pH sur l'adsorption de BM par le kaolin activé, 50 ml de solution de BM de concentration 75 mg/L à des pH différents (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 et 10) ont été préparées, à une température de 25°C et un temps de contact de 40 min, pour une quantité de kaolin de 0.05g.

L'ajustement du pH de milieu a été réalisé en y additionnant quelques gouttes d'HCl 0,1M et/ou de NaOH 0,1M.

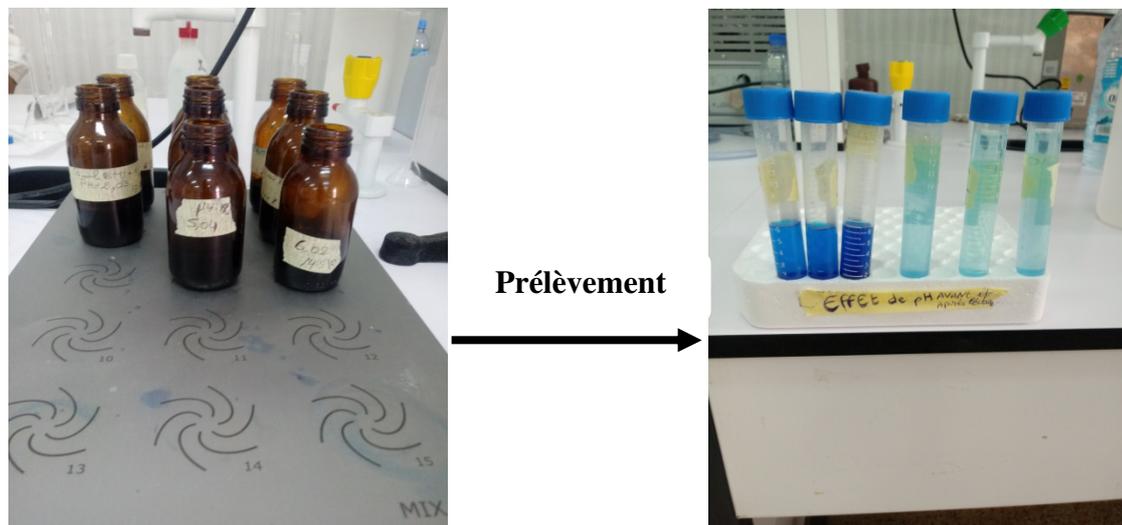


Figure 15 : Images représentatives de l'effet de pH sur le kaolin activé.

II.8.2. Effet de la masse de l'adsorbant

Pour étudier l'effet de la masse de l'adsorbant, on fait varier la masse de kaolin activé (0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.07, 0.1 et 0.2g), pour une concentration de BM de 75 mg/L à un pH neutre et à la température ambiante.

Les huit flacons fermés sont été déposés sur une plaque d'agitation multipostes, le temps de contact a été fixé à 40min, puis les échantillons ont été prélevés et analysés par spectrophotomètre UV- visible [42].

II.8.3. Effet de la force ionique

Les eaux industrielles et naturelles contiennent beaucoup des sels qui ont un effet sur l'adsorption des colorants, donc il est très important d'évaluer l'effet de la force ionique sur l'adsorption [8].

Des solutions de concentration 75 mg/L de colorant (BM) ont été étudiées, aux quelles on leur a ajouté des solutions de concentrations croissantes en NaCl (0.1M, 0.2M, 0.3M, 0.4M, 0.5M), mise en contact avec le kaolin sous agitation pendant 40min [42].

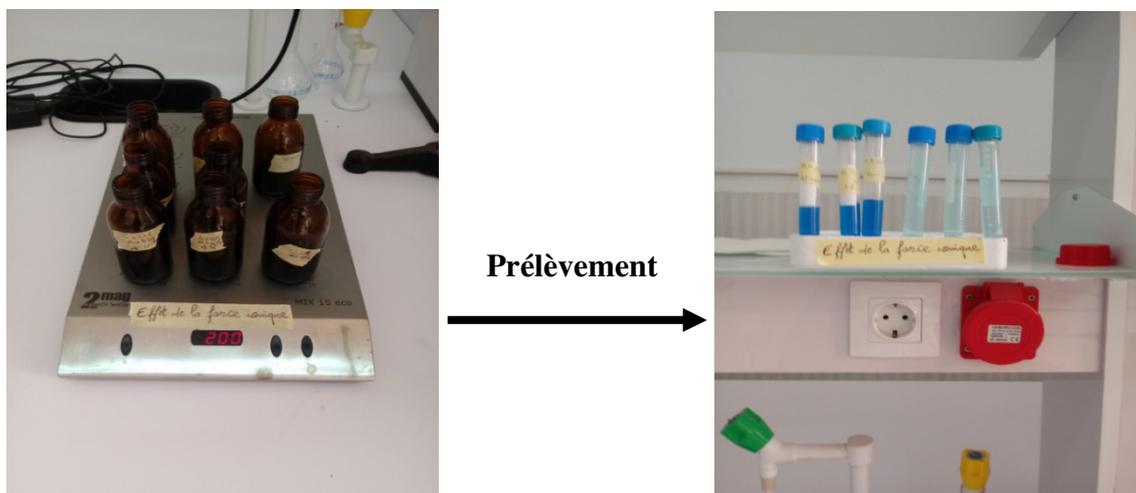


Figure 16 : Images représentatives de l'effet de la force ionique sur le kaolin activé.

II.8.4. Effet de la température

Un volume de 50 ml de solution de BM à une concentration de 75 mg/La été introduit dans des flacons. Ces derniers sont placés sous agitation à l'aide d'un système multi-agitation, à différentes températures (25, 35, 45 et 55 C°) en utilisant des bains

mariant pendant 40 min. L'expérience débute lorsqu'une masse de 0.05 g du kaolin activé est introduite [8].

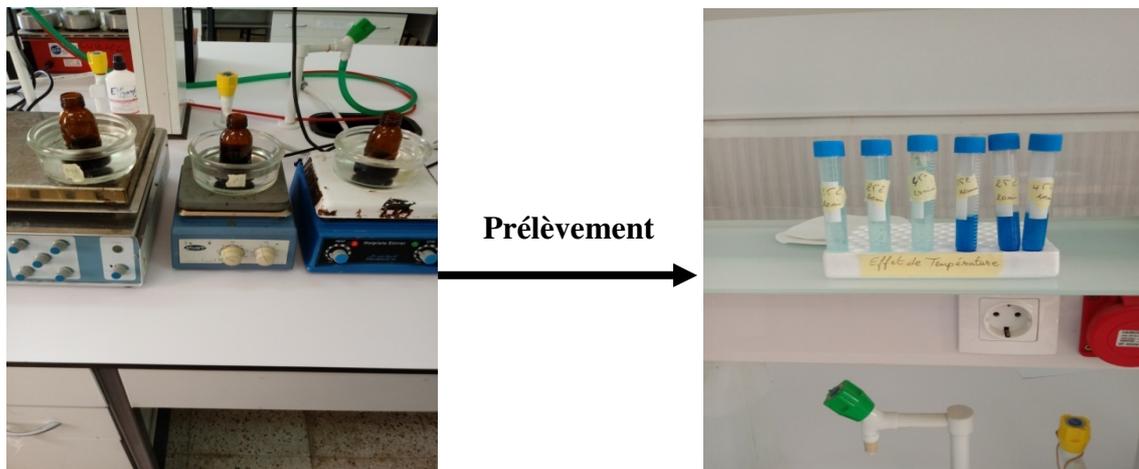


Figure 17 : Images représentatives de l'effet de la température sur le kaolin activé.

II.8.5. Effet de la taille des particules

L'étude de l'effet de diamètre de l'adsorbant sur l'élimination de colorant a été effectuée. La taille des particules de kaolin a été variée (50 μ m, 90 μ m et 100 μ m) pour un volume de 50 ml de BM de concentration de 75 mg/L pendant 40min [8].

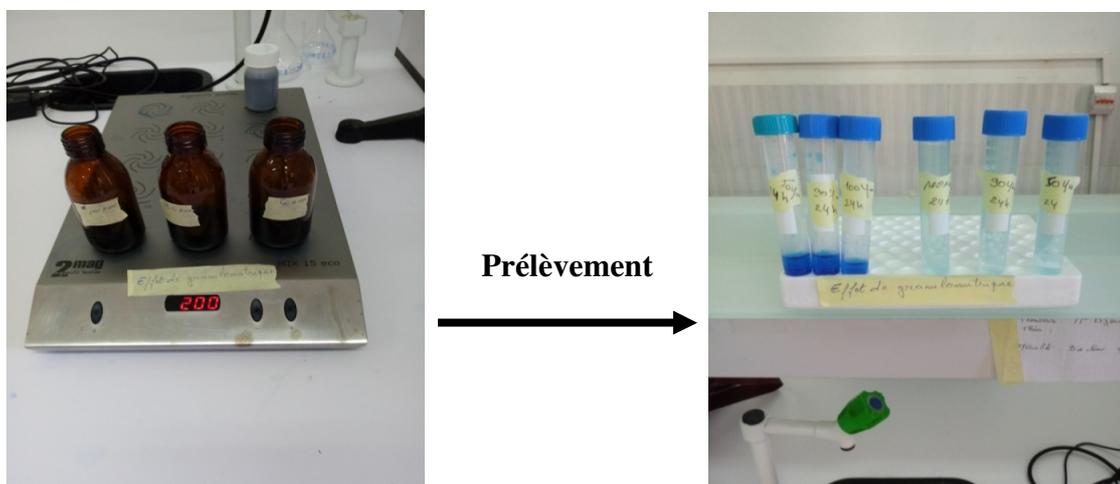


Figure 18 : Images représentatives de l'effet de granulométrie.

Chapitre III
Chapitre III
Résultats et discussions

Ce chapitre est basé sur l'étude de l'élimination de colorant cationique à savoir le bleu méthylène sur le kaolin activé par H_2SO_4 1M, on premier lieu nous présentons les différentes analyses pour la caractérisation d'argile. Ainsi que les résultats de l'influence de certains paramètres sur l'adsorption de BM sur le kaolin notamment : le temps de contact, la masse de l'adsorbant, le pH, la température, la taille des particules.

