

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE AKLI MOHAND OULHADJ – BOUIRA
FACULTE DES SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE ET DES SCIENCES DE LA TERRE
DEPARTEMENT DE BIOLOGIE



Réf :/UAMOB/F.SNV.ST/DEP.BIO/2022

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME MASTER

Domaine : SNV Filière Science Biologique
Spécialité : biodiversité et environnement

Présenté par :

DJOUABI Karima & ABDELLAOUI Ferial

Thème

**Elaboration d'un géomatériau en vue de l'élimination d'un
polluant utilisé dans l'industrie
textile**

Soutenu le:

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom

Grade

ABERKANE BOUBEKEUR

MCA

Univ. de Bouira

Président

MOUNI Lotfi

Pr

Univ. de Bouira

Promoteur

IMESSAOUDENE ALI

MAA

Univ. de Bouira

Examineur

Année Universitaire : 2021/2022

REMERCIEMENTS

REMERCIEMENTS

Le plus grand merci revient à Allah qui lui seul nous a guidé dans le bon sens durant notre vie et nous a aidé à réaliser ce travail.

Nous tenons à exprimer toute nos reconnaissances à notre promoteur Mr le professeur Mouni Lotfi qui nous ont encadrés et orientés. Nous les remercions pour tous leurs conseils, leur esprit critique et soutien tout le long de la réalisation de ce modeste travail.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury qui ont accepté d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Grand merci aux membres du laboratoire de recherche LGVRNAQ pour leurs encouragements en particulier Melle Attoui Hassiba.

Nous saisissons aussi cette occasion pour remercier tous les doctorants de laboratoire en particulier Mlle Boudraa Reguiaet Saidani Amira pour leur soutien et encouragements.

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

DEDICACES



DEDICACES

Grâce à Allah tout-puissant, je dédie ce modeste travail à toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce

Travail plus particulièrement :

A mes très adorables et agréables parents Belabbes et Rebh; tout mon respect et affection

en témoignage de leur soutien, sacrifice, patience, ainsi que pour leurs conseils et orientations dans ma vie.

A mes chères frères Djamel, Brahim et Hamza

A mes chères sœurs : Houria, Fatima et Kheira pour les efforts et l'attachement qu'ils m'ont fournis pour me supporter.

A mon chère fiancé Thamer et toute la famille Zinat.

A tous mes amis en particulier ma chère copine Karima, Nedjla, Fatiha, Randa et Asma.

A tous mes enseignants qui m'ont accompagné durant mes cinq années à l'université.

A tous ceux qui m'ont aidé durant ma vie universitaire.

A tous ceux que j'aime.

FERIAL



DEDICACES

*Je dédie ce modeste travail et ma profonde gratitude
À tous celui qui a sacrifié pour m'offrir les conditions propices à ma
réussite :*

À mestrès chers parents Said et Naima

Mes guides dans ma vie

Que dieu leur procure bonne santé et longue vie

*À mon chers frère Younes et mes sœurs Ines ,Soumia et Souad et khireur et
siham et toute ma famille plus particulièrement ma grande mère Lakri*

*À tous mes amis et mes collègues, surtout mon chère copine Ferial ,Touha,
Nedjla et tous ceux qui sont proches de mon cœur et dont je n'ai pas cité le
nom.*

KARIMA

Sommaire

Sommaire

Sommaire	8
Listes des Figures.....	14
Listes des Tableaux.....	17
Listes des Abréviations.....	19
Introduction générale	02
Chapitre I	03
Généralités sur les eaux et les colorants.....	03
I.1 Généralités sur les eaux	05
I.1.1. Définition de l'eau	05
I.1.2. l'état physique de leau	05
I.1.3. la molécule d'eau.....	06
I.1.4. Cycle de leau.	07
I.1.4.1. Définition de cycle	07
I.1.4.2. définition des processus du cycle de l'eau	07
I.1.5. Les différents sources d'eau	08
I.1.5.1. les eaux de pluie.	08
I.1.5.2. Les eaux de surfaces.....	09
I.1.5.3. Les eaux souterraine.....	09
I.1.5.4. Les eaux de mer.....	09
I.1.5.5. Les eaux usées.....	09
I.1.6. Définition de la pollution de l'eau.....	09
I.1.6.1. Les différents sources de pollution.....	10
I.1.7. les différents paramètres de pollution.....	10
I.1.7.1. Les paramètres physico-chimiques	10

I.1.7.2. Les paramètres chimiques.....	11
I.2. Généralités sur les colorants.....	14
I.2.1. définition de colorant.....	14
I.2.2. Classification des colorants.....	14
I.2.2.1. Classification chimiques.....	15
I.2.2.2. Classification tinctoriale.....	18
I.2.3. Les procédés de traitement des colorants.....	20
I.2.3.1. Méthode physico-chimique coagulation – floculation	20
I.2.3.2. Méthode chimique.....	20
I.2.3.3. Méthodes physiques	21
Chapitre II Généralités sur l'adsorption.....	22
II.1. Généralités.....	23
II.1.1. Définition	23
II.1.2. Types d'adsorption :.....	23
II.1.2.1. Adsorption physique.....	23
II.1.2.2. Adsorption chimique.....	24
II.1.3. Mécanisme d'adsorption	24
II.1.4. Facteurs influençant d'adsorption	25
II.1.5. Isothermes d'adsorption	26
II.1.5.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	27
II.1.5.2. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	28
II.1.5.3. La cinétique d'adsorption.....	31
Chapitre III Généralités sur matériaux utilisés	32
III.1. Généralités sur les argiles	34

III.1.1. Définition des argiles	34
III.1.2. Structure des minéraux argileux.....	34
III.1.3. Propriétés des minéraux argileux.....	35
III.2. généralités sur la bentonite.....	36
III.2.1.Définition de la bentonite.....	36
III.2.2. L'origine de la bentonite.....	36
III.2.3.Microstructure de la bentonite.....	37
III.2.4. Les différents types de la bentonite.....	37
III.2.5. Propriétés et caractéristique de la bentonite.....	38
III.2.6. Application de la bentonite.....	38
III.3 Généralité sur le charbon actif	39
III.3.1 Définition	39
III.3.2. Les types du charbon actif	39
III.3.3. Préparation du charbon actif	39
III.3.4. Structure et propriétés superficielles du charbon actif.....	41
III.3.5. Domaines d'utilisation des charbons actifs.....	43
III.4 Généralité.....	44
III.4.1.Définition de la brique	44
III.4.2.Les composant de la brique.....	44
III.4.3. La fabrication de la brique	44
Chapitre IV Matériel et Méthodes	45
IV.1.préparation du brique utilisé	47
IV.2.préparation du géomatériau Étudié.....	48
IV.3. méthodes de caractérisation des géomatériaux préparés	49
IV.3.1. Détermination du pH charge nulle (pH_{pzc})	49
IV.3.2. Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC).....	49

IV.3.3.Spectroscopie infrarouge(IR).....	50
IV.4. Préparation de solutions utilisées.....	51
IV.4.1. Présentation du colorant utilisé :Vert Malavhite	51
IV.4.2. préparation des solutions de Vert malachite	51
IV.4.3. la courbe d'étalonnage	51
IV.5. Cinétique d'adsorption du Vert malachite sur le géomatériau	52
IV.5.1. Effet du temps de contact et de la concentration initiale du colorant.....	52
IV.5.2. Effet du pH initial de la solution.....	52
IV.5.3. Effet de la température.....	53
IV.5.4.Effet de la masse.....	54
Chapitre VRésultats et discussion.....	55
V.1. Caractérisation des adsorbant.....	56
V.1.1.Caractérisation physiques	56
V.1.1.1.Analyse spectroscopie Infrarouge(IR)	56
V.1.2. Caractérisation chimiques.....	59
V.1.2.1.. Détermination du pH charge nulle (pH_{pzc}).....	59
V.1.2.2. Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC)	61
V.3. Etude de l'adsorption du vert malachite sur le géomatériau préparé.....	62
V.3.1.Effet de temps de contact et de la concentration initiale de colorant.....	62
V.3.2. Effet de la concentration initiale de l'adsorbant	63
V.3.3. Effet du pH initial de la solution.....	65
V.3.4. Effet de la température	66
V.4. Isothermes d'adsorption dula vert malachite	67
V.4.1. L'isotherme de Langmuir.....	68
V.4.2. L'isotherme de Freundlich	74
Conclusion générale.....	78

Liste des Figures

Listes des Figures

Figure 1 : Structure des états moléculaire de l'eau

Figure 2 : Représentation la molécule d'eau

Figure 3 : Cycle de l'eau

Figure 4 : Formule chimique de colorants azoïques

Figure 5 : Formule chimique de colorants anthraquinonique

Figure 6 : Formule chimique de colorants indigoïdes

Figure 7 : Formule chimique de colorants xanthènes

Figure 8 : Formule chimique de colorants phtalocyanines

Figure 09 : Formule chimique de colorants nitrés et nitrosés

Figure 10 : Formule chimique de colorants triphénylméthanes

Figure 11 : Structure de la molécule d'un colorant à mordant

Figure 12 : Structure de la molécule d'un colorant développé ou azoïque insolubles

Figure 13 : Représentation de l'adsorption de l'adsorbat à la surface d'un adsorbant

Figure 14 : Différents étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau

Figure 15 : Représentation des différents isothermes d'adsorption

Figure 16 : Représentation d'un tétraèdre et d'un octaèdre

Figure 17 : Les étapes de préparation du charbon actif

Figure 18 : Structure du charbon actif

Figure 19: broyage manuel et tamisage de la brique

Figure 20: Broyage de la brique dans un broyeur

Figure 21 : La Poudre de la brique

Figure 22 : Préparation de mélange

Figure 23 : Détermination du pH charge nulle.

Figure 24 : Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC)

Figure 25 : Structure chimique de vert de malachite

Figure 26 : Le vert de malachite

Figure 27 : Effet de pH

Figure 28 : Effet de température

Figure 29 : Spectre infrarouge de la bentonite

Figure 30 : Spectre infrarouge de la brique

Figure 31 : Spectre infrarouge de charbon actif

Figure 32 : Spectre infrarouge de matériau

Figure 33 : Détermination de pH charge nulle des deux géomatériaux étudiés

Figure 34 : La courbe d'étalonnage du cobalt

Figure 35 : Effet du temps de contact et de la concentration initiale de géomatériau 1

Figure 36 : Effet du temps de contact et de la concentration initiale de géomatériau 2

Figure 37 : Effet de la masse des deux matériaux sur la quantité adsorbée de VM

Figure 38: Effet du pH initial de la solution sur le rendement d'élimination du VM (matériau1)

Figure 39 : Effet du pH initial de la solution sur le rendement d'élimination du VM (matériau2)

Figure 40 : Effet de la température sur l'adsorption du VM sur les deux matériaux

Figure 41 : Isotherme d'adsorption du VM sur les deux matériaux

Figure 42 : Application du modèle de Langmuir-1 à l'adsorption du VM sur matériau 1

Figure 43 : Application du modèle de Langmuir-2 à l'adsorption du VM sur le matériau 1

Figure 44 : Application du modèle de Langmuir-3 à l'adsorption du VM sur matériau 1

Figure 45 : Application du modèle de Langmuir-4 à l'adsorption du VM sur matériau 1

Figure 46 : Application du modèle de Langmuir-5 à l'adsorption du VM sur le matériau 1

Figure 47 : Application du modèle de Langmuir-1 à l'adsorption du VM sur le matériau 2

Figure 48 : Application du modèle de Langmuir-2 à l'adsorption du VM sur le matériau 2

Figure 49 : Application du modèle de Langmuir-3 à l'adsorption du VM sur le matériau 2

Figure 50 : Application du modèle de Langmuir-4 à l'adsorption du VM sur le matériau 2

Figure 51 : Application du modèle de Langmuir-5 à l'adsorption du VM sur le matériau 2

Figure 52 : isotherme de Freundlich de matériau 1

Figure 53 : isotherme de Freundlich de matériau 2

Liste des tableaux

Liste des Tableaux

Tableau 1 : les principales différences entre ces deux types d'adsorption

Tableau 2 : les différentes formes de l'équation de Langmuir

Tableau 3 : domaines d'utilisation des charbons actifs

Tableau 4 : pH charge nulle de géomatériaux

Tableau 5 : les valeurs de la capacité d'échange cationique CEC

Tableau 6 : Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption du matériau par modèle de Langmuir

Tableau 7 : Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption du matériau par modèle de Freundlich

Liste des Abréviations

Liste des Abréviations

pH : Potentiel d'hydrogène.

DBO : Demande biochimique en oxygène.

DCO : Demande chimique en oxygène.

MES : les matières en suspension.

MVS : les matières volatiles en suspension.

IB : Indice de bous IB.

V30 : Le volume décante pendant 30 minutes.

POP : Procédés d'oxydation avancée.

UV : Ultra violet.

CA : Charbon actif.

CAP : Charbon actif en poudre.

CAG : Charbon actif granulaire.

Introduction générale

L'eau est une ressource naturelle essentielle pour la vie et à un rôle fondamentale dans tous les domaines (agricole, économique, social et l'industrie...), mais malheureusement cette ressource vitale est la plus sensible et vulnérable à la pollution[1]. Les conséquences de la pollution des eaux sont multiples. Conduisent à des problèmes massifs et des altérations physico-chimiques : modifier les caractéristiques des milieux, comme la salinité, l'acidité ou la température de l'eau.[2].

Chaque année et d'après notre Ministère de l'Environnement plus de 100 millions de m³ des eaux usées contenant des colorants ont été rejetés en Algérie. Le danger des colorants réside dans leur accumulation dont résultent des conséquences graves sur les écosystèmes et par la suite sur la santé l'être humain[3]. Parmi les industries consommatrices d'eau en grande quantité, celle du textile sont lourdement chargés en colorants difficilement biodégradable ,ces derniers sont souvent utilisés en excès et se trouvent fortement concentrées, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement[4].

L'élimination de ce genre des polluants est toujours un grand déficit .les recherches actuelles sont alors orientées vers des procédés de traitement de faible coût en utilisant des matériaux comme les argiles et le charbon actif et d'autres matériaux adsorbants, De toutes les possibilités, le processus d'adsorption avec les argiles peut constituer une alternative simple, sélective et économiquement acceptable pour l'élimination des contaminants de nature différents notamment les polluants organiques et les métaux lourds...[1].L'utilisation des argiles et charbons actifs fabriqués à partir des résidus d'agricultures comme adsorbants, présente un intérêt dans le traitement des eaux. Ceci est justifié par l'importance de la surface développée par ce matériau, par la présence de charges négatives sur la surface, par la possibilité d'échange des cations et par une large disponibilité dans la nature[5] mais son utilisation reste quelques fois limitée[6].

Lors de cette étude, nous nous sommes intéressés au traitement des eaux contaminées des polluants colorants. Dans ce contexte, nous avons étudié l'élimination du Vert de Malachite (VM) par adsorption sur un géomatériau.

Ce mémoire comporte cinq chapitres :

Dans le premier chapitre, nous présentons quelques généralités sur les eaux et les colorants La théorie sur l'adsorption sera décrite dans le chapitre II. Le chapitre III présente une étude sur les argiles, la brique, la bentonite et le charbon actif.

Le chapitre IV décrit l'ensemble des modes opératoires suivis lors de cette étude. Le chapitre V est consacré à la présentation des différents résultats expérimentaux obtenus ainsi que leur discussion.

Enfin, une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail.

Chapitre I

*Généralités sur les eaux et les
colorants*

I.1.Généralités sur les eaux

I.1.1.Définition de l'eau

L'eau est la plus vitale des ressources naturelles de notre planète, sa formule chimique est H_2O , il est facilement observable à l'état liquide sur terre qui recouvre la plus grande partie de la surface terrestre avec 97% d'eau salée et 3% d'eau douce[7].

D'un point de vue chimique, l'eau dissout la majorité des corps solides et facilite ainsi les réactions chimiques ce qui fait de lui un excellent solvant.

I.1.2. Etats physiques de l'eau

L'eau possède trois états physiques :

- Liquide
- Solide
- Gazeux

a. Etat Gazeux :

Il est obtenu à partir de $100^{\circ} C$ à pression atmosphérique, c'est de l'eau qui n'est pas visible à l'œil nu. Il y en a partout dans l'air que l'on respire. Les molécules d'eau sont désordonnées et très espacées les unes des autres[8].

b. Etat liquide :

On trouve les cours d'eau, les mers, les océans..., Les molécules d'eau sont un peu dans tous les sens, mais assez proches les unes des autres[8].

c. Etat solide :

La glace est obtenue par refroidissement direct de l'eau en dessous de $0^{\circ} C$ sous la pression atmosphérique, c'est la glace, le verglas..., les molécules d'eau sont parfaitement organisées de façon à former quelque chose de dure et solide[8].

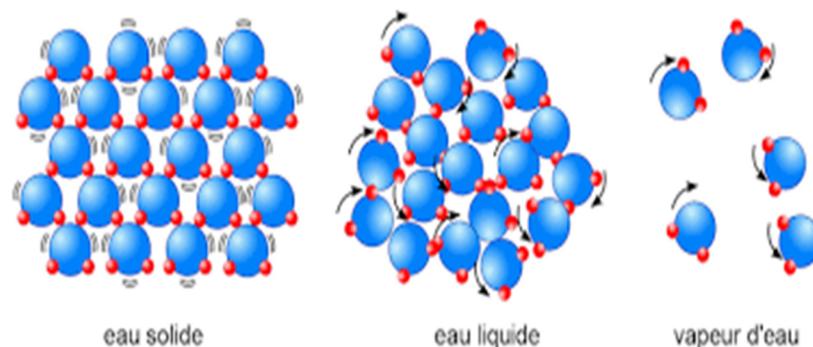


Figure 1 : Structure des états moléculaires de l'eau[8].

I.1.3. Molécule d'eau

La molécule d'eau H_2O est une des molécules les plus simples et des plus abondantes dans l'univers, elle est constituée d'un atome d'oxygène O et de deux atomes d'hydrogène H, les atomes se lient entre elles en mettant en commun une partie de leurs électrons, ceux qui sont situés sur la couche (ou orbitale) la plus externe par rapport au noyau afin de la « saturer »[9].

L'atome d'oxygène possède six électrons périphériques, l'atome d'hydrogène un seul. Ces mises en commun se traduisent par des forces ou « liaisons » entre les atomes d'une même molécule. Ces liaisons et ces électrons périphériques confèrent à la molécule ses propriétés physico-chimiques. Les liaisons peuvent être plus ou moins solides. Dans la molécule d'eau, l'atome d'oxygène (O) met en commun deux électrons chacun avec un atome d'hydrogène (H). La liaison O-H est une liaison dite de covalence. Il y a donc deux liaisons covalentes dans la molécule d'eau. Ces liaisons sont beaucoup plus solides que les liaisons H[10].

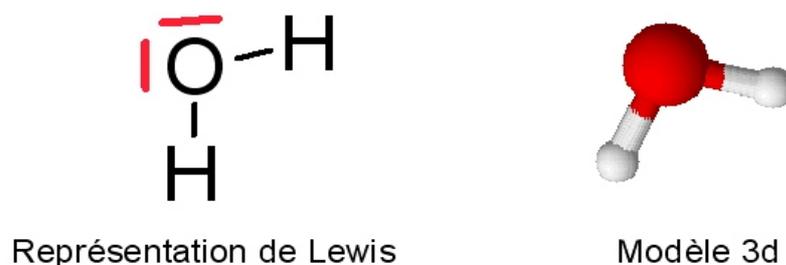


Figure 2 : représentation la molécule d'eau[8].

I.1.4. Cycle de l'eau

I.1.4.1. Définition

L'eau circule sans arrêt sur la Terre. Elle s'évapore des océans et y revient sous forme de pluie. Le soleil fait évaporer l'eau des rivières, des lacs, des mers, des océans en de fines gouttelettes. En se regroupant, elles forment des nuages qui, poussés par le vent, rencontrent des masses d'air froid et donnent naissance à la pluie. L'eau de pluie s'infiltrate dans le sol et rejoint les nappes phréatiques, les sources, les rivières, les fleuves, pour recommencer sans fin le même voyage[11].

