



Réf : ...../UAMOB/F.SNV.ST/DEP.BIO/2020

## MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

### EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME MASTER

**Domaine :** SNV      **Filière :** Sciences Biologiques  
**Spécialité :** biodiversité et environnement

**Présenté par :**

*Mekid Nadjoua & Firad Tinhinane*

**Thème**

**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**

**Soutenu le:** 15 /07/2021

**Devant le jury composé de :**

<i>Nom et Prénom</i>	<i>Grade</i>		
<i>Tafer Mourad</i>	<i>MAA</i>	<i>Univ. de Bouira</i>	<i>Président</i>
<i>Mouni Lotfi</i>	<i>Pr</i>	<i>Univ. de Bouira</i>	<i>Promoteur</i>
<i>Bouchelkia Nasma</i>	<i>Doctorante</i>	<i>Univ. de Béjaia</i>	<i>Copromotrice</i>
<i>Hamri Nadia</i>	<i>MAA</i>	<i>Univ. de Bouira</i>	<i>Examinatrice</i>

**Année Universitaire : 2020/2021**

# ***REMERCIEMENTS***

## **REMERCIEMENTS**

*Le plus grand merci revient à DIEU qui lui seul nous a guidé dans le bon sens durant notre vie*

*et nous a aidé à réaliser ce travail.*

*Nous exprimons notre plus profonde gratitude à Mr le professeur Mouni Lotfi et Mme Bouchelkia Nasma 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 des deux laboratoires 8 et 10 et les ingénieurs de la faculté SNV 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***

***Je dédie ce modeste travail à :***

***Mes chers parents qui m'ont doté d'une éducation digne. Leurs sacrifices, leur patience a fait de moi ce que je suis maintenant que  
DIEU me les garde incha'allah.***

***Mes deux petits frères Mimou et Badro.***

***A mes grands parents***

***A mes amis et à tous mes collègues.***

***TINA***



## **DEDICACES**

*Grâce à DIEU 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 chers parents; tout mon respect et affection*

*en témoignage de leur soutien, sacrifice, patience, ainsi*

*que pour leurs conseils et orientations dans ma vie.*

*A mon frère Youcef et mes chères soeurs: seuhir, Hanan , Zineb, Hafida, Kanza, Maroua, wahiba ,Abir et fadoua pour les efforts et l'attachement qu'ils m'ont fournis pour me supporter.*

*A ma chère grand-mère et toute ma famille.*

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

*A tous mes amis de la promo master2 Biodiversité et environnement de L'université de Bouira en particulier Maroua.*

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

*A tous ceux que j'aime.*

# *Sommaire*

# Sommaire

Sommaire .....	8
Listes des Figures.....	14
Listes des Tableaux.....	17
Introduction générale .....	1
Chapitre I.....	4
Généralités sur les colorants .....	4
I.1.Introduction .....	5
I.2.Définition .....	6
I.3.Classification des colorants textiles .....	6
I.3.1. Classification chimique .....	6
I.3.2.Classification tinctoriale .....	8
I.4.Utilisations des colorants .....	11
I.5.Toxicité et impact environnemental.....	11
I.6. Méthodes de traitements des colorants .....	12
I.6.1.Traitement biologique.....	13
I.6.2.Méthodes chimiques.....	14
I.6.3 Méthode physico-chimique coagulation – floculation.....	14
I.6.4 Méthodes physiques .....	14
Chapitre II Généralités sur l'adsorption.....	16
II.1.Définition .....	17
II.2.Types d'adsorption : .....	17
II.3.Mécanisme d'adsorption.....	17
II.4.Facteurs influençant d'adsorption.....	18
II.5. Isothermes d'adsorption.....	19
II.5.1. Classification des isothermes d'adsorption .....	19
II.5.2.Modélisation des isothermes d'adsorption .....	20
II.6.La cinétique d'adsorption.....	23
II.7.Les différents types d'adsorbants .....	25
Chapitre III Généralités sur matériaux utilisés .....	28



III.1. Généralités sur les argiles .....	29
III.1.1. Définition des argiles .....	29
III.1.2. Structure des minéraux argileux (55) .....	29
III.1.3. Propriétés des minéraux argileux .....	30
III.1.5. généralités sur le Kaolin .....	31
III.2 Généralité sur le charbon actif .....	37
III.2.1 Définition .....	37
III.2.2. Origine du charbon actif .....	37
III.2.3. Les types du charbon actif .....	37
III.2.4. Préparation du charbon actif .....	38
III.2.5. Structure et propriétés superficielles du charbon actif .....	39
III.2.6. Domaines d'utilisation des charbons actifs .....	40
III.3 Généralité sur le plâtre .....	42
III.3.1. Les différentes phases du système $\text{CaSO}_4, x\text{H}_2\text{O}$ .....	42
III.3.2. Le gypse .....	43
III.3.3. le plâtre .....	43
III.3.4. Le plâtre extra fin de COLPA spa, EL Adjiba, Bouira .....	44
Chapitre IV Matériel et Méthodes .....	45
IV.1. Matériel utilisé .....	46
IV.2. Appareillage .....	46
IV.3. produits utilisés .....	48
IV.4. préparation du sous-produit du kaolin de Tamazirt utilisé GW2 .....	48
IV.5. préparation du charbon actif utilisé à partir des noyaux de Zyzyphus Lotus L. ....	49
IV.6. préparation du plâtre utilisé : SH fin de Colpa Spa, Bouira .....	49
IV.7. préparation des géomatériaux étudiés .....	49
IV.8. méthodes de caractérisation des géomatériaux préparés .....	49
IV.8.1. détermination de l'indice de bleu de méthylène et de la surface spécifique BM .....	49
IV.8.2. Détermination du taux d'humidité : .....	50
IV.8.3. Détermination du pH charge nulle ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) .....	51
IV.8.4. Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) .....	51
IV.9. Préparation de solutions utilisées .....	51

IV.9. 1. Présentation du colorant utilisé : le bleu de méthylène : .....	51
IV.9.2. préparation des solutions de bleu de méthylène (BM) .....	52
IV.9.3. la courbe d'étalonnage .....	52
IV.10. Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur le GWSS et sur le géomatériau .....	53
IV.10.1. Effet du temps de contact et de la concentration initiale du colorant	53
IV.10.2. Effet de la concentration initiale de l'adsorbant .....	53
IV.10.3. Effet du pH initial de la solution.....	54
IV.10.4. Effet de la température.....	54
Chapitre V Résultats et discussion .....	55
V.1. Caractérisation des adsorbant .....	56
V.1.1détérmination de l'indice de bleu de méthylène et de la surface spécifique BM.....	56
V.1.2. Détermination du taux d'humidité (mc).....	56
V.1.3. Détermination du pH charge nulle ( $pH_{pzc}$ ).....	57
V.1.4. Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) .....	59
V.2. Etude de l'adsorption du bleu de méthylène sur le GWSS et sur le géomatériau préparé .....	59
V.2.1. Etalonnage de solution .....	60
V.2.3. Effet de la concentration initiale de l'adsorbant.....	61
V.2.4. Effet du pH initial de la solution .....	63
V.2.5. Effet de la température .....	63
V.3. La modélisation de la cinétique d'adsorption.....	64
V.3.1. Le modèle pseudo 1 <sup>er</sup> ordre.....	64
V.3.2. Le modèle pseudo 2eme ordre.....	66
V.4. Isothermes d'adsorption du Bleu méthylène .....	68
V.4.1. L'isotherme de Langmuir .....	68
V.4.2. L'isotherme de Freundlich .....	75
Conclusion générale.....	77
Références Bibliographiques .....	79

## *Liste des figures*

## Listes des Figures

Figure 1 Structure de la molécule d'un colorant à mordant.....	9
Figure 2 Structure de la molécule d'un colorant développé ou azoïques insolubles .....	10
Figure 3 :Structure de la molécule d'un colorant à cuve .....	10
Figure 4 : Phénomène et étape de transfert de soluté vers la surface du charbon actif (31)....	18
Figure 5 : classification des isothermes d'adsorption selon Giles. [26] .....	19
Figure 6 Eléments structuraux des argiles : les tétraèdres(56). .....	30
Figure 7 : Eléments structuraux des argiles : les octaèdres(56).....	30
Figure 8 : Structure type 1:1, cas de la kaolinite (75).....	32
Figure 09 : Schéma du procédé de traitement de Kaolin de Tamazert(71) .....	36
Figure 10 : Une feuille de graphène [75] .....	39
Figure 11 : Représentation schématique des microstructures du charbon actif [74]. .....	39
Figure 12 : structure du charbon actif .....	39
Figure 13 : Centrifugeuse.....	47
Figure 14 : Plaque magnétique agitatrice à 15 postes.....	47
Figure 15 : Plaque magnétique chauffante.....	47
Figure 16 : Etuve.....	47
Figure 17 : Jar test.....	47
Figure 18 : Structure du bleu de méthylène. ....	52
Figure 19 : Détermination du pH charge nulle des géomatériaux et GWSS étudiés.....	57
Figure 20 : La courbe d'étalonnage du cobalt .....	59
Figure 21 : la courbe d'étalonnage du BM. ....	59
Figure 22 : Effet du temps de contact et de la concentration initiale de GWSS	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
Figure 23 : Effet de la concentration initiale de l'adsorbant Géo 85% sur l'adsorption du BM .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
Figure 24 : Effet de la concentration initiale de l'adsorbant Géo 85% sur le rendement d'élimination du BM.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
Figure 25 : Effet du pH initial de la solution sur le rendement d'élimination du BM...	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
Figure 26 : Effet de la température sur l'adsorption du BM sur Géo85% et GWSS .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>

Figure 27 : Représentation graphique du modèle de pseudo 1er ordre de GWSS.....**Erreur ! Signet non défini.**

Figure 28 : Représentation graphique du modèle de pseudo 1er ordre de Géo 85% .....**Erreur ! Signet non défini.**

Figure 29 : Représentation graphique du modèle de pseudo-second ordre de GWSS. .**Erreur ! Signet non défini.**

Figure 30 : Représentation graphique du modèle de pseudo-second ordre de Géo 85%.  
.....**Erreur ! Signet non défini.**

Figure 31 : isotherme d'adsorption du BM sur le GWSS et Géo 85%. .....67

Figure 32 : Application du modèle de Langmuir-1 à l'adsorption du BM sur GWSS. ....68

Figure 33 : Application du modèle de Langmuir-1 à l'adsorption du BM sur le GWSS. ....68

Figure 34 : Application du modèle de Langmuir-1 à l'adsorption du BM sur GWSS. ....69

Figure 35 : Application du modèle de Langmuir-1 à l'adsorption du BM sur GWSS. ....69

Figure 36 : Application du modèle de Langmuir-1 à l'adsorption du BM sur le GWSS.  
.....**Erreur ! Signet non défini.**

Figure 37 : Application du modèle de Langmuir-1 à l'adsorption du BM sur le Géo 85%.  
.....**Erreur ! Signet non défini.**

Figure 38 : Application du modèle de Langmuir-1 à l'adsorption du BM sur le Géo 85%.  
.....**Erreur ! Signet non défini.**

Figure 39 : Application du modèle de Langmuir-1 à l'adsorption du BM sur le Géo 85%.  
.....**Erreur ! Signet non défini.**

Figure 40 : Application du modèle de Langmuir-1 à l'adsorption du BM sur le Géo 85%.  
.....**Erreur ! Signet non défini.**

Figure 41 : Application du modèle de Langmuir-1 à l'adsorption du BM sur le Géo 85%.  
.....**Erreur ! Signet non défini.**

Figure 42 : isotherme de Freundlich de Géo 85% .....**Erreur ! Signet non défini.**

Figure 43 : isotherme de Freundlich de GWSS. ....**Erreur ! Signet non défini.**

## *Liste des tableaux*

## Liste des Tableaux

Tableau 1 classification chimique des colorant.....	7
Tableau 2 : les différentes formes de l'équation de Langmuir[40].....	22
Tableau 3 :tableaux des produits utilisées .....	48
Tableau 4 : la surface spécifique du bleu de méthylène .....	56
Tableau 5 : les valeurs de taux d'humidité de GWSS et les géomatériaux .....	57
Tableau 6 : pH charge nulle des géomatériaux et GWSS étudiés.....	58
Tableau 7 : les valeurs de la capacité d'échange cationique (CEC) .....	59
Tableau 8 : Paramètres cinétiques pour l'adsorption de BM sur le GWSS aux diverses concentrations (Modèle de 1er ordre) .....	64
Tableau 9 : Paramètres cinétiques pour l'adsorption de BM Sur GWSS et Géo 85% aux diverses concentrations (modèle de pseudo second ordre). .....	66
Tableau 10 : Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption du GWSS et Géo85 sur le BM par le modèle de Langmuir. ....	73
Tableau 11 :Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption de GWSS et Géo 85% .....	75

# *Introduction générale*



L'eau figure au premier plan des ressources naturelles primordiales pour la vie de l'homme, cependant et malheureusement elle est le réceptacle universel de tout type de pollution [1]. La pollution des eaux par les matières organiques est un problème mondial dont les aspects et la portée sont évidemment différents selon le niveau de développement des pays. Il est important que les concentrations des produits polluants soient les plus faibles possibles [2]. La pollution chimique a différentes origines qu'il est nécessaire de connaître car le mode d'apport du toxique au milieu naturel, conditionne souvent le choix des techniques à adopter pour prévenir et combattre cette pollution [3].

Pour le grand public, un effluent coloré est obligatoirement pollué et dangereux. Chaque année et d'après notre Ministère de l'Environnement plus de 100 millions de m<sup>3</sup> 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 de l'homme [4].

Parmi les industries consommatrices d'eau en grande quantité, celle du textile avec celle de la tannerie en tête de liste. Les secteurs de teintures, de l'impression ou du finissage du textile y occupent une place de choix. Ces activités génèrent une pollution importante en eaux résiduaires. Ces effluents sont très chargés en colorants acides ou basiques, des sels et des adjuvants. L'élimination de la couleur est considérée aussi importante que l'enlèvement des contaminants chimiques soluble incolores [5]. La législation sur l'élimination des colorants des effluents industriels est devenue pendant ces dernières années de plus en plus sévères [6]. Cependant, 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 le traitement physico-chimique conventionnel. L'utilisation des argiles et charbons actifs fabriqués à partir des résidus d'agriculture comme adsorbants, présente un intérêt dans le traitement des eaux de rejets industriels. 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 [7].