III.1. Analyse de kaolin

III.1.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse de kaolin par (DRX), permet de caractériser la nature des phases minérales cristallines qui le composent. Les résultats sont représentés sur la figure(19) suivante.

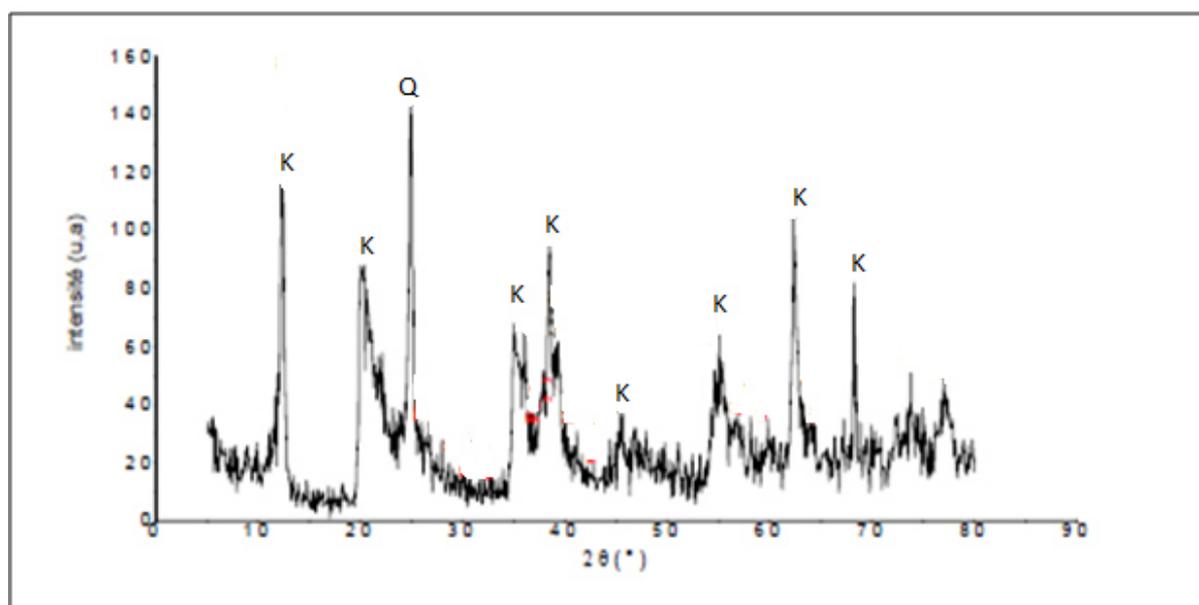


Figure 19 : Diagramme de diffraction des rayons X du kaolin brut.

L'analyse du matériel indique que le kaolin contient principalement la silice et l'alumine, qui représentent 82.5% de toute la masse. La diffraction de rayon X de cet échantillon cru de kaolin a prouvé qu'elle contient le quartz (12.36%) et la kaolinite (61.78%) [28].

III.1.2. Analyse par spectroscopie infrarouge (IR)

L'analyse du kaolin par spectrométrie infrarouge permet d'identifier les différentes liaisons chimiques qui le caractérisent. Les résultats obtenus par cette technique sont représentés par la figure 20.

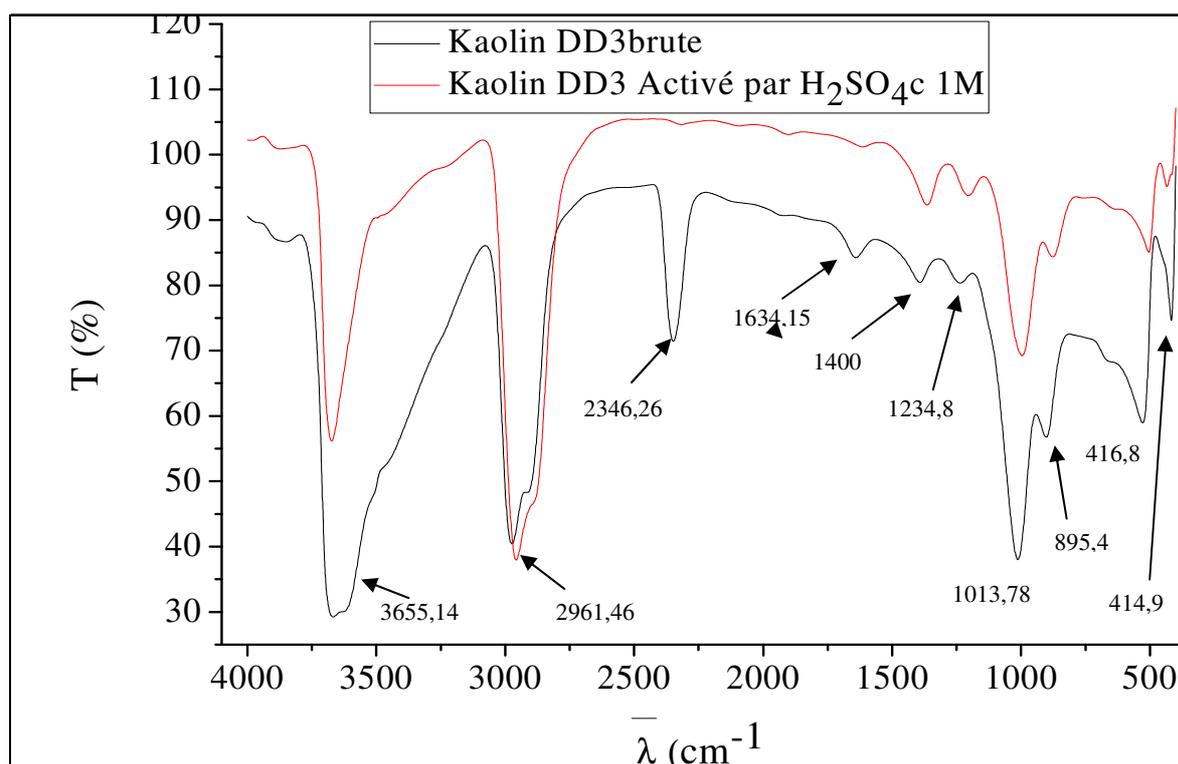


Figure 20 : Spectre infrarouge du kaolin brut et activé par H_2SO_4 1M.

Les spectres IR-TF obtenus pour les deux échantillons de kaolin DD3 brut et activé par une solution d'acide sulfurique de concentration 1M, ont indiqués la présence des bandes de vibration analogues. En effet, les bandes situées entre 414,9 et 895,4 cm^{-1} ont été attribuée selon la littérature [70], à la vibration des liaisons dans les oxydes métalliques en particulier l'oxydes d'aluminium et/ou celui de la silice dans nos échantillons et ce vu le caractère aluminosilicate des argiles, ces bandes son confirmées par l'apparition de la bande d'absorption métal-oxygène M-O citée à 1013,78. La bande observée à 1234,8 est attribuée à la vibration des liaisons C-N des amines aromatiques provenant probablement des impuretés environnementales (impuretés végétales). En plus de ces bandes, la bande de vibration située à 1400 cm^{-1} est attribuée aux vibrations des liaisons dans les molécules d'eau libres, celle de la déformation d'eau adsorbée à la surface a été observée à 1634,15 cm^{-1} (l'humidité de l'atmosphère) et celle de la vibration d'élongation des groupements CO_2 provenant probablement de l'air à été observée à 2346,26 [71]. De même, la bande d'absorption à 2961,46 cm^{-1} à été attribuée selon la littérature [72], à la vibration des liaisons dans la cellulose ($C_{12} H_{20} O_{10}$) et la Lignine qui sont des matières organiques provenant probablement des impuretés végétales. Et pour finir, la bande observée à 3655,14 cm^{-1} indique la présence des groupements-OH isolés et / ou terminaux.

Notons que dans cette analyse, les bandes de vibrations observées dans le kaolin brut, n'ont pas été influencé par l'activation de même échantillon par l'acide sulfurique et ceci chose logique vu la nature de l'activation qui sert uniquement à créer des entités poreuses dans l'échantillon d'argile.

III.2. Etude de l'adsorption de bleu méthylène sur le kaolin activé

III.2.1. pH de charge nulle (pH_{pzc}) de la solution de bleu de méthylène

Le pH_{pzc} permet de déterminer le caractère acide ou basique d'adsorption et de connaître, selon le pH de la solution, la charge de surface nette de matériau.

Les résultats obtenus sont montrés sur la figure ci-dessous.

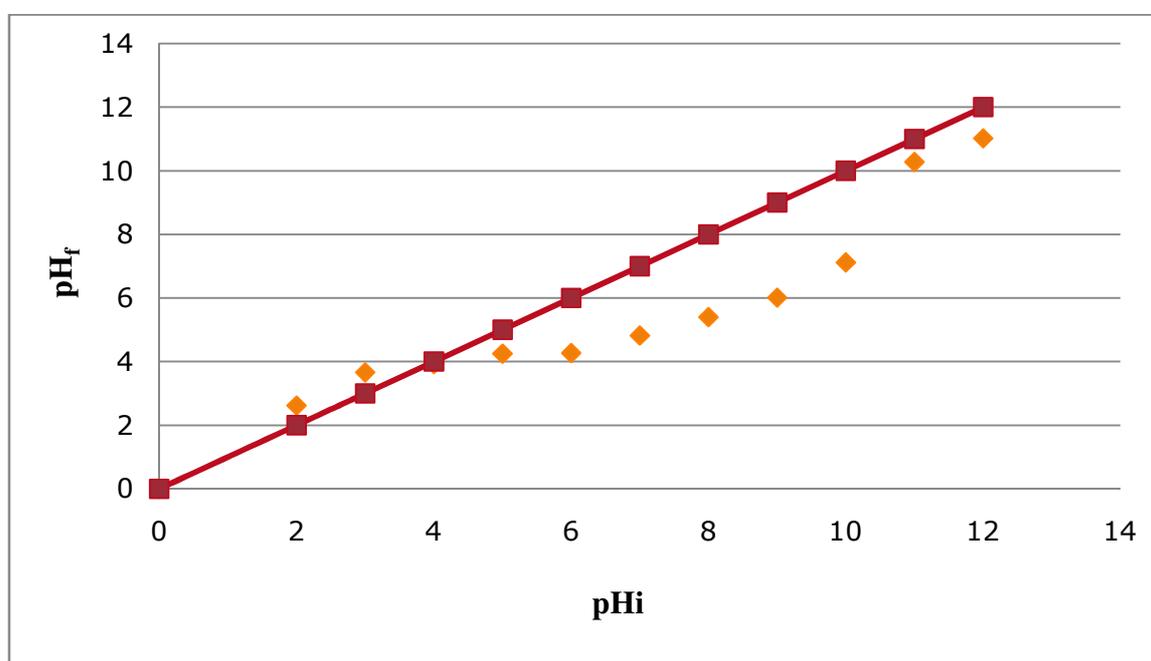


Figure 21 : pH de charge nulle (pH_{pzc}) de bleu de méthylène.