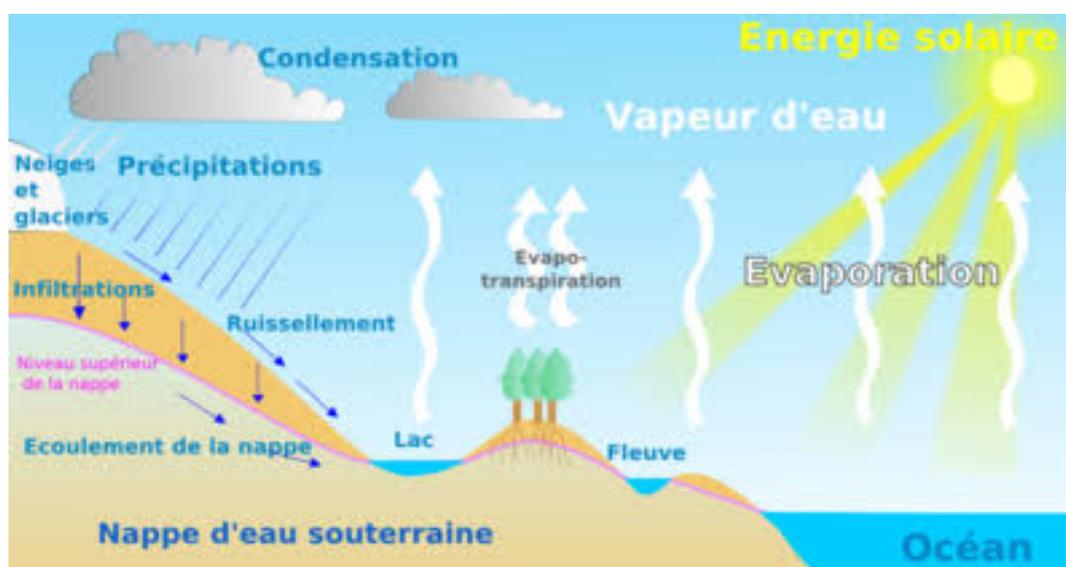


Figure 3 : Cycle de l'eau[11].

I.1.4.2. Définitions des processus du cycle de l'eau

Sous l'effet de l'énergie solaire l'eau se transforme et transite entre l'atmosphère, les sols et les surfaces de notre planète, il régule le régime énergétique de la terre et regroupe plusieurs phénomènes physiques comme les précipitations, l'écoulement, le ruissellement, l'infiltration, l'évapotranspiration, la condensation[12].

a. Evaporation

Sous l'effet de l'énergie solaire l'eau des océans et des mers s'évapore dans l'atmosphère sans les sels et les autres impuretés. L'évaporation est plus importante au niveau des océans qu'à l'intérieur des terres: lacs et rivières[12].

b. Condensation

Au contact de l'atmosphère, la vapeur se refroidit et se transforme en gouttelettes qui vont être à l'origine de la formation des nuages[12].

c. Transpiration

Les plantes et les autres espèces végétales puisent de l'eau dans le sol et rejetteé sous forme de vapeur d'eau. Environ 10 % des précipitations tombant sur la terre proviennent de la transpiration des végétaux, le reste est une conséquence de l'évaporation des océans et des mers[12].

d. Précipitations

Transporté par la circulation atmosphérique, les nuages se déplacent et suite à l'effet de la gravité l'eau retombe sur le sol sous forme d'eau, de neige ou de grêle[12].

e. Ruissellement

L'eau qui n'est pas absorbée par le sol ruisselle le long des pentes jusqu'à se déverser dans les lacs et rivières. Elle sera ensuite transportée jusqu'aux mers et océans. Les ruisseaux, rivières, fleuves ou lacs qui reçoivent les eaux de ruissellement sont appelés cours d'eau de drainage[12].

f. Infiltration

L'eau de pluie infiltrée dans les nappes et les sols peut rester en place des milliers d'années avant de retourner dans les océans. Seul un peu moins de la moitié des précipitations va recharger les nappes phréatiques le reste part en évaporation[12].

I.1.5. Les différentes sources d'eaux**I.1.5.1. Les eaux de pluie**

Les eaux de pluie sont des eaux de bonne qualité pour l'alimentation humaine, elles sont saturées d'oxygène et d'azote et ne contiennent aucun sel dissous. Dans les régions

industrialisées les eaux de pluie peuvent être contaminées par les poussières issues des rejets (oxydes de soufres, oxyde d'azote)[13].

I.1.5.2.Les eaux de surfaces

Les eaux de surface englobent toutes les eaux circulantes ou stockés à la surface. Elles sont rarement potables. Elles sont généralement polluées par les bactéries. Les eaux de surface sont les plus chargées en matières en suspension que les eaux souterraines[14].

I.1.5.3.Les eaux souterraines

Leur origine vient d'une infiltration dans le sol. Elles sont potables sans traitement. Leur contenues minéraux est très variable selon la nature du sous sol et la profondeur de la nappe. Elles sont de bonne qualité, turbidité faible, contamination bactérienne faible et température constante[13].

I.1.5.4. Les eaux de mer

Les eaux de mer sont une source d'eaux brute qu'on n'utilise que lorsqu'il n'y a pas moyen de s'approvisionner en eaux douce les eaux de mer sont caractérisées par leurs concentrations en sel dissous ; c'est ce qu'on appelle salinité, la salinité de la plupart des eaux de mer varie de 33000 à 37000mg/l[13].

I.1.5.5.Les eaux usées

Les eaux usées, sont des eaux chargées de polluants, solubles ou non solubles, provenant essentiellement de l'activité humaine. Elle est généralement un mélange de matières polluantes répondant à ces catégories, dispersées ou dissoutes dans l'eau qui a servi aux besoins domestiques, industriels ou agricoles[15].

I.1.6.Définition de la pollution de l'eau

La pollution de l'eau est une dégradation liée aux écosystèmes dont le principal élément est l'eau. Cela est due à des facteurs multiples et spécifiques : les rejets d'activités industrielles et agricoles et les activités humaines habituelles qui se produisent dans les rivières, les lacs et les mers. La pollution d'un milieu aquatique a systématiquement de graves conséquences[16].

I.1.6.1. Les différentes sources de pollutions

a. Pollution domestique

Elle est généralement liée aux rejets d'eaux usées, qui peuvent être de deux types :

Les eaux usées issues de l'utilisation d'eau au quotidien (toilettes, cuisine, douche...) contiennent des déchets organiques. Les habitations mal ou non raccordées au réseau d'assainissement collectif, peuvent ainsi engendrer une pollution bactériologique de l'eau[17].

Les produits ménagers que nous utilisons sont chargés de polluants chimiques nocifs pour l'environnement. Mélangés à l'eau, ils terminent dans nos canalisations ou dans la nature et engendrent une pollution chimique. Difficilement traités par les réseaux d'assainissement, les résidus de ces produits viennent enrichir les cours d'eau en substances chimiques[17].

b. Pollution industrielle

L'industrie génère des pollutions différentes selon le secteur d'activité. Les usines de papier, par exemple, utilisent de grands volumes de produits chimiques dans leurs processus de fabrication. Malgré les réglementations imposant le traitement de leurs eaux usées, certaines substances restent difficiles à éliminer et se retrouvent dans l'environnement. Les activités agroalimentaires traitent de gros volumes de matière organique, qui vient chargé le milieu en nutriments et contribue au phénomène d'eutrophisation[17].

c. Pollution agricole

Les pesticides et les engrais engendrent une pollution chimique. L'utilisation massive d'engrais d'origine naturelle, peut constituer une source de pollution chimique. Ces substances, s'infiltrant ou ruissellent dans la terre en polluant les milieux aquatiques[17].

I.1.7. Les différents paramètres de pollution

I.1.7.1. Paramètres physico-chimiques

a. Turbidité

La turbidité de l'eau est liée à sa transparence donne une idée sur la teneur en matière en suspension. Les eaux troubles sont chargées de substances finement divisées (matière organique) elles forment par fois d'importants dépôts dans les réservoirs.

Pour la sécurité de l'eau, il faut maintenir une turbidité inférieure à 5 [18].

b. Potentiel d'hydrogène (pH) :

Le pH donne une indication sur l'acidité de l'eau ou son alcalinité. Il est déterminé à partir de la quantité d'ions d'hydrogène libre (H^+) par litre de solution[18].

Il est exprimé par la formule suivante :

$$pH = -\log [H^+].$$

c. Conductivité :

La mesure de la conductivité renseigne sur la teneur en matières dissoutes dans l'eau sous forme d'ions chargés électriquement. La température est élevée. Les résultats de mesure de la conductivité sont toujours présentés en termes de conductivité équivalente à 20 ou 25°C. La conductivité doit être mesurée sur le terrain. Elle est très utile pour mettre en évidence la qualité de l'eau. La conductivité est généralement mesurée en micro-Siemens par centimètre ($\mu S/cm$)[18].

d. Température

La notion de température revêt un rôle très important et doit être prise en compte lorsqu'on cherche à déterminer l'incidence des rejets d'eau usée sur le milieu.

Des modifications excessives de la température des milieux récepteurs sont en effet de nature à modifier le biotope et perturber l'écosystème[18].

I.1.7.2. Les paramètres chimiques :

a. Demande Biochimique en Oxygène (DBO) :

C'est la quantité d'oxygène consommée à 20°C et à l'obscurité pendant un temps donné pour assurer par voie biologique l'oxydation des matières organiques présentes dans l'eau. On utilise conventionnellement la DBO_5 , c'est-à-dire la quantité d'oxygène consommée après 5 jours d'incubation. [19].

b. Demande Chimique en Oxygène (DCO) :

C'est la quantité d'oxygène nécessaire à l'oxydation de l'ensemble des matières minérales et organiques biodégradables ou non, présentés à la fois dans un milieu et les matières oxydables sont aussi présentés par les processus biochimiques[19].

La DCO est obtenue à l'aide d'un agent oxydant puissant comme le dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$). La valeur de la DCO est toujours plus élevée que celle de la DBO_5 , car de nombreuses substances organiques peuvent être oxydées chimiquement mais ne peuvent s'oxyder biologiquement. La DCO est également évaluée en mg et même en kg dans les eaux usées industrielles[19].

c. Nitrates (NO_3^-) :

Les nitrates (NO_3^-) présents dans le sol. Dans les eaux superficielles et souterraines résultent de la décomposition naturelle, par des micro-organismes, de matière organique azotée telle que les protéines végétales, et animales...[18].

L'ion ammonium formé est oxydé en nitrates. La présence de nitrates dans l'environnement est une conséquence naturelle du cycle de l'azote[18].

d. Nitrites (NO_2^-) :

Les Nitrites NO_2^- proviennent soit d'une oxydation incomplète de l'ammoniac, soit d'une réduction des nitrates, une eau renferme une quantité élevée de nitrate (supérieur à 1mg/L d'eau). [13]

e. Phosphate :

Les ions phosphates contenus dans les eaux de surface ou dans les nappes peuvent être d'origine naturelle décomposition de la matière organique, lessivage des minéraux ou bien aussi aux rejets industriels (agro-alimentaire), domestique (poly-phosphates des détergent), engrais(pesticides...etc).

En absence d'apport d'oxygène, les phosphates n'existent qu'à l'état de trace dans les eaux de surface (rivières, lacs) se fait par les eaux usées dont l'épuration est souvent insuffisante[19].

f. Azote ammoniacal :

L'azote ammoniacal exerce une demande d'oxygène importante lors de leur déversement dans les milieux récepteurs...

Il est présent sous deux formes en solution, l'ammoniac NH_3 et l'ammonium NH_4^+ , dont les proportions relatives dépendent du pH et de la température. L'ammonium est souvent dominant ; c'est pourquoi, ce terme est employé pour désigner l'azote ammoniacal [15]. En milieu oxydant, l'ammonium se transforme en nitrites puis en nitrates ; ce qui induit une consommation d'oxygène[19].

g. Les MES –MVS –IB –La siccité et V30 :**• Les MES :**

Les matières en suspension comprennent toutes les matières minérales ou organiques qui ne se solubilisent pas dans l'eau. Elles incluent les argiles, les sables, les limons, les matières organiques et minérales de faible dimension, le plancton et autres micro-organismes de l'eau.

La quantité de matières en suspension varie notamment selon les saisons et le régime d'écoulement des eaux. Ces matières affectent la transparence de l'eau et diminuent la pénétration de la lumière et, par suite, la photosynthèse. Par ailleurs, les matières en suspension peuvent accumuler des quantités élevées de matières toxiques (métaux, pesticides, huiles minérales, hydrocarbures aromatiques polycycliques...). Ils sont exprimées en mg/l [18].

• Les MVS :

Elles représentent la fraction organique des matières en suspension, Ces matières disparaissent au cours d'une combustion et sont mesurées à partir des matières en suspension en les calcinant dans un four à $525^\circ\text{C} \pm 25^\circ\text{C}$ pendant deux heures.

Les MVS représentent en moyenne 70% de la teneur en MES pour des effluents domestiques[18].

• Indice de boues IB :

Ce paramètre permet d'apprécier l'aptitude de la boue à la décantation, Cet indice représente le volume occupé par un gramme de boue, après 30 minutes de décantation dans une éprouvette transparente d'un litre. Il dépend donc de deux éléments[18] :

- Le volume de boues décantées V30 exprimé en ml .l⁻¹
- La concentration en MES des boues exprimée en g .l⁻¹

Détermination de l'indice de boue :

$$IB \text{ (ml .g}^{-1}\text{)} = V30 / [\text{MES}]$$

- **Le volume décanté pendant 30minutes V30 :**

Le volume décanté V30 mesuré, doit impérativement être inférieur à 300ml, ce qui peut nécessiter une dilution de la boue par l'eau épurée avant réalisation du test. Pour le calcul, il faut tenir compte de la dilution[18].

I.2.Généralités sur les colorants

Les colorants sont largement utilisés dans les imprimeries, les produits alimentaires, cosmétiques et cliniques, mais en particulier dans les industries textiles pour leur stabilité chimique et la facilité de leur synthèse et leur variété de couleurs. Cependant, ces colorants sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement [20].

I.2.1.Définition des colorants

Un colorant définit comme un produit contenant le pigment organique pur avec différents additifs et agents de couplage, qui facilitent son utilisation. Ce sont des composés solides finement divisés qui doivent être mélangés avec des liants avant leur application sur les surfaces. Les colorants sont des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques, en général organiques, ces composés sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, etc.[21].

I.2.2.Classification des colorants

On peut classer les colorants selon deux catégories :

- **Chimique** : qui intéresse surtout le fabricant de matière colorante.
- **Tinctoriale** : par domaine d'application ; utilisé par le teinturier (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.)[20].

I.2.2.1. Classification chimique

a. Les colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application. Les colorants azoïques sont très résistants à la biodégradation et se répartissent en plusieurs catégories: les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau[20].

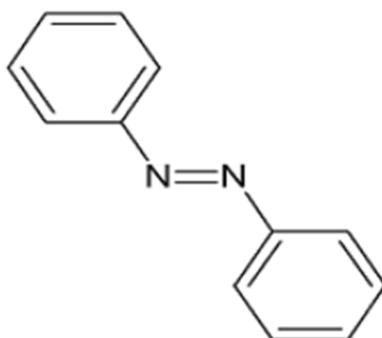


Figure 4: Formules chimiques de colorants azoïques[22].

b. Les colorants anthraquinoniques

Sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino[20].

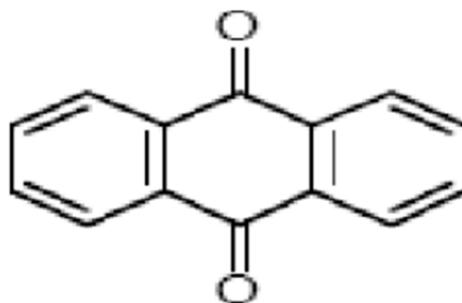


Figure 5: Formules chimiques de colorants anthraquinoniques [22].

c. Les colorants indigoïdes

Ils tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales[20].

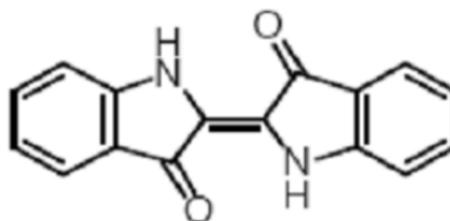


Figure 6: Formules chimiques de colorants indigoïdes[22]

d. Les colorants xanthènes

Dont le composé le plus connu est la fluorescéine, sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur usage est bien établi comme marqueurs lors d'accidents maritimes ou comme traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines, des flux de rejets, ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression[20].

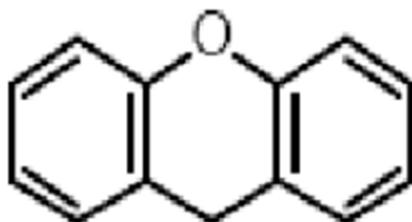


Figure 7: Formules chimiques de colorants xanthènes[22]

e. Les phtalocyanines

Ce type des colorants est caractérisé par une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.)[20].

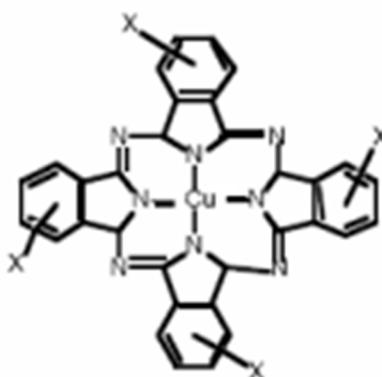


Figure8: Formules chimiques de colorants phtalocyanines[22].

h. Les colorants nitrés et nitrosés

Ces colorants forment très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-No₂) en position ortho par rapport à un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés)[20].

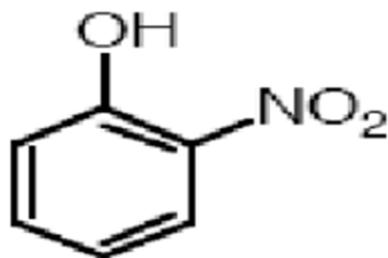


Figure 9: Formules chimiques de colorants nitrés et nitrosés[22].

i. Les colorants triphénylméthanés

Les colorants triphénylméthanés dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques[20].

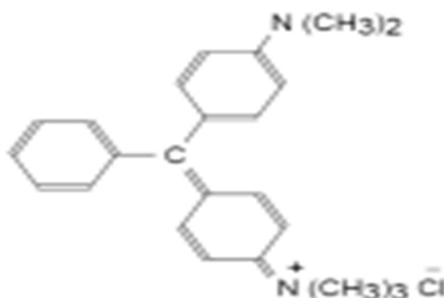


Figure10: Formules chimiques de colorants triphénylméthanés[22]

I.2.2.2. Classification tinctoriale

a. Les colorants acides ou anioniques:

En raison de leurs groupements sulfonates ou carboxylate, ils sont très solubles dans l'eau, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide.

L'affinité colorant - fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles[20].

b. Les colorants basiques ou cationiques :

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, ils permettent des teintes très lumineuses et durables[20].

c. Les colorants à mordants :

Contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile[20].

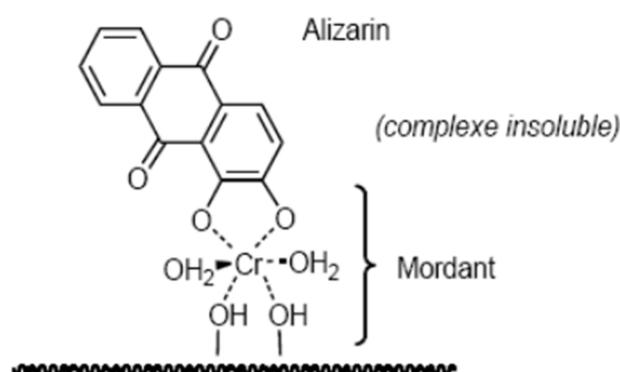


Figure 11 :Structure de la molécule d'un colorant à mordant[22].

d. Les colorants réactifs :

Contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïque, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone, assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides[20].

e. Les colorants développés ou azoïques insolubles :

Ces colorants sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol ou copulant. Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres. Sont ensuite traités

avec une solution de sel de diazonium qui par réaction de copulation, entraîne le développement immédiat du colorant azoïque[20].