Ce mémoire s'intéresse à la valorisation des argiles dans l'adsorption des polluants colorés. Notre intérêt s'est concentré sur l'étude du sous-produit de l'industrie de kaolin de

Tamazert ; GW2, utilisé fréquemment comme produits de céramique et rarement comme adsorbants des colorants (de textile ou de tannerie) et du phénol, ...etc.

Le développement de ce mémoire est articulé autour de deux grandes parties :

La synthèse bibliographique subdivisée en trois principaux chapitres portant dans le 1<sup>er</sup> chapitre des généralités sur les colorants. Le deuxième chapitre décrit le phénomène d'adsorption et le dernier regroupe des généralités sur les argiles et charbons actifs.

La deuxième grande partie, nommée étude expérimentale, dans laquelle sont présentés les résultats relatifs à la préparation et la caractérisation de l'argile GWSS et Géo 85 et aux essais d'adsorption du bleu de méthylène sur le GWSS et le Géo 85

Enfin le manuscrit se termine par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude.

# Chapitre I

## *Généralités sur les colorants*

### **I.1.Introduction**

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Ces colorants peuvent contenir des groupements fonctionnels, naturels ou bien provenant de réactions chimiques ou de synthèse. Ces derniers présentent de nombreuses applications dans différents domaines comme par exemples la teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres, les colorations des denrées alimentaires, les colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques [8]. Pour leurs majorités, ces colorants sont des composés difficilement biodégradables, ils sont reconnus, toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux.

## **I.2.Définition**

Les colorants sont définis comme des produits capables de teindre des substances de manière durable. Ils ont des groupements qui leur confèrent de la couleur, appelés chromophore et des groupements qui leur permettent de se fixer: auxochromes. Les colorants sont connus pour leur capacité à absorber la lumière dans le spectre du visible (380 à 750 nm). La lumière blanche est convertie en lumière colorée par réflexion corporelle ou transmission ou diffusion, qui est le résultat de l'absorption sélective d'énergie par les chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Le chromophore est plus susceptible de générer des électrons.[9]

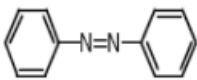
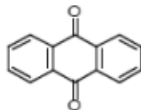
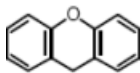
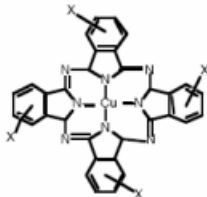
## **I.3.Classification des colorants textiles**


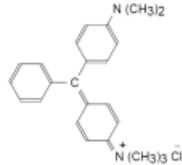
Avant la découverte des colorants et pigments synthétiques, un nombre limité de colorants naturels a été obtenu à partir de plantes, d'animaux et de minéraux. La classification des colorants est devenue obligatoire en raison de l'augmentation considérable de leurs types et nombres. Pour cette raison, ils sont classés en fonction de leur structure, source, couleur, solubilité et méthodes d'application. Les colorants seront étudiés dans deux groupes différents en fonction des structures chimiques et des méthodes d'application. Les groupes de classification de base ont été déterminés en tant que colorants azoïques, anthraquinone, indigoïdes, phtalocyanine, xanthène, triphénylméthanes, nitrés et nitrosés en tenant compte de leurs structures chimiques. Selon la méthode d'application, ils ont été regroupés en colorants réactifs, dispersés, acides, basiques, directs et de cuve. Cependant, la classification des pigments en tant que pigments organiques et inorganiques est également été considérée comme une manière appropriée. [10]

### **I.3.1. Classification chimique**

La classification des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore et est représentée dans le tableau ci-dessus (11.12) :

Tableau 1 classification chimique des colorant

Le colorant	Caractéristique et propriété générale	Structure chimique
<b>Les colorants azoïques</b>	Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo ( $-N=N-$ ) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudoaromatiques liés par un groupe chromophore azo.	
<b>Les colorants anthraquinoniques</b>	D'un point de vue commercial, ces colorants sont 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 amines.	
<b>Les colorants xanthène</b>	Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie.	
<b>Les phthalocyanines</b>	Ils ont 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.)	

<b>Les colorants nitrés et nitrosés</b>	Ces colorants forment une classe 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 (-NO <sub>2</sub> ) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés)	
<b>Les colorants triphénylméthanes</b>	Les triphénylméthanes sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes	

### I.3.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant - substrat est du types ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes

#### ➤ Les colorants acides ou anioniques:

En raison de leurs groupements sulfonâtes 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.

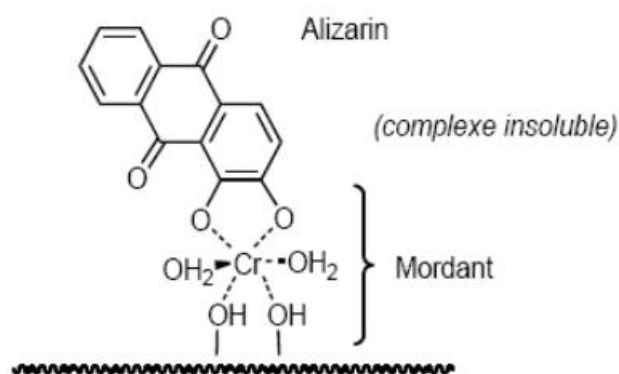
L'affinité colorant - fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles.

➤ **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

➤ **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.



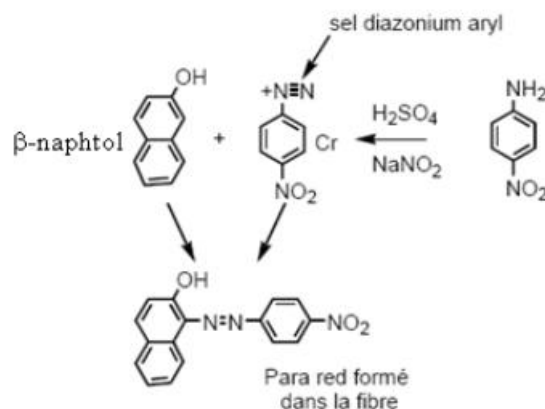
**Figure 01 :** Structure de la molécule d'un colorant à mordant [11]

➤ **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.



➤ **Les colorants développés ou azoïques insolubles :**



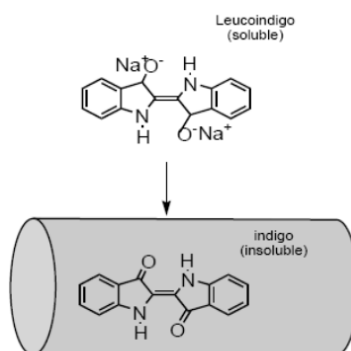
**Figure 02 :** Structure de la molécule d'un colorant développé ou azoïques insolubles [11]

➤ **Les colorants dispersés appelés aussi plastosolubles**

Sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer. Les colorants dispersés sont largement utilisés dans la teinture de la plupart des fibres manufacturées, surtout le polyester.

➤ **Les colorants de cuve**

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leucodérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim



**Figure 03 :** Structure de la molécule d'un colorant à cuve [11]

#### I.4.Utilisations des colorants

Les domaines d'application des colorants sont nombreux et variés, voici les plus grands domaines répandus :[11.12]:

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

#### I.5.Toxicité et impact environnemental

##### a. Les dangers évidents

➤ Eutrophisation : Différents ions peuvent être évacués dans le milieu naturel tel que le nitrate libéré sous l'action des microorganismes sur les colorants. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère la prolifération anarchique de celles-ci et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

➤ Sous-oxygénation : Lorsque des charges importantes de matière organique issues des colorants sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan (1994) estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

➤ Couleur, turbidité, odeur: L'accumulation des colorants dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, d'odeurs pestilentielles et de colorations anormales.

Willmott et al ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de  $5 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ . En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

**b. Les dangers à long terme**

➤ La persistance: les colorants organiques synthétiques, en particulier azoïques, sont des composés très résistants à la dégradation biologique naturelle. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique :

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés.
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques.
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituant.
- Les substituants halogènes augmentent la persistance des colorants tels que les groupements alkyles.

➤ Bioaccumulation : Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la désorption d'une substance telle qu'un colorant, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

➤ Sous-produits de chloration (SPD) : Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhane (THM) (santé canada 1999) dont les concentrations peuvent atteindre plusieurs centaines de  $\text{mg.l}^{-1}$ . Les SPD sont responsables du développement de cancers du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme. [6]

**I.6. Méthodes de traitements des colorants**

Le secteur textile est l'une des branches d'activité qui génère la moitié des flux de pollution industrielle. Les eaux usées de cette zone peuvent être très colorées et difficiles à manipuler. La coloration de ces eaux usées est de plus en plus reconnue comme un ennui majeur. La plupart de ces eaux sont représentées par la finition incluant le prétraitement (Décollage, blanchiment), teinture ou impression et opérations pour conférer des caractéristiques aux fibres textiles et la majorité de ces traitements sont grande consommation d'eau ( $200 \text{ l.kg}^{-1}$ ) [14]

**I.6.1. Traitement biologique**

La présence dans les eaux ou dans le sol, de polluants organiques a toujours existée. Leur élimination par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes: traitements en aérobie; ils sont effectués en présence de l'oxygène et traitement en anaérobie; dans ce cas, les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène.

**Traitement aérobie**

Des réacteurs dits à lits bactériens sont utilisés pour cet effet. Ils sont constitués d'une unité de boue activée où les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies et autres microorganismes. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation. Ce procédé est resté longtemps un moyen pour dégrader un grand nombre de polluants organiques, il s'est avéré efficace pour une certaine catégorie de rejets textiles [14]. Notons cependant que des colorants tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs se sont révélés persistants à ce mode de traitement [15.16]. La décoloration observée dans ces cas est attribuée à l'adsorption de ces polluants sur la boue activée et non à leur dégradation.

**Traitement anaérobie**

En absence de l'oxygène, la digestion anaérobie des composés organiques conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Ce procédé présente une efficacité importante dans le traitement des effluents très chargés caractérisés par une DCO relativement élevée. Ce procédé utilisé dans les stations d'épuration des eaux permet de produire des quantités importantes en méthane qui est utilisé comme source d'énergie notamment pour le chauffage ou pour l'éclairage. Des études ont montré que la réduction voire la disparition de la couleur n'est pas accompagnée de la minéralisation des colorants, la formation de composés intermédiaires plus toxiques, notamment des amines a été signalée dans la littérature [17.18]. Venceslau et al. ont estimé la réduction de coloration par les procédés biologiques à seulement 10-20 %. Cette constatation laisse à présager d'autres techniques qui permettraient d'abaisser le degré de rétractabilité de la charge polluante en association avec les méthodes biologiques

### **I.6.2.Méthodes chimiques**

Les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour le traitement des produits organiques dangereux présents en faibles concentrations, en prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante et aussi pour le traitement des eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique. Les deux réactifs les plus souvent cités pour ce type de traitement sont  $H_2O_2$  et le Chlore. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie [19]. Mais l'oxydation seule par  $H_2O_2$  n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant [20].

### **I.6.3 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 flocculant chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floes). Les floes formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'aluminium donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et soufrés, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [21.22]. Par ailleurs, la coagulation–floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé: leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires.

### **I.6.4 Méthodes physiques**

#### **i. Adsorption sur charbon actif et autres matériaux**

L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquides que gazeux. Plusieurs modèles théoriques ont été élaborés pour décrire les mécanismes de ces phénomènes. Par ce procédé, le polluant est transféré de la phase fluide vers la surface du solide. Même avec le charbon actif qui est considéré comme l'adsorbant le plus efficace, ce mode de traitement reste très limité pour l'élimination de tous les colorants. Seuls les cationiques, colorant à mordant, dispersés ou dits de cuve et réactifs sont éliminés par cette technique [23].

#### **ii. Filtration sur membrane**

Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nanofiltration ou encore l'osmose inverse.

La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une «membrane écran» [24.25]. L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de DCO et des solides en suspension [26], et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation. En effet, ces procédés restent très limités dans leurs applications car ils nécessitent des investissements importants [27] à cause du prix des matériaux utilisés.

# Chapitre II

## *Généralités sur l'adsorption*

### II.1.Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial et réversible, elle peut être définie comme étant le phénomène de fixation des atomes ou des molécules sur la surface du solide. Elle permet d'extraire un soluté d'un solvant liquide ou gazeux. Le solide qui est le siège de cette adsorption est appelé solide adsorbant, ou simplement adsorbant, le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé adsorbat [28].

### II.2.Types d'adsorption :

Selon la nature des forces impliquées, deux types d'adsorption peuvent être distingués:

#### Adsorption physique (physisorption):

Il s'agit d'un processus impliquant des forces non spécifiques (forces de van der Waals) ; il n'y a pas de transformation chimique des molécules adsorbées, et la chaleur d'adsorption est réduite, du même ordre de valeur que la chaleur de condensation. Ce type d'adsorption est, en général, légèrement réversible [29,30].

#### Adsorption chimique (chimisorption) :

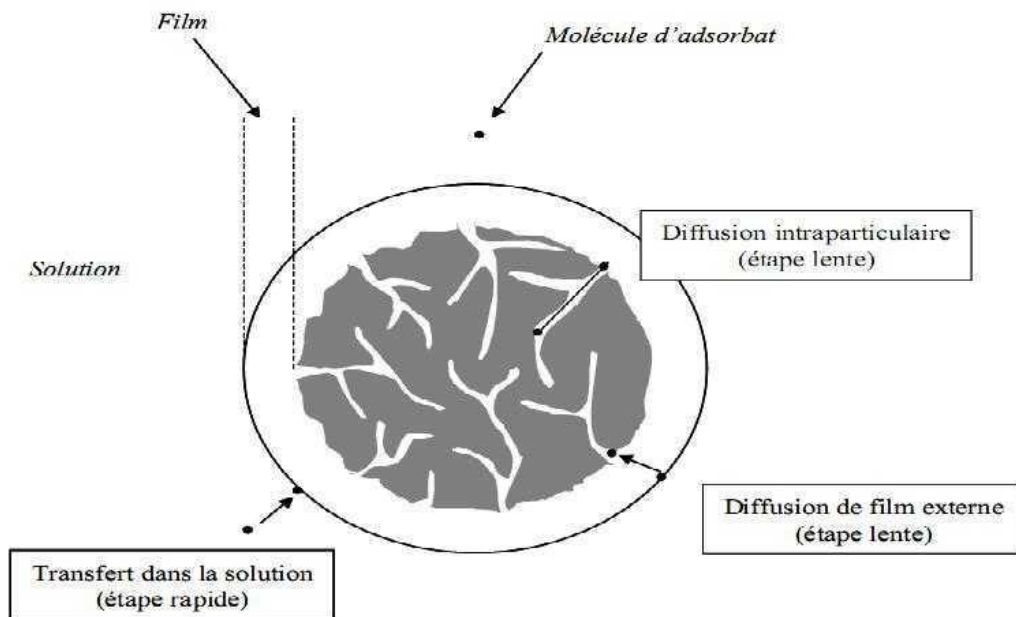
Dans le cas de l'adsorption chimique, le processus est issu d'une réaction chimique avec création de liaisons chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorption [31]. Des changements ont lieu dans les structures moléculaires, dégageant une énergie comprise entre 40 et 200 KJ/Mol [32]. Ce mode d'adsorption est en général irréversible.