C'est une méthode analytique qui a fait l'objet de plusieurs études. La détermination du point de charge zéro est importante au regard des forces électrostatiques adsorbant-adsorbé qui jouent un rôle important lors de l'adsorption. [1].

Notre adsorbant qui est le kaolin DD3 par un pH_{pzc} acide = 4, en dessous du $\text{pH}_{\text{pzc}} = 4$ l'adsorbant est chargé positivement, tandis qu'au de la de ce pH, la surface de l'adsorbant étudié est chargé négativement.

III.2.2. Indice de bleu de méthylène

La surface spécifique de DD3 étudié est $S_{\text{BM}} = 147,73 \text{ m}^2/\text{g}$.

Les résultats obtenus sont mentionnés sur la figure 22

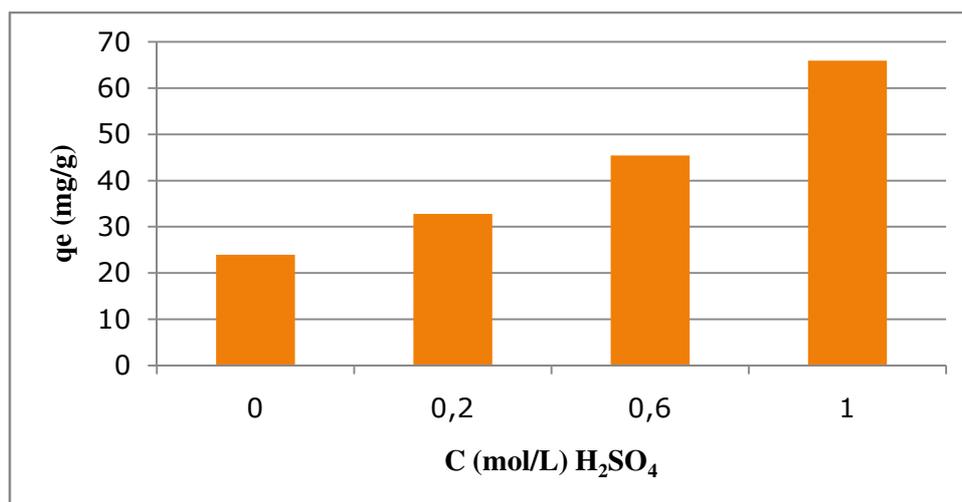


Figure 22 : Indice de BM après 24h.

D'après les résultats obtenus, on constate que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration de la solution, cela traduit par la formation des sites actifs en fonction de gradient de concentration.

III.3. Cinétique d'adsorption

Les résultats des cinétiques d'adsorption du Bleu de méthylène sur le kaolin activé pour les différentes concentrations étudiées (10, 50,75, 100, 200 mg/L).

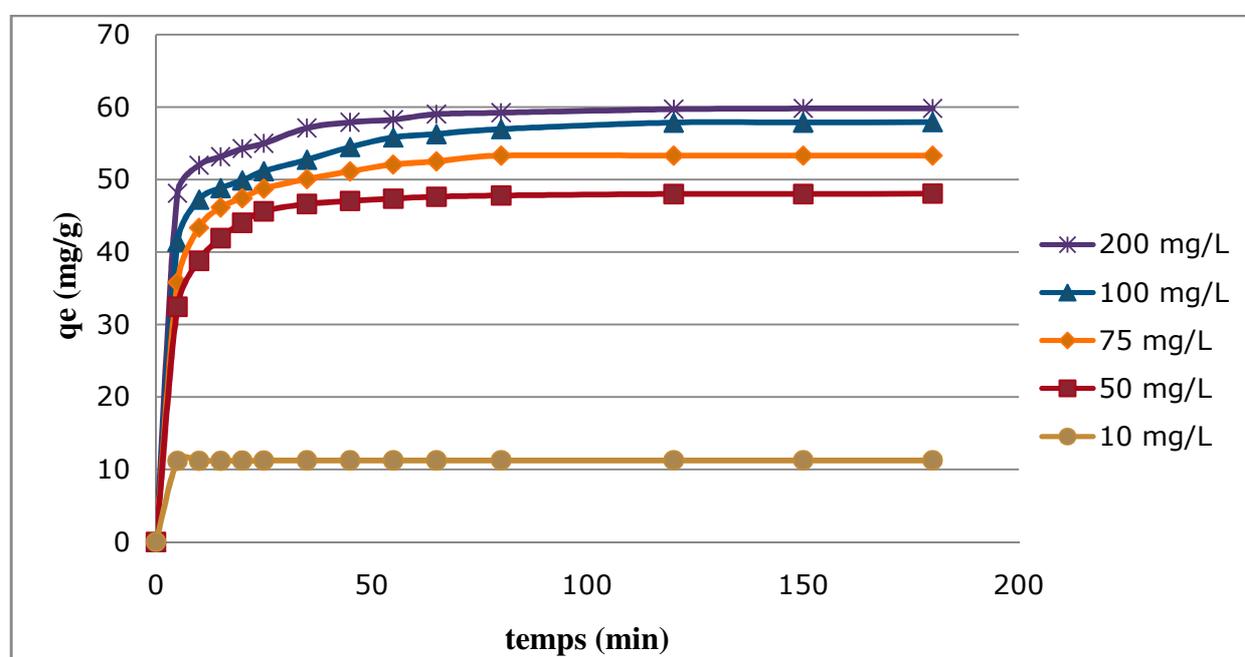


Figure 23 : Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène en fonction de la concentration sur le kaolin activé ($m=0.05g$, $V=50$ ml, $T= 23\pm 2$ C°, $pH=7$).

Les résultats obtenus à l'issue de ces expériences montrent que:

L'évolution de la capacité de rétention du bleu de méthylène sur le kaolin activé à différentes concentrations en fonction du temps de contact possède la forme des courbes de saturation. On peut constater que les courbes de fixation du bleu de méthylène peuvent se diviser en deux parties : la première partie de la cinétique correspondant à une phase très courte, où la fixation du bleu de méthylène est très rapide, elle est réalisée dans les premières minutes de l'adsorption et d'une phase deuxième de rapidité moyenne où la quantité adsorbée évolue plus lentement et le taux d'adsorption est relativement faible. Cette dernière est bien représentée par un palier de saturation. Ce phénomène peut être expliqué par l'existence d'une première étape d'adsorption du bleu de méthylène sur des sites facilement accessibles probablement localisés sur les surfaces externes des supports solides, suivie d'une diffusion moléculaire des colorants vers les sites d'adsorption moins accessibles tels que, les espaces interfoliaires des argiles, ou à l'intérieur de la matière organique avant d'atteindre un équilibre d'adsorption où tous les sites deviennent occupés. La fixation rapide s'explique par la grande affinité des supports à la rétention du bleu de méthylène et par une meilleure diffusion du substrat à travers les pores de ces adsorbants.

Le temps d'équilibre est presque identique pour toutes les cinétiques réalisées, il varie entre 35 et 55 min pour toutes les concentrations étudiées, l'augmentation de la concentration initiale en colorant, entraîne une augmentation de sa quantité adsorbée sur la surface adsorbant utilisée (kaolin). Dans ce cas, les résultats obtenus montrent que si la concentration initiale du bleu de méthylène dans la solution est faible, ils s'adsorbent uniquement en surface pour former une monocouche pendant un temps très court et lorsque la concentration initiale est élevée, il y aura en conséquence plus de molécules qui vont diffuser vers la surface des sites des particules des adsorbants que par conséquent la rétention devient plus importante[8].