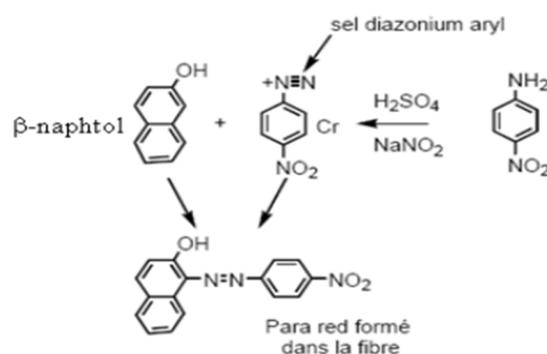


Figure 12: Structure de la molécule d'un colorant développé ou azoïques insolubles[22].

I.2.3.Procédés de traitements des colorants

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

I.2.3.1. Méthode physico-chimique: coagulation – floculation

Sous le terme de coagulation-floculation, on entend tous les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Les flocs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. 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[23].

I.2.3.2.Méthodes chimiques

a. Les procédés d'oxydation classique

Ces méthodes de traitement sont couramment utilisées pour l'épuration d'effluents contenant des polluants organiques, y compris des colorants, en raison de leur mise en œuvre relativement facile. Ces procédés utilisent des oxydants puissants et variés tels que

l'hypochlorite de sodium (NaClO), l'ozone (O_3), ou encore le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), en présence ou non de catalyseur[23].

b. Les procédés d'oxydation avancée (POA)

Les POA regroupent des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques leur développement est en plein essor depuis environ trois décennies. Elles consistent à dégrader les molécules de colorants en CO_2 H_2O au moyen de l'UV en présence de peroxyde d'hydrogène ou semiconducteur tels que le TiO_2 [23]

.

I.2.3.3.Méthodes physiques

a. Filtration sur membrane

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 une eau purifiée et un concentré qui reçoit les impuretés organiques. Parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques, mais l'osmose inverse reste la plus répandue[23] .

b. Adsorption sur charbon actif

Lors de l'adsorption, le polluant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur , mais il reste très onéreux. Des recherches ont opté pour valoriser ou utiliser certaines matières naturelles (argile, sciure, écorce et farine de bois...) moins onéreuses pour l'élimination des colorants par adsorption[23] .

Chapitre II

Généralités sur l'adsorption

II.1.Généralités

II .1.1. Définition de l'adsorption

Le procédé d'adsorption, est un phénomène de surface, c'est l'une des méthodes les plus largement utilisées pour l'élimination des polluants. Simple, peu coûteux, et sans formation de boue, ce procédé fournit une alternative intéressante pour le traitement des eaux contaminées[24].

D'une manière générale l'adsorption est un procédé de séparation par lequel des molécules présentes dans l'effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide par des liaisons physique ou chimique, la phase constituée des molécules adsorbées est appelée soluté ou adsorbât et le solide est nommé adsorbant[25].

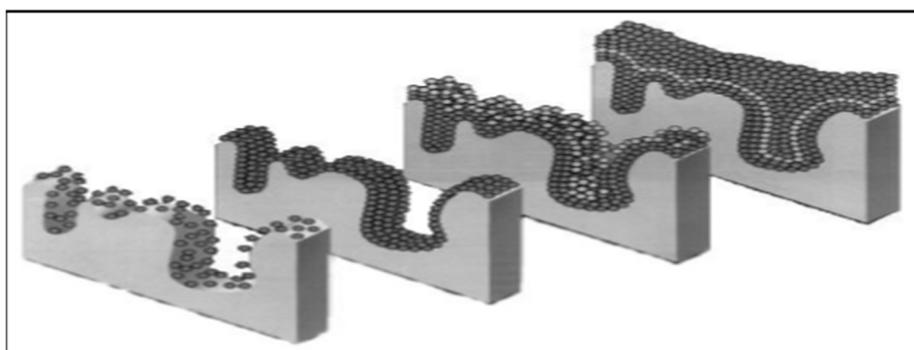


Figure 13 : Représentation de l'adsorption de l'adsorbât à la surface d'un adsorbant [26].

II.1.2. Types d'adsorption

Selon les types et la nature des interactions adsorbât adsorbant ou les forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface solide, on distingue deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption [27].

II.1.2.1. Adsorption physique (Physisorption)

L'adsorption physique ou physisorption est caractérisée par des faibles forces d'interaction, la fixation des molécules se fait principalement par les forces de Van der Waals, ainsi que par liaisons hydrogènes entre l'adsorbât et les atomes de la surface de l'adsorbant et donc réversible dans la plupart des cas[28].

II.1.2.2. Adsorption chimique (chimisorption)

L'adsorption chimique ou la chimisorption est illustrée par la formation des liaisons chimiques forte entre les molécules ou les ions d'adsorbat et les groupements chimiques présents à la surface de l'adsorbant, l'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de la physisorption, le phénomène pouvant être irréversible[28].

Tableau 1 :Les principales différences entre ces deux types d'adsorption [25] :

Propriétés	L'adsorption physique	L'adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal /mole	10 à 100 Kcal /mole
La cinétique	Très rapide	Lente
Température de processus	Basse	Elevée
Nature de liaison	Physique	Chimique
La désorption	Facile	Difficile
Couche formée	Mono ou multicouche	Uniquement monocouche

II.1.3. Mécanisme d'adsorption

Le mécanisme d'adsorption se déroule selon les étapes suivants [29] :

- 1. La diffusion externe:** transfert des molécules de l'adsorbat vers le film liquide entourant les particules de l'adsorbant."Etape très rapide".
- 2. La diffusion interne:** le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant."Etape rapide".
- 3. La diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule de l'adsorbant:** diffusion à l'intérieur de la particule d'adsorbant selon deux voies, sous l'influence du gradient de concentration.."Etape lente".
- 4. L'adsorption :** elle correspond à la fixation des molécules sur les sites actifs. .Etape très rapide ".

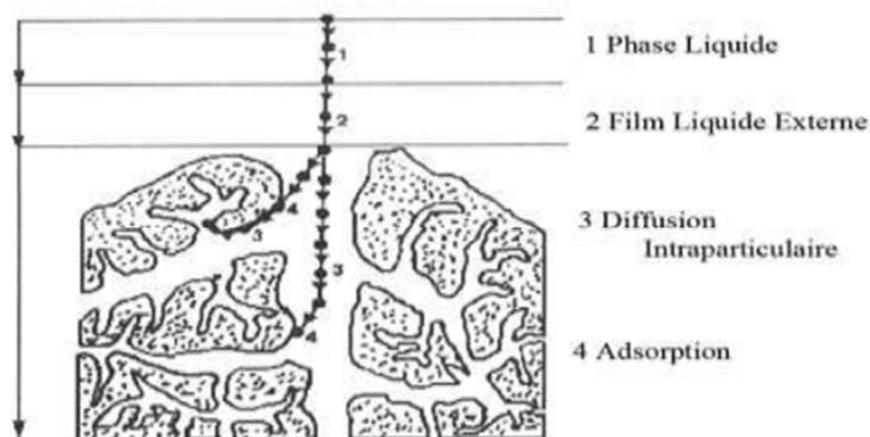


Figure14 : Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau[30].

II.1.4.Facteurs influençant l'adsorption

Le processus d'adsorption peut être influencé par différents facteurs liés soit à l'adsorbant, l'adsorbat ou les conditions opératoires.

a. Facteurs liés à l'adsorbant:

- **La nature des groupements fonctionnels** : les groupements fonctionnels de surface et le pH_{pzc} (pH de point de charge nulle) jouent un rôle primordial dans la capacité d'adsorption[31].
- **La surface spécifique** : Plus la surface spécifique est grande, plus on aura une meilleure adsorption[31].
- **La distribution des diamètres des pores** : L'adsorption dépend également de la distribution de la taille des pores du matériau. Il faut que ce dernier possède une porosité adaptée à la taille de l'adsorbat[31].
- **La masse de l'adsorbant** : La quantité adsorbée est proportionnelle à la surface de l'adsorbant, L'adsorption n'est pas souvent proportionnelle à la surface spécifique du solide mais dépend aussi de la surface accessible du matériau qui est parfois difficile à estimer[31].

b. Facteurs liés à l'adsorbat:

- **La solubilité de l'adsorbat :** les constantes d'adsorption ont tendance à être plus importantes quand la solubilité du composé diminue d'après la règle de Lundenius : "moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée"[24].
 - **La polarité :** pour qu'il y ait une bonne adsorption, il faut d'abord qu'il y ait une affinité entre le solide et le soluté. En générale, les solides polaires adsorbent de préférence d'autres corps polaires. D'autre part, les solides non polaires adsorbent de préférence les substances non polaires[24].
 - **Orientation des molécules:** L'orientation des molécules adsorbées à la surface dépend des interactions entre la surface et les molécules adsorbées en solution. Il est difficile de prévoir cette orientation qui permet de déterminer le site d'adsorption exact[24].
 - **La taille des particules :** La taille de la molécule adsorbée doit être plus petite que le diamètre du pore d'adsorbant pour que l'adsorbat puisse se diffuser rapidement dans les pores et atteindre le site d'adsorption jusqu'à la saturation[32].
- c. Facteurs liés aux conditions opératoires:**
- Le pH : a un effet non négligeable sur l'adsorption du fait qu'il peut influencer la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme.
 - La température du milieu : L'adsorption physique se déroule généralement à basse température. L'étendue de la chimisorption augmente avec l'augmentation de la température jusqu'à une certaine limite et ensuite elle commence à diminuer.
 - La vitesse d'agitation du milieu réactionnel.
 - Le temps de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant.
 - La force ionique[32].

II.1.5. Isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est une courbe expérimentale qui représente l'évolution (masse ou volume) de la matrice d'adsorption (gaz ou liquide), par poids d'adsorbant, en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse)[33].

Elles sont généralement représentées par des équations mathématiques, non cinétique. Ces expressions mathématiques sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique. Elles permettent essentiellement :

- ✓ De déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un substrat.
- ✓ D'identifier le type d'adsorption pouvant se produire.
- ✓ De choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat.
- ✓ Il convient, cependant, de mentionner que les isothermes d'adsorptions n'expliquent pas les mécanismes de celle-ci. Ils permettent seulement une comparaison entre différents systèmes[33].

II.1.5.1. Classification des isothermes

Les isothermes d'adsorption ont été classées par Gilles et coll, ils ont proposé des modèles d'adsorption en phase liquide dans lesquels quatre principales classes sont à distinguer. Elles sont nommées: S (Sigmoide), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant, y compris les plus importants sont: la forme de l'isotherme; l'existence de roulements sur isothermes; le type d'adsorption (mono ou poly moléculaire) et l'orientation de molécules adsorbées[34].

- ✓ **Les isothermes de type S (dit sigmoïde):** Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut, l'interaction adsorbat adsorbat est plus forte que celle entre adsorbant et adsorbat.
- ✓ **Les isothermes de type L (dite Langmuir):** sont les plus fréquentes. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption est faible et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées à plat.
- ✓ **Les isothermes de type H (haute affinité) :** La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes.
- ✓ **Les isothermes de type C:** sont sous forme de ligne droite, ce type de courbe est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant.

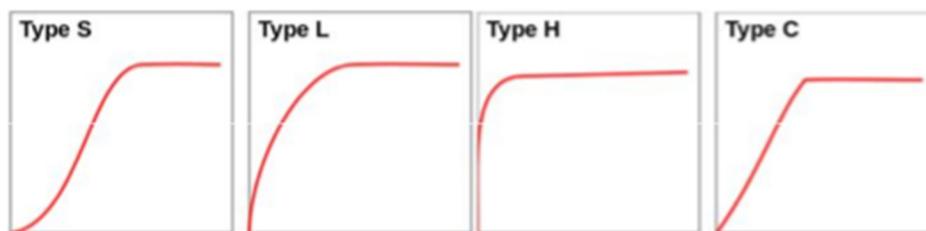


Figure15 : Représentation des différentes isothermes d'adsorption [35].

II.1.5.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

De nombreux modèles théoriques mathématiques ont été développés pour décrire l'allure de l'isothermes d'adsorption et mis en place pour quantifier la relation entre q_e et C_e dont les largement utilisées sont les modèles de Langmuir et de Freundlich[36].

La quantité adsorbée (q_e : mg/g) est donnée par la relation suivante [37]:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m}$$

Avec :

q_e : quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g ou mmol/g),

C_0 : concentration initiale de l'adsorbant (mg/l ou mmol/l),

C_e : concentration à l'équilibre d'adsorbant dans la phase liquide (mg/l ou mmol/l),

V : volume de la solution (l),

m : masse d'adsorbant (g).

a. Isotherme de Langmuir

Le physicien américain Irving Langmuir (1881-1957) élabore un modèle d'isotherme, ce modèle est très utile pour l'adsorption monomoléculaire d'un soluté en formant une monocouche à la surface d'un adsorbant l'équation de Langmuir reste la méthode de description des isothermes la plus utilisée [38].

L'équation de Langmuir s'écrit comme suit [38]:

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot k \cdot c_e}{1 + k \cdot c_e}$$

Avec :

C_e : concentration à l'équilibre d'adsorbat dans la phase liquide, exprimé en (mg/l).

q_e : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimée en (mg/g).

q_{max} : capacité maximale d'adsorption théorique exprimée en (mg/g).

k: constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption dite : constante de Langmuir.

$$k = \frac{K_{adsorption}}{K_{désorption}}$$

Ce modèle se base sur les hypothèses suivantes[39]:

- ✓ L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini, de l'adsorbant (adsorption localisée).
- ✓ Chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée.
- ✓ L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins. (Pas d'interaction entre les molécules).
- ✓ La surface est plate c.-à-d. uniforme à l'échelle microscopique.

Tableau 2 : Les différentes formes de l'équation de Langmuir[40].

Equation	Tracé
Langmuir-1 $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_m} \cdot \frac{1}{c_e} + \frac{1}{q_m}$ q_m	le tracé de $\frac{1}{q_e}$ vs. $\frac{1}{c_e}$ permet de déterminer b et
Langmuir-2 $\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} \cdot c_e + \frac{1}{q_m \cdot b}$ q_m	le tracé de $\frac{c_e}{q_e}$ vs. c_e permet de déterminer b et
Langmuir-3 $q_e = -\frac{1}{b} \cdot \frac{q_e}{c_e} + q_m$ et q_m	le tracé de q_e vs. $\frac{q_e}{c_e}$ permet de déterminer b
Langmuir-4 $\frac{q_e}{c_e} = -b q_e + b q_m$	le tracé $\frac{q_e}{c_e}$ vs. q_e permet de déterminer b et q_m
Langmuir-5 $\frac{1}{c_e} = -b q_m + \frac{1}{q_e} \cdot b$ q_m	le tracé de $\frac{1}{c_e}$ vs. $\frac{1}{q_e}$ permet de déterminer b et

b. Modèle de Freundlich :

L'isotherme de Freundlich a été présentée en 1926. Elle repose sur l'équation empirique, utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre un micropolluant et la surface de l'adsorbant. Elle se présente sous la forme[41] :

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

Avec :

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

q_e : Quantité du produit adsorbé à l'équilibre par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g)

K_f et n : paramètres de Freundlich, caractéristique de la solution et de l'adsorbant, déterminés expérimentalement.

L'isotherme de Freundlich est linéaire en coordonnées logarithmique sous la forme suivante[42] :

$$\ln q_e = 1/n \ln C_e + \ln K_f$$

Cela permet la détermination de K_f et de $1/n$, en présentant :

$$\ln Q_e = f(\ln C_e)$$

II.1.5.3. La cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact entre l'adsorbant et adsorbé, alors l'étude cinétique de processus d'adsorption présente un intérêt pratique considérable, nombreux modèles ont été utilisés pour décrire les données expérimentales de l'adsorption au cours du temps, les deux principaux modèles appliqués sont le modèle de premier ordre ou de second ordre par rapport à la quantité de soluté fixée[43].

a. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

Dans le cas de réaction d'ordre pseudo premier, La constante de vitesse est déduite à partir du modèle établi par Lagergren. Ce modèle mathématique a été choisi d'une part pour sa simplicité et d'autre part par son application dans le domaine d'adsorption des composés organiques sur différents adsorbants[43].

La vitesse d'adsorption est proportionnellement à $(q_e - q_t)$ et peut donc être décrit par la relation suivant [43]:

$$dq_t / dt = k_1 (q_e - q_t)$$

Avec :

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre ($mg \cdot g^{-1}$ d'adsorbant sec).

q_t : quantité adsorbée à l'instant t ($mg \cdot g^{-1}$ d'adsorbant sec).

k_1 : constante de vitesse de Lagergren (cinétique du pseudo premier ordre (min^{-1})).

L'intégration de l'équation donne :

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

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[43].

b. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre

La vitesse de réaction pour la pseudo-second-ordre dépend de la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant et de la quantité adsorbée à l'équilibre. L'équation de la cinétique de pseudo-second-ordre obéit à la relation suivant[43] :

$$dq_t / dt = k_2(q_e - q_t)^2$$

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 2ème ordre ($mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$).

L'intégration de l'équation donne :

$$t/q_t = (1 / K_2 \cdot q_e^2) + (1/q_e) t$$

Le tracé la courbe t / q_t en fonction de t permet de déterminer la constante K_2 et la quantité adsorbée à l'équilibre[43].

Chapitre III

*Généralités sur matériaux
utilisés*

III.1. Généralités sur les argiles

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 et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs qui confèrent ainsi aux argiles des propriétés hydrophiles[44].

III.1.1.définition des argiles

L'argile est un minéral de la famille des silicates, plus précisément des phyllosilicates (silicates en feuillets). Leur structure est identifiable par étude aux rayons X ; elle se caractérise par la superposition de feuillets composés de couches tétraédriques ou octaédriques. Dans l'espace entre les feuillets, ou espace interfoliaire, se placent divers cations comme K, Na, Ca. . on le trouve systématiquement dans les sols et les formations superficielles Minéral détritique ultrafin, on le trouve aussi très fréquemment dans les roches sédimentaires mélangé à un autre minéral comme la calcite[45]

III.1.2 Structure des minéraux argileux :

Les différents minéraux argileux se caractérisent principalement par une structure en feuillets dans la plus part des cas, d'où leur appellation de phyllosilicates. Ces feuillets sont constitués de deux couches : la couche tétraédrique (noté T ou Te) et la couche octaédrique (noté O ou Oc)[46].

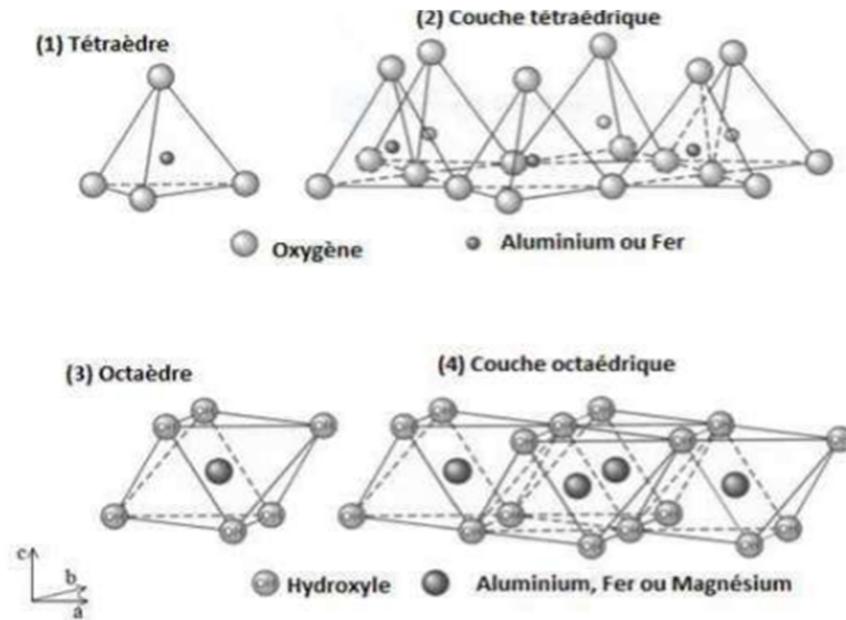


Figure16 : Représentations d'un tétraèdre (1) et d'un octaèdre (3), couches tétraédrique (2) et octaédrique (4) [46].

III.1.3. Propriétés des minéraux argileux

Les minéraux argileux se caractérisent par plusieurs propriétés physico-chimiques dont les principales sont:

- a. **Forme et surface spécifique** : la surface spécifique (S_s) appelée aussi « aire massique » représente la surface totale (A_s) par unité de masse (M) et on l'exprime généralement en m^2/g [47].