### II.3.Mécanisme d'adsorption

Le mécanisme d'adsorption se déroule selon les étapes suivantes :

- Diffusion des molécules d'adsorbat à travers le film liquide entourant les particules de charbon actif.
- Transfert des molécules d'adsorbat de la phase liquide à la phase solide.
- Diffusion le long des parois des macropores.
- Diffusion lente du soluté des macropores vers les micropores.
- Fixation sur les sites actifs.
- Les trois premières étapes se déroulent pratiquement rapidement, contrairement aux deux dernières qui sont beaucoup plus lentes [33].





**Figure 04** : Phénomène et étape de transfert de soluté vers la surface du charbon actif [33].

#### II.4.Facteurs influençant d'adsorption

De nombreux paramètres et propriétés peuvent affecter l'adsorption d'une substance sur un support, parmi les plus importants nous citons [31.32]:

##### a) La température

L'adsorption physique est généralement un processus exothermique et par conséquent son déroulement est favorisé à basse température. La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue. Alors que la chimisorption est endothermique.

##### b) Nature de l'adsorbât

Toutes les substances ne sont pas adsorbables au même titre. La capacité de rétention d'un polluant est fonction :

- De l'énergie de liaison de la substance à adsorber,
- De sa structure et taille des molécules ; un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbat,
- De sa concentration,
- De sa solubilité : selon la règle de LUNDELIUS « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ».

### c) 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 règle 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.

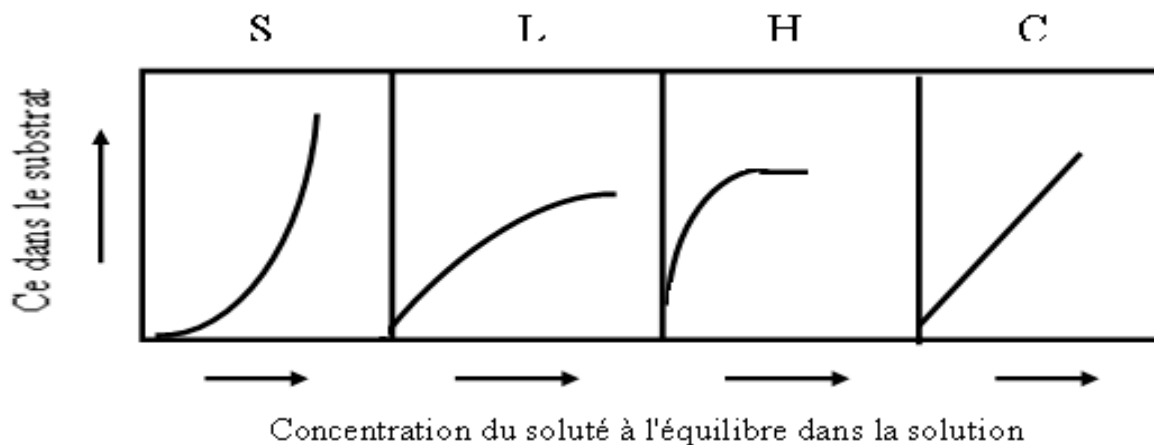
### d) pH du milieu à traiter

L'élimination des polluants par adsorption dépend du pH du milieu à traiter vu que ce dernier influence la charge de surface des supports et contrôle le phénomène de sorption. [33,34]. La technique de traitement dépendra de ce paramètre. Il est donc indispensable de l'optimiser.

## II.5. Isothermes d'adsorption

### II.5.1. Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haut affinité) et C (partition constante). La figure représente la classification des isothermes d'adsorption selon Giles.



**Figure 05** : classification des isothermes d'adsorption selon Giles [26]

#### a. Classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les

molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attractive latérale [26]

#### **b. Classe H**

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. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [26]

#### **c. Classe C**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libre reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette class sont obtenues quand les pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [26]

#### **d. Classe S**

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Elles décrivent la plupart du temps une adsorption coopérative, dans laquelle l'interaction adsorbat-adsorbat est plus forte que celle entre adsorbant et adsorbat [26]

### **II.5.2.Modélisation des isothermes d'adsorption**

Plusieurs auteurs ont proposé des modèles, théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre et la concentration [34.35]. Ces modèles sont basés soit sur une approche de surface, soit sur une approche de volume en considérant que l'adsorption est un phénomène de remplissage de volume.

Le calcul de la capacité maximale d'adsorption est effectué à partir de modèles mathématiques élaborés par Langmuir, Freundlich, Dubinin-Redushkevich (D-R), Temkin, Frumkin, Harkins-Jura, HalseyHenderson et Brunauer-Emmett-Teller (BET), rapportés dans la littérature.

En général, la concentration de l'adsorbat retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale du soluté  $C_0$  et la concentration finale du soluté  $C_e$ . La quantité du soluté adsorbé à l'équilibre  $q_e$  est donnée par l'équation suivante [36]:

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

## Équation 1

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'adsorbat (mg/l ou mmol/l),

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

$V$  : volume de la solution (l),

$m$  : masse d'adsorbant (g).

L'équilibre est généralement représenté sous forme graphique. De nombreux modèles théoriques ont été développés pour décrire l'allure de ces courbes dont les plus utilisées sont les isothermes de Langmuir et de Freundlich.

### a) Isotherme d'adsorption de Langmuir

Le modèle de Langmuir représente bien les isothermes d'adsorption de classe L. Il est appliqué pour l'adsorption sur des surfaces complètement homogènes [37] et est basé sur les hypothèses suivantes :

- La surface du solide est uniforme,
- il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface du support,
- Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule et par conséquent, une seule couche de molécule peut être adsorbée,
- Chacun de ces sites a la même affinité pour les impuretés en solution (une énergie d'adsorption constante), il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées. Cette isotherme est représentée par la relation [38.39] :

$$q_e = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$$

## Équation 2

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 exprimé en (mg/g).

$q_m$  : capacité maximale d'adsorption théorique exprimée en (mg/g).

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

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déduire la capacité maximale  $q_{max}$  et la constante de Langmuir  $b$ .

La possibilité d'un processus d'adsorption peut se définir à partir du facteur de séparation adimensionnel, noté  $R_L$ , donné par la relation :

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0}$$

### Équation 3

Où  $C_0$  est la concentration initiale en adsorbat (mg/L).

Si  $R_L > 1$  : les conditions du processus d'adsorption sont défavorables.

Si  $0 < R_L < 1$  : les conditions du processus d'adsorption sont favorables.

Si  $R_L = 0$  : L'adsorption est irréversible.

Selon attia. [40] La linéarisation de l'équation de Langmuir donne lieu à cinq différentes formes :

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

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

### b) Isotherme d'adsorption de Freundlich

Freundlich a établi une isotherme très satisfaisante [41.42.43] qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption des gaz. Ce modèle permet de déterminer l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant et il est appliqué plutôt en adsorption multicouches. Ce type d'isotherme est observé dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux ou mésoporeux important. Il repose sur l'équation empirique suivante :

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

#### Équation 4

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, caractéristiques de la solution et de l'adsorbant, déterminés expérimentalement. L'isotherme de Freundlich est linéaire en coordonnées logarithmique sous la forme suivante :

$$\text{Log } q_e = 1/n \log C_e + \log K_f$$

#### Équation 5

Graphiquement la relation  $\text{Log } q_e = f(\text{Log } C_e)$  nous permet de déduire les constantes de Freundlich  $K_f$  et  $n$  [44].

Selon la valeur de  $1/n$ , on distingue les différents cas suivants :

- $1/n=1$  l'isotherme est linéaire de type C.
- $1/n > 1$  l'isotherme est convexe de type S.
- $1/n < 1$  l'isotherme est concave de type L. (ou de type H pour des valeurs plus faibles, H est un cas extrême du type L).

### II.6. 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 adsorbat. Elle est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide - solide où sont localisées toutes les résistances au transfert de matière. De 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. Ces modèles

mathématiques ont été choisis d'une part pour leur simplicité et d'autre part pour leur application dans le domaine d'adsorption des composés organiques ou inorganiques sur les différents adsorbants naturels et synthétiques.

**a) Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)**

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre proposé par Lagergren est exprimé par la relation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t)$$

**Équation 6**

Où :

$k_1$  : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ),

$q_t$  : la capacité d'adsorption à l'instant  $t$  ( $\text{mg. g}^{-1}$  d'adsorbant sec),

$q_e$  : la capacité d'adsorption à l'équilibre ( $\text{mg. g}^{-1}$  d'adsorbant sec),

$t$  : temps de contact (min).

Après intégration et l'application des conditions aux limites ( $t=0, q_t=0$ ) et ( $t=t, q=q_t$ ), l'équation I.6 devient :

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

**Équation 7**

En traçant  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction du temps  $t$ , on peut déterminer les paramètres cinétiques du modèle Lagergren.

**b) Modèle de la cinétique du deuxième ordre**

Dans le souci d'approcher le plus possible le mécanisme réactionnel réel, un modèle de pseudo second-ordre a été développé [45.46]. L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant [47]. Ce modèle du pseudo second ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible.

Le modèle du second ordre suit l'équation [48] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2$$

**Équation 8**

Où :

$k_2$  : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ),

$q_t$  : la capacité d'adsorption à l'instant  $t$  ( $\text{mg/g}$ ),

$q_e$  : la capacité d'adsorption à l'équilibre ( $\text{mg/g}$ ).

L'intégration de cette équation entre 0 et  $t$  pour le temps de contact adsorbat-adsorbant et entre 0 et  $q_t$  pour la quantité adsorbée conduit à l'équation:

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t$$

### Équation 9

L'équation (9) peut être réarrangée pour donner la forme linéaire suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

### Équation 10

Dans le cas d'un système répondant à la cinétique de second ordre, la représentation de  $t/q_t$  en fonction de  $t$  conduit à une droite de pente  $1/q_e$  et d'ordonnée à l'origine  $1/k_2 \cdot q_e^2$ , permettant d'accéder à la constante de vitesse  $k_2$ .

## II.7. Les différents types d'adsorbants

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ , atteignant même quelques milliers de  $\text{m}^2/\text{g}$ . Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice e, les alumines et les argiles activées.

### ➤ Les zéolithes

Les zéolithes sont des alumino-silicates cristallisés microporeux de formule globale  $(\text{AlO}_2\text{M}, n\text{SiO}_2)$  où  $\text{M}$  représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux et  $n \geq 1$ . Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différentes par la valeur de  $n$  et la structure cristallographique. La présence de cations dans les micropores génère des champs électriques de l'ordre de  $10^{10} \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ , ce qui fait de ces corps de puissants adsorbants polaires. [49]



➤ **Les alumines activées**

Les alumines activées sont obtenues par déshydratation thermique du trihydroxyde d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3$  qui conduit à un produit possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements  $\text{Al-OH}$ , et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles. [50]

➤ **Les gels de silice**

Les gels de silice sont préparés à partir de  $\text{Si}(\text{OH})_4$  en phase aqueuse, obtenus par acidification d'un silicate de sodium, Les groupements  $\text{Si-OH}$  formés conduisent à des liaisons hydrogène. Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique [50].

➤ **Les argiles activées**

Les argiles activées sont des alumino-silicates de formule brute proche des zéolithes, mais de structure cristalline différente. Ce sont des produits naturels, utilisés surtout pour le séchage [50]

On obtient les argiles activées, par addition d'eau à certaines qualités d'argiles (bentonite, kaolinite), puis incorporation à la pâte ainsi obtenue d'une certaine quantité d'acide chlorhydrique.

L'opération est suivie d'un lavage et séchage à des conditions déterminés. La décoloration et la purification des huiles minérales et végétales utilisent ce type d'adsorbant [51]

➤ **Les charbons actifs**

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite activé par la vapeur d'eau ou par des agents chimiques dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse. Il existe plusieurs centaines de qualités de charbons actifs, suivant le précurseur et les conditions de traitement. Ils sont des adsorbants amorphes, leur structure n'est donc pas

régulière, contrairement à un cristal. Cette structure amorphe se traduit par une répartition continue de taille de pores dont l'étalement peut atteindre plusieurs ordres de grandeur [52].