III.3.1. Effet granulométrie de kaolin

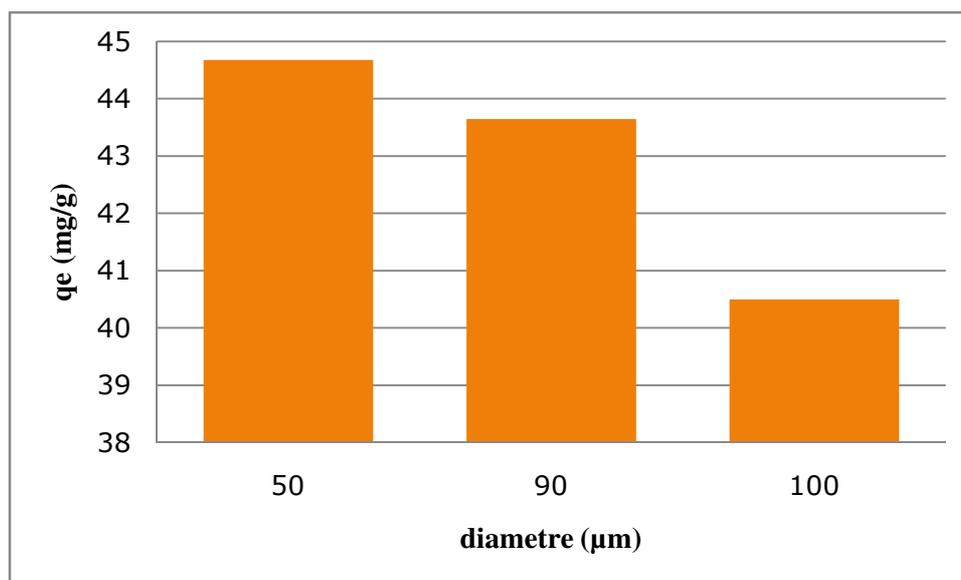


Figure 24 : Effet de granulométrie du kaolin brut sur l'adsorption de BM ($C_{BM} = 75\text{mg/L}$, $V=50\text{mL}$, $T=23\pm 2\text{ C}^\circ$)

Les résultats obtenus montrent que l'adsorption est meilleur pour la granulométrie inférieure à $50\mu\text{m}$ comparant avec celle de $90\mu\text{m}$ et $100\mu\text{m}$. Ces résultats permettent de déduire que la quantité adsorbée augmente avec la diminution de la taille des particules, plus la granulométrie des particules est fine plus la surface spécifique augmente et plus l'adsorption est meilleur[69].L'adsorption est un phénomène de surface, donc une taille plus petite de particules d'adsorbant offre une surface relativement plus grande et plus accessible et donc une adsorption plus importante à l'équilibre [73].

III.3.2 Effet de pH sur la rétention de bleu de méthylène sur le kaolin activé

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans les processus d'adsorption puisqu'il agit sur l'état d'ionisation de la surface de l'adsorbant.

La figure 25 montre l'effet de pH de la solution sur l'adsorption de BM sur le kaolin activé.

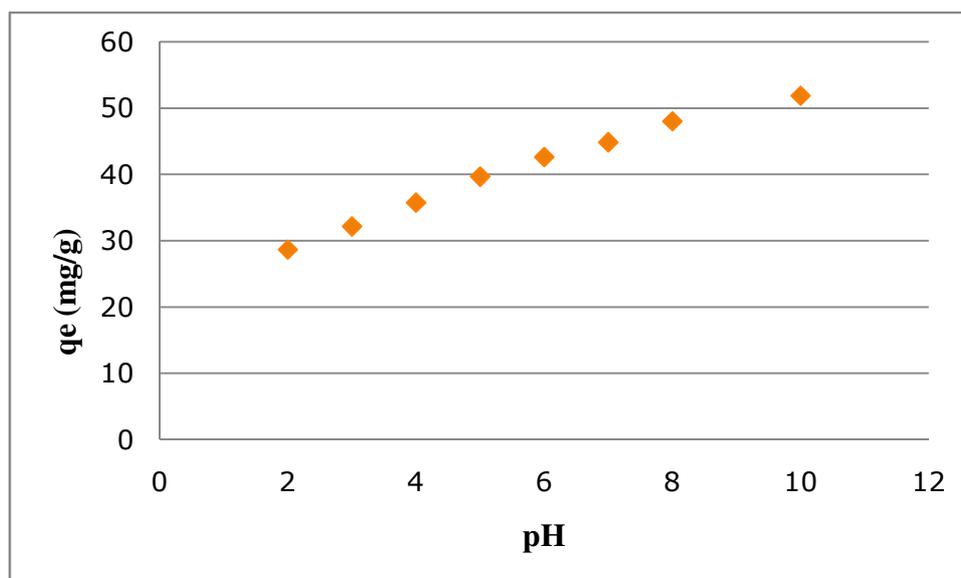


Figure 25 : Effet de pH sur la rétention de bleu de méthylène sur le kaolin activé (m=0.05g, V= 50ml, T= 23± 2C°, C_{BM}= 75mg/L. pH=7)

D'après les résultats obtenus, la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de pH de la solution jusqu'à atteindre un maximum à pH égale à 10, cela peut être expliqué par le milieu de la solution. Lorsque le milieu est acide on a le kaolin sous forme K⁺. Par conséquent, compte tenu de la corrélation de la charge électrostatiques d'adsorbant/ adsorbat et la valeur de pH de solution et la charge de BM qui est positive, on peut supposer qu'il pourrait y avoir une répulsion électrostatique pour cette raison la quantité adsorbée est minimale. Par contre, lorsque le milieu est basique, on a plus de OH⁻ en solution, on trouve le kaolin sous forme de K-O⁻, Par conséquent, on peut supposer qu'il pourrait y avoir une attraction électrostatique entre l'adsorbant/ adsorbat, pour cette raison la quantité adsorbée est maximale [8].

III.3.3. Effet de la masse de kaolin activé sur l'adsorption de bleu de méthylène

Les résultats de l'effet de masse de l'adsorbant qu'ont été étudiés dans l'intervalle de 0.01 à 0.2 g sont montrés sur la figure 26.

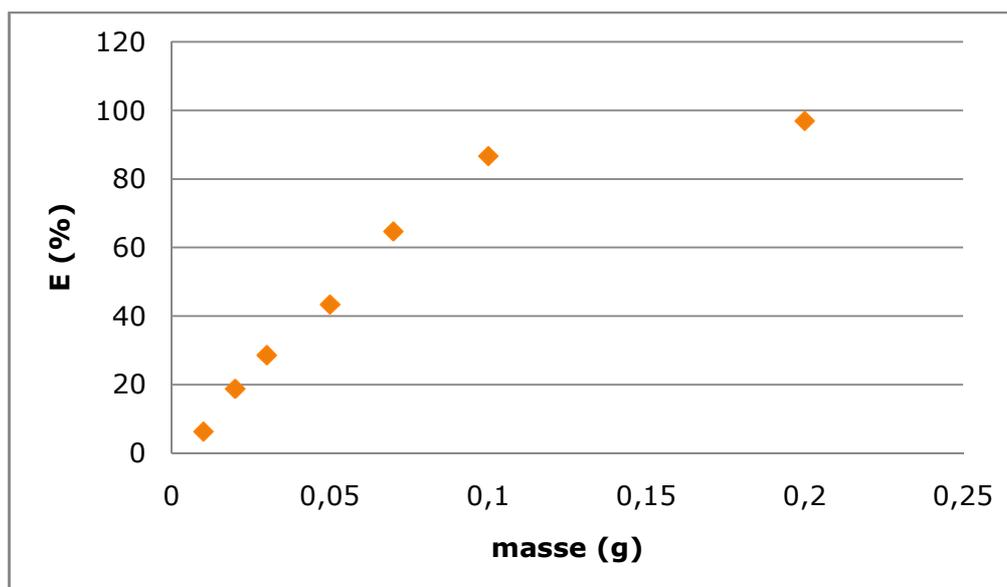


Figure 26 : Le pourcentage d'élimination de bleu de méthylène par le kaolin activé ($V=50\text{mL}$, $T=23 \pm 2 \text{ C}^\circ$), $\text{pH}= 7$, $C_{\text{BM}}= 75\text{mg/L}$).

Le pourcentage d'élimination de BM par le kaolin activé apparait à travers les résultats, que pour la même concentration de 75 mg/L du bleu de méthylène pendant un temps de contact de 40 min , une augmentation de la masse de kaolin de $0,01 \text{ g}$ à $0,2 \text{ g}$ entraîne une augmentation de pourcentage d'élimination de BM.

L'augmentation de pourcentage d'élimination peut être expliquée par le fait que lorsqu'on augmente la masse de l'adsorbant, on augmente la surface spécifique et le nombre de sites d'adsorption. [8].

III.3.4.Effet de la force ionique sur l'adsorption de bleu de méthylène sur le kaolin activé

Les rejets textiles contiennent beaucoup de sels compétiteurs, qui ont un effet sur l'adsorption. Il est très important d'évaluer l'effet de la force ionique sur l'adsorption. Dans cette étude on a pris le NaCl comme modèle pour étudier son influence sur l'adsorption de BM sur le kaolin.

Les résultats sont présentés sur la figure 27.

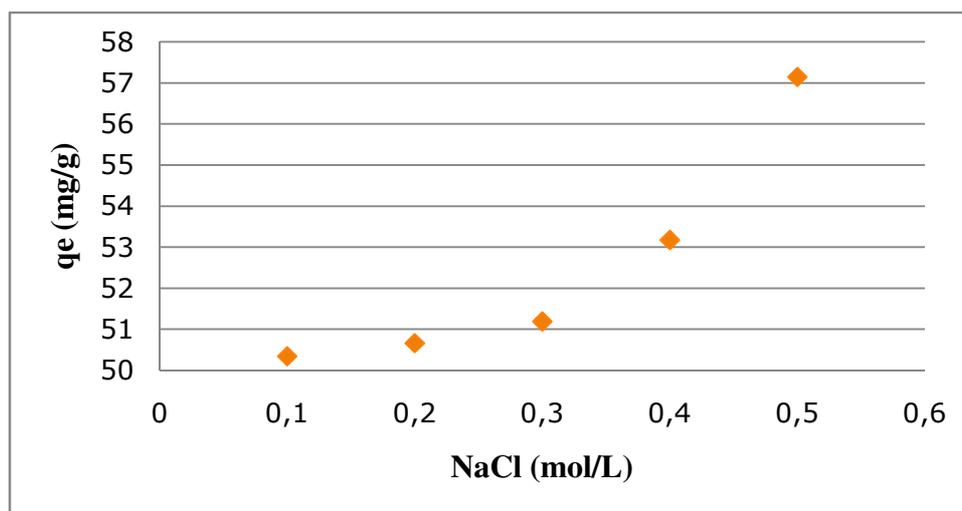


Figure 27 : Effet de la force ionique sur l'adsorption de bleu de méthylène sur le kaolin activé ($m= 0.05g$, $V= 50ml$, $T=25\pm 2C^\circ$, $C_{BM}= 75mg/L$).