- b. Capacités d'adsorption d'eau et de gonflement :** La plupart des argiles, notamment celles du groupe smectite, se caractérise principalement par une surface électrique, qui est due à la fois aux substitutions isomorphiques et à l'environnement [48].
- c. Capacité d'échanges cationiques :** est la mesure de la capacité d'une argile à échanger des cations compensateurs. Elle mesure, en effet, le nombre de cations échangeable monovalents et divalents (Li^+ , N^+ , Ca^{2+} , K^+ ou Mg^{2+}) afin de compenser la charge électrique de 100 g d'argile calcinée, a pH 7. Elle s'exprime en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile (meq/100g)[49].

III.2. Généralités sur la bentonite

III.2.1. définition de la Bentonite

Le terme bentonite a été proposé en 1898 pour désigner une argile au toucher savonneux appartenant à la formation « Benton shale » et affleurant dans la région de Rock River (Wyoming, Etats Unies) ou la première exploitation de bentonite aurait été découverte en 1890. Cette formation tire son nom de Fort-Benton situé à 650 Km environ au Nord de Rock River[50].

III.2.2. Origine de la bentonite

La bentonite est une argile issue de l'altération et la transformation hydrothermale des tufs volcaniques, elle fait partie principalement du groupe des smectites. Elle contient plus de 75% de montmorillonite, une argile dont son nom dérive d'un dépôt chez Montmorillon, en France méridionale. Selon la nature de leurs genèses, la bentonite contiennent une variété de minerais en plus de la montmorillonite.

Ces minerais peuvent inclure le quartz, le feldspath, la calcite et le gypse[51]. La présence de ces minerais peut affecter la valeur industrielle d'un dépôt, réduisant ou augmentant sa valeur selon l'application. La couleur de la bentonite s'étend du blanc au vert olive léger, à la crème, au rouge terreux, au brun. Elle se sent et semble gras ou cireux[51].

III.2.3. Microstructure de la bentonite

a. Les feuilles

Les feuilles est l'unité structure de base définissant la nature minéralogique, l'appartenance au type d'argile, les propriétés physico-chimique ainsi que le comportement macroscopique. Il représente la répétition horizontale de la demi-maille dans les directions x et y.

Dans la famille des smectites, la charge d'un feuillet varie de 0.2 à 0.6 électrons par maille, selon la localisation des substitutions et le taux d'occupation des couches octaédrique[51].

b. Particule primaire

Les particules constituent le premier niveau d'organisation. Elles sont caractéristiques par un empilement de feuillets identique parallèlement à leur plan de base. Les forces de cohésion entre feuillets sont plus faibles que celles existant au sein du feuillet[51].

c. L'agrégat

C'est un ensemble de particules primaire orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0.1 et 10 microns[51].

III.7. les différents types de bentonite

a. Bentonite calcique

Elles constituent la plus grande part de gisements exploités dans le monde. Elles contiennent essentiellement des ions (Ca_{+2}) en position inter foliaire. Ces argiles présentent un taux de gonflement de 3 à 7 fois le volume initial[52].

b. Bentonite sodique

Ce sont des argiles rares. Leur ion inter foliaire ou échangeable est Na^+ . Elles ont un pouvoir de gonflement très élevés[52].

c. Bentonite permutées

Ce sont des bentonites calciques et dopées par des ions Na^+ [52].

d. Bentonite activées

Bentonites permutées activées par des adjuvants tels que les polymères hydrosolubles[52].

III.8. Propriétés et caractéristique des bentonites

La bentonite présente les propriétés colloïdale fortes et son volume augmente plusieurs fois en entrant en contact avec de l'eau, créant un fluide gélatineux et visqueux [53].

III.8.1. Propriété de gonflement

La bentonite présente un taux de gonflement très élevé. Ce phénomène est dû aux faibles énergies de cohésion inter foliaire, permet la pénétration des molécules d'eau entre les feuilles[53].

Il existe eux types de gonflements :

- **Gonflement cristallin de la montmorillonite** : C'est le cas de la bentonite calcique.
- **Gonflement osmotique** : c'est le cas de la bentonite sodique. Il est dû à la différence de concentration entre la solution interne (Na^+ dans l'espace inter feuillet) et externe, avec une concentration inférieure en contact avec de l'eau, créant un fluide gélatineux et visqueux[53].

III.9. Application de la bentonite

Les applications des bentonites sont utilisées dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, cosmétique,...etc.).La majeure partie de la bentonite exploite dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage.

En Algérie, les gisements de bentonites les plus importants économiquement se trouvent dans l'ouest [53].

III.3. Généralité sur le charbon actif

III.3.1 Définition

Le charbon actif (CA) également appelé « charbon activé » est un matériau carboné qui peut se présenter sous forme granulaire ou pulvérulente. Sa structure est formée de feuillets de carbone arrangés de manière irrégulière laissant des interstices entre eux. L'espace libre entre ces feuillets est à l'origine d'une porosité importante. Néanmoins, bien que le carbone soit l'élément majoritaire du CA, il peut également contenir des quantités variables d'oxygène et d'hydrogène mais également des traces d'hétéroatomes (chlore, phosphore, soufre) [54].

III.3.2. Les types de charbon actif

a-Charbon actif en poudre (CAP):

Le charbon actif en poudre ou CAP prend la forme de grains de taille comprise entre 10 et 50 μm , il est moins cher que le charbon actif granulaire et l'adsorption dans les micropores est beaucoup plus importante qu'à la surface des mésopores, il est généralement utilisé pour lutter contre la pollution de courte durée, Il représente également une méthode de traitement sûre et considérable des pollutions accidentelles[55].

b-Charbon actif en granulé (CAG):

La granulométrie moyenne du charbon actif granulaire est comprise entre 0,6 et 4 mm. Sa densité apparente élevée, sa dureté élevée et son indice d'usure réduit rendent il est plus adapté à diverses applications que le CAP, Ce type est utilisé dans les traitements de l'eau, où des lits de charbon granulaire pour éliminer le goût, la couleur, l'odeur et la matière organique dissoute[56].

III.3.3. Préparation du charbon actif

La préparation d'un charbon actif comprend les deux principales étapes la carbonisation et l'activation. Ils sont proviennent de diverses matières animales et végétales (coque de noix de coco, tourbe, houille...), noyaux de fruit (noyaux d'abricot, noyaux d'olives).

a. La carbonisation

Cette étape est nécessaire pour transformer la matière première en charbon carbonisé. C'est la première étape pour faire du charbon actif.

Le charbon issu de matières premières carbonées est très caractéristique : c'est une matière qui présente une infinité de pores (quelques Angströms) obstrués par de la matière organique. Pour être transformée en charbon activé, cette matière carbonée doit être débarrassée de tous ces produits organiques. Pour cela, on calcine à haute température (300°C) dans un four rotatif ou vertical [57].

B. L'activation

L'activation consiste à développer la structure poreuse en éliminant les goudrons qui obstruent les pores, et à créer des fonctions de surface (généralement oxydées) qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées. Elle peut être physique ou chimique [58].

➤ L'activation physique

Consiste en une oxydation thermique d'un charbon à une température variant entre 300 °C et 1000 °C en présence de l'oxygène, du gaz carbonique ou de la vapeur d'eau. Ce traitement est relativement long et peut durer de 10 à 48 h et même plus [59].

➤ L'activation chimique

L'activation chimique est généralement réalisée en plusieurs étapes mais elle ne comporte qu'un seul traitement thermique. Dans un premier temps, il s'agit de mettre en contact l'agent activant et le précurseur, favorisant la déshydratation, puis une réorganisation structurale à des températures plus faibles que dans l'activation physique. Après réaction, le matériau est lavé abondamment à l'eau afin d'éliminer toute trace d'agent chimique restant. Ce traitement améliore le développement de la structure poreuse et permet la création des fonctions de surface responsables des interactions entre le solide et les molécules adsorbées. Les agents activants les plus utilisés sont l'acide phosphorique (H_3PO_4), l'hydroxyde de potassium (KOH) et le chlorure de zinc ($ZnCl_2$) [60].

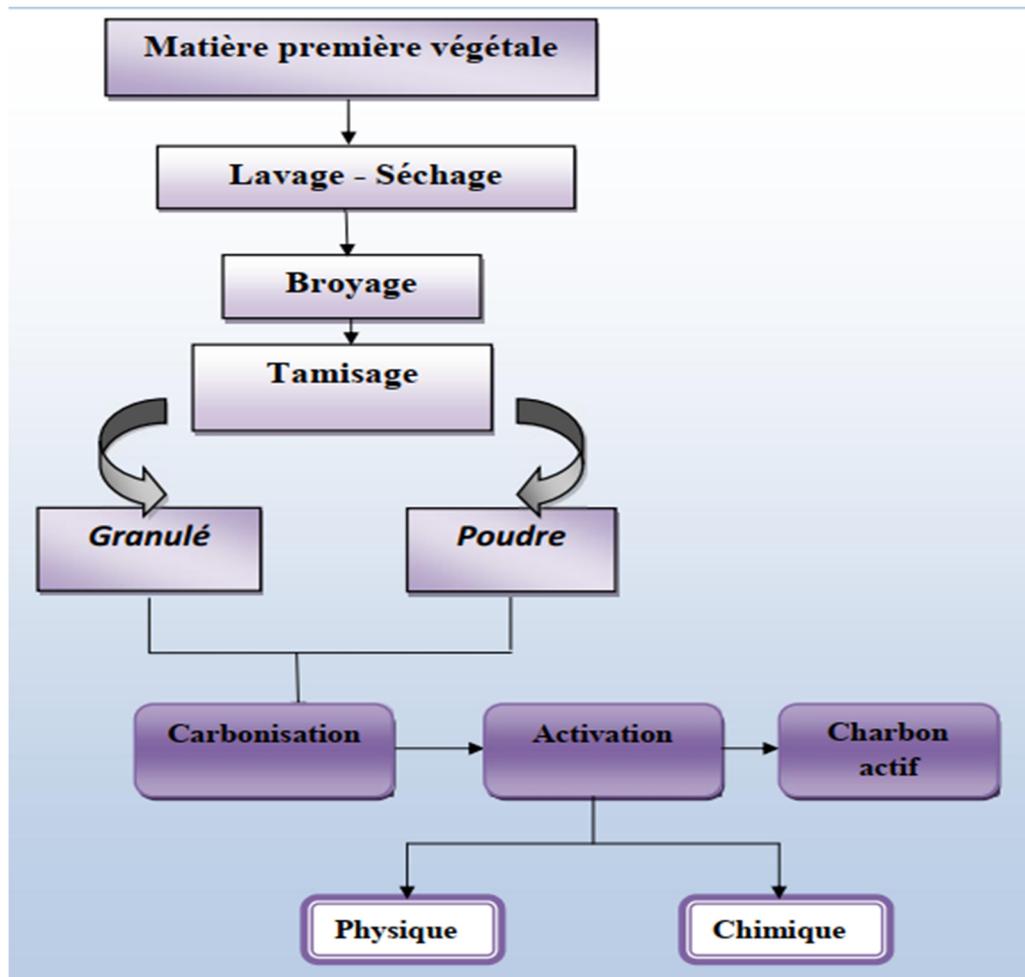


Figure17 :les étapes de préparation du charbon actif[61].

III.3.4. Structure et propriétés superficielles du charbon actif

La structure des charbons actifs est constituée d'une association aléatoire de plans d'atomes de carbone. Ces atomes sont organisés sous forme de cycles aromatiques qui forment des feuillets de carbone appelés graphène. Le graphène a une structure bidimensionnelle d'atomes de carbone rappelant celle d'un nid d'abeille [62].

Les capacités d'adsorption élevées de charbon actif sont liées aux caractéristiques poreuses telles que la surface, le volume des pores et la distribution de la taille des pores, formées pendant le processus de carbonisation et d'activation.

Les trois sortes de pores [21] :

- Micropores : diamètre inférieur à 2 nm.
- Mésopores : diamètre compris entre 2 nm et 50 nm.
- Macropores : diamètre supérieure à 50 nm [63]

Chaque type de pores joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption.

Les macropores permettent au fluide d'accéder à la surface interne du charbon actif.

Les mésopores favorisent le transport de ce fluide et interviennent dans l'adsorption de quelques grosses molécules et les micropores sont les sites de l'adsorption, ils peuvent déterminer à eux seuls la capacité d'adsorption d'un charbon actif : ils représentent presque la totalité de la surface offerte pour l'adsorption [64]

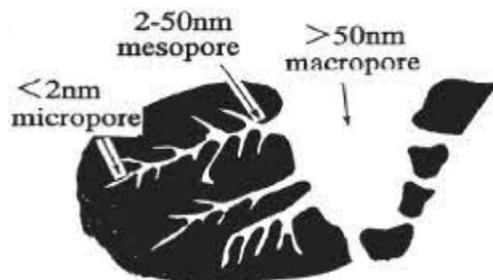


Figure18 : structure du charbon actif[63].

III.3.5. Domaines d'utilisation des charbons actifs

Les utilisations du charbon actif sont diverses, nous citons dans le tableau ci-dessous quelques une par secteur d'activité :

Tableau 3 : Domaines d'utilisation des charbons actifs[65].

Domaine de filtration	Chimie	Industrie	Médecine
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Décontamination de l'eau potable : le charbon actif retient un grand nombre de composés organiques, tels les pesticides. ✓ masques à gaz. ✓ filtres à cigarettes. ✓ Egalement utilisé pour filtrer les polluants organiques 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Décoloration de liquides: eau potable et autres liquides alimentaires (boissons gazeuses, etc). ✓ Décoloration du sucre. ✓ Décaféination du café. ✓ Elimination des hydrocarbures dans l'eau 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Extraction de l'or de ses minerais. ✓ Stockage de l'hydrogène et des combustibles gazeux 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Anti-diarrhéique dans les cas des diarrhées. ✓ Aigreurs d'estomac, aérophagies, flatulences. ✓ Epuration digestive et abaissement du taux de cholestérol. ✓ Traitement de l'intoxication alimentaire. ✓ Antidote en cas d'intoxication par médicaments, produits chimiques, métaux lourds, détergents, solvants organiques

III.4. Généralités

III.4.1. Définition de la brique

Une brique est un élément de construction généralement en forme de parallélépipède rectangulaire constituée de terre argileuse crue, séchée au soleil brique crue ou cuite au four, employée principalement dans la construction des murs[66]. Elle est fabriquée en portant une petite quantité d'argile, préalablement mise en forme, à une température appropriée la température de frittage. Les particules d'argile commencent alors à fondre et s'agglomèrent pour former une masse à caractère pierreux. Après la cuisson, la brique conserve une certaine porosité, qui lui confère d'ailleurs des propriétés spécifiques et la distingue des autres matériaux de construction[67].

III.4.2. Les composantes de la brique

La brique se constitue d'argile, un matériau très léger constitué de plusieurs types de roches. Les composants les plus utilisés sont l'alumine (8 à 25 %), l'oxyde de fer (2 à 10 %), l'oxyde de titane (0,3 à 2 %), la chaux (2 à 10 %), la silice (35 à 80 %), la soude (0,1 à 1 %), la potasse (0,5 à 4,5%), l'anhydride carbonique (0 à 15%).[67]

Les propriétés de certaines argiles et notamment les argiles naturelles les rendent très élastiques, rendant nécessaire l'ajout de dégraissants pour faciliter le façonnage (sable, argile cuite broyée, etc.)[67].

III.4.3. Fabrication des briques

Le processus de fabrication des briques est généralement constitué des étapes suivantes : préparation des matières premières, façonnage, séchage et cuisson.

- L'argile est transportée par chargeuse sur pneus au dépôt. Elle suffisante pour une production d'une semaine doit être conservée dans le dépôt.
- Il est chargé dans le distributeur doseur. Convoyeur à bande qui est sous le distributeur transporte l'argile ou le broyeur.
- L'argile est broyée une ou deux fois par broyeur selon différentes exigences de qualité et du produit final.
- L'argile est ensuite transportée par le convoyeur à bande au malaxeur où l'eau est ajoutée dans l'argile.

- La machine de brique façonne la bande de boue solide et lisse. elle est coupée en briques crues avec la taille requise par le coupeur de colonne et le coupeur de brique verte.

Briques crues sont réalisés par le séchoir tunnel ou tout simplement par le soleil. Séchoir tunnel emploi généralement la chaleur résiduelle au four pour les sécher.

Briques sèches sont envoyées au four pour la cuisson. Il existe deux types des fours populaires : four Hoffman et four tunnel, Lefour Hoffman est économique mais demande beaucoup de Main d'œuvre par contre le four tunnel est 2 à 3 fois cher que Hoffman four, mais plus automatique. Les deux fours sont efficaces en termes d'énergie [68].

Chapitre IV

Matériel et Méthodes

L'étude expérimentale de ce travail a été menée dans le laboratoire de Gestion et Valorisation des Ressources Naturelles et Assurance Qualité(LGVRNAQ) de l'université d'Akli Mohand Oulhadj Bouira.

IV.1. Préparation du brique utilisé

La brique a été utilisée sans aucun traitement préalable, il a uniquement été broyé et tamisé.



Figure 19: broyage manuel et tamisage de la brique

Après cela, nous mettons l'échantillon dans les cocottes de broyeur afin d'obtenir une poudre de mêmes dimensions que les autres produits qui seront mélangées avec elle.



Figure 20 : broyage de la brique dans un broyeur



Figure21 : la poudre de brique

IV.2.préparation des géomatériaux étudiés

Les géomatériaux préparés ont été obtenus par mélange de trois produits, la brique que nous avons préparés, la bentonite et le charbon actif. On va préparer 20 g de géomatériaux.

1^{er} géomatériau : Le pourcentage de brique est 30% (6g) et 10%(2g) charbon actif et le pourcentage de la bentonite est60% (12g). Le mélange préparé a été mixé pendant 48h pour bien homogénéisé.

2^{ème} géomatériau : Le pourcentage de brique est75% (15g) et 5% (1g) charbon actif et le pourcentage de la bentonite est 20% (4g). Le mélange préparé a été mixé pendant 48h aussi.

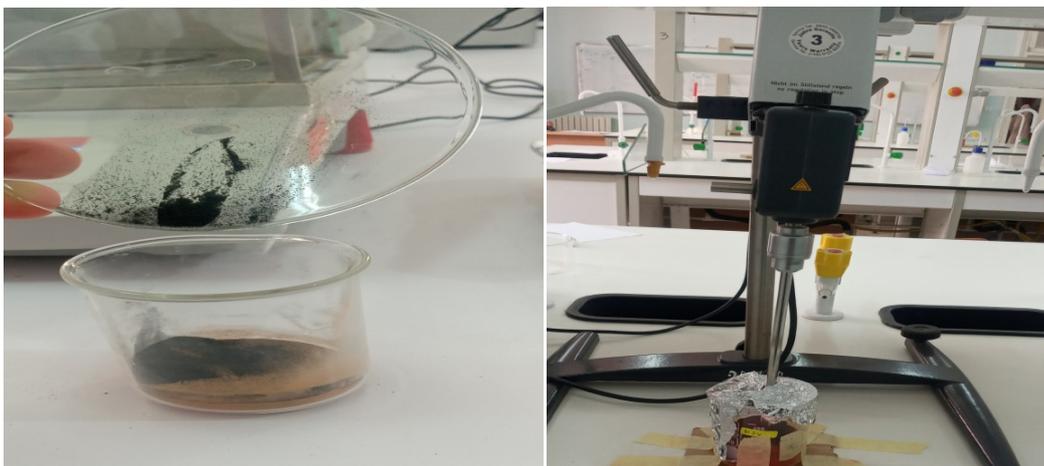


Figure22 : préparation de mélange

IV.3. Caractérisation des géomatériaux préparés

IV.3.1. Détermination du pH charge nulle (pH_{pzc})

Le pH_{pzc} correspond à la valeur du pH pour laquelle la charge nette de la surface de l'adsorbant est nulle. Des solutions à 0,05M de NaCl et des pH compris entre 2 et 10 (ajusté par ajout d'une solution aqueuse de 0,05M NaOH ou de 0,05M HCl) ont d'abord été préparées. 0,005 g pour chaque géomatériaux est mis en contact avec 5ml de chacune des solutions contenues dans des flacons bouchés.