# 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, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie. Ils confèrent ainsi aux argiles des propriétés hydrophiles

#### III.1.1. Définition des argiles

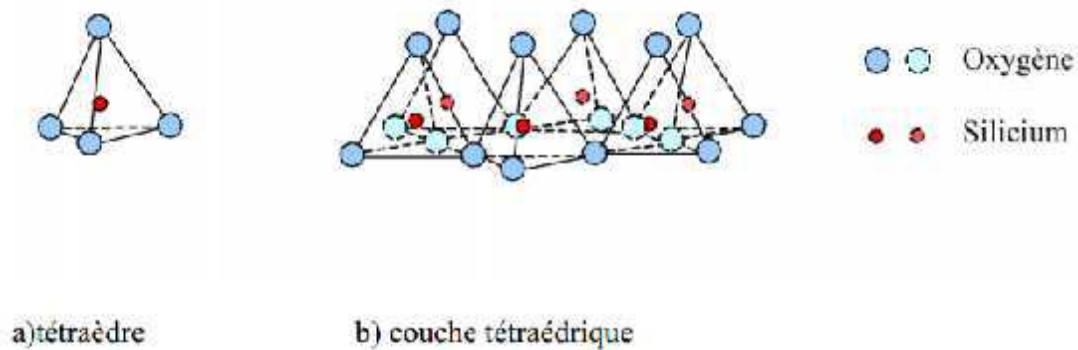
En tant que matière première brute, l'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse. Le comportement des argiles dépend d'une manière générale de leur minéralogie, granulométrie et de leur histoire géologique. Une argile peut être définie en fonction de critères minéralogiques et granulométriques :

Du point de vue minéralogique, les argiles sont des roches sédimentaires, silicoalumineuses, constituées de variétés de minéraux très fins. Les constituants fondamentaux de cette roche sont les phyllosilicates en plus de divers autres composés tels que le quartz, les carbonates, les oxydes, ... [53.54]

Du point de vue granulométrique, en pédologie et mécanique des sols, une argile (ou fraction argileuse d'un sol) est définie comme étant la fraction inférieure à 2 microns. Cependant, dans tout matériau argileux, les fractions granulométriques supérieures (de 2 à 20 microns) contiennent également des minéraux argileux (phyllosilicates : mica, chlorite, vermiculite)

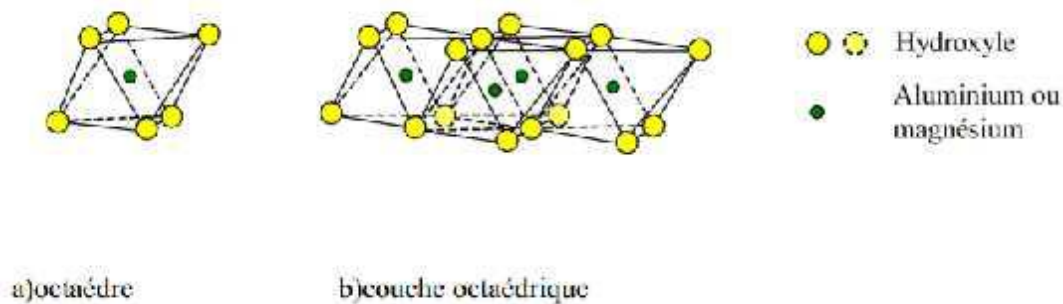
#### III.1.2. Structure des minéraux argileux [55]

Les particules d'argile sont formées d'un empilement de feuillets qui sont constitués par l'association de deux unités structurales de base, ces feuillets sont formés par la juxtaposition des couches structurales tétraédriques (silice) et octaédriques (aluminium). Les couches structurales sont à leur tour formées d'unités structurales de base par empilement d'ions ou d'hydroxydes en disposition hexagonale ou compacte.



La couche tétraédrique est composée de tétraèdres  $\text{Si}^{4+}$  entourés de quatre anions  $\text{O}^{2-}$  aux sommets.

**Figure 06 :** Eléments structuraux des argiles : les tétraèdres[56].



La couche octaédrique est constituée d' $\text{Al}^{3+}$ , généralement, entourés de six hydroxyles  $\text{OH}^-$

**Figure 07 :** Eléments structuraux des argiles : les octaèdres[56]

### III.1.3. Propriétés des minéraux argileux

Les propriétés des minéraux argileux sont dues à la petite taille des particules, à la structure en feuillet et à leur charge variable [57.58].

#### a) Charge des surfaces argileuses

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, conduisant à deux contributions différentes

#### ➤ La charge permanente

La charge permanente est principalement négative et située à la surface. Elle provient des substitutions isomorphiques au sein du feuillet, résultant du remplacement des cations métalliques par ceux d'un autre métal, de valence plus faible. Il conduit donc à un déficit de charge en surface des feuillets, compensé par la présence des cations compensateurs tels que  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ .

➤ **La charge variable**

Elle peut être positive ou négative et est située aux bords des feuillets. Elle n'apparaît qu'en suspension. Il s'agit donc ici d'une charge dépendante du pH de la solution. En milieu acide, l'espèce positivement chargée est prédominante, alors qu'en milieu basique, c'est l'espèce négativement chargée qui est majoritaire.

**b) Capacité d'échange cationique**

La capacité d'échange cationique (CEC) est la mesure de la capacité d'une argile à échanger des cations compensateurs. Elle dépend à la fois de la charge permanente et de la charge variable. Elle mesure, en effet, le nombre de cations échangeable monovalents et divalents ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ ) afin de compenser la charge électrique de 100 g d'argile calcinée, à pH 7. Elle s'exprime en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile (meq/100g).

**c) Surface spécifique**

C'est la surface des feuillets et de celle de leurs bordures, exprimée en  $\text{m}^2$  ou  $\text{cm}^2$  par gramme d'argile [59].

### **III.1.5. généralités sur le Kaolin**

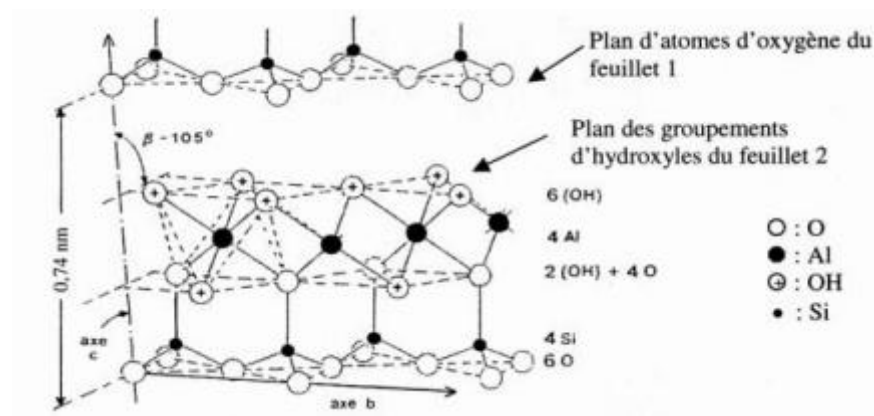
L'argile kaolinitique ou kaolin existe sous forme de plusieurs variétés [60]. Elle constitue, souvent, une matière de base, très importante, en industrie céramique courante et technique [60.61.62]. Les argiles kaolinitiques sont des argiles constituées de la kaolinite ou d'halloysite. L'halloysite se distingue de la kaolinite par la présence de molécules d'eau en positions interfoliaires et par sa propriété de former des feuillets enroulés sur eux même [63]. Le kaolin est généralement de couleur blanche et peut avoir d'autres couleurs (jaune, orangé, rouge ou vert). Cette coloration est due à la présence des hydroxyles de Fer [63]. De même, le kaolin renferme des impuretés tels que :  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ . Ces derniers jouent le rôle de fondants. Ils abaissent la température de frittage et améliorent la cristallisation des phases résultantes [64].

### III.1.5.1. structure et composition chimique et minéralogique de kaolinite

#### ➤ Structure de la kaolinite :

La kaolinite est un aluminosilicate de type T-O ou 1:1 constitué d'une couche tétraédrique de silice et d'une couche octaédrique d'hydroxyles d'aluminium. Les faces basales sont de deux types, du côté de la couche tétraédrique, cette face est constituée d'ions d'oxygènes organisés en réseau hexagonal alors du côté octaédrique, elle est formée d' $\text{Al}(\text{OH})_3$  en assemblage compact. La kaolinite présente un système cristallographique triclinique.

Le feuillet élémentaire de la kaolinite est électriquement neutre. Les particules constituant la kaolinite, sont en réseaux de feuillets empilés stabilisés par les liaisons hydrogènes inter feuillets.



**Figure 08 :** Structure type 1:1, cas de la kaolinite [63].

#### Compositions chimiques et minéralogiques :

La composition chimique d'une kaolinite, en masse à l'état pur, est de 46.5% de silice, 39.5% d'alumine et 14% d'eau, et sa densité est de 2.6 g/cm<sup>3</sup> [65]. La composition chimique d'un kaolin est principalement de la silice et l'alumine qui forment, en masse, plus de 80% de l'argile auxquelles s'ajoutent les impuretés tels que : MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub> et les matières organiques.

### III.1.5.2 Morphologie du kaolin :

La morphologie des cristaux se présente dans le cas de la kaolinite sous forme de plaquettes planes, hexagonales, si la kaolinite est bien cristallisée, allongées ou réduites à de simples losanges. Dans le cas d'halloysite la morphologie se présente en cristaux enroulés en forme de cylindres ou de bâtonnets [63].

### III.1.5.3 principaux usages industriels du Kaolin

Le kaolin est connu pour ces diverses caractéristiques qui font de lui un matériau industriel de sa blancheur qu'il soit réfractaire, Naturellement opaque, de faible granulométrie, faible viscosité en suspension dans l'eau et inerte chimiquement. L'utilisation du kaolin dans un domaine précis est liée à l'une de ses propriétés spécifiques qui varient d'une industrie à une autre on cite :

#### ➤ Céramiques

Les industries des tuiles et briques utilisent des kaolins pour adjuvanter les matières premières trop maigres. L'utilisation en faïence pour la table et la décoration et aussi très réaliste, d'autant que les applications relèvent d'un cadre semi artisanal et se caractérisent par une relative souplesse de formulation. [66]

#### ➤ Les caoutchoucs

Le kaolin qui entre dans la fabrication des caoutchoucs améliore la résistance mécanique, la résistance à l'abrasion et la rigidité des produits. Deux termes sont utilisés couramment dans cette industrie pour désigner le kaolin : le kaolin dur et le kaolin doux. Le kaolin dur est très fin ( $75 \text{ à } 80 \% < 2\mu\text{m}$ ) qui tend à augmenter la résistance à la traction, au déchirement et à l'abrasion. Il est principalement utilisé pour la fabrication des chaussures et des gaines de câbles. Le kaolin doux est nettement plus grossier ( $20 \text{ à } 45 \% < 2\mu\text{m}$ ) ; il est utilisé principalement comme charge inactive, diminuant les coûts des produits sans changer de façon significative leurs propriétés mécaniques.[67].

#### ➤ Peintures

Le kaolin est utilisé en peinture en raison de son inertie chimique, de son opacité et de son pouvoir suspensif qui permet d'améliorer les propriétés d'écoulement et de thixotropie. Il intervient souvent comme adjuvant des pigments blancs du dioxyde de titane, pour abaisser les coûts. [67].



➤ **Réfractaires**

Un matériau réfractaire est un matériau ou une substance qui montre une très grande résistance aux hautes températures et à l'usure ils sont caractérisés par, un point de fusion  $T_{\text{fusion}} > 2000^{\circ}\text{C}$ , sont dure à température ambiante, et ils sont chimiquement inertes. Les principales utilisations de l'argile réfractaire concernent la fabrication de briques réfractaires, de chamottes (argile cuite utilisée comme « dégraissant » dans les produits céramiques) et de divers ustensiles accessoires, tels que des creusets, les nacelles, cornues, et pot de verrerie, utilisés dans les industries métallurgies [67].

➤ **Papier**

Dans l'industrie du papier le kaolin est utilisé à deux niveaux :

- a) Comme charge : il comble les interstices entre les fibres celluloses, améliorant ainsi sa blancheur, l'imperméabilité, la réceptivité d'encre et la stabilité dimensionnelle
- b) Pour le couchage : le kaolin améliore la surface du papier.

➤ **Construction**

Le kaolin est employé dans l'industrie du bâtiment ou dans la fabrication de ciment. Les kaolins calcinés à basse température, ou métakaolins, présentent des caractéristiques pouzzolaniques très élevées, qui en font d'excellents additifs pour les mortiers et bétons à base de ciment Portland. Le kaolin, en tant que source d'alumine, en remplacement des argiles communes, riches en fer, permet d'éviter la présence de fer pour la production de ciment blanc. Les métakaolins intéressent particulièrement les utilisateurs de ciments blancs, ainsi que les fabricants de mortiers et de bétons techniques [67].

➤ **Autres applications**

Le kaolin entre dans la composition de nombreux autres produits, mais en très faible quantité additifs de nourriture, encres, adhésifs, agent catalyseurs, agents blanchissants (polisseurs), absorbants, produits phytosanitaires, textiles, revêtements de sol, fonderie. [68]

#### **III.1.5.4 Kaolin et sous-produits de kaolin de Tamazert El-Milia – Jijel [68]**

##### **a. Situation géographique du gisement**

Le gisement de tamazert est situé au Nord-est de l'Algérie dans la daïra d'EL-Milia (wilaya de Jijel). Il est situé à 17 Km au nord d'EI-Milia et entouré au nord-ouest par le Djabel-adjar, à l'Ouest par le douar Ould-Boufaa au sud par le Douar Boubazine et à l'Est par les collines d'Azrar.

### **b. Géologie du gisement**

La région du gisement appartient à l'édifice de Beni-Ferguene. Elle montre un dispositif structural en apparence simple mais présente des caractères structuraux et métamorphiques complexes. Dans le secteur, apparaît un socle cristallophylien affecté par diverses manifestations tectoniques. Les roches encaissant le gîte de tamazert sont composées essentiellement de gneiss, de micaschistes et, accessoirement, de granites plus ou moins gneissifiés. La reconnaissance géologique, principalement par sondage, a permis de délimiter quatre secteurs : le corps central, le corps Nord, le corps Sidi-Kader et enfin plus récemment le corps sub-oriental de moindre importance. Le terrain, sur lequel repose le gisement est composé de roches métamorphiques.