L'ajoute de NaCl de (0,1 à 0,5 M) conduit à l'augmentation de l'adsorption du colorant (BM), l'addition de NaCl favorise le processus de rapprochement – association des particules de kaolin. Donc la formation d'une porosité nouvelle et de sites de surface nouvelle ou les molécules et agrégats de colorant seraient piégés [74].

III.3.5. Effet de la Température sur l'adsorption de bleu de méthylène sur le kaolin activé

La température a un effet majeur sur le processus d'adsorption, son augmentation favorise la diffusion des molécules à travers la couche limite externe et les pores internes des particules de l'adsorbant, cette augmentation aurait aussi un effet sur la capacité d'adsorption. La figure ci-dessous traduit l'effet de température sur le processus d'adsorption de BM.

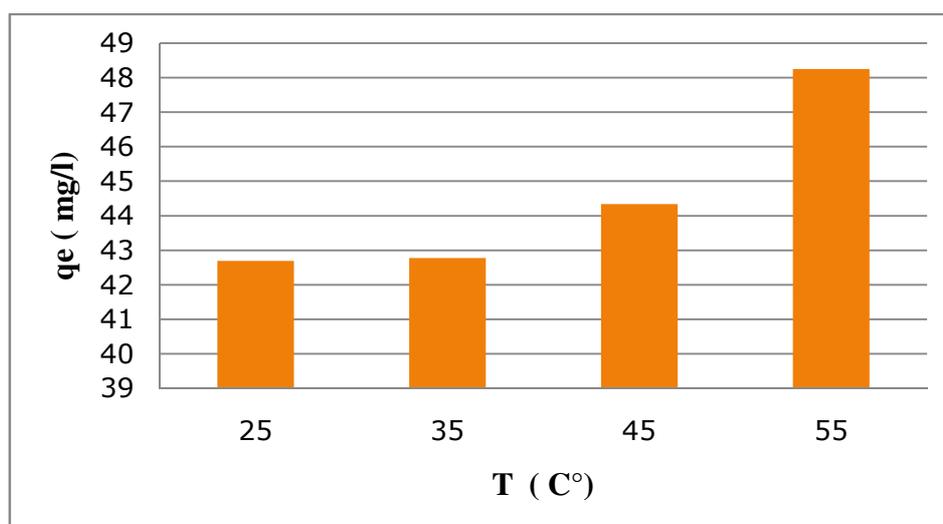


Figure 28 : Effet de la température sur l'adsorption de bleu de méthylène sur le kaolin activé ($m=0.05g$, $V=50ml$, $C_{BM}=75mg/L$, $pH=7$)

L'augmentation de l'adsorption dans l'intervalle de température 25-55°C, signifie que le processus d'adsorption d'adsorbat sur le kaolin est endothermique.

L'augmentation de la température conduit à une élévation de la mobilité des colorants en solution (chute de la viscosité) ce qui favorise sa diffusion dans le solide adsorbant et l'augmentation des interactions chimiques entre l'adsorbat et l'adsorbant[73].

III.4.Modélisation de la cinétique d'adsorption

III.4.1. Modèle pseudo premier ordre

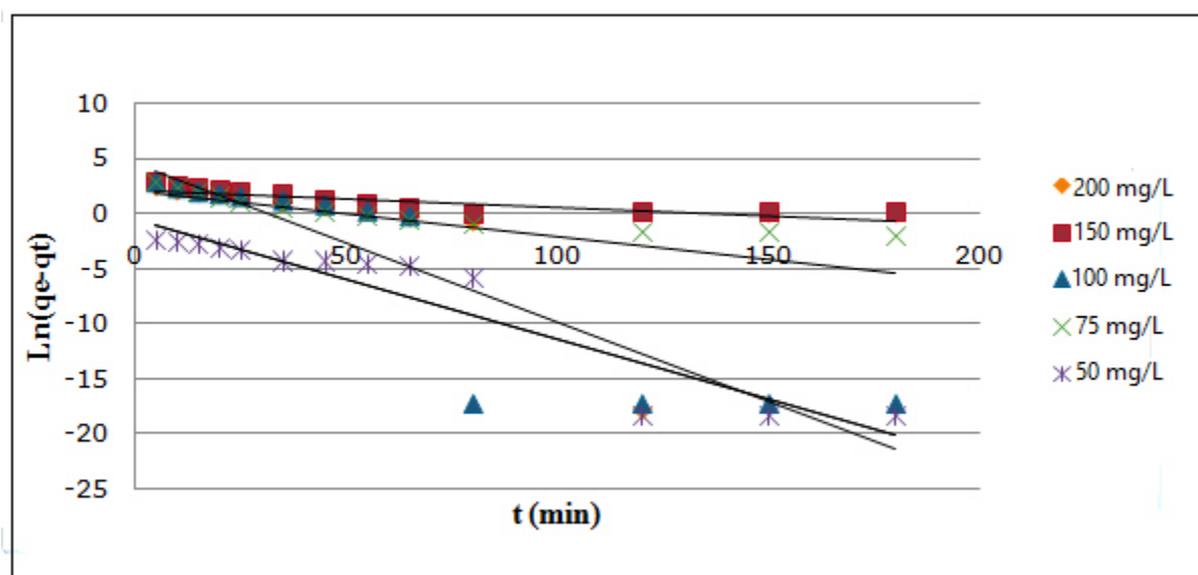


Figure 29 : Cinétique d'adsorption du BM sur le kaolin activé : modèle pseudo- premier ordre.

Les paramètres de ce modèle pour les différents systèmes étudiés ont été rassemblés dans le tableau ci après.

Tableau 10 : Les constantes de modèle pseudo premier ordre.

C (mg/l) BM	$q_{e\text{modèle}}$	$q_{e\text{expérience}}$	K_1	R^2
10	0,644	11,249	0,108	0,890
50	6,019	47,985	0,025	0,841
75	94,444	53,269	0,144	0,804
100	8,864	57,873	0,016	0,756
200	7,192	59,682	0,041	0,190

III.4.2. Modèle pseudo second ordre

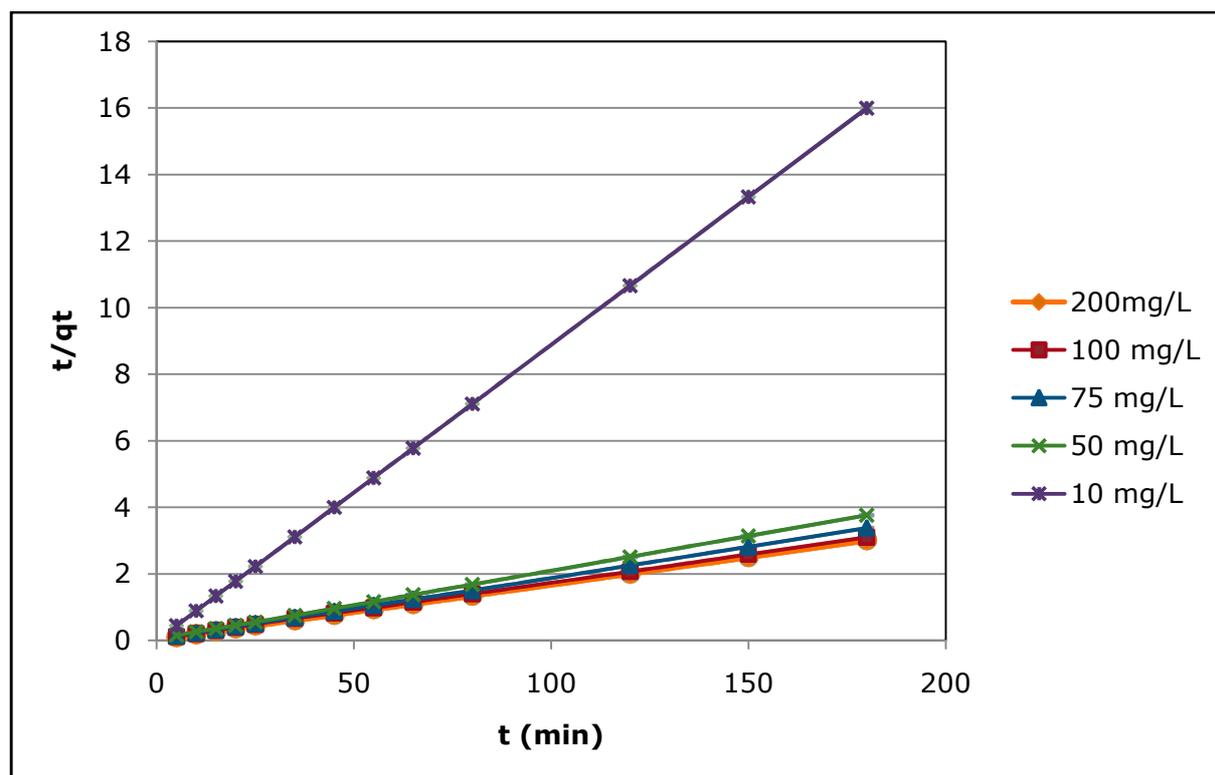


Figure 30 : Cinétique d'adsorption du BM sur le kaolin activé : modèle pseudo-second ordre.

Les paramètres de ce modèle pour les différents systèmes étudiés ont été rassemblés dans le tableau ci après.

Tableau 11 : Les constantes de modèle pseudo second ordre.

C_{BM} (mg/L)	$q_{e_{\text{modèle}}}$	$q_{e_{\text{expérience}}}$	K_2	R^2
10	11,36	11,249	1,291	1
50	50	47,985	0,01	0,999
75	55,55	53,269	0,007	0,999
100	62,5	57,873	0,0047	0,999
200	62,5	59,68	0,008	1

Les résultats obtenus montrent que le modèle de pseudo second ordre décrit parfaitement le processus d'adsorption. Ce modèle présente un facteur de corrélation très élevé R^2 supérieure à 0,99. Nous remarquons aussi que les $q_{e_{\text{modèle}}}$ sont très proches des $q_{e_{\text{expérience}}}$ [7].