Les suspensions sont agitées à une vitesse de 200 tr/min pendant 48h à température ambiante et une nouvelle mesure du pH est effectuée. On trace la courbe représentant $\text{pH}_{\text{final}} = f(\text{pH}_{\text{initial}})$. Le pH_{PZC} correspond alors au pH de la solution pour laquelle la courbe traverse la première bissectrice ($\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{initial}}$).



Figure 23 : Détermination du pH charge nulle (pH_{pzc})

IV.3.3. Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC)

Pour cela 1g géomatériaux est mis en contact avec 15 ml de solution de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de concentration 0.05N, le mélange est agité durant 4 heures, puis centrifugé pendant 20 minutes. Le cobalt est déterminée en se référant a une droite d'étalonnage établie a partir de solutions étalons a une longueur d'onde maximale de 510 nm.

$$\text{CEC} = (\text{C}_i - \text{C}_f) \times (\text{V}/\text{m}) \times 100$$

Avec :

CEC : exprimée en meq /100g matériau

C_i = concentration initiale de cobalt exprimée en normalité = 0.05

C_f = concentration finale de cobalt (déterminer à partir de l'absorbance à 510nm)

V = volume de solution (ml)

m = masse d'échantillon en (g)



Figure 24: Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC)

IV.3.4.Spectroscopie Infrarouge(IR)

La Spectroscopie Infrarouge mesure l'excitation vibrationnelle des atomes autour des liaisons qui les unissent. Seule la zone centrale de l'infrarouge dont les longueurs d'ondes s'étendent de 2.5 à 16 μm ($400\text{à}4000\text{cm}^{-1}$) est habituellement explorée. L'infrarouge aura pour effet de faire vibrer les différentes liaisons chimiques en modifiant les distances interatomiques et les angles normaux de liaisons[69]. On distingue deux modes de vibrations :

- Les vibrations d'élongation (stretching), dites vibration de valences. deux atomes se rapprochent ou s'éloignent périodiquement le long de leur axe commun. Ces vibrations sont observées habituellement dans le domaine d'énergie élevée[69].
- Les vibrations de déformation (bending) correspondent à une modification de l'angle de liaisons[69].

IV.4. Préparation de solutions utilisées

IV.4.1. Présentation du colorant utilisé : le vert de malachite (VM)

Le vert de malachite (ou vert d'aniline, ou vert de diamant B) est un produit chimique toxique principalement connu pour ses qualités de colorant bleu-vert. Le nom de « vert malachite » provient de nom d'un carbonate minéral : la malachite. Leur formule chimique est $C_{22}H_{16}N_4O_4$, leur longueur d'onde maximale est 620nm et leur Masse molaire 364,911 g/mol [70].

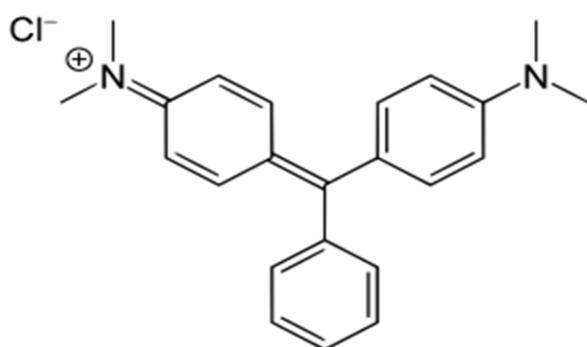


Figure 25: la structure chimique de vert de malachite



Figure 26: le vert de malachite

IV.4.2. préparation des solutions de vert de malachite (VM)

Pour préparer la solution mère, une masse adéquate du vert de malachite (VM) est mélangée avec de l'eau distillée dans une fiole jaugée de 1L et agitée jusqu'à dissolution complète du VM. Les solutions filles ont ensuite été préparées selon les concentrations désirées par dilution des volumes adéquats de la solution mère.

IV.4.3. la courbe d'étalonnage

La spectrométrie UV-Visible est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution et ce, par l'interaction des électrons des molécules du soluté (chromophore) avec la lumière. Lorsque celui-ci traverse la solution, une partie de son rayonnement est absorbée par les molécules présentes dans la solution, l'autre partie est transmise. La loi qui permet de relier l'intensité d'absorption à la concentration est celle de Beer-Lambert[71].

$$\text{Log} (I_0/I) = \epsilon. l. C$$

I_0 : intensité du faisceau incident.

I : intensité du faisceau émergent.

C : concentration de la solution à analyser.

ϵ : coefficient d'absorption molaire (sa valeur dépend de la longueur d'onde).

l : épaisseur de la cuve.

On appelle absorbance A , l'expression $\log(I_0/I)$ ainsi l'équation (1) devient comme suit :

$$A = \epsilon.l.C[72] .$$

La courbe d'étalonnage nécessite la mesure des absorbances (A) des solutions de VM de concentrations (C) précises, dans notre cas allant de 1mg/l à 10 mg/l, et de tracer ensuite la droite $A=f(C)$. Cette courbe servira pour la détermination des concentrations en VM restant en solution après les tests d'adsorption en mesurant les absorbances correspondantes. Au cours de l'analyse des solutions, si l'absorbance mesurée se trouve hors du domaine de linéarité défini, les solutions seront diluées.

IV.5. Cinétique d'adsorption du vert de malachite (VM) sur le géomatériau

IV.5.1. Effet du temps de contact et de la concentration initiale du colorant

L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Cette étude a été menée de manière à déterminer la durée nécessaire pour obtenir l'équilibre d'adsorption à différentes concentrations et de déterminer la relation entre la concentration initiale de la solution mère et la quantité adsorbée du vert de malachite, les essais ont été réalisés pour différentes concentrations initiales en colorant (10, 50, 100, 150, et 200 mg/l). Des volumes de 100ml de chaque solution ont été mélangés avec 0.2g d'adsorbant et afin de déterminer le temps de saturation, des prélèvements ont été effectués dans la première minute puis dans 5 minutes et après 10 minutes, suivis par des prélèvements espacés (chaque 10 minutes on va prélevé) jusqu'à l'équilibre (2h). L'agitation est assurée au moyen d'un agitateur magnétique à une vitesse de 200tr/min, la température est de $25\pm 5^\circ\text{C}$. Le pH de solution est fixé à 8.

IV.5.2. Effet du pH initial de la solution

Pour mieux comprendre l'étude d'adsorption de notre adsorbant, il est nécessaire de déterminer le meilleur pH qui favorise l'adsorption du bleu de méthylène, Les pH acides et basiques obtenus sont ajustés par l'addition de HCl (0.05N) ou de NaOH (0.05N). Dans une série de flacons nous introduisons une masse constante de chaque adsorbant (0.2g), nous

ajoutons le un volume fixe de solution (100ml) de colorant VM de même concentration (100g/l) et de pH différents (2, 3,4, 5, 6, 7, 8, 9,10 et 11). Ces flacons sont placés sur un agitateur magnétique à une température constante (25°C). Pendant 24 h pour s'assurer de l'équilibre.



Figure 27: Effet du pH

IV.5.3. Effet de la température

L'effet de la température sur la fixation du colorant (vert de malachite) sur le géomatériau a été étudié en mélangeant 0,2g de solide avec 100ml de solution de VM de concentration initiale 100 mg/l et de pH de 8 sur une plaque chauffante agitatrice pour garder la température désirée constante (28, 35, et 55°C).

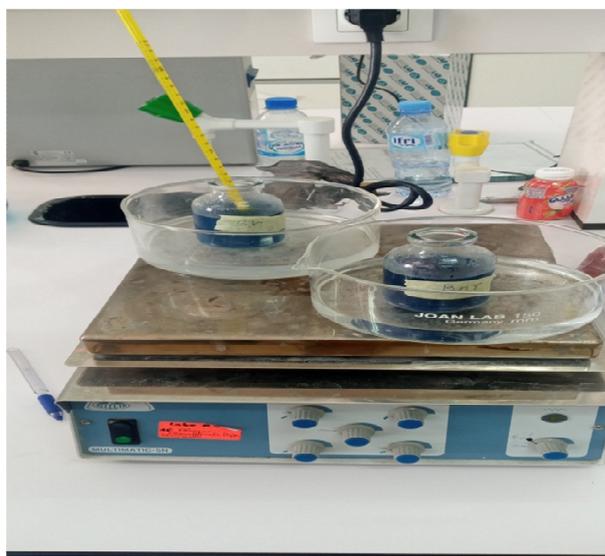


Figure 28: Effet de la température

IV.5.4. Effet de la masse

La recherche de la masse minimale nécessaire et suffisante d'un matériau pour adsorber un polluant donnée, est une étape primordiale à toute étude sur l'adsorption.

En fait varier la masse de matériau (0.2g, 0.4g, 0.6g) dans 100 ml .on va fixer tous les paramètres (concentration 100 mg/l, PH=8, température ambiante). Après un certain temps d'agitation on procède au prélèvement d'échantillons pour analyser par spectrophotomètre UV-visible.

Chapitre V

Résultats et discussion

V.1. Caractérisation des adsorbant

V.1.1. Caractérisation physique

V.1.1.1. Analyse par spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge nous renseigne sur les caractéristiques structurales des composants de notre matériaux (La bentonite, la brique, le charbon actif), elle offre de pouvoir étudier le groupement fonctionnelles.

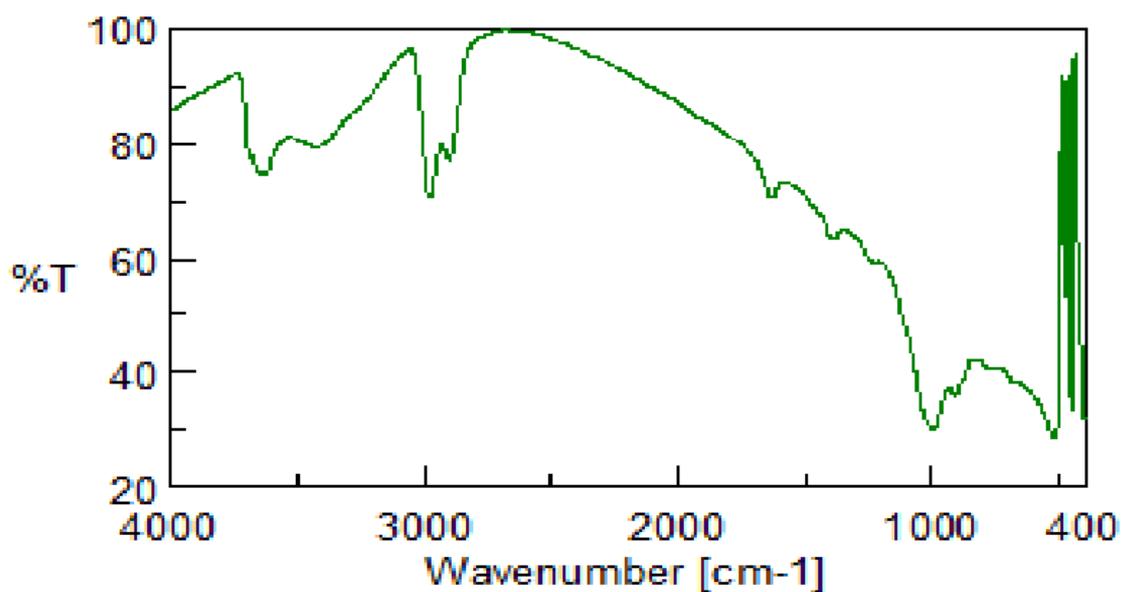


Figure29 : spectre infrarouge de la bentonite

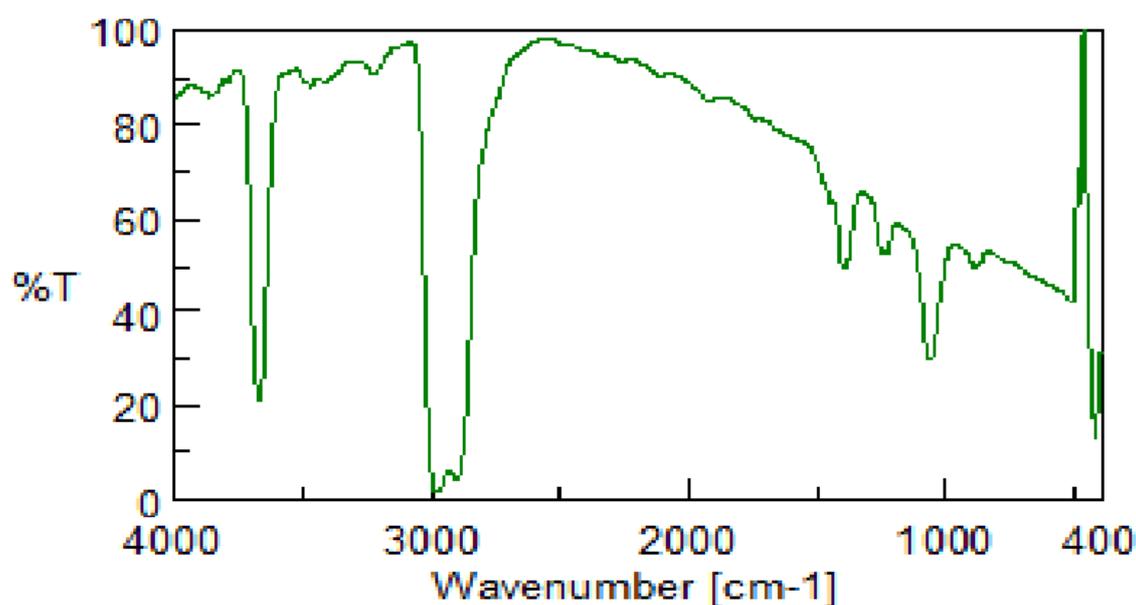


Figure30 : spectre infrarouge de la brique

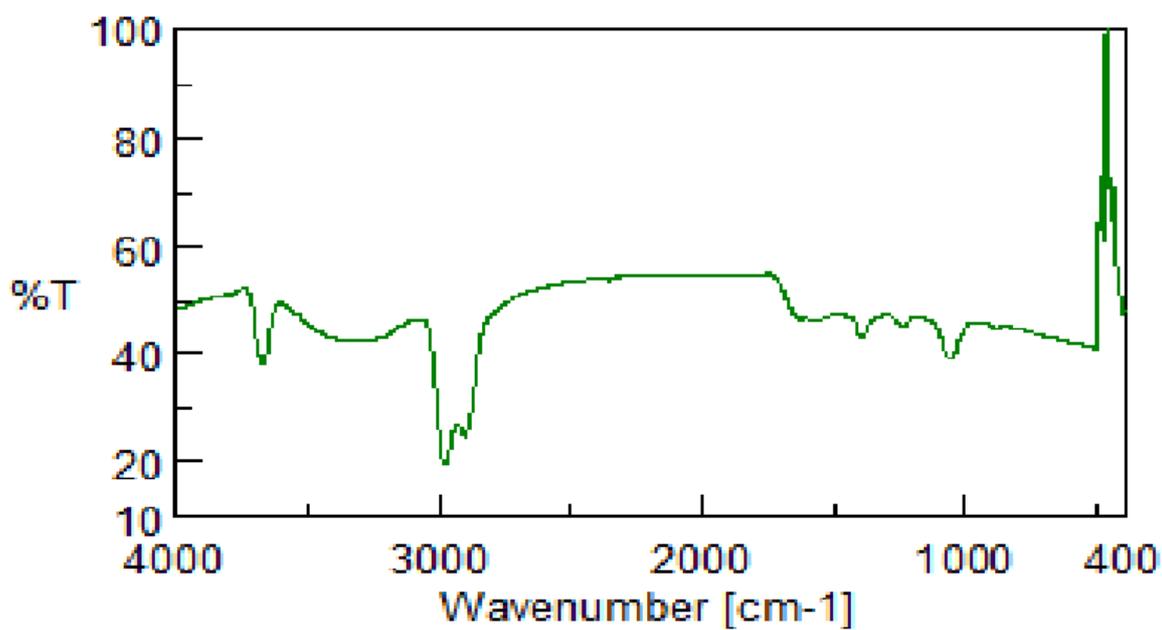


Figure31 : spectre infrarouge charbon actif

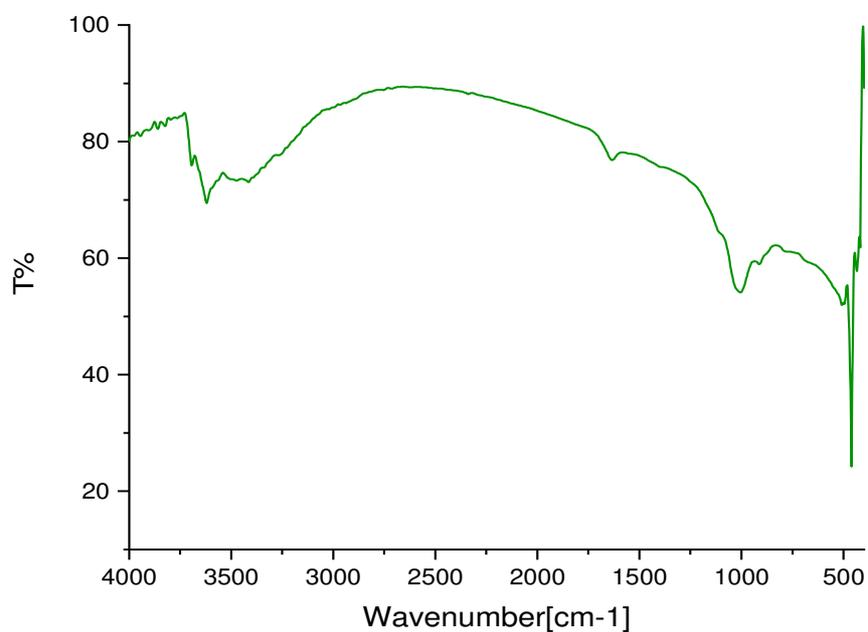


Figure32 : spectre infrarouge du matériau.

Les vibrations internes sont représentées par bandes d'adsorption :

Figure 29 : spectre infrarouge de la bentonite

Entre 3200 et 3800 une bande correspondant a une liaison O-H d'un alcool libre.

À 2300 une bande fine multiple correspondant a une liaison C-H.

À 2700 une bande fine correspondant a une liaison O-H lier.

Figure 30 : spectre infrarouge de la brique

À 3600 une bande fine correspondant a une liaison O-H libre.

À 1490 une bande fine correspondant a une liaison C_{tét}-H.

À 1450 une bande fine correspondant a une liaison C-O.

À 1000 une bande fine correspondant a une liaison C-C.

Figure 31 : spectre infrarouge de charbon actif

À 3600 une bande fine correspondant à une liaison O-H libre.

À 3000 une bande fine multiple correspondant à une liaison C-H.

À 1450 une bande fine correspondant à une liaison C-O.

À 1000 une bande fine correspondant à une liaison C-C.

Figure 29 : spectre infrarouge de la matériau

À 3600 une bande fine correspondant à une liaison O-H libre.

Entre 3700 et 2700 une bande large à une liaison O-H lié.

À 1000 une bande fine correspondant à une liaison C-C.

À 1700 une bande fine correspondant à une liaison C=O acide.

À 500 une bande fine correspondant à une liaison C-I.

V.1.2. Caractérisation chimique**V.1.2.1. Détermination du pH charge nulle (pH_{pzc})**

Selon les conditions du milieu La charge de surface d'un matériau adsorbant peut être positive, négative ou nulle, le point de charge nulle (pH_{pzc}) est une caractéristique importante de la surface qui définit le pH pour lequel la charge de surface est nulle. Le pH_{pzc} permet de déterminer le caractère acide ou basique d'adsorbant[25].

A $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$: la charge de surface du matériau est globalement positive.

A $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$: la charge de surface du matériau est globalement négative.