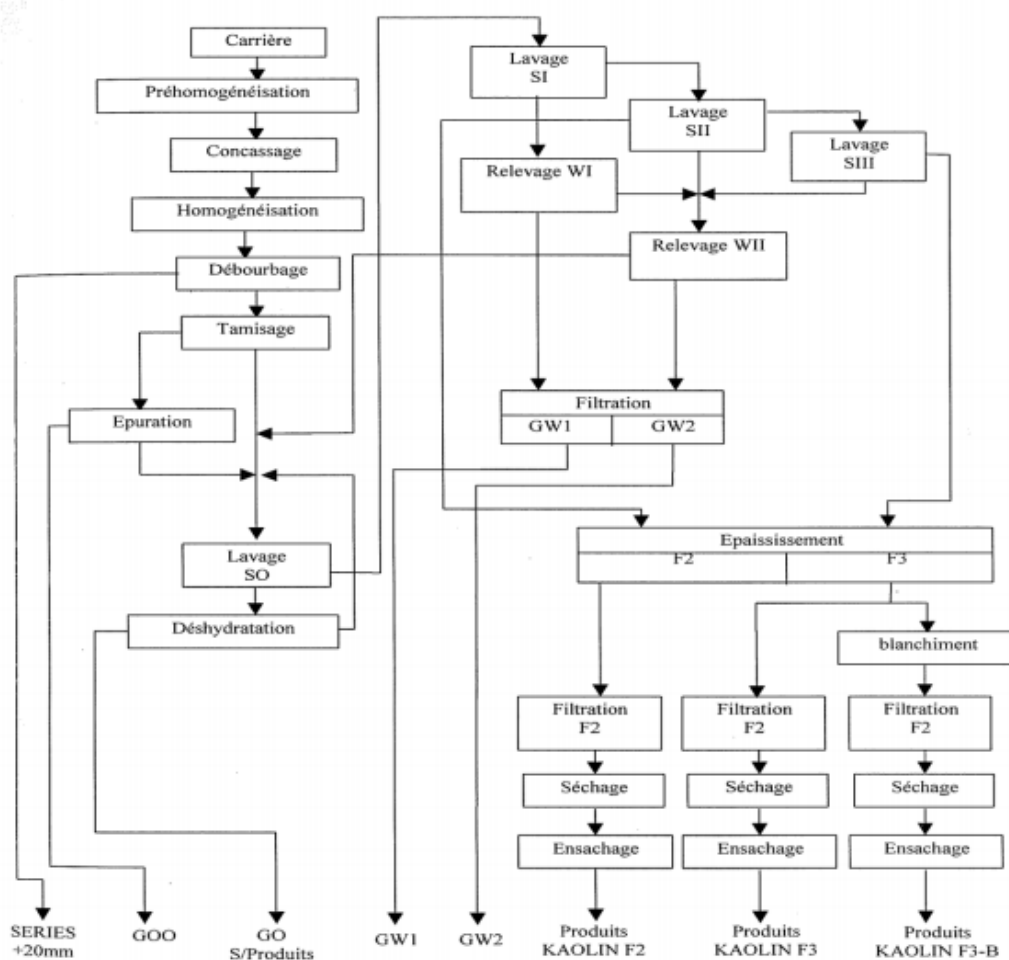
### **c. Origine du kaolin**

Le kaolin de tamazert est d'origine hydrothermale, provenant de l'altération de roches feldspathiques et potassique, ayant subi l'influence des eaux de mer et atmosphériques qui sont engagées dans le processus d'altération. La kaolinite qui est l'un des principaux constituants minéralogiques, est produite sans doute par l'intermédiaire d'un processus hydrothermale de roches ignées neutres et acides de profondeur et superficielle, donnant naissance à deux faciès : le kaolin sableux formant une couche superficielle et une seconde couche de gneiss kaolinisé située en profondeur. Elle se forme généralement avec le quartz d'où son abondance constatée dans le gisement. L'existence d'autres éléments, principalement sous forme d'oxydes et de carbonates dans le minerai de kaolin, coïncide avec l'hypothèse de formation par un processus d'altération. La désagrégation des roches en place dans la couche superficielle du manteau de débris, est peut être l'une des principale causes de la formation du kaolin de Tamazert, caractérisé par la présence de bancs sableux. L'hydrolyse décompose les silicates en minéraux argileux ; d'où formation des oxydes libres et des hydroxydes d'aluminium, silicium, fer et manganèse qui passent en solution par lessivage.

### **d. Différents types de sous-produits siliceux**

La concentration de la matière du gisement de kaolin de Tamazert donne des rejets composés de sable quartzéux, nommés en fonction de la grosseur de leurs grains, allant du gros grain(GOO) au moyen (GO) au fin (GW1), au plus fin (GW2). Afin d'obtenir ces sables siliceux GOO, GO, GW1 et GW2, le traitement du tout-venant du kaolin de tamazert est nécessaire. En raison des problèmes d'hétérogénéité du gisement, d'importants moyens techniques sont mis en œuvre pour l'homogénéisation du kaolin toutvenant. Les sous produits GO et GOO proviennent de la première phase d'hydrocyclonage et de débourbage. Tandis que les sous produits GW1 et GW2 constituent les dérivés de la deuxième phase de concentration, de la sous verse des classificateurs à coupure fine ( $<0,1\text{mm}$ ).

La figure résume les étapes de traitement de kaolin depuis son extraction du gisement jusqu'à l'obtention des produits marchants.



**Figure 09 :** Schéma du procédé de traitement de Kaolin de Tamazert [68]

Les caractéristiques physico- chimiques des différents sous-produits sont conditionnées par la granulométrie, les teneurs en silice augmentent avec l'augmentation de la granulométrie.

### III.2 Généralité sur le charbon actif

#### III.2.1 Définition

Le charbon actif est un charbon microporeux inerte qui a été traité pour augmenter sa surface spécifique, allant de 100 à 2000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, il a donc une grande capacité d'adsorption [69]. Le charbon actif est un adsorbant non spécifique avec une structure de pores développée, principalement composée de micropores, mésopores et de macropores de différents diamètres [70].

Cet adsorbant joue un rôle très important dans la protection de l'environnement, la purification de l'eau, l'élimination des polluants atmosphériques, la purification des gaz, la séparation des mélanges de gaz et la récupération des solvants [71.72]

#### III.2.2. Origine du charbon actif

D'origine organique ou minérale, les charbons actif proviennent de diverses matières animales et végétales (coque de noix de coco, tourbe, houille...)[73]; noyaux de fruit [74.75]blé et riz [76] noyaux d'abricot [77] ; ; noyaux d'olives [78.79 ]le café [80]les résidus de thé [81]

#### III.2.3. Les types du charbon actif

Selon la classification du charbon actif par granulométrie, deux types peuvent être distingués : le charbon actif en poudre (CAP) et le charbon actif en granulés (CAG) [82]

##### III.2.3.1. Charbon actif en poudre (CAP)

La taille de particule typique de ce type est inférieure à 0,1 mm. 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. Le CAP est principalement utilisé pour lutter contre la pollution de courte durée. Il représente également une méthode de traitement sûre et considérable des pollutions accidentelles.

##### III.2.3.2. Charbon actif 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 l'AGC plus adapté à diverses applications que le CAP [83.84] Ce type est couramment utilisé dans les

installations de traitement de l'eau, où des lits de charbon granulaire sont utilisés pour éliminer le goût, la couleur, l'odeur et la matière organique dissoute. De plus, le charbon actif granulaire peut également être utilisé pour des applications en phase gazeuse.

#### III.2.4. Préparation du charbon actif

La préparation d'un charbon actif comprend les deux principales étapes suivantes :

##### A. La carbonisation

La pyrolyse est la décomposition thermique d'un matériau organique à des températures comprises entre 400 et 1000°C. Les hétéroatomes (oxygène, azote et hydrogène) sont éliminés sous l'effet de la chaleur et le matériau devient plus riche en carbone. Les atomes de carbone restants se regroupent en feuillets aromatiques possédant une certaine structure planaire. Ces feuillets s'arrangent ensuite d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices entre elles donnant naissance à une porosité primaire du produit carbonisé [85]

##### 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 [86]

###### ➤ L'activation physique

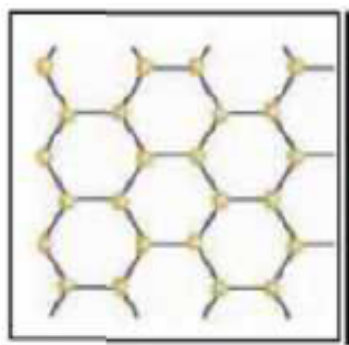
Consiste en une oxydation thermique d'un charbon à une température variant entre 300 °C et 1000 °C en présence de l'oxygène, du gaz carbonique ou de la vapeur d'eau. Ce traitement est relativement long et peut durer de 10 à 48 h et même plus [87]

###### ➤ L'activation chimique

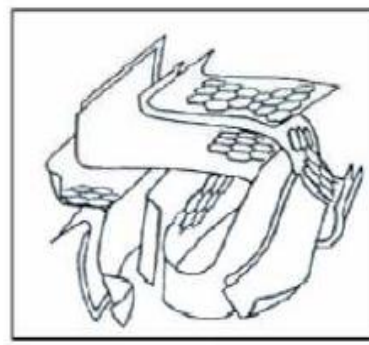
L'activation chimique est généralement réalisée en plusieurs étapes mais elle ne comporte qu'un seul traitement thermique. Dans un premier temps, il s'agit de mettre en contact l'agent activant et le précurseur,[88] favorisant la déshydratation, puis une réorganisation structurale à des températures 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 [89]. Les agents activants les plus utilisés sont l'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ), la potasse (KOH) et le chlorure de zinc ( $ZnCl_2$ ) [88]

### III.2.5. 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 [89]



**Figure 12 :** Une feuille de graphène [90]



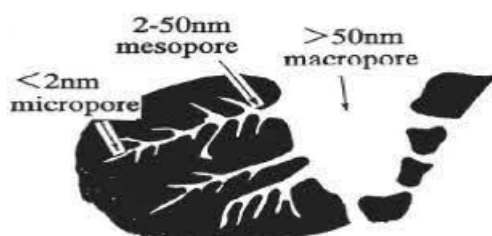
**Figure 11:** Représentation schématique des microstructures du charbon actif [90]

Un charbon actif se caractérise essentiellement par deux paramètres qui sont l'aire spécifique et la porosité.

✓ Les capacités d'adsorption élevées de charbon actif sont fortement 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 chimique ou bien physique.

Une classification simple permet de distinguer trois sortes de pores; il s'agit des [91]

- Micropores : diamètre inférieur à 2 nm.
- Mésopores : diamètre compris entre 2 nm et 50 nm.
- Macropores : diamètre supérieure à 50 nm [92]



**Figure 12 :** structure du charbon actif

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. 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 [93]

- La surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ , son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption de l'adsorbant en question, correspondant à un adsorbat donné [94]
- Les principaux hétéroatomes de la structure du charbon actif sont l'oxygène, l'hydrogène, l'azote, le phosphore, le soufre et les halogènes. La source des hétéroatomes peut être le précurseur, l'agent d'activation et les processus de carbonisation /activation [95]
- Les propriétés chimiques superficielles d'un charbon actif dépendent fortement et majoritairement de la présence et de la nature des complexes oxygénés. Ceux-ci sont responsables en grande partie de ses propriétés acido-basiques superficielles lesquelles jouent un rôle important dans le phénomène d'adsorption. La surface d'un charbon actif peut développer soit des charges positives soit des charges négatives selon les groupements fonctionnels qu'elle comporte [96]

#### III.2.6. Domaines d'utilisation des charbons actifs

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

##### III.2.6.1. Domaine de filtration

- ✓ 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 [97.98]

##### III.2.6.2. Chimie

- ✓ Décoloration de liquides: eau potable et autres liquides alimentaires (boissons gazeuses, etc).
- ✓ Décoloration du sucre.
- ✓ Décaféination du café.
- ✓ Elimination des hydrocarbures dans l'eau [97.98]

**III.2.6.3. Industrie**

- ✓ Extraction de l'or de ses minerais.
- ✓ Stockage de l'hydrogène et des combustibles gazeux [97.98]

**III.6.4. Médecine**

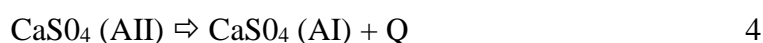
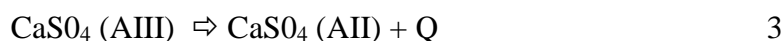
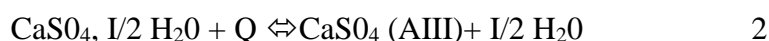
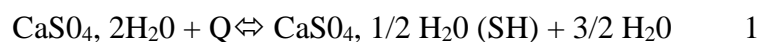
- ✓ Anti-diarrhéique dans les cas des diarrhées.
- ✓ Aigreurs d'estomac, aérophagies, flatulences.
- ✓ Epuration digestive et abaissement du taux de cholestérol.
- ✓ Traitement de l'intoxication alimentaire.
- ✓ Antidote en cas d'intoxication par médicaments, produits chimiques, métaux lourds, détergents, solvants organiques [98]

**III.3 Généralité sur le plâtre****III.3.1. Les différentes phases du système  $\text{CaSO}_4, x\text{H}_2\text{O}$** 

Le système  $\text{CaSO}_4 - x\text{H}_2\text{O}$  comporte 5 phases solides différentes qui sont Yu2011

- le gypse  $\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ , le dihydrate
- le semihydrate (hémihydrate)  $\text{CaSO}_4, 0,5\text{H}_2\text{O}$  (plâtre), Il est souvent distingué par deux variétés microstructurales, un bien cristallisé, dite plâtre  $\alpha$  et une autre poreuse, dite plâtre  $\beta$
- l'anhydrite soluble (AIII), ( $\text{CaSO}_4$ ), il est appelé anhydrite soluble en raison de son hydratation spontanée en hémihydrate dans les conditions atmosphériques courantes et en gypse par immersion dans l'eau badens1998 desydratation.
- l'anhydrite insoluble (AII), ( $\text{CaSO}_4$ ).
- l'anhydrite I ( $\text{CaSO}_4$ ).