III.5. L'isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est représentée par la courbe donnant la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e (mg/g) en fonction de la concentration à l'équilibre C_e (mg/L).

Les résultats d'isotherme d'adsorption du BM sont présentés sur la figure suivante :

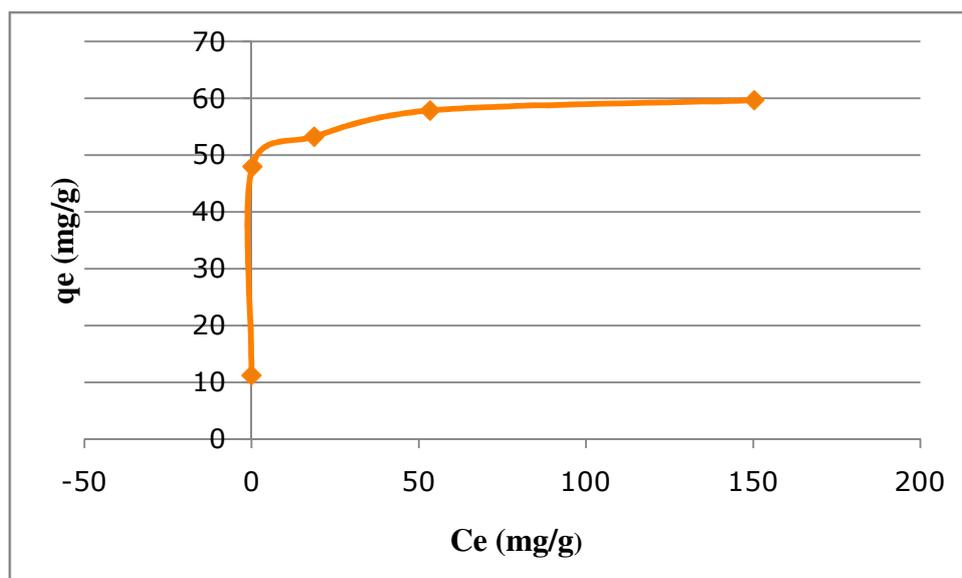


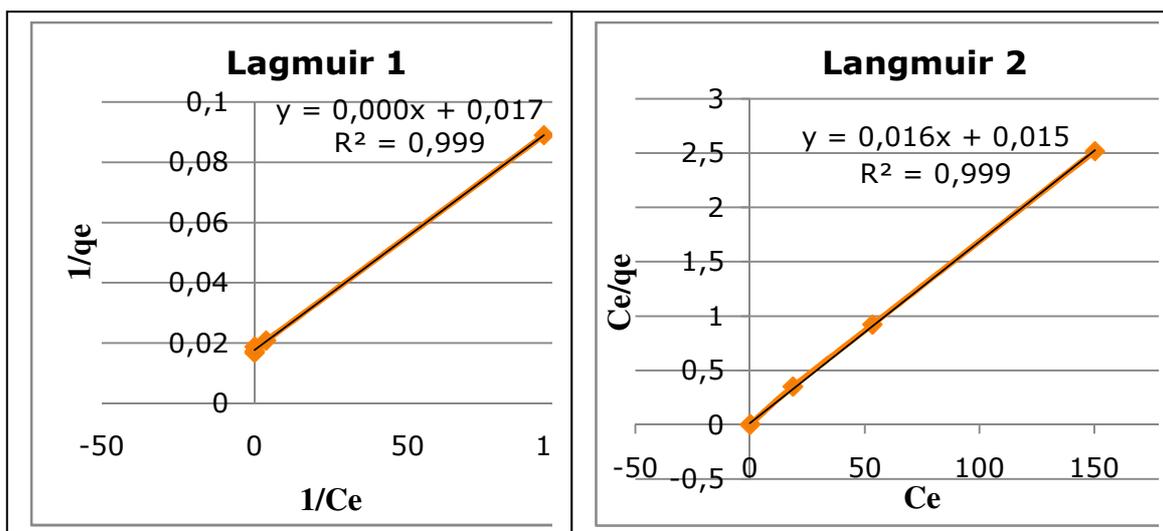
Figure 31 : Isotherme d'adsorption du BM sur le kaolin activé.

Selon la classification des isothermes d'adsorption de GILES, l'isotherme étudiée est de type L.

Pour le type L l'isotherme de Langmuir (caractéristiques d'une adsorption en monocouche), avec une saturation progressive sur le kaolin.

III.5.1. Modélisation des isothermes de l'adsorption

III.5.1.1. Les modèles de Langmuir



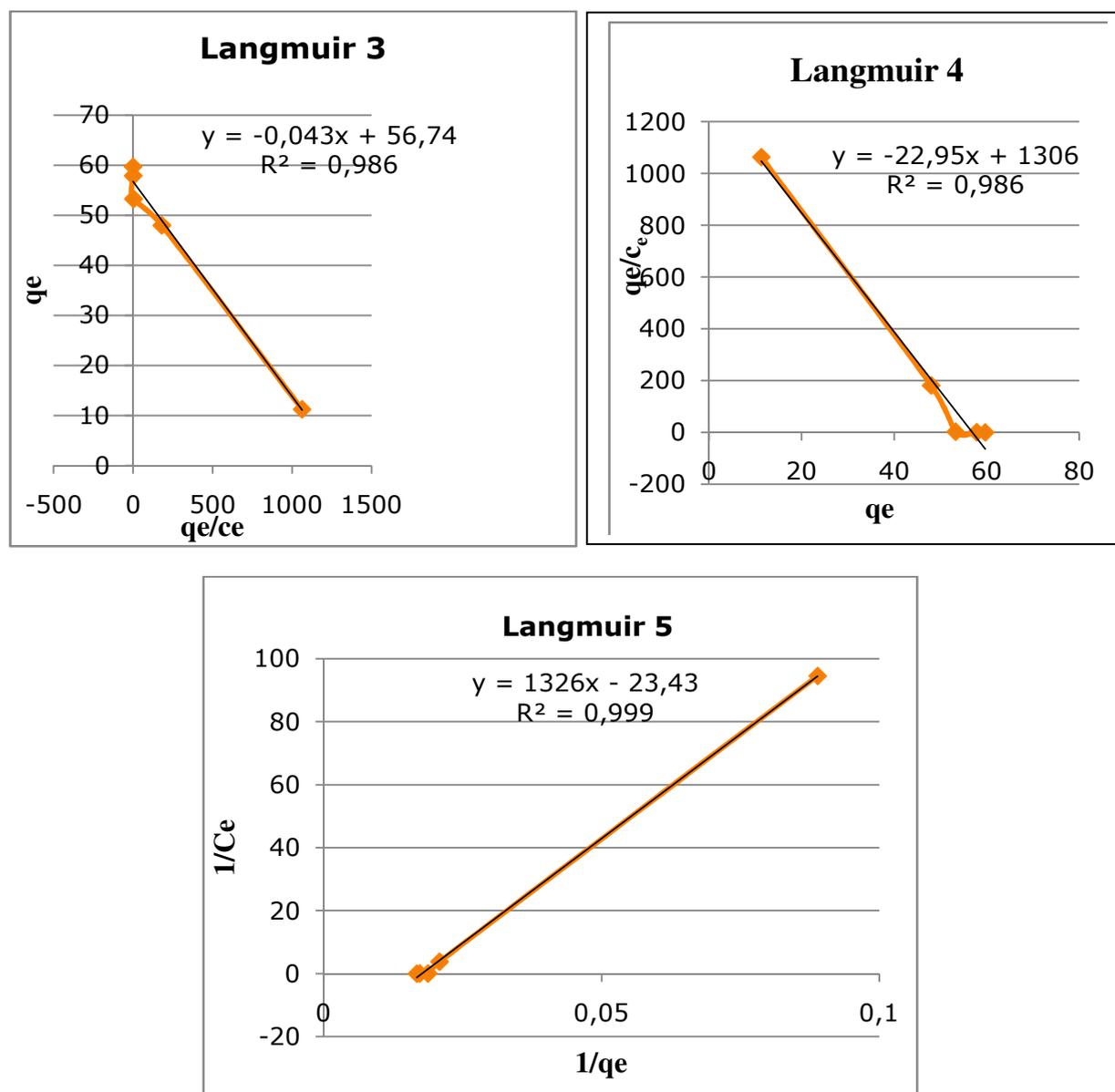


Figure 32 : Application du modèle de Langmuir à l’adsorption de BM sur le kaolin activé.

Les paramètres de ce modèle pour les différents caractères étudiés ont été rassemblés dans le tableau ci après.

Tableau 12 : Les résultats de la modélisation des isothermes de Langmuir.

Modèle	q max (mg/g)	b (L/mg)	R ²
Langmuir 1	58,82	0,017	0,999
Langmuir 2	62,5	0,015	0,999
Langmuir 3	56,74	23,25	0,986
Langmuir 4	56,90	22,95	0,999
Langmuir 5	56,59	23,43	0,999

D'après les résultats obtenus, la quantité adsorbée par Langmuir 2 est supérieure ($q_{\max}=62.5 \text{ mg/g}$) donc Langmuir 2 décrit mieux l'isotherme d'adsorption.