Dans notre cas, les résultats obtenus des mesures de ce paramètre sont montrés sur la figure suivante :

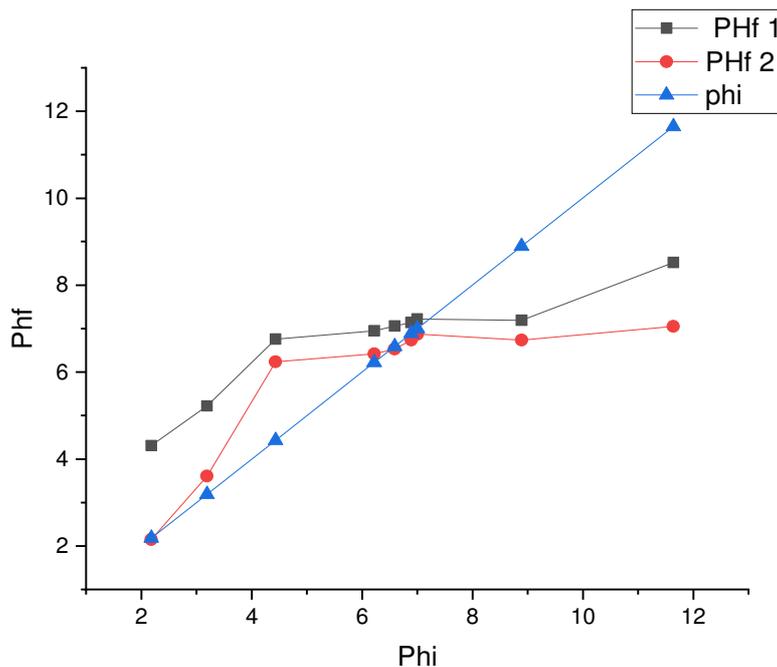


Figure 33 : Détermination du pH charge nulle des deux géomatériaux étudiés.

Tableau 4: pH charge nulle des géomatériaux étudiés.

	Géomatériau 1	Géomatériau 2
pH charge nulle	7.21	7.0

L'analyse de tableau 4 montre que les valeurs de $pH_{pzc}=7.21$ et 7, pour les géomatériau 1 et 2 respectivement

Donc pour le géomatériau 1 on a $pH < pH_{pzc}$: la charge de surface du matériau est globalement positive.

Et pour le géomatériau 2 on a $pH = pH_{pzc}$: la charge surface du matériau est nulle.

Les pH des matériaux étudiés sont entre 7.21 et 7.0 comme le VM est une molécule cationique, Dans l'étude de l'adsorption nous avons fixé les pH des solutions à 8.

V.1.2.2. Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC)

La courbe d'étalonnage

La courbe ci-dessous représente la courbe d'étalonnage du cobalt à une longueur d'onde $\lambda_{\max}=510$ nm .

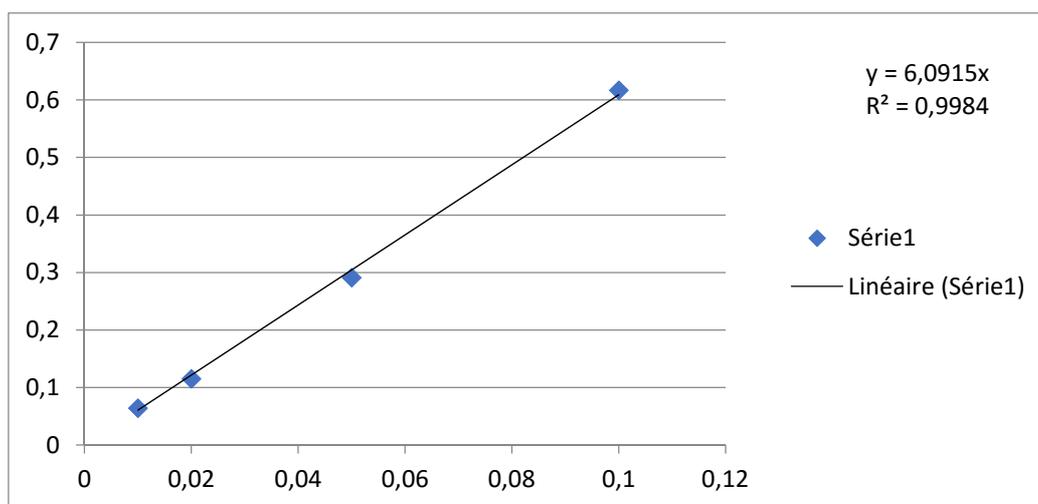


Figure 34 : La courbe d'étalonnage du cobalt.

Tableau 5: les valeurs de la capacité d'échange cationique (CEC)

	Géomatériau 1	Géomatériau 2
CEC <i>(meq/100g)</i>	43.5	55.5

$$A=6.091c$$

$$C_f = A/6.091$$

$$(C_i - C_f) \cdot (v/m) \cdot 100$$

La CEC est utilisée pour décrire le potentiel de l'adsorbant à fixer de façon réversible des espèces chargées positivement, CEC de géomatériau 2 est supérieur(55.5) a celle de

géomatériau 1(43.5), donc on déduit que la surface spécifique de géomatériau 2 est plus grande et aura une meilleure adsorption par rapport le géomatériau 1.

V.2. Etude de l'adsorption de vertmalachite sur le géomatériau préparé

V.2.1. Effet du temps de contact et de la concentration initiale du colorant

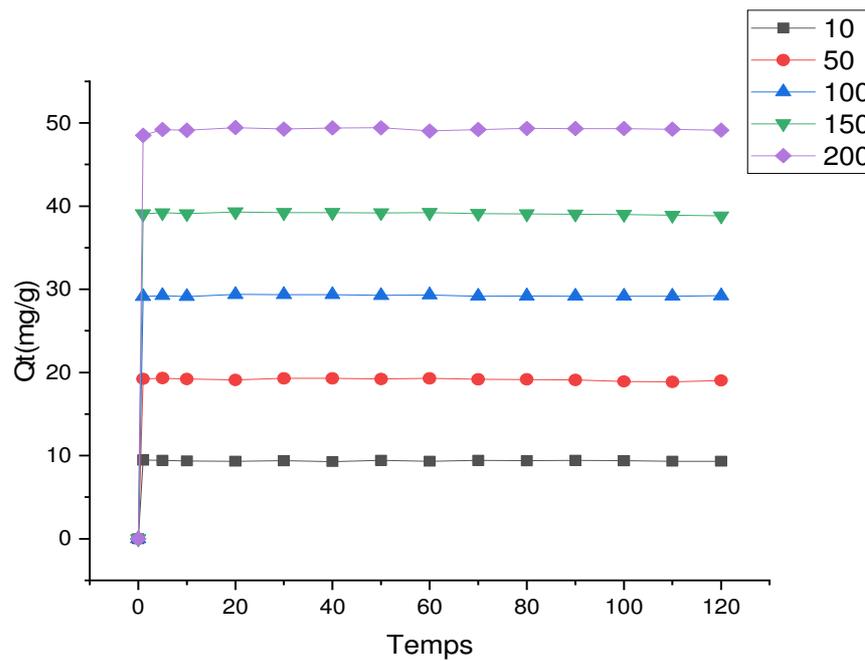


Figure 35: Effet du temps de contact et de la concentration initiale Géomatériau 1.

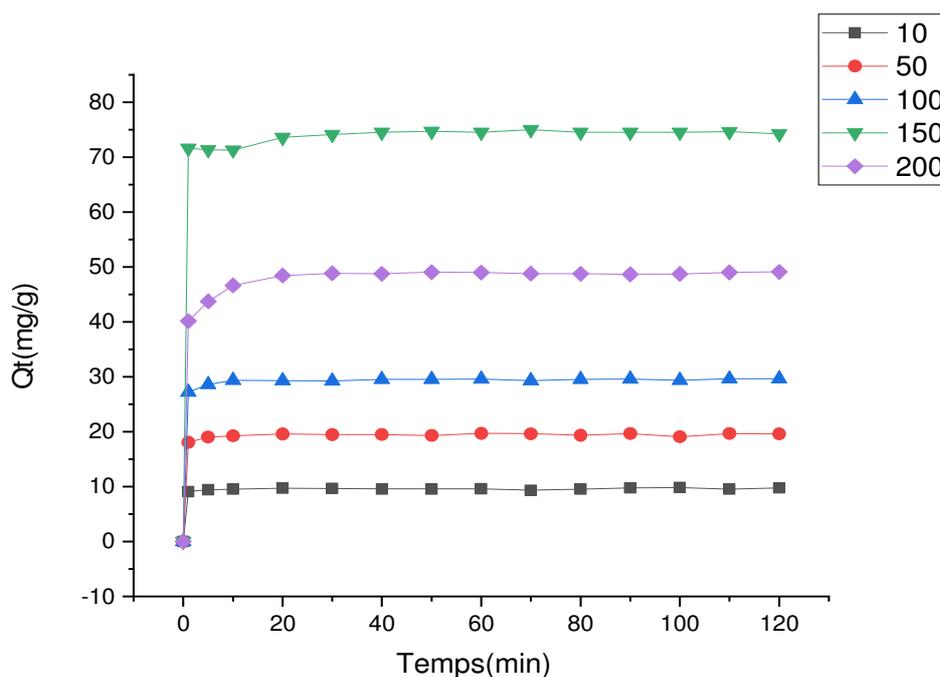


Figure 36 : Effet du temps de contact et de la concentration initiale Géomatériau 2.

L'étude de la cinétique d'adsorption en fonction de la concentration initiale qui présentée sur les figures, montre que la quantité adsorbée de vert malachite est meilleure pour la forte concentration (200mg/l), L'adsorption est rapide au cours des premières minutes de contact suite l'existence d'un nombre important de sites actifs a la surface de l'adsorbant , elle devient de plus en plus lente avec l'avancement de temps jusqu'à atteindre l'équilibre (jusqu'a l'obtention d'un palier), Nous remarquons que l'équilibre est atteint au bout de 5 min.

Pour les temps de contacts élevés la molécule besoin de temps pour diffuser à l'intérieur de pore de l'adsorbant, pour le reste de la quantité non adsorbée est interprétée par la saturation de la surface de l'adsorbant (tous les sites d'adsorption sont occupés) par (exemple dans notre cas la saturation a été dans les 5 min).

V.2.2.Effet de la concentration de l'adsorbant

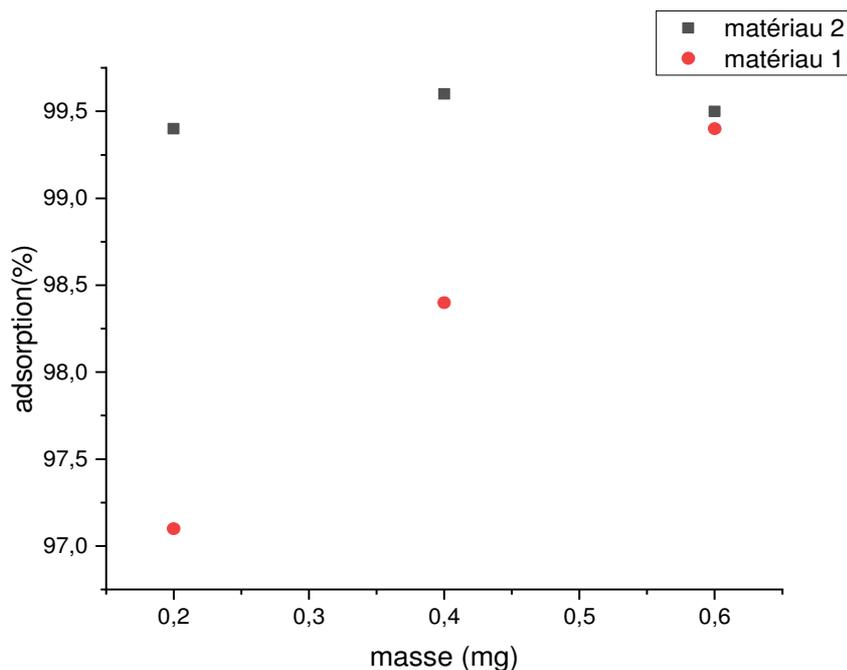


Figure 37 : Effet de la masse des deux matériaux sur la quantité adsorbée de VM.

($C_0 = 100\text{mg/l}$; $T = 28\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{PH} = 8$)

L'augmentation de la concentration de matériau conduit à l'augmentation du taux d'élimination du VM. Ce phénomène s'explique par l'augmentation de la surface spécifique et donc le nombre de sites actifs pour conséquence l'augmentation de la quantité de colorant adsorbé.

Les courbes montrent que le taux d'élimination de colorant VM est presque total (100%) pour une masse de 0.6 g.

V.2.3. Effet du pH initial de la solution

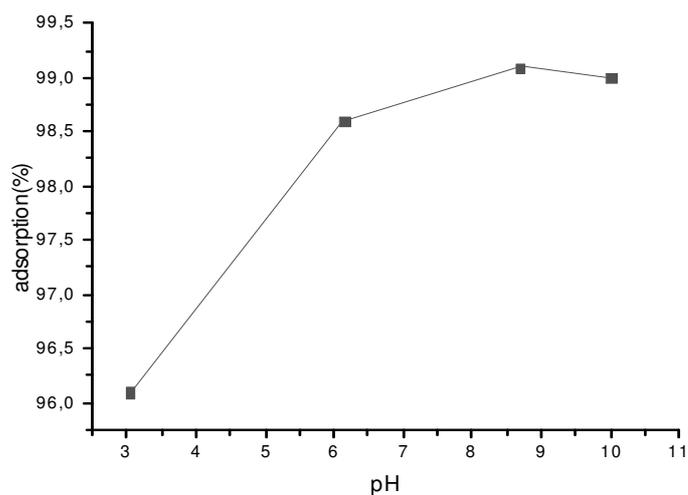


Figure 38 : Effet du pH initial de la solution sur le rendement d'élimination du VM(matériau1).

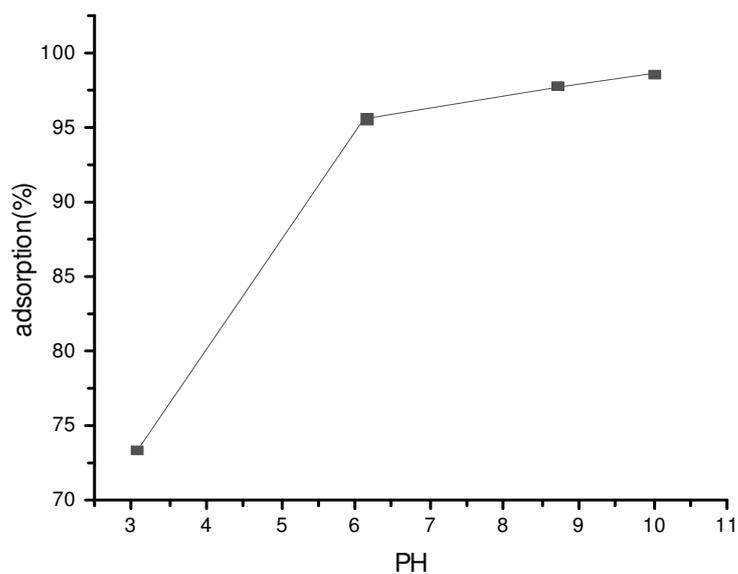


Figure 39 : Effet du pH initial de la solution sur le rendement d'élimination du VM (matériau2).

Le graphe montre que l'adsorption augmente avec l'augmentation du pH, à des faibles valeurs du pH, la surface de l'adsorbant serait entourée par les ions H^+ ce qui diminue

l'interaction des ions du vert malachite (colorant cationique) avec les sites de l'adsorbant, par contre à des valeurs de pH élevées, la concentration en H^+ diminue ce qui engendre une bonne interaction entre les ions du colorant et les sites de la surface.

V.2.4. Effet de la température

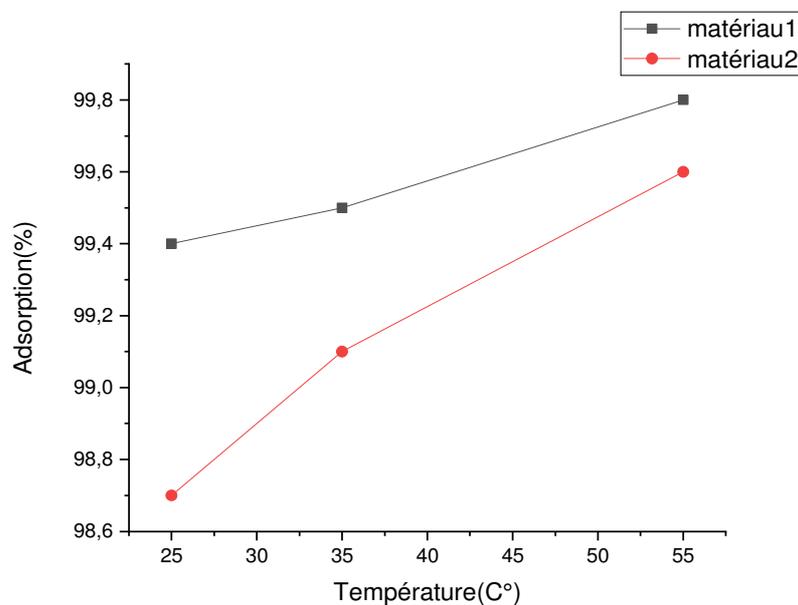


Figure 40 : Effet de la température sur l'adsorption du VM sur Les deux matériaux.

Le graphe montre que l'adsorption augmente avec l'augmentation de la température mais a des faibles valeurs.

Nous avons augmentés les températures (25°C, 35°C et 55°C) et nous avons obtenu des pourcentages très proches (98,7%,99,4%et 99,8%) ce qui indique que la température ici n'a joué aucun rôle.

V.3. Isothermes d'adsorption de la vert malachite

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales et dans l'identification du type d'adsorption devant se produire. Elles sont obtenues par la représentation graphique de $q_e = f(C_e)$ où q_e et C_e sont respectivement la quantité de colorant adsorbée par les deux géomatériaux utilisés et la concentration à l'équilibre de ce colorant. Les résultats sont représentés sur la figure 41.

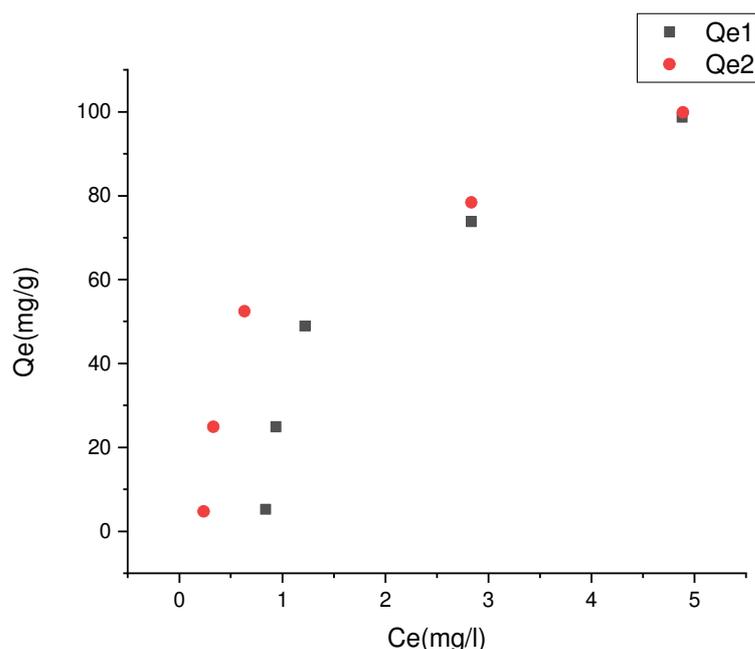


Figure 41 : isotherme d'adsorption du VM sur les deux matériaux.

L'allure de l'isotherme des deux matériaux indique que la capacité d'adsorption à l'équilibre est très importante à faibles concentrations. Les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont donc très fortes, ceci est caractéristique des isothermes de type 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[73]. Ces isothermes, dites «Langmuir», sont les plus fréquentes[74].