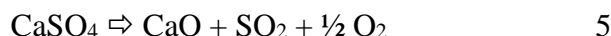
Les réactions entre les différentes phases sont les suivantes



Les réactions 1 et 2 sont réversibles, endothermiques et la déshydratation a lieu généralement à des températures allant de jusqu'à 200°C phases plâtre, park2009, Les températures des deux



conversions peuvent varier considérablement, car elles sont influencées par un grand nombre de facteurs - par exemple, le type de gypse, son origine, la présence d'impuretés et la vitesse de chauffage phases plâtre. Les réactions 3 et 4 sont irréversibles et exothermiques these 2003 AUVRAY. La réaction 3 se produit généralement à des températures allant de 300 à 600°C. L'anhydrite I est formé à des températures supérieures à 900°C et pouvant atteindre 1200°C. à des températures supérieures à 1200°C, le sulfate de calcium (anhydrite I) se décompose selon la réaction 5 : phases plâtre,



### III.3.2. Le gypse

Le gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) est un sulfate de calcium hydraté. Il est constitué de doubles feuillets de  $\text{CaSO}_4$  parallèles unis entre eux par des molécules d'eau. Le gypse est largement utilisé dans l'industrie en raison de sa propriété particulière de perdre les trois quarts de l'eau de cristallisation combinée lorsqu'il est modérément chauffé (calciné). En outre, le gypse calciné, lorsqu'il est refroidi, finement broyé et rendu plastique avec de l'eau, il peut être étalé, coulé ou moulé sur toute surface ou forme désirée. En séchant, il prend la forme d'une roche dure. Le gypse présent dans la nature est appelé gypse minéral. En plus du gypse minéral, l'eau de mer et certaines usines chimiques et d'engrais sont des sources de gypse marin et de gypse chimique, respectivement. Ce dernier est obtenu comme sous-produit de phospho-gypse ou de gypse fluoré ou gypse borique, selon la source. Les usines d'acide phosphorique sont d'importantes sources de sous-produit phospho-gypse. Le gypse marin est récupéré dans les salines lors de la production de sel commun.[99]

### III.3.3. le plâtre

Le plâtre constitue l'un des plus vieux matériaux de construction utilisé par l'homme. En effet il fut utilisé depuis l'Égypte antique, où on s'en servait pour assembler les pierres des édifices et pour réaliser des enduits. Les Romains s'en servaient aussi pour les enduits et les sculptures. Au Moyen Âge, on découvrit que le plâtre résiste mieux au feu que le bois du fait de ses propriétés ignifuges. De ce fait, il fut utilisé comme enduit de protection (anti-feu). Au XIXe siècle le four à plâtre industriel fut inventé, ce qui permet d'augmenter sa production de façon exponentielle. Le plâtre fût également proposé au XIXe siècle pour la conservation de la viande. Cependant, il faut attendre la fin du XIX siècle pour que le "plasterboard", ancêtre de la plaque de plâtre, voit le jour aux États-Unis. L'expansion de cette nouvelle technique de

fabrication du plâtre, aura lieu après la seconde guerre mondiale. En effet les conséquences de la crise de 1929, auxquelles s'ajoutent celles de la seconde guerre mondiale, de nombreux pays occidentaux devaient répondre à des besoins conséquents en matériaux de construction, avec des moyens dérisoires et des techniques obsolètes. Des experts se réunissent aux Etats-Unis pour étudier de nouvelles techniques de construction rapides et efficaces. C'est alors que le choix du plasterboard s'imposa. De nos jours, le plâtre est aussi utilisé directement en tant qu'enduits, ou en tant qu'éléments préfabriqués sous formes de carreaux ou de plaques. C'est un matériau particulièrement adapté à une utilisation en intérieur, grâce à ses propriétés d'isolation thermique, acoustique et sa très grande résistance au feu (incombustible, mauvais conducteur de chaleur, ne libère aucun produit toxique en cas d'incendie [100]

Le plâtre est fabriqué à partir du gypse naturel ou synthétique, et ce, par déshydratation partielle du gypse selon deux différents procédés :

- 1- Procédé par voie sèche : réalisé à pression atmosphérique, son produit est l'hémihydrate  $\beta$ , de structure poreuse et de faible cout de production, largement utilisé comme matériau de construction ; enduit, plaque au plâtre, moulage et sculpture.
- 2- Procédé par voie humide qui quant à lui se déroule sous pression de vapeur saturante de l'eau, dans des autoclaves, sous 2 à 7 bars. Il donne de l'hémihydrate  $\alpha$ , de cout de fabrication nettement supérieur que celui du plâtre  $\beta$ , il est utilisé pour les plâtres spéciaux et pour le moulage dentaire. Sa structure cristalline est plus organisée ce qui lui confère des résistances mécaniques plus élevées par rapport au plâtre  $\beta$ .

#### **III.3.4. Le plâtre extra fin de COLPA spa, EL Adjiba, Bouira**

Dans le cas de l'usine COLPA, c'est la carrière de (Manhargypse) qui fournit le gypse. Elle est réputée pour sa pureté, sa blancheur et sa régularité de teneur en humidité, qualités indispensables à la production des plâtres de spécialité. Le produit extrait de la carrière est acheminé à l'usine via des camions. A son arrivée, il subit un concassage qui permet de réduire la taille des roche pour obtenir un produit de granulométrie moindre, le produit est acheminé ensuite sur des bandes transporteuse vers la station cuisson, là où il subit la déshydratation partielle afin de produire le plâtre  $\beta$  de haute pureté (>90%). le plâtre subit ensuite une série de broyage permettant d'obtenir la granulométrie souhaitée selon le type de plâtre à produire. Dans le cas du plâtre extra fin, le plâtre subit une série de broyage et fini par une séparation du produit de granulométrie <200 $\mu$ m qui représente le plâtre extra fin de pureté >94%



# Chapitre IV

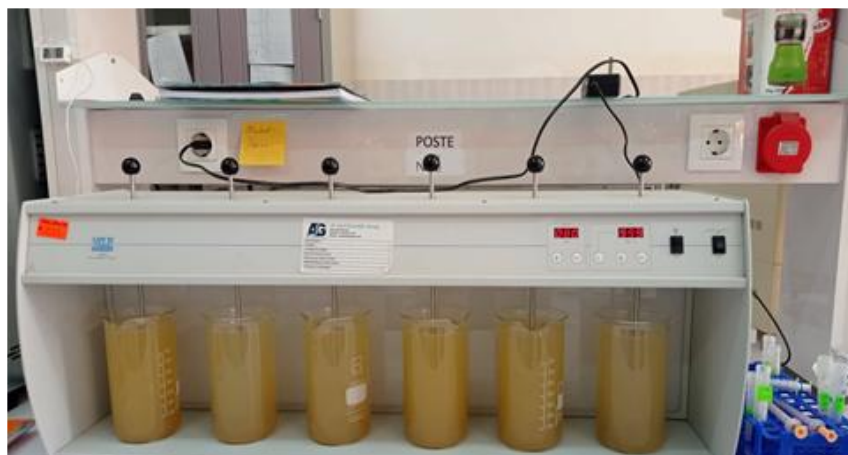
## *Matériel et Méthodes*

### IV.1. Matériel utilisé

- Tubes à essai
- Pipettes graduées
- Eprouvettes
- Fioles jaugées
- Erlenmeyers
- Entonnoirs
- Mortier et pilon
- Dessiccateur
- Creusets
- Flacons
- Pissette
- Papiers filtres
- Barreaux magnétiques
- Spatules

### IV.2. Appareillage

- Etuve de marque (**memmert**)
- Balance électrique de marque (**OHAUS**)
- Agitateur magnétique de marque (**2Mag Magnetic Motion**)
- Plaque chauffante de marque (**Lab Tech**)
- PH-mètre de marque (**METTLER TOLEDO**)
- Spectrophotomètre UV visible de marque (**Agilent Technologie Cary 60 UV-Vis**)
- Centrifugeuse de marque (**EZ Swing 3K**)
- Thermomètre
- Mélangeur mécanique (**Ibx instruments**)
- Jar test ()

**Figure13 : Centrifugeuse****Figure 14: Plaque magnétique agitatrice à 15 postes****Figure 15 : Plaque magnétique chauffante****Figure 16: Etuve.****Figure 17 : Jar test.**

## IV.3. produits utilisés

Tableau 3 : tableau des produits utilisés.

Solution et produits chimiques	Formule chimique
Bleu de méthylène	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$
Hydroxyde de sodium	$\text{Na OH}$
Acide Chlorhydrique	$\text{H Cl}$
Chlorure de sodium	$\text{Na Cl}$
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
Méthanol	$\text{CH}_3\text{OH}$
Acétonitrile	$\text{CH}_3\text{CN}$
Propanol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$
Le nitrate d'argent	$\text{AgNO}_3$
Cobalt	$\text{Co}$
Eau distillé	$\text{H}_2\text{O}$

## IV.4. préparation du sous-produit du kaolin de Tamazirt utilisé GW2

## 1- Séparation de la fraction argileuse

10g de sous produit du kaolin de Tamazirt GW2 on d'abord été mélangé avec de l'eau distillée et agité pendant 24h, le produit est alors laissé sédimenté pendant 2 minutes et la fraction surnageant a été récupérée, centrifugée pour récupérer la fraction argileuse qui a été séchée à 40°C jusqu'à poids constant. Le produit obtenu est nommé GWS

## 2- Sodification du GWS

Cette étape permet d'échanger tous les cations échangeables de l'argile purifiée par des cations sodique  $\text{Na}^+$ .

L'argile séparée est mélangée avec une solution de  $\text{NaCl}$  (0.1N) à un rapport massique de 1/7[101]Après 24h d'agitation, le mélange a été filtré et l'opération est répétée plusieurs

fois [102]Le produit obtenu est rincé plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à ce que le test de chlorure devient négatif sur le filtrat (test de nitrates d'argent négatif). L'argile a ensuite été séparée et séchée à 40°C jusqu'à poids constant, le produit obtenu est nommé **GWSS**.

#### **IV.5.préparation du charbon actif utilisé à partir des noyaux de Zyzyphus Lotus L**

Une masse  $m$  de la poudre des noyaux de Jujube broyés a été imprégnée avec l'acide phosphorique  $H_3PO_4$  à une pureté de 85% et à un taux d'imprégnation de 1/1. Une fois l'étape d'activation achevée, le mélange obtenu ont été récupéré dans un creuset en porcelaine et chauffé dans un four à moefle à une vitesse de chauffe de 10°C/min et à une température finale de carbonisation de 500°C. Le charbon actif obtenu a ensuite été neutralisé avec de l'eau distillée jusqu'obtention de pH=7 et séché à 60°C jusqu'à poids constant, tamisé sur un tamis de 100 $\mu$ m. le produit obtenu est nommé **CA**

#### **IV.6.préparation du plâtre utilisé : SH fin de Colpa Spa, Bouira**

Le plâtre extra fin de Colpa Spa a été utilisé sans aucun traitement préalable, il a uniquement été séché à 100°C jusqu'à poids constant. Ce produit est nommé **SH fin**.

#### **IV.7.préparation des géomatériaux étudiés**

Les géomatériaux préparés ont été obtenus par mélange de trois produits, le SH fin permettant de renforcer la résistance mécanique du mélange, le CA et le GWSS. Le taux du CA est maintenu constant. Les taux de GWSS sont 50, 65, 75 et 85% et les pourcentages du SH fin dans le mélange varient entre 0 et 40% respectivement. Les mélanges préparés ont été mélangés pendant 24h, une fois homogénéisés, ils étaient ensuite mélangés avec de l'eau distillée et agités une autre fois pendant 24h avant d'être séchés à 40°C jusqu'à poids constant.

Les géomatériaux préparés sont nommés **Géo 50% / Géo 65% / Géo 75% et Géo 85%** respectivement.

#### **IV.8. méthodes de caractérisation des géomatériaux préparés**

##### **IV.8.1. détermination de l'indice de bleu de méthylène et de la surface spécifique BM**

Pour étudier l'effet de la concentration initiale du BM sur la capacité d'adsorption, les essais ont été réalisés pour différentes concentrations initiales en colorant (20,50,100 et 150 mg/l). Des volumes de 20ml de chaque solution ont été mélangés avec 0,02g/l de chaque



matériaux suivants : GWSS, Géo-50, Géo-65, Géo-75 et Géo-85 pendant 24 heures. L'agitation est assurée au moyen d'un agitateur magnétique à une vitesse de 200tr/min, la température est de  $25 \pm 5^\circ\text{C}$ .

La quantité de BM adsorbée pour chaque concentration initiale en colorant est déterminée par la relation suivante:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e).V}{m} \quad (\text{Eq.1})$$

V : volume de la solution (ml) ;

m: Masse de charbon actif utilisée (g) ;

$C_0$  : concentration initiale de la solution de BM;

$C_e$  : concentration à l'équilibre en BM.

L'indice de bleu de méthylène est ensuite déterminée à partir de l'isotherme de Langmuir et représente le  $q_{\max}$  [103].

La surface disponible au bleu de méthylène est déterminée par l'équation suivante :

$$S_{\text{BM}} = q_{\max} N_A / M$$

$S_{\text{BM}}$  : surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ ).

$q_{\max}$ : indice de BM, capacité maximale d'adsorption ( $\text{mg/g}$ ) déterminée à partir de l'isotherme de Langmuir

$N_A$  : nombre d'Avogadro ( $6,023 \cdot 10^{23}$ ).

S : surface occupée par une molécule de bleu méthylène ( $119 \text{ \AA}^2$ ).

M : masse molaire du bleu de méthylène hydraté ( $319,86 \text{ g/mol}$ ) [104]

#### IV.8.2. Détermination du taux d'humidité :

La méthode d'essai de séchage au four a été utilisée selon la norme (ASTM D2867 - 70) [105]. Des échantillons des produits GWSS, Géo 50%, Géo 65%, Géo 75% et Géo 85% de 0.2g est placé dans un creuset sec et fermé par un couvercle (de poids connu) et pesé avec précaution après avoir été mis dans une étuve préchauffée ( $105^\circ\text{C}$ ). L'échantillon est séché pendant 03h de façon constante puis enlevé de l'étuve (creuset fermé), refroidi à température ambiante.

Le creuset fermé est pesé à nouveau avec précision. La différence de pourcentage de poids est exprimée en tant que teneur en humidité de l'échantillon par l'équation suivante :

$$M_c = \frac{B-F}{B-G} \cdot 100 \quad (\text{Eq.2})$$

B : masse du creuset avec couvercle plus masse carbonisat avant séchage.

F : masse du creuset avec couvercle plus masse ce carbonisé après séchage.

G: masse du creuset et couvercle vide.

#### IV.8.3. 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 0,1M de NaCl et des pH compris entre 2 et 10 (ajusté par ajout d'une solution aqueuse de 0,1M NaOH ou de 0,1M HCl) ont d'abord été préparées. 0,15 g pour chaque géométraux et GWSS est mis en contact avec 50ml de chacune des solutions contenues dans des flacons bouchés. Les suspensions sont agitées à une vitesse de 200 rpm pendant 48h à température ambiante et une nouvelle mesure du pH est effectuée. On trace la courbe représentant  $pH_{final}=f(pH_{initial})$ . Le  $pH_{PZC}$  correspond alors au pH de la solution pour laquelle la courbe traverse la première bissectrice ( $pH_{final} = pH_{initial}$ ).