III.5.1.2. Modèle de Freundlich

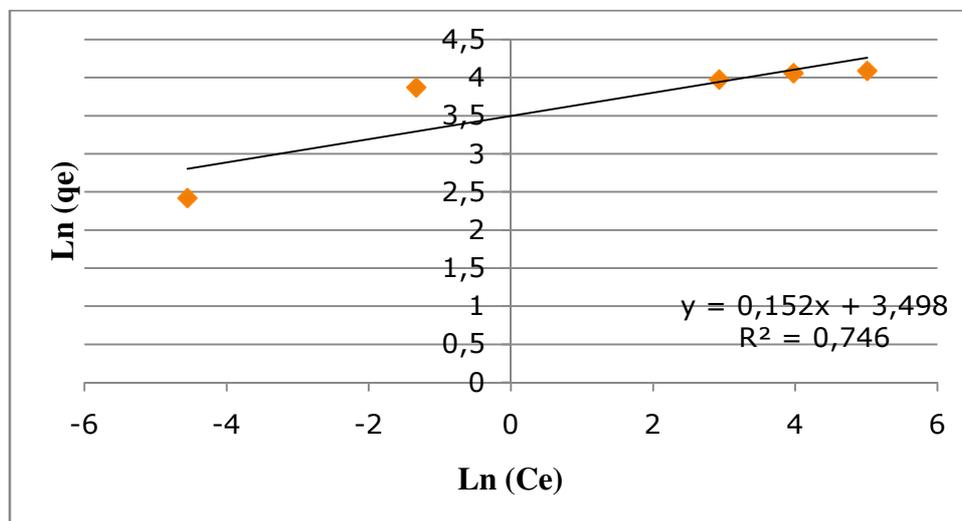


Figure 33 : Application de modèle de Freundlich pour la modélisation d'isotherme d'adsorption de BM-Kaolin activé.

Les paramètres de ce modèle pour les différents systèmes étudiés ont été rassemblés dans le tableau ci après.

Tableau 13 : Les résultats de la modélisation d'isotherme d'adsorption du BM sur le kaolin activé

$K_F \text{ (mg/g)}$	$1/n$	R^2
33,04	0,152	0,746

La modélisation d'isotherme d'adsorption de système (BM-Kaolin) étudié par le modèle de Freundlich a permis d'aboutir à une valeur de coefficient de corrélation moins importante par rapport à celui de modèle de Langmuir[7].

Conclusion générale
Conclusion générale

Conclusion générale

D'après les résultats obtenus lors de l'étude de l'élimination du bleu de méthylène en solution sur le kaolin activé, nous pouvons conclure que :

- Les résultats ont montré que la rétention du BM sur le kaolin activé est rapide, entre 35 et 55min est suffisante pour atteindre l'équilibre adsorbant/adsorbat.
- La quantité de BM adsorbée sur le kaolin activé augmente avec l'augmentation du pH, et les conditions optimales ont été trouvées à un pH est égale 10.
- Les modèles cinétiques : pseudo premier ordre, pseudo second ordre ont été utilisés pour analyser les données obtenus pour l'adsorption de BM et la cinétique d'adsorption obéit au modèle de seconde ordre.
- L'isotherme d'adsorption de Langmuir 2 décrit mieux l'adsorption de bleu de méthylène sur le kaolin activé que l'isotherme de Freundlich.
- La capacité d'adsorption maximale donnée par le modèle de Langmuir est $q_{\max} = 62,5 \text{ mg/g}$.
- De l'ensemble des résultats, on retiendra que le kaolin activé est un bon adsorbant du bleu de méthylène.

En perspective on souhaitera appliquer cette étude d'adsorption sur un rejet textile.

Références bibliographique
Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] CHOUCHAN T. Synthèse, caractérisation et application de matériaux catalytiques. UNIVERSITE BADJI MOKHTAR – ANNABA. (2009). Thèse doctorat.
- [2] Moursli A, Bengueddach A. JIMP10 Recueil. Journées internationales sur les matériaux poreux. Université d’Oran. (2010),155-164. 6
- [3] Donzé J J. Colorants textiles, Techniques de l’Ingénieur, K 350, (1988),p 1.
- [4] Hamdaoui O, Saoudi F, Chiha M, Naffrechoux E. Sorption of malachite green by a novel sorbent, dead leaves of plane tree: Equilibrium and kinetic modelling, Chemical Engineering Journal 143, (2008),p 73–84.
- [5] POKHEL D, VIRARAGHAVAN T. Treatment of pulp and paper mill wastewater: a review, Science of the Total Environment, Vol 333, (2004). p 37- 58.
- [6] ABDELLAHI E. Synthèse et propriétés de biosorbant à base d’argile encapsulées dans des alginates : application au traitement des eaux. 2010, p 75.
- [7] DERAFA G. Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l’adsorption des colorants cationiques. UNIVERSITE FERHAT ABBAS. SETIF, 2014. Thèse Magister.
- [8] Jozja N. Etude de matériaux argileux Albanais, Caractérisation multi-échelle d'une bentonite magnésienne, impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, (2003).184p.
- [9] Laribi S, Fleureau J. M, Grossiord J L and Kbir-Ariguib N. Comparative yield stress determination for pure and interstratified smectite clays. Rheol. Acta 44,(2005).262-269.
- [10] Pédro G. Les minéraux argileux, 47-64, dans pédologie. 2-Constituants et propriétés du sol. Eds. DuchaufourPh. et Southier B. Masson, Paris(1994). 665p.
- [11] Chiu Y C, Huang L N, Huang J f. Determination of cation exchange capacity of clay minerals by potentiometric titration using divalent cation electrodes colloids and surfaces. 46, (1990). 327-337.
- [12] Wakim J, Influence des solutions aqueuses sur le comportement mécanique des roches argileuses. (2005).Thèse de doctorat.
- [13] Holtz R D et Kovacs W D. Introduction à la géotechnique. Edition de l’école polytechnique de Montréal. (1991).

Références bibliographiques

- [14] Nibambin S S. Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la kaolinite. Thèse de doctorat d'Université de Limoges. (2003).
- [15] Jouenne C A. Traité de Céramique et Matériaux, tome 1, Ed. Septima, Paris. (1980).
- [16] Pickering S.M Jr and Murray H H. Kaolin, (1994).265–277, in: Industrial Minerals and Rocks. Society of Mining, Metallurgy and Exploration, In, Littleton, Colorado, USA.
- [17] CAILLERE S, HENIN S, RAUTUREAU M. Minéralogie des argiles, Paris, Masson, (1982).189,
- [18] BELAMRI Z. Elaboration et caractérisation des matériaux polycristallins à base de kaolin DD et KT2. Université Mentouri- Constantine.(2008).Thèse Magister.
- [19] ASSASSI F. " Reconstruction of fluids temperatures of karstic mineralization of kaolin of western of Djebel Debbagh (Guelma, Northeastern of Algeria), PhD Thesis, University Badji-Mokhtar, Annaba, Algeria.(2006). pp.161.
- [20] RABEHI B. Evaluation des propriétés réfractaires et cimentaires du kaolin de Djebel Debbagh. UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES. (2013).Thèse de Doctorat.
- [21] GUECHI EL- Khamssa. Enlèvement de colorants a partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible cout. UNIVERSITE BADJI MOKHTAR. ANNABA.(2013). Thèse de doctorat.
- [22] LARAKEB M. Elimination du zinc par adsorption et par coagulation- floculation. Université Mohamed Khider- Biskra. (2015).Thèse de doctorat.
- [23] Michel D. (2003). « Annuaire des minéraux du Canada ».
- [24] Atkins P W. Physical chemistry, 5th Ed, Oxford University Press, Oxford.(1994).
- [25] Julien Reungoat. Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels. (2007).Thèse de Doctorat de l'Université de Toulouse.
- [26] COLOMBANI-BOSINCO S. (1997). « Elimination du chrome hexa valent par adsorption et réduction sur biomatériaux. Applications au traitement des eaux », Thèse de Doctorat, Université de pau et des pays de l'Adour,
- [27] Jean Cos et Guy sanglera. « Cours pratiques de mécanique des sols. 3eme édition .ed Borderas, paris .ISBN: 2-04-015(1981).793-X ».

Références bibliographiques

- [28] CHOUMANE F. Elimination des métaux lourds et pesticides en solution aqueuse par des matrices argileuses. Thèse de Doctorat de l'Université .ABOU BEKR BELKAID - TLEMCEM. (2000).
- [29] BEKOUICHE S. Etude de l'adsorption du phénol sur le TiO₂. Université Mentouri. Constantine.(2003). Thèse Magistère.
- [30] DUBININ M M, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. (1961), (1979).
- [31] ALA. A. Etude de l'élimination de l'éthyle violet par adsorption sur la kaolinite et le charbon actif et par des méthodes photochimiques en milieu aqueux. Université Mentouri. Constantine. (2009). Thèse de Magistère.
- [32] Peng Luo, Yafei Zhao, Bing Zhang, Jindun Liu, Yong, Junfang Liu. « Study on the adsorption of Neutral Red from aqueous solution onto halloysite nanotubes Water Research, (2010).44,1489-1497 » .
- [33] Ming-quin Jiang, Qing-ping Wang, Xiao-ying Jin, Zu-liang Chen. « Removal of Pb(II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay, Hazardous Materials, (2009). 170,332-339 » .
- [34] Wang L, Zhang J, Zhao R, Li Y, Li C, Zhang C.«Adsorption of Pb(II) on activated carbon prepared from Polygonum orientale Linn: Kinetics, isotherms, pH, and ionic strength studies», Bioresource Technology 101, (2010). p:5808–5814
- [35] Ossman M E, Abdel Fatah M et Nahla, Taha A.«Fe(III) removal by activated carbon produced from Egyptian rice straw by chemical activation», Desalination and Water Treatment, 52, (2014). p3159-3168.
- [36] Hamdaoui O et Naffrechoux E. «Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part II. Models with more than two parameters», Journal of Hazardous Materials 147, (2007). p401–411.
- [37] Belala Z, Jeguirim M, Belhachemi M, Addoun F et G.Trouvé .«Biosorption of basic dye from aqueous solutions by Date Stones and Palm-Trees Waste: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies», Desalination 271, (2011). p: 80–87.
- [38] AL-Aoh H A, Yahya R, M. Jamil Maah et M. Radzi Bin Abas.«Adsorption of methylene blue on activated carbon fiber prepared from coconut husk: isotherm, kinetics and thermodynamics studies», (2013). Desalination and Water Treatment, 1–13.
- [39] Serpaud B, Al-Shukry M, Casteigneau M, Matejka G. Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau: rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment. Revues des sciences de l'eau,7, 343-365.