V.3.1. L'isotherme de Langmuir

Sur les figures suivantes, sont présentées les droites des 5 formes de la régression linéaire de Langmuir en traçant C_e/q_e en fonction C_e et q_e déterminés expérimentalement:

➤ **Matériau 1**

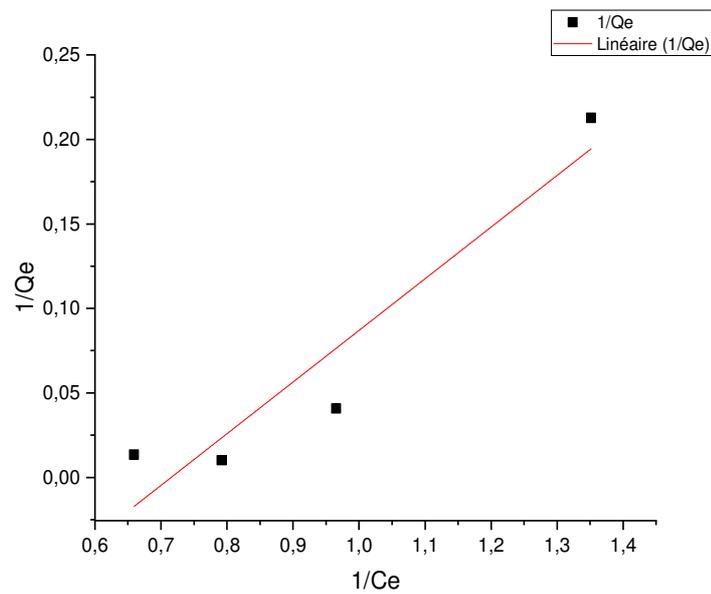


Figure 42 : Application du modèle de Langmuir-1 à l'adsorption du VM sur Matériau 1

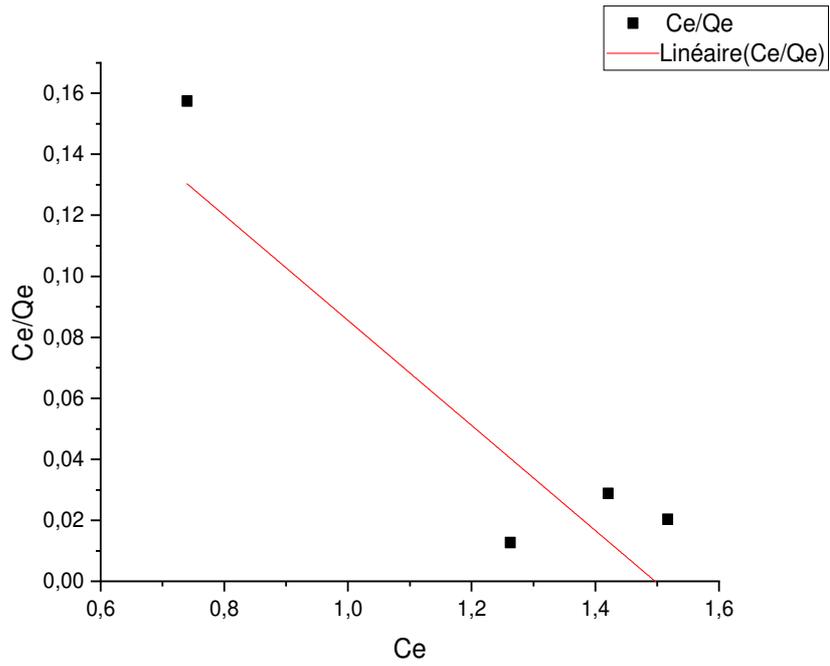


Figure 43: Application du modèle de Langmuir-2 à l'adsorption du VM sur le Matériau 1.

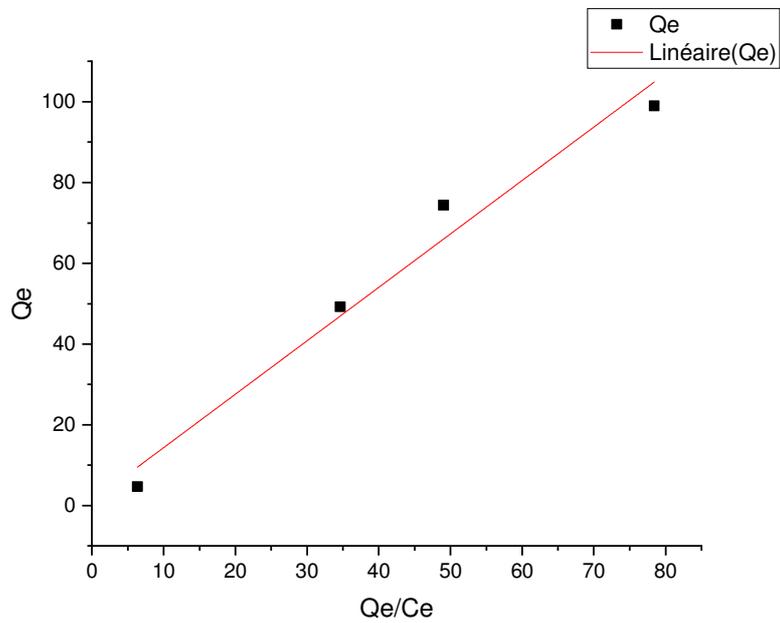


Figure 44: Application du modèle de Langmuir 3 à l'adsorption du VM sur le Matériau 1.

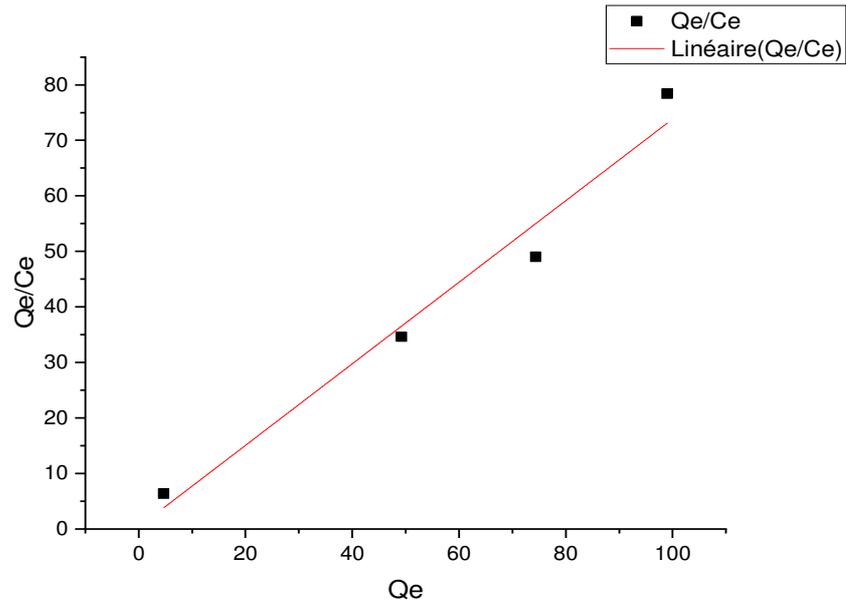


Figure 45: Application du modèle de Langmuir 4 à l'adsorption du VM sur le Matériau 1.

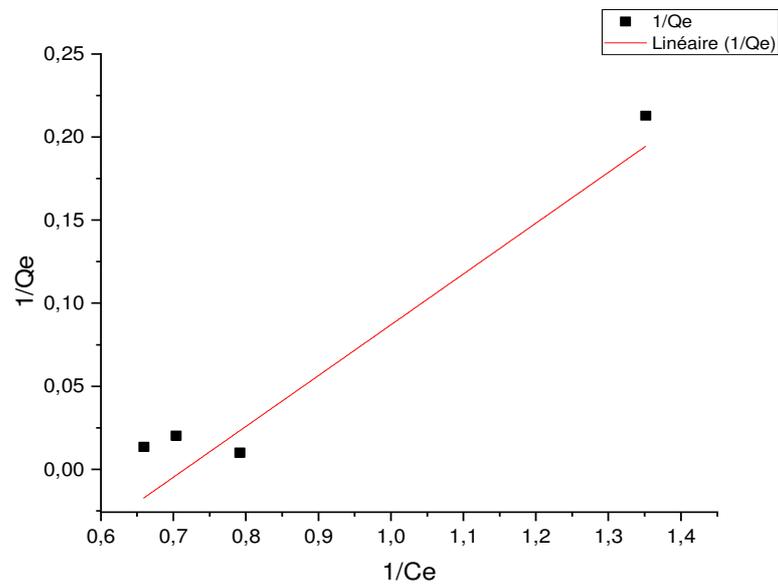


Figure 46: Application du modèle de Langmuir 5 à l'adsorption du VM sur le Matériau 1.

➤ Matériau 2

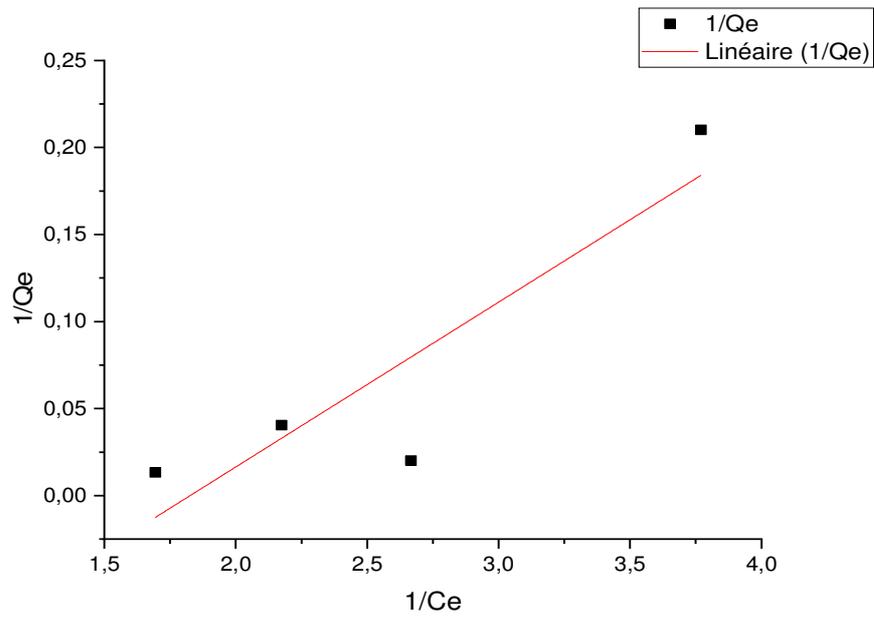


Figure 47 :Application du modèle de Langmuir 1 à l'adsorption du VM sur le matériau 2.

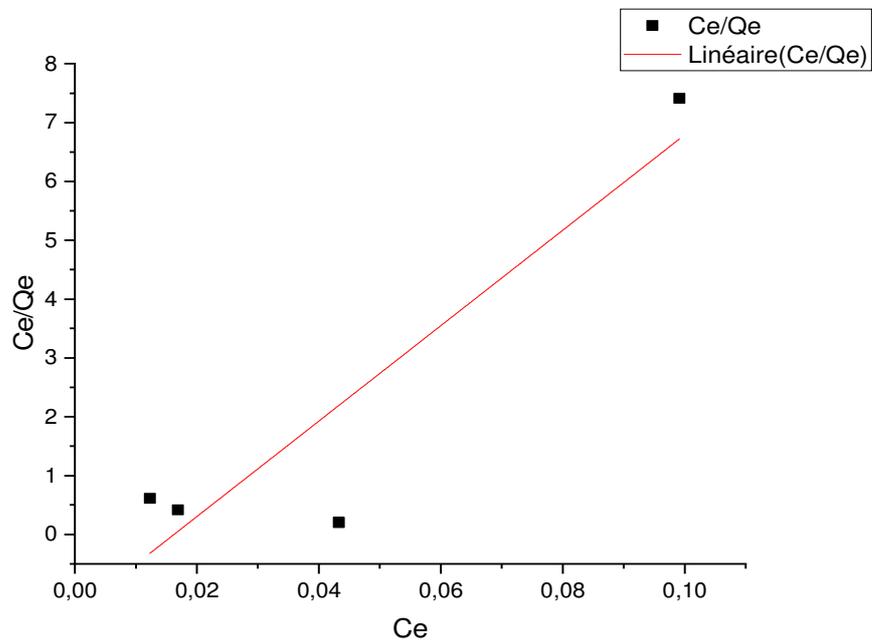


Figure 48 :Application du modèle de Langmuir 2 à l'adsorption du VM sur le matériau 2.

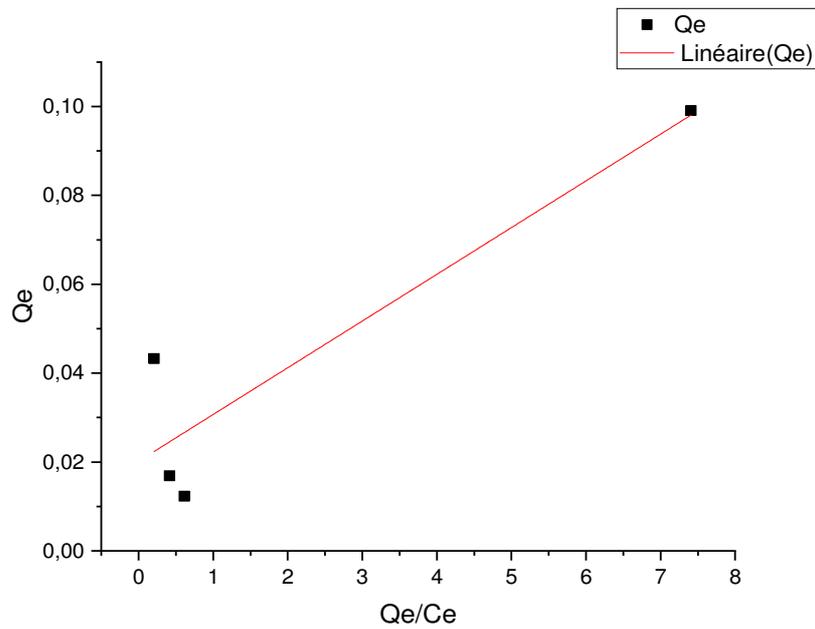


Figure 49 :Application du modèle de Langmuir 3 à l'adsorption du VM sur le matériau 2.

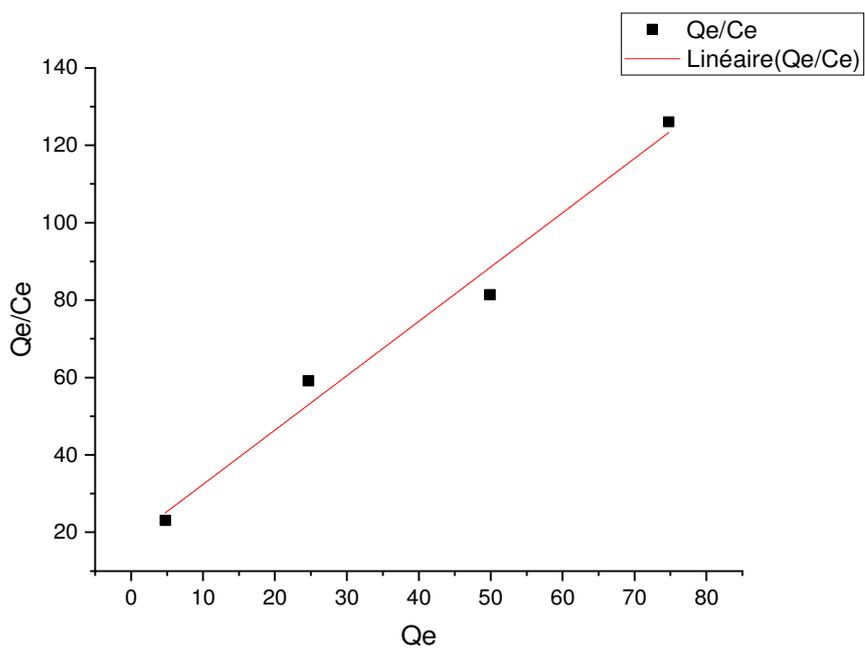


Figure 50 :Application du modèle de Langmuir 4 à l'adsorption du VM sur le matériau 2.

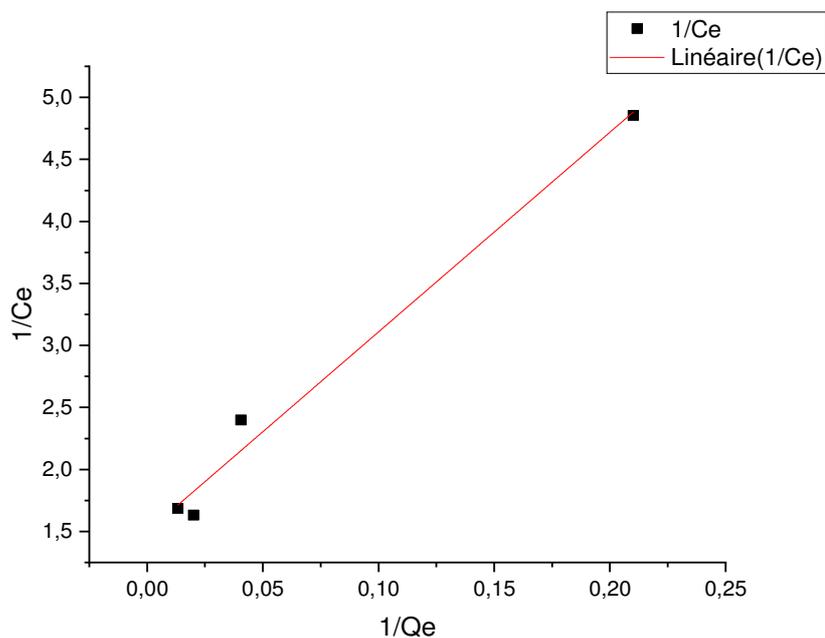


Figure 53 : Application du modèle de Langmuir 5 à l’adsorption du VM sur le matériau 2.

Tableau 6: Résultats de la modélisation des isothermes d’adsorption du matériau sur le VM par le modèle de Langmuir.

		Matériau 1	Matériau 2
Langmuir 1	$q_{max}(mg/g)$	6.84	21.05
	$K_L(mg/g)$	0.154	8.54
	R^2	0.902	0.811
Langmuir2	$q_{max}(mg/g)$	11.53	0.01
	$K_L(mg/g)$	-0.0231	0.246
	R^2	0.867	0.852
Langmuir3	$q_{max}(mg/g)$	0.80	80
	$K_L(mg/g)$	0.6422	0.189
	R^2	0.962	0.946

Langmuir4	$q_{\max}(\text{mg/g})$	1.38	0.61
	$K_L(\text{mg/g})$	0.6421	0.0492
	R^2	0.972	0.992
Langmuir5	$q_{\max}(\text{mg/g})$	72.61	0.05
	$K_L(\text{mg/g})$	2.61	0.4834
	R^2	0.961	0.985

A partir des résultats de modélisation des isothermes d'adsorption sur le deux matériau par les cinq formes de régression linéaire du modèle de Langmuir donnés dans le Tableau(7) On observe que les meilleurs résultats ont été obtenus avec la forme 4 (Langmuir4) avec une valeur de $R^2=0,972$ pour matériau 1 et $R^2 = 0,992$ pour matériau 2 .

V.3.2. L'isotherme de Freundlich

Sur les figures suivantes, sont présentées les droites de la régression linéaire de Freundlich en utilisant C_e et q_e déterminés expérimentalement.