#### IV.8.4. Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC)

Pour cela 1g d'argile est mise en contact avec 15 ml de solution de  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  de concentration 0.05N, le mélange est agité durant 4 heures, puis centrifugé pendant 20 minutes. Lr 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.

$$CEC = (C_i - C_f) \times (V/m) \times 100 \quad (Eq.3)$$

Avec :

CEC : exprimée en meq /100g matériau

$C_i$  = concentration initiale de cobalt exprimée en normalité = 0.05

$C_f$  = concentration initiale de cobalt (déterminer a partir de l'absorbance a 510nm )

V = volume de solution (ml)

m = masse d'échantillon en (g)

### IV.9. Préparation de solutions utilisées

#### IV.9. 1. Présentation du colorant utilisé : le bleu de méthylène :

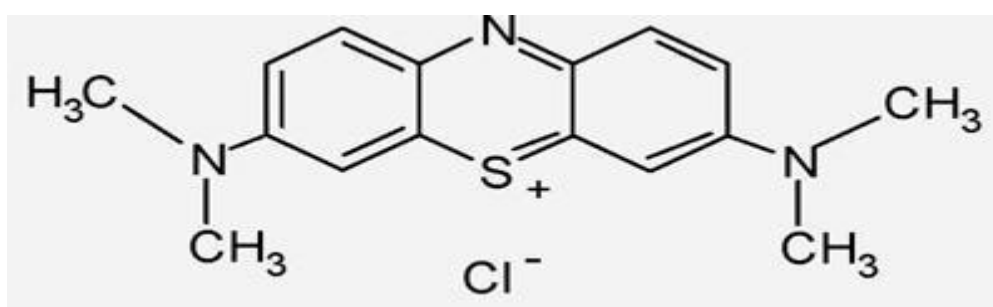
Le bleu de Méthylène ou chlorure de méthylthioninium est un composé organique dont la formule chimique est chlorure de bis-(diméthylamino)-3,7 phenazathionium ,il est soluble dans l'eau et plus légèrement dans l'alcool [106]. Le Bleu de Méthylène, colorant cationique,

appartenant à la famille des xanthines [107]. Ce colorant est choisi comme modèle représentatif de polluants organiques de taille moyenne d'une part, d'autre part pour le nombre important d'études de son adsorption sur les solides et son usage pour caractériser les matières adsorbantes et pour déterminer les surfaces spécifiques. L'adsorption du BM est utilisée depuis longtemps en vue d'évaluer les performances du charbon actif avant son emploi dans une installation d'épuration des eaux [108].

Formule brute  $C_{16}H_{18}ClN_3S$

Masse molaire : 319.86 g/mole

Solubilité : 50g/L eau à 20°C ; 10g/L éthanol à 20°C



**Figure 18** : Structure du bleu de méthylène.

#### IV.9.2. préparation des solutions de bleu de méthylène (BM)

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

#### IV.9.3. 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 [109] 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.

$$\text{Log} (I_0/I) = \epsilon. l. C \quad (\text{Eq.3})$$

$I_0$  : intensité du faisceau incident ;

$I$  : intensité du faisceau émergent ;

$C$  : concentration de la solution à analyser ;

$\epsilon$  : 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 :  $A = \epsilon.l.C$  (114).

L'établissement de la courbe d'étalonnage nécessite la mesure des absorbances ( $A$ ) des solutions de BM de concentrations ( $C$ ) précises, dans notre cas allant de 0,5mg/l à 10mg/l, et de tracer ensuite la droite  $A=f(C)$ . Cette courbe servira pour la détermination des concentrations en BM 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.10. Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur le GWSS et sur le géomatériau**

##### **IV.10.1. 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 bleu de méthylène, les essais ont été réalisés pour différentes concentrations initiales en colorant (20,50,100 et 150 mg/l). Des volumes de 100ml de chaque solution ont été mélangés avec 1g/l d'adsorbant et afin de déterminer le temps de saturation, des prélèvements ont été effectués chaque 10min pour la première heure, suivis par des prélèvements espacés dans le temps de 30minutes à 60minutes jusqu'à l'équilibre. 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  $8 \pm 0,1$ .

##### **IV.10.2. Effet de la concentration initiale de l'adsorbant**

Nous avons suivi l'évolution du taux d'élimination de BM pour des concentrations variables d'adsorbant (0.1, 0.5 , 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 4 et 5g/l). Les essais ont été réalisés en fixant la concentration initiale de BM à 100mg/l, on mélange chacun masse d'adosrbant avec 20ml de solution de BM dans des flacons. Après agitation pendant 24h (pour s'assurer de

l'équilibre), les concentrations résiduelles ont été déterminées par spectrophotométrie UV-Visible à 665 nm.

#### **IV.10.3. 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 (0.1N) ou de NaOH (0.1N). Dans une série de flacons nous introduisons une masse constante de chaque adsorbant (0.02g), nous ajoutons le un volume fixe de solution (20ml) de colorant BM 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 ( $25 \pm 5^{\circ}\text{C}$ ). pendant 24 h pour s'assurer de l'équilibre.

#### **IV.10.4. Effet de la température**

L'effet de la température sur la fixation du colorant (bleu de méthylène) sur le géomatériau et GWSS a été étudié en mélangeant 0,05g de solide avec 50ml de solution de BM de concentration initiale 100 mg/l et de pH de 8 sur une plaque chauffante agitatrice pour garder la température désirée constante (20, 30,40 et  $50^{\circ}\text{C}$ ).

# Chapitre V

## *Résultats et discussion*

## V.1. Caractérisation des adsorbant

### V.1.1 détermination de l'indice de bleu de méthylène et de la surface spécifique BM

L'indice de bleu de méthylène (MB) (en mg/g) peut être mesuré pour quantifier les mésopores et moyennement les macropores. Il est synonyme d'une capacité d'adsorption forte pour de moyennes à grosses molécules [110]

L'indice de bleu de méthylène est déterminé à partir de l'isotherme de Langmuir et représente le  $q_{\max}$

L'estimation de la surface spécifique d'un adsorbant est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption pour un soluté donné. Il suffit à cet effet de déterminer la valeur de la capacité d'adsorption de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption [111].

Les résultats de la détermination des indices de BM et des surfaces spécifiques BM des différents adsorbants sont représentés sur le tableau 4

**Tableau 4 :** la surface spécifique du bleu de méthylène

	GWSS	Géo85%	Géo 75%	Géo 65%	Géo 50%
indice de BM(mg/g)	59,17	81,97	68,08	67,55	62,30
$S_{MB}$ (m <sup>2</sup> )	132,59	183,67	152,55	151,38	139,60

L'exploitation des résultats du tableau montre que les différents géomatériaux préparés sont caractérisés par des indices de BM et des surfaces spécifiques BM supérieures à celle de sous produit argileux traité et sodifié. La lecture des résultats a également permis de déduire que l'augmentation du pourcentage de l'argile dans le géomatériau induit à l'augmentation de l'indice de BM et de la surface spécifique BM. Les meilleurs résultats ont été constatés dans le cas du géomatériau Géo 85% contenant dans sa composition 85% de GWSS.

### V.1.2. Détermination du taux d'humidité (mc)

Le tableau suivant présente les valeurs de taux d'humidité de GWSS et les différents géomatériaux

**Tableau 5:** les valeurs de taux d'humidité de GWSS et les géomatériaux

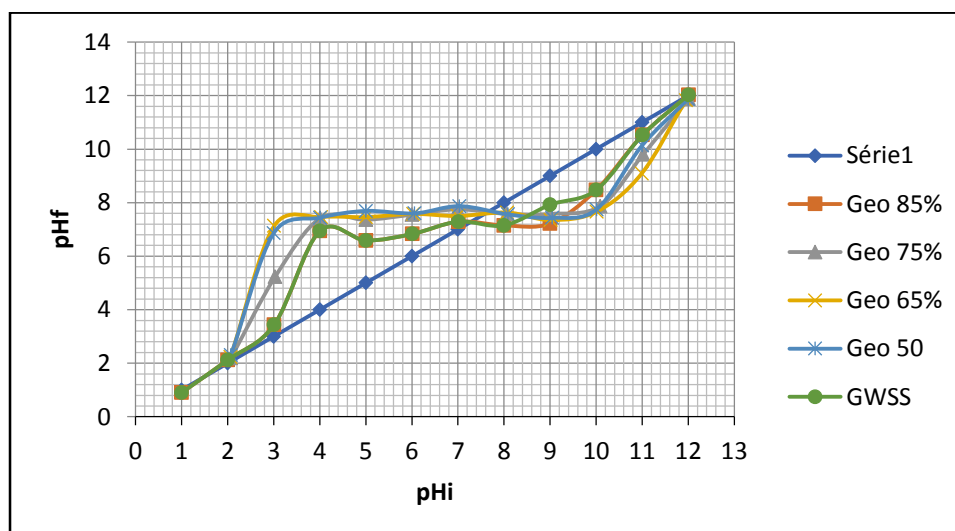
	GWSS	Géo 50%	Géo 65%	Géo 75%	Géo 85%
<i>MC</i>	3	6,467661692	4,47761194	2,288329519	2,525252525

Le taux d'humidité est un rapport exprimé en pourcentage, il est déterminé par le séchage de l'adsorbant dans une étuve. Il correspond à l'eau libre d'hydratation qui s'évapore à partir de 100°C. La quantité de cette eau, dans la plupart du temps, correspond à celle des couches intercalaires entre les feuillets de silicates [112]. Nous observons que les taux d'humidité ne sont pas très importants, comme nous pouvons également conclure de le taux d'humidité augmente avec l'augmentation du pourcentage du SH fin présent dans le géomatériau, nous pouvons lier ceci à la déshydratation partielle du SH fin induisant à la formation d'anhydrite AIII soluble, qui se transformera en SH fin une fois en contact avec l'humidité ambiante.

### V.1.3. Détermination du pH charge nulle ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ )

La charge de surface d'un matériau adsorbant donné peut être positive, négative ou nulle selon les conditions du milieu. Une caractéristique importante de la surface est le point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) (point of zero charge) qui définit le pH pour lequel la charge de surface est nulle : il caractérise alors l'acidité ou l'alcalinité de la surface. A pH inférieur au  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ , la charge de surface du matériau est globalement positive et à pH supérieur au  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ , elle est négative.

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

**Figure 18 :** Détermination du pH charge nulle des géomatériaux et GWSS étudiés.



**Tableau 6 :** pH charge nulle des géomatériaux et GWSS étudiés.

	GWSS	Géo 50%	Géo 65%	Géo 75%	Géo 85%
<b><i>PH charge nulle</i></b>	<b>7.0</b>	<b>7.7</b>	<b>7.6</b>	<b>7.6</b>	<b>7.0</b>

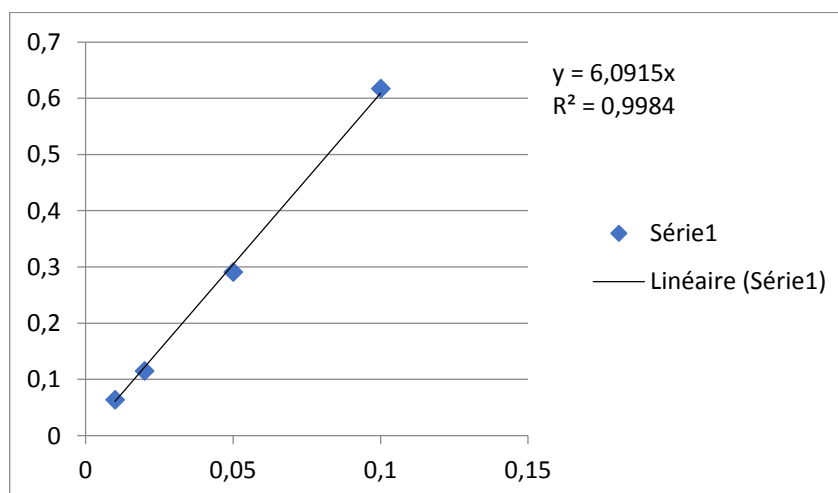
Pour les manipulations a pH=7 par exemple, Les géomatériaux et le GWSS dont le  $pH_{pzc} > 7$  auront leur surface chargée positivement ( $pH_{pzc} > pH$ ) tandis que ceux dont le  $pH_{pzc} < 7$ . ( $pH_{pzc} < pH$ ) auront une surface chargée négativement. Le  $pH_{pzc}$  a une grande importance dans les interactions molécules/matériau adsorbant en phase liquide. L'adsorption des cations, comme le bleu de méthylène, est favorable à des  $pH > pH_{pzc}$  (surface d'adsorbant chargée négativement).

Les pH de tous les matériaux étudiés sont entre 7 et 7,7 et comme le BM est une molécule cationique, son adsorption doit se faire pour un meilleur rendement à un pH de solution  $> 7,7$ . Dans l'étude de l'adsorption nous avons fixé les pH des solutions à 8.

#### V.1.4. 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 (déterminée par balayage).

**Figure 20 :** La courbe d'étalonnage du cobalt

**Tableau 7 :** les valeurs de la capacité d'échange cationique (CEC)

	<i>GWSS</i>	<i>Géo50%</i>	<i>Géo65%</i>	<i>Géo75%</i>	<i>Géo85%</i>
<i>CEC</i> ( <i>meq/100g</i> )	12,82	14,64	13,51	14,71	13,95

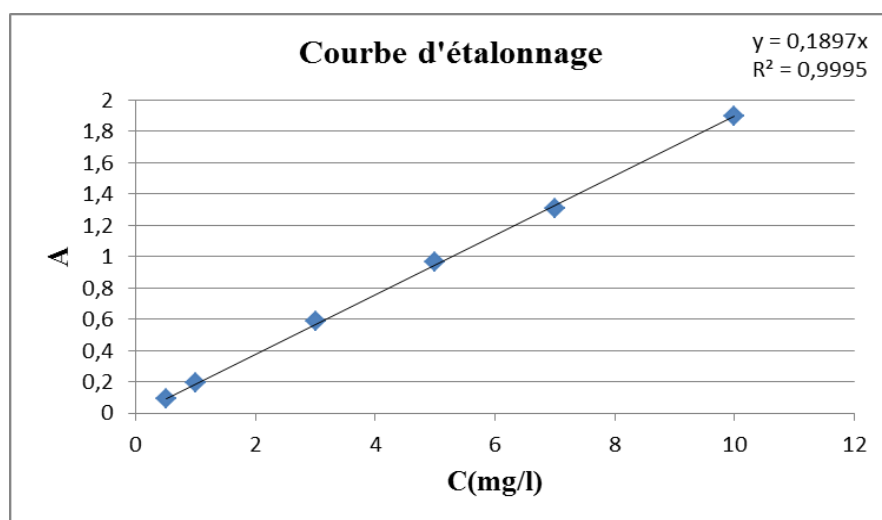
La CEC est utilisée pour décrire le potentiel de l'adsorbant à fixer de façon réversible des espèces chargées positivement[113]. Les valeurs de CEC des géomatériaux sont relativement proches au CEC de l'argile sodifiée GWSS, ceci pourrait être attribué à la neutralité de leurs surfaces (pHpzc neutres). Nous avons également déterminé la valeur de CEC de l'argile brute qui n'a subi aucun traitement, elle est de 12,28, proche des valeurs trouvées pour les différents adsorbants étudiés[114] ; ont également trouvé dans leur travail que la différence de CEC entre l'argile naturelle et de l'argile sodifiée est insignifiante[114].