Références bibliographiques

- [40] Tien C, Adsorption Calculations and Modeling, Butterworth-Heinemann Series in Chemical Engineering. (1994).
- [41] NORDINE N. Etude expérimentale du potentiel d'adsorption de polluants métalliques sur la sciure de bois brute et modifiée. Analyse cinétique et thermodynamique. UNIVERSITE DJILLALI LIABE- SIDI BEL ABBÈS. (2018).Thèse de doctorat.
- [42] BOUHLKIA N. Etude de l'élimination de plomb et de zinc par adsorption sur un charbon actif préparé à base des noyaux de jujube. Mémoire de magister. Université de Bejaia,(2015) ,132p.
- [43] Akar T, I.Tosun, Z.Kaynak, E.Ozkara, O.Yeni,E.N.Sahin et S.T.Akar. «An attractive agro-industrial by-product in environmental cleanup: Dye biosorption potential of untreated olive pomace», Journal of Hazardous Materials 166, (2009). p 1217–1225
- [44] Bellir K, Lehocine M.B et A-H Meniai. «Zinc removal from aqueous solutions by adsorption onto bentonite», Desalination and Water Treatment, (2013).p5035-5048.
- [45] M.R. Lasheen, I.Y. El-Sherif, D.Y. Sabry, S.T. El-Wakeel et M.F. El-Shahat. «Removal of heavy metals from aqueous solution by multiwalled carbon nanotubes: equilibrium, isotherms, and kinetics», (2013).Desalination and Water Treatment,1-10.
- [46] NAIT MERZOUG N. «Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques», mémoire de magister,(2014).université de Souk-Ahras.
- [47] Kessoum M. « Etude de la cinétique et de la thermodynamique d'adsorption de composés phénoliques en mono solutés et en mélange sur charbon actif », Université d'Orléans.
- [48] H.L. Needles, Textile fibers, dyes, finishes, and processes, Noyes Publications Mill Road, Park Ridge, New Jersey, USA, (1986).
- [49] Zille A.Laccase Reactions for Textile Applications, *Thèse de Doctorat*, (2005).Universidade do Minho Escola de Engenharia.
- [50] Husain Q, M. Husain, Peroxidases as a Potential Tool for the Decolorization and Removal of Synthetic Dyes from Polluted Water, chapter 15, Environmental Protection strategies for Sustainable Development, Strategies for Sustainability, Springer Science Business Media B.V. (2012).453-498.
- [51] Sandhya S, Biodegradation of Azo Dyes Under Anaerobic Condition: Role of Azoreductase, Biodegradation of Azo Dyes, The Handbook of Environmental Chemistry, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 9,(2010). 39-57.

Références bibliographiques

- [52] Hunger K, Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications, Edition Dr. Klaus Hunger, Frankfurt, Germany (2003).
- [53] Guivarch E. Thèse de doctorat de l'université de Marne-la-Vallée, (2004).
- [54] REDDY M C. Removal of direct dye from aqueous solution with an adsorbent made from tamarind fruit shell, an agricultural solid waste, J. Sci. Ind. Res, Vol 65, (2006), p443-446.
- [55] DEMIRBAS, A. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions : a review, journal of Hazardous Materials.(2009). 167p.
- [56] BENAÏSSA A. Étude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle. Thèse Université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen, Algérie, (2012). p 15-36.
- [57] Chung K.T., G.E. Fulk., A.W. Andrew. Mutagenicity testing of some commonly used dyes. Appl. Environ. Microbiol., vol 42, (1981). p 641-648.
- [58] Zollinger H. Color Chemistry – syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments. VCH Publications,(1991). New York, N.Y
- [59] BACLAY S, BUCKLEY « waste minimization guide for the textile industry , a step towards cleaner production » The pollution research groupe, University of Natal Durban, South Africa , Forthe south african , water Research commission. Janvier 2000 Volume 1.
- [60] KURBUS T, Y M SLOKAR , A, M. LE MARECHAL « The study of the effect of the variables on H₂O₂/UV décoloration of vinyl sulphone dye : part II » Dyes pigments,54.(2002). 67- 78.
- [61] Farhadian M, Duchez D., Vachelard C., Larroche C., Water Res, 42 (2008) 1325 -1341.
- [62] SANTE CANADA ; Sous produits de désinfection (SPCD) texte préparé par le groupe de travail sur les SPCD, NOV 1999b.
- [63] VENDEVIVERE P.C., R.BIANCHI, W. VERSTRAETE « Treatment and creuse form the textile wet-processing industry : review of emerging technologies ». J. Chem. Techn. Biotechn. 72. (1998). 289-302.
- [64] Hamdi Karaog luaba M, Mehmet Dogan, MahirAlkan Mug. Removal of cationic dyes by kaolinite.Microporous and Mesoporous Materials 122 (2009) 20–27.
- [65] Nora O, NassiraBenharrats, Mohamed Belbachir. Synthèses de polytétrahydrofurane catalysées par le kaolin de Tamazert. C. R. Chimie 7 (2004) 955–962.

Références bibliographiques

- [66] Nora OUIS, Synthèses et caractérisations du polystyrène et du polytétrahydrofurane catalysés par le kaolin de Tamazert. Thèse Docteur en Sciences (2009).
- [67] Recommandations canadiennes sur les eaux domestiques recyclées destinées à alimenter les chasses d'eau des toilettes et urinoirs. Canada : Santé Canada. (2010)15p.
- [68] CHAIB J. Les eaux pluviales : gestion intégrée. France : Sang de la terre.(1997).63p.
- [69] SAKR F et al Etude de l'adsorption du bleu de méthylène sur un biomatériau à base de cactus, J MATER. Environ. Sci 6 (2). (2015) 397- 406.
- [70] Banerjee A, S. Das, S. Mirsa, S.Mukhopadhyay, Ceramics International, 35 (2009)381-390.
- [71] Kannan S, A.Dubey, H Knozinger, J Catal 231(2005) 381.
- [72] Bouamrane A, D. Chahidi ELouazzani, L.Tiruta Barna, K. Mansouri (Valorisation des boues de papeterie comme matières premières secondaires dans les mortiers de ciment Portland: incidence des conditions d'incinération sur la résistance mécanique des mortiers (Valorization of paper mill sludge as a partial replacement of Portland cement in mortar: the impact of incineration conditions on the strength of mortars), J. Mater. Environ.Sci. 5 (2) (2014) 605- 614
- [73] Mouni L, Merabet D, Bouzaza A, Belkhiri L,« Removal of Pb(II) from aqueous solution by adsorption using activated carbon developed from Apricot stone», Desalination and Water Treatment, 276,(2013)p148–153.
- [74] ERRAIS E. Réactivité de surface d'argile naturelles étude de l'adsorption de colorant anionique. Thèse de doctorat. UNIVERSITE DE STRASBOURG : 2010, 197p

ملخص

في هذا العمل، تم تحضير مادة الكاولين جبل دباغ (DD3) مستخرجة من قالمة عن طريق التنقية والتنشيط باستخدام حمض الكبريتيك (1M) H_2SO_4 عند 90 درجة مئوية. لتحديد هذه المواد بشكل أفضل، قمنا بتمييزها بواسطة DRX و FTIR والأشعة فوق البنفسجية المرئية. لقد أوضح التوصيف أنه يحتوي على هيكل مسامي ممتد ويمكن استخدامه بشكل مفيد لإزالة ترسبات النسيج، مما سمح لنا بتطبيقه في إزالة الأصباغ الكاتيونية مثل الميثيلين الأزرق. لذلك الهدف من هذه الدراسة هو أولاً تحسين خصائص سطح الكاولين عن طريق التنشيط باستخدام حمض الكبريتيك (1M) H_2SO_4 ثم التطبيق في القضاء على الأصباغ. تتضمن دراسة الامتزاز مناقشة تأثيرات وقت التلامس، الرقم الهيدروجيني (pH)، الكتلة الممتصة، درجة الحرارة، وحجم الجسيمات. لقد أظهرت الدراسة أن عملية الامتزاز هي دائماً من الدرجة الثانية، عفوية وذات حرارة عالية ويتم وصف الامتزاز بشكل جيد بواسطة نموذج لانغمر Langmuir.

الكلمات المفتاحية: الكاولين، الامتزاز، الأصباغ

Résumé

Dans ce travail un matériau qui est le kaolin de Djebel Debbagh (DD3) de Guelma a été préparé par la purification et l'activation avec l'acide sulfurique H_2SO_4 (1M) à 90°C. Pour mieux identifier ce matériau, nous l'avons caractérisé par DRX, IRTF et UV visible. La caractérisation a montré qu'il possède une structure poreuse étendue et peuvent être avantageusement utilisés pour la dépollution des rejets textile, ce qui nous a permis de l'appliquer dans l'élimination des colorants cationiques tel que le bleu de méthylène. Donc, l'objectif de cette étude est d'abord d'améliorer les propriétés de surface de kaolin par l'activation avec l'acide sulfurique H_2SO_4 (1M) puis l'application dans l'élimination des colorants.

L'étude de l'adsorption consiste à discuter les effets du temps de contact, du pH, de la masse d'adsorbant, de la température et de la taille des particules. Il a montré que le processus d'adsorption est toujours de deuxième ordre, spontané et endothermique. L'adsorption est bien décrite par le modèle de Langmuir.

Mots clés: Kaolin, adsorption, colorants.

Abstract

In this work a material which is Jebel Debbagh kaolin (DD3) from Guelma was prepared by purification and activation with sulfuric acid H_2SO_4 (1M) at 90 ° C. To better identify this material, we have characterized it by DRX, FTIR and visible UV. The characterization has shown that it has an extended porous structure and can be advantageously used for the depollution of textile rejects, which allowed us to apply it in the removal of cationic dyes such as methylene blue.

Therefore, the objective of this study is first to improve the surface properties of kaolin by activation with sulfuric acid H_2SO_4 (1M) and then the application in the elimination of dyes.

The study of adsorption involves discussing the effects of contact time, pH, adsorbent mass, temperature, and particle size. He showed that the adsorption process is always second-order, spontaneous and endothermic. Adsorption is well described by the Langmuir model.

Key words: Kaolin, adsorption, dyes.