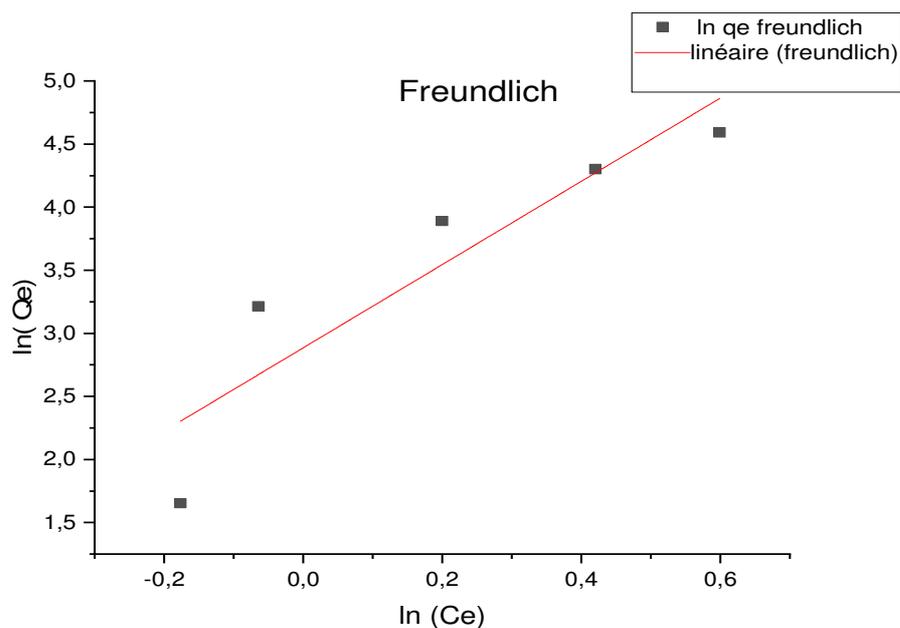
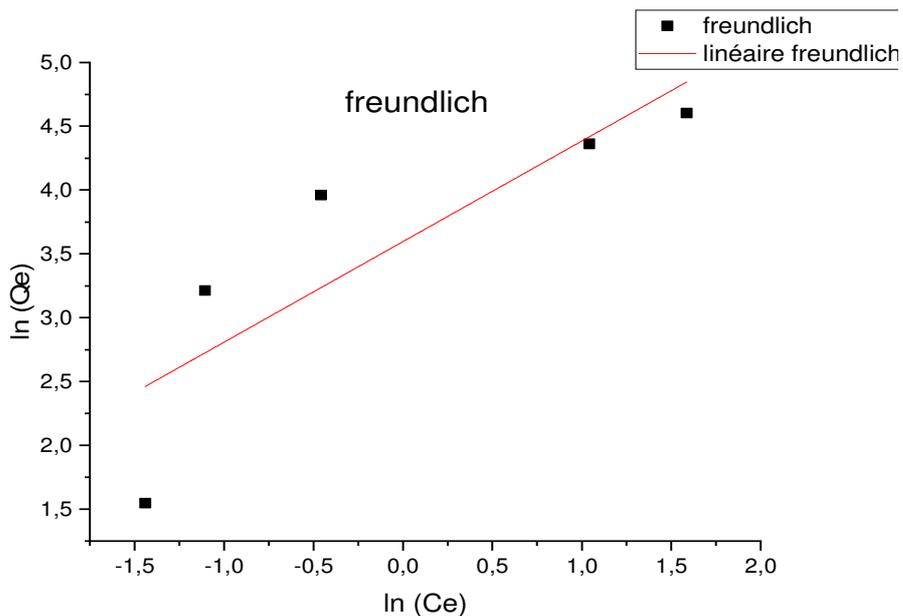


Figure 54 : isotherme de Freundlich de matériau 1.**Figure 55**: isotherme de Freundlich de matériau 2.**Tableau 7** : Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption Freundlich des deux Matériaux.

	Matériau 1	Matériau 2
K_f	27.0538	2.1986
$1/n$	0.34656	0.2804
R^2	0.83435	0.82549

A partir des résultats de la modélisation des isothermes données dans le Tableau (8), nous observons que le coefficient de corrélation R^2 est égal à 0.83435 pour matériau 1 et 0.82549 pour matériau 2. Les valeurs de K_f et n associées à la capacité d'adsorption et à l'affinité ont été

déterminées, un coefficient K_f élevé, indique une bonne adsorption et une valeur de $1/n < 1$ est caractéristique d'une bonne affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant utilisé. La valeur de $1/n < 1$ indique que l'isotherme est de type L (ou H, cas extrême du type L).

Conclusion générale

Conclusion générale

L'étude de l'adsorption du colorant cationique, vert de malachite par le géomatériau a été menée en fonction de plusieurs paramètres afin de déterminer les conditions optimales d'adsorption de cette molécule organique et de sélectionner le meilleur adsorbant pour ce type de colorant. C'est une approche qui vise la valorisation d'une ressource naturelle disponible et économiquement rentable.

Une cinétique d'adsorption rapide du VM par les deux géomatériaux a été observée. Le modèle cinétique de Langmuir 4 s'est révélé le plus adapté pour la modélisation de la cinétique de la mise en équilibre du colorant avec les adsorbants étudiés. Le pH affecte la capacité d'adsorption du colorant étudié. En effet, une augmentation du pH favorise leur adsorption. Cette dernière est aussi favorisée par une augmentation de la masse d'adsorbant et donc l'augmentation de la surface spécifique, la température aussi mais avec faible effet, et ceci pour les deux matériaux. La capacité maximale d'adsorption est déterminée par Langmuir 4 car il a donné une bonne corrélation pour la capacité d'adsorption du VM. Le mécanisme d'adsorption du VM est principalement lié à la surface spécifique et la capacité d'échange cationique.

Références Bibliographiques

- [1] « Yassine BENTAHAR. Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse. L'UNIVERSITE de Nice-Sophia Antipolis. Thèse de doctorat. 2016. »
- [2] T. Akar, T. Demir, İ. Kiran, A. Özcan, A. Özcan, et S. Tunali, « Biosorption potential of *Neurospora crassa* cells for decolorization of Acid Red 57 (AR57) dye », 2006, doi: 10.1002/JCTB.1462.
- [3] « Adebowale, KO, Unuabonah, IE et Olu-Owolabi, BI (2005). Adsorption de certains ions de métaux lourds sur du kaolin modifié au sulfate et au phosphate. Sciences appliquées de l'argile , 29 (2), 145-148. »
- [4] « M. Sarkar, S. Poddar, Spectral studies of methyl violet in aqueous solutions of different surfactants in supermicellar concentration region, Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Biomol. Spectrosc. 55 (1999) 1737–1742. »
- [5] « Liu, P., & Zhang, L. (2007). Adsorption de colorants à partir de solutions ou de suspensions aqueuses avec des nano-adsorbants d'argile. Technologie de séparation et de purification , 58 (1), 32-39. »
- [6] « BOUDERGA Meryem. ADSORPTION DU VERT MALACHITE PAR DES COMPOSITES « ALGINATE/BENTONITE ». UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEN. Diplôme de master. 2015 ».
- [7] « Définition : qu'est-ce que l'eau ? | Culligan ». <https://www.culligan.fr/conseils/qu-est-ce-que-l-eau/> (consulté le 17 juin 2022).
- [8] « Les trois états de l'eau | ScienceJunior.fr », 21 novembre 2013. <http://sciencejunior.fr/chimie/les-trois-etats-de-leau> (consulté le 17 juin 2022).
- [9] C. Millot, « 4. La molécule d'eau et la liaison hydrogène », in *L'eau à découvert*, A. Euzen, C. Jeandel, et R. Mosseri, Éd. Paris: CNRS Éditions, 2017, p. 54-55. Consulté le: 17 juin 2022. [En ligne]. Disponible sur: <http://books.openedition.org/editions-cnrs/9795>
- [10] S. Billon, « La molécule d'eau ». <https://www.plantes-et-eau.fr/documentation/outils-et-concepts-de-base/13-les-trois-etats-de-l-eau-et-leurs-changements/53-la-molecule-d-eau> (consulté le 17 juin 2022).
- [11] « Le grand cycle de l'eau (cycle naturel) | Agence de l'Eau Artois-Picardie ». <https://www.eau-artois-picardie.fr/education-leau-dossiers-thematiques/le-grand-cycle-de-leau> (consulté le 17 juin 2022).
- [12] « cycle de l'eau- Lenntech ». <https://www.lenntech.fr/cycle-eau.htm> (consulté le 17 juin 2022).

- [13] *Le traitement des eaux*. Consulté le: 17 juin 2022. [En ligne]. Disponible sur: https://books.google.com/books/about/Le_traitement_des_eaux.html?hl=fr&id=i3Jnfi13pQC
- [14]: « société dégrément, mémento technique de l'eau. Tom I1 ed. Paris dégriment 1989 ».
- [15]: « (BLIEFERT et PERRAUD, 2001) : Chimie de l'environnement : Air, Eau, Sols, Déchets. Edition de Boeck, 477p. »
- [16] « Pollution de l'eau : définition et explications », *AquaPortail*.
<https://www.aquaportail.com/definition-14353-pollution-de-l-eau.html> (consulté le 17 juin 2022).
- [17] « La pollution de l'eau », *Surfrider Ocean Campus*. <https://fr.oceancampus.eu/cours/7Mc/la-pollution-de-leau> (consulté le 17 juin 2022).
- [18] « Analyse physico-chimique/ Présentation generale ».
https://www.oieau.fr/ReFEA/fiches/AnalyseEau/Physico_chimie_PresGen.htm (consulté le 17 juin 2022).
- [19] « Paramètres physiques et chimiques des eaux et commentaires* », *Cpepesc*, 31 décembre 2014. <https://cpepesc.org/6-nature-et-pollutions/2-eaux-et-milieus-aquatiques-sources-de-pollutions-et-atteintes/2-qualite-des-eaux-pollutions-etat-des-cours-deau/2-bonne-qualite-ou-pollution-des-eaux/parametres-physiques-et-chimiques-de-leau-indicateurs-des-pollutions/les-differents-parametres-physiques-et-chimiques-des-eaux-et-commentaires/> (consulté le 17 juin 2022).
- [20] H. B. Mansour, O. Boughzala, dorra Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, et R. Mosrati, « Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement », *Rev. Sci. L'eau*, vol. 24, n° 3, p. 209-238, nov. 2011, doi: 10.7202/1006453ar.
- [21] « Benamraoui, F. (2018). Élimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture (Doctoral dissertation). »
- [22] « Adsorption de colorant anionique «méthylorange» sur un biosorbant (coquille d'amande).pdf ».
- [23] H. Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, et R. Mosrati, « Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement », *Rev. Sci. L'eau J. Water Sci.*, vol. 24, n° 3, p. 209-238, 2011, doi: 10.7202/1006453ar.
- [24] « Etude de l'élimination du Plomb, du Zinc et du cadmium par adsorption sur un charbon actif préparé à base des noyaux de jujube..pdf ».
- [25] « Adsorption de colorant anionique «méthylorange» sur un biosorbant (coquille d'amande).pdf ».

- [26] « 2013-966-0a053.pdf ».
- [27] M. T. Yagub, T. K. Sen, S. Afroze, et H. M. Ang, « Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review », *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 209, p. 172-184, juill. 2014, doi: 10.1016/j.cis.2014.04.002.
- [28] « M. T. Yagub, T. K. Sen, S. Afroze, et H. M. Ang, « Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review », *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 209, p. 172-184, juill. 2014, doi: 10.1016/j.cis.2014.04.002. »
- [29] L. Manal, « Elimination du zinc par adsorption et par coagulation-floculation », p. 148.
- [30] « these Bahnes.Z 26-09-2018.pdf ».
- [31] « Bouchemal F et Achour S. (2007). Essais d'adsorption de la Tyrosine sur charbon actif en poudre et en grain (laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface. *Laryss Journal* n° 6, 81-89 ».
- [32] « Mekid,N ;Firad,T.(2021),Etude de l'élimination d'un colorant cationique par adsorption sur un géomatériau préparé à partir d'un mélange de charbon actif et d'un sous-produit de kaolin.mémoire Maste,Universié Akli Mohand Oulhadj-Bouira,p24-25. »
- [33] « Adsorption Du Vert Malachite Par Des Composites « Alginatebentonite ».pdf ».
- [34] « memoire master bazine et achour 2021 .pdf ».
- [35] « Ait Salem, Djouher.pdf ».
- [36] « Volesky B., Biosorption process simulation tools, *Hydrometallurgy*, 2003, 71, p. 179- 190 ».
- [37] « Limousin, G., Gaudet, JP, Charlet, L., Szenknect, S., Barthes, V., & Krimissa, M. (2007). Isothermes de sorption : Une revue sur les bases physiques, la modélisation et la mesure. *Géochimie appliquée* , 22 (2), 249-275 ».
- [38] M. Baudu, P. Le Cloirec, et G. Martin, « Modélisations des isothermes d'adsorption sur charbon actif de composés aromatiques en solution aqueuse », *Chem. Eng. J.*, vol. 41, n° 2, p. 81-89, juill. 1989, doi: 10.1016/0300-9467(89)80075-9.
- [39] « Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., Shukla, SS et Dorris, KL .L'élimination des métaux lourds des solutions aqueuses par adsorption de sciure de bois - élimination du cuivre. *Journal des matières dangereuses* , (2000). 80 (1-3), 33-42. »
- [40] « Attia, AA, Khedr, SA et Elkholy, SA (2010). Adsorption de l'ion chrome (VI) par le charbon actif acide. *Journal brésilien de génie chimique* , 27 (1), 183-193. »
- [41] « Hamdaoui, O., & Naffrechoux, E. (2007). Modélisation des isothermes d'adsorption du phénol et des chlorophénols sur charbon actif granulaire : Partie I. Modèles et équations à

- deux paramètres permettant la détermination des paramètres thermodynamiques. *Journal des matières dangereuses*, 147 (1-2), 381-394 ».
- [42] « Hamdaoui, O., & Naffrechoux, E. (2007). Modélisation des isothermes d'adsorption du phénol et des chlorophénols sur charbon actif granulaire : Partie I. Modèles et équations à deux paramètres permettant la détermination des paramètres thermodynamiques. *Journal des matières dangereuses*, 147 (1-2), 381-394. »
- [43] Y. S. Ho, J. C. Y. Ng, et G. McKay, « Kinetics of Pollutant Sorption by Biosorbents: Review », *Sep. Purif. Methods*, vol. 29, n° 2, p. 189-232, oct. 2000, doi: 10.1081/SPM-100100009.
- [44] « H. Mohamed., « Contribution à l'amélioration du procédé de fabrication de la céramique », Mémoire de magister, Faculté des sciences et sciences de l'ingénieur, Département de génie des procédés, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2007 ».
- [45] « Association Internationale Pour l'Etude des Argiles, Newsletter n°32, February 1996 ».
- [46] « M. Tatiana DIATTA., « Matière première argileuses du Sénégal: caractéristique et applications aux produits céramiques de grande diffusion », these de doctorat, Ecole Doctorale Sciences, Technologies et Ingénierie (ED-STI) & Ecole Doctorale, Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Énergétique et Aéronautique (SI-MMEA), Université Assane Seck De Ziguinchor et l'Université De Limoges, Le 23 Mai 2016 ».
- [47] « F. Valencia., « Caractérisations des particules fines d'un matériau granulaire de fondation par l'essai au bleu de méthylène. », Département de génie civil, Faculté des sciences et de génie, Université Laval Canada, Rapport GCT-2008. »
- [48] « B. Velde., Origin and mineralogy of clays, *Clays and the environment*, Springer, P8-41, 1995. »
- [49] « B. Yassine., « Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse », these de doctorat, Ecole Doctorale de sciences Fondamentales et appliquées, Université De Nice- Sophia Antipolis –UER Sciences, Tetouan, Le 28 octobre 2016 ».
- [50]: « H.V.TERRISSE, <<Interaction des silicates de calcium hydratés, principaux constituants du Ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles>>, thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 2000. »
- [51] « N.JOZJA, << étude de matériaux argileux albanais : Caractérisation multi-échelle d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur perméabilité>>, thèse de doctorat de l'université d'Orléans, 2003. »
- [52]: « H.ROQUES, << FONDEMENT théorique du traitement chimique des eaux>>, Vol I, Techniques et documentation, Lavoisier, Paris, 1990. »

- [53] « S.PAUMIER, << FACTEURS déterminant l'organisation et la rhéologie du système argile-eau pour des suspensions de Smectite>>, thèse de doctorat, Université de Poitiers, France, 2007 ».
- [54] « N. Kania, A. Ponchel et E. Monflier, 2011 « La catalyse organométallique en phase aqueuse assistée par des charbons actifs», Techniques de L'ingénieur, in 142 ».
- [55] « Babel, S., & Kurniawan, TA (2003). Adsorbants à faible coût pour l'absorption de métaux lourds à partir d'eau contaminée : une revue. Journal des matières dangereuses , 97 (1-3), 219-243 ».
- [56] « Hai, FI, Yamamoto, K., Nakajima, F. et Fukushi, K. (2011). Bioréacteur à membrane bioaugmentée (MBR) avec une zone remplie de CAG pour le traitement des eaux usées textiles à haut débit. Recherche sur l'eau , 45 (6), 2199-2206. »
- [57] « Sani, RK et Banerjee, UC (1999). Décoloration des colorants triphénylméthane et des effluents textiles et colorants par Kurthia sp. Technologie enzymatique et microbienne , 24 (7), 433-437 ».
- [58] « Ayrat, C. (2009). Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif (Doctoral dissertation ».
- [59] « Chaouch, N. (2014). Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physico-chimique des eaux polluées (Doctoral dissertation, UB1) ».
- [60] « de Oliveira Penalver, T. F. (2011). Etude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone/charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse (Doctoral dissertation, Université d'Orléans) ».
- [61] « www.planete-energies.com/...charbon/la-formation-du-charbon-55.html. »
- [62] « -Nancy Mirghaffari, N. (1998). Décontamination des solutions contenant des métaux lourds par des déchets forestiers ou agricoles (Doctoral dissertation, Vandoeuvre, INPL). »
- [63] « Nouzha, B. (2017). Elimination du 2-Mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre ».
- [64] « Fernandez Ibanez, E. (2003). Etude de la carbonisation et de l'activation de précurseurs végétaux durs et mous (Doctoral dissertation, Université de Neuchâtel ».
- [65] « AMUHF, « Epuration digestive lors des intoxications digestives », Nimes, le 27 novembre.1992 ».
- [66] « Brique : Définition simple et facile du dictionnaire ». <https://www.linternaute.fr/dictionnaire/fr/definition/brique/> (consulté le 18 juin 2022).
- [67] « Brique _ composition, mise en œuvre, entretien, prix - Ooreka.pdf ».

- [68] « Les différentes fabrications de brique : méthodes - Ooreka ». <https://construction-maison.ooreka.fr/astuce/voir/656717/les-differentes-fabrications-de-brique> (consulté le 19 juin 2022).
- [69] « Yassine BENTAHAR. Caractérisation physicochimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse. UNIVERSITÉ de Nice-Sophia Antipolis. Thèse de doctorat.2016. »
- [70] « K. Porkodi, K. Vasanth Kumarb, Journal of Hazardous Materials 143 (2007) 311. »
- [71] « Boucherit, N. Traitement des colorants textiles par procédés de couplage: Fenton-Enzyme (Doctoral dissertation, Université de Tizi Ouzou-Mouloud Mammeri). »
- [72] « Koller, E. (2004). Traitement des pollutions industrielles: Eau, Air, Déchets, Sols. Boues. DUNOD. PARIS ».
- [73] « N.NAIT MERZOUG, 2014 «Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques», mémoire de magister, université de Souk-Ahras ».
- [74] « E.GUECHI, 2013 «Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût », thèse de doctorat, université d'Annaba ».

Résumé

Le but de cette étude est l'élaboration de géomatériaux composés de bentonite, brique et charbon actif en vue de leur utilisation, pour l'élimination d'un polluant industriel textile (vert malachite). Les deux adsorbants étudiés ont d'abord été caractérisés. Les résultats des essais d'adsorption ont montré que l'augmentation de la masse d'adsorbant, de la concentration initiale, du pH de solution et la température favorisent l'adsorption du colorant. L'application des modèles de Langmuir et Freundlich pour la modélisation des isothermes d'adsorption a démontré que le modèle de Langmuir décrit mieux le processus d'adsorption du vert de malachite sur les deux adsorbants étudiés.

Mots clés: adsorption, brique, bentonite, charbon actif, vert de malachite, géomatériaux.

Summary:

The purpose of this study is to develop geomaterials composed of bentonite, brick and activated carbon by using them for the elimination of an industrial textile pollutant (malachite green). The two adsorbents studied were first characterized. The results of the adsorption tests showed that the increase in the mass of adsorbent, the initial concentration, the pH of the solution and the temperature promote the adsorption of the dye. The application of the Langmuir and Freundlich models for the modeling of the adsorption isotherms demonstrated that the Langmuir model better describes the adsorption process of malachite green on the two adsorbents studied.

Keywords: adsorption, brick, bentonite, activated carbon, malachite green, geomaterials.

ملخص

الغرض من هذه الدراسة هو تطوير مواد أرضية مكونة من البنتونيت والطوب والكربون المنشط باستخدامها للتخلص من ملوثات النسيج الصناعية (الملكييت الأخضر). تم تمييز الممتزتين اللتين تمت دراستهما لأول مرة. أظهرت نتائج اختبارات الامتزاز أن الزيادة في كتلة المادة الماصة والتركيز الأولي ودرجة الحموضة في المحلول ودرجة الحرارة تعزز امتصاص الصبغة. أظهر تطبيق نماذج لانجموير وفريوندليش لنمذجة متساوي الامتزاز أن نموذج لانجموير يصف بشكل أفضل عملية امتزاز أخضر الملكييت على الممتزتين المدروستين.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز ، الطوب ، البنتونيت ، الكربون المنشط ، اخضر الملاكييت ،موادأرضية.