## V.2. Etude de l'adsorption du bleu de méthylène sur le GWSS et sur le géomatériau préparé

D'après les résultats de l'indice de bleu de méthylène et de la surface spécifique BM, le Géo 85% est le meilleur adsorbant à étudier dans tous ce qui suit

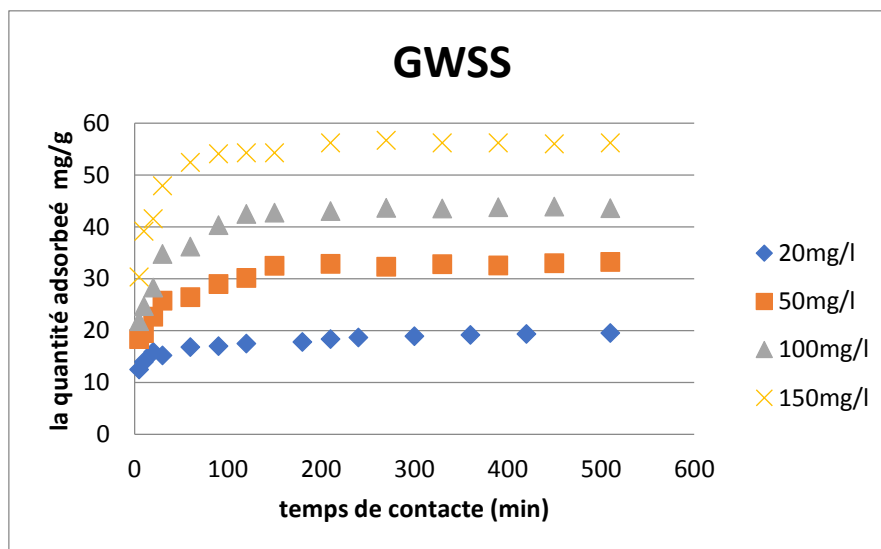
### V.2.1. Etalonnage de solution

La courbe ci-dessous représente la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène à une longueur d'onde  $\lambda_{\max}=665\text{nm}$  (déterminée par balayage). Elle est linéaire sur l'intervalle de concentrations choisies ; donc la loi de Beer – Lambert est vérifiée dans ce domaine de concentrations.

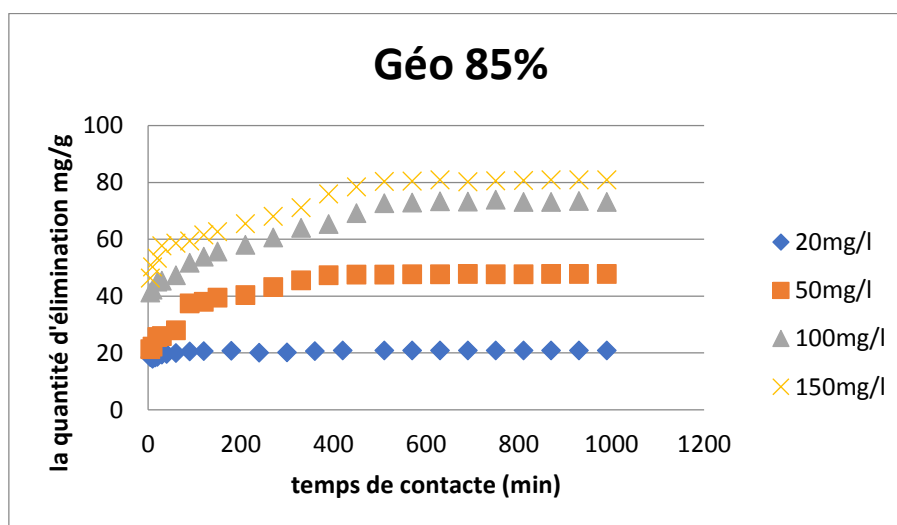
**Figure 21 :** la courbe d'étalonnage du BM.

La relation linéaire entre l'absorbance (A) et la concentration du bleu de méthylène (C) est donnée par l'équation :  $A=0,1897.C$

### V.2.2. Effet du temps de contact et de la concentration initiale du colorant



**Figure 22 :** Effet du temps de contact et de la concentration initiale de GWSS

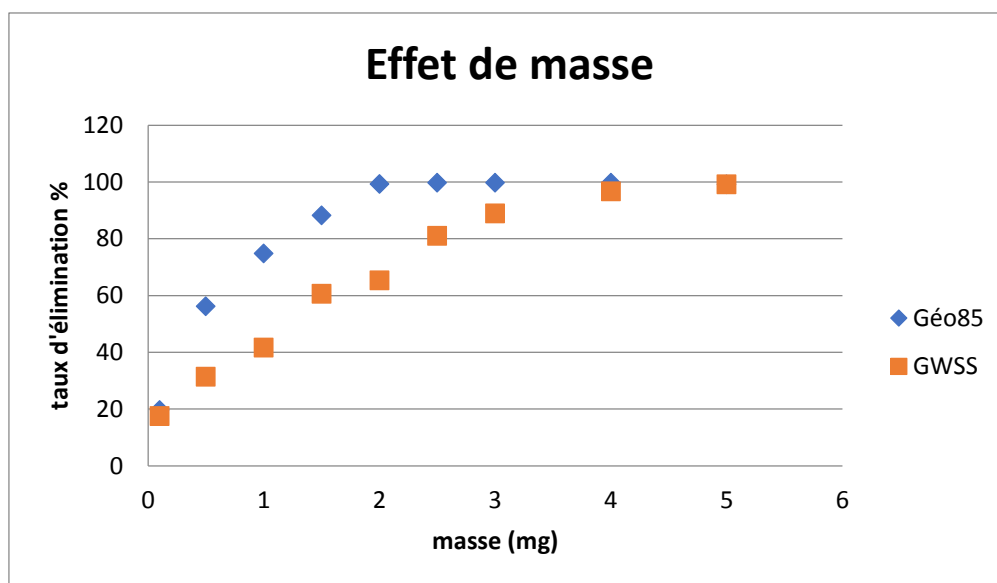


**Figure 23 :** Effet du temps de contact et de la concentration initiale de Géo 85% sur l'adsorption du BM

La figure montre que la quantité du BM adsorbée par unité de masse d'adsorbant augmente avec l'augmentation de sa concentration initiale. L'adsorption est rapide au cours des premières minutes de contact suite l'existence d'un nombre important de sites libres [114], elle devient de plus en plus lente avec l'avancement de temps jusqu'à atteindre l'équilibre. Il devient de plus en plus lent avec l'augmentation de la concentration initiale de BM, pour Géo 85%, il est 40 minutes pour la concentration initiale de 20mg/l, 390 minutes pour la concentration initiale de 50mg/l, 510 minute pour la concentration initiale 100mg/l et 540

pour la concentration initial de 150mg/l. Ceci peut être expliqué par l'augmentation du gradient de concentration en soluté entre la solution et la surface de l'adsorbant.; pour GWSS il est 30minutes pour la concentration initiale de 20mg/l, 210 minutes pour la concentration initiale de 50mg/l et de 100mg/l et 150minutes pour la concentration initial de 150mg[115].

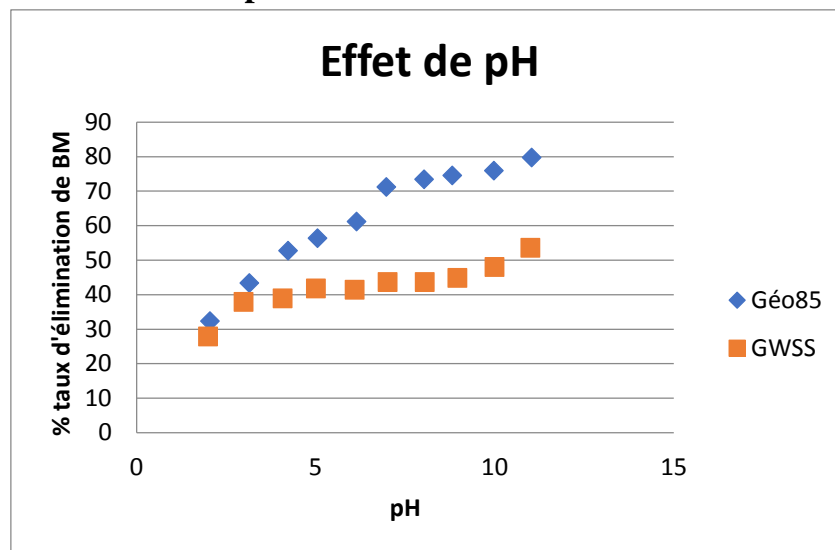
### V.2.3. Effet de la concentration initiale de l'adsorbant



**Figure 24 :** Effet de la concentration initiale de l'adsorbant Géo 85% et GWSS sur le rendement d'élimination du BM

L'augmentation de la concentration du Géo 85% et GWSS de 0.1g/L à 5g/L conduit à l'augmentation du taux d'élimination du BM. Lorsque la concentration de Géo 85% dépasse 2g/l et GWSS dépasse 4g/l la quantité adsorbée reste constante, et correspond à un rendement d'élimination de 100%. Ce phénomène s'explique par l'augmentation de nombre de sites actifs intervenant dans le phénomène d'adsorption avec l'augmentation de la masse de charbon actif mise en contact avec la même quantité d'adsorbat[102]. La quantité maximale adsorbée est constatée pour le Géo85 de 2g/l et pour le GWSS est de 4g/l.

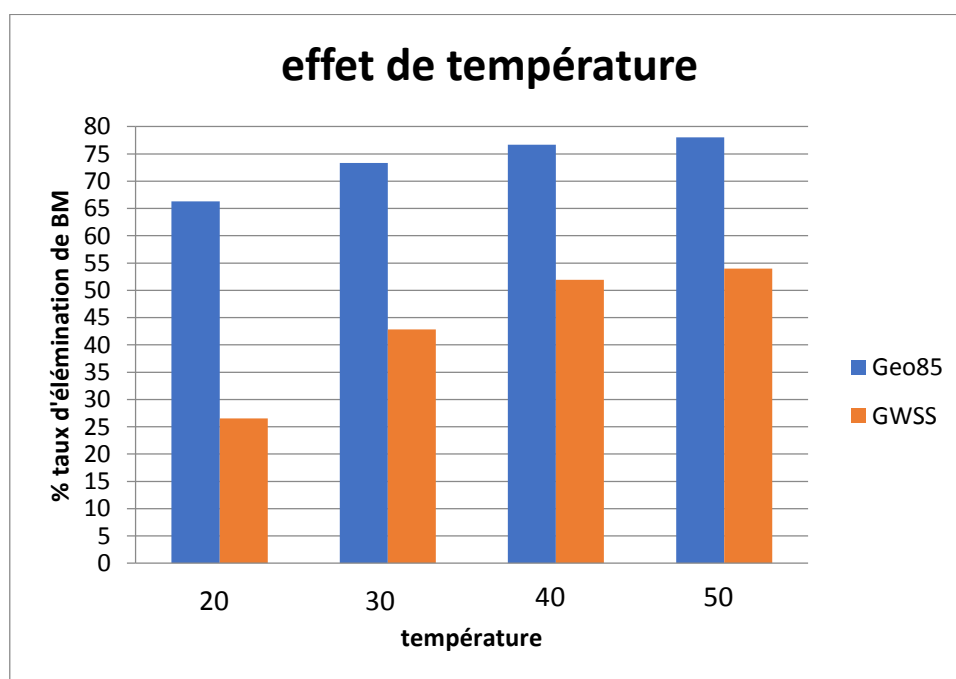
#### V.2.4. Effet du pH initial de la solution



**Figure 1 :** Effet du pH initial de la solution sur le rendement d'élimination du BM

Le graphe montre que l'adsorption augmente avec l'augmentation du pH. Cela peut être expliqué du fait qu'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 bleu de méthylène (polluant cationique) avec les sites de l'adsorbant, par contre au pH élevé, la concentration en  $H^+$  diminue ce qui engendre une bonne interaction entre les ions du colorant et les sites de la surface.

#### V.2.5. Effet de la température



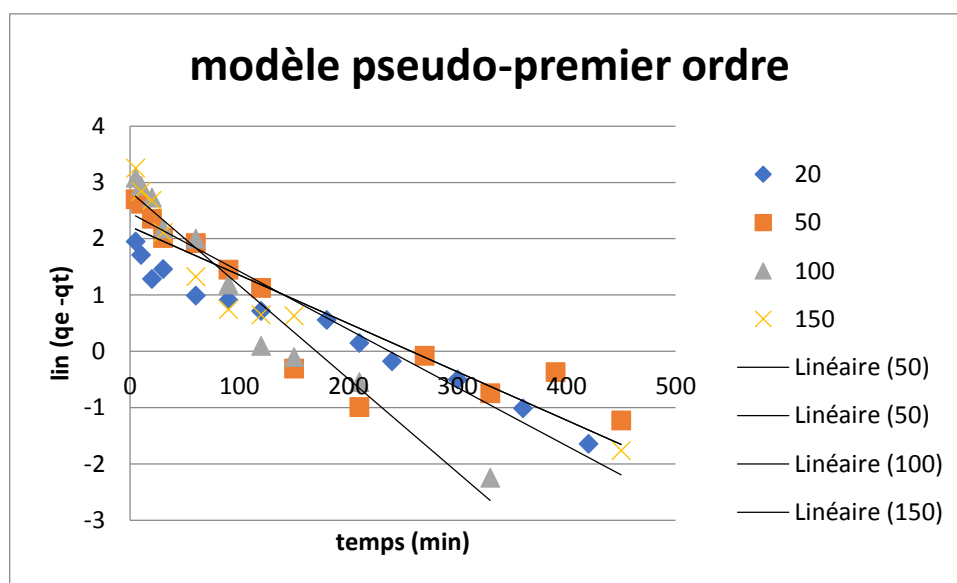
**Figure 26 :** Effet de la température sur l'adsorption du BM sur Géo85% et GWSS

La figure 30 montre une augmentation de la rétention de BM en fonction de l'augmentation de la température, ce qui indique que la réaction est endothermique. L'élévation de la température favorise le déroulement du phénomène d'adsorption. Donc les meilleurs résultats sont obtenus dans le domaine de la température 50 C°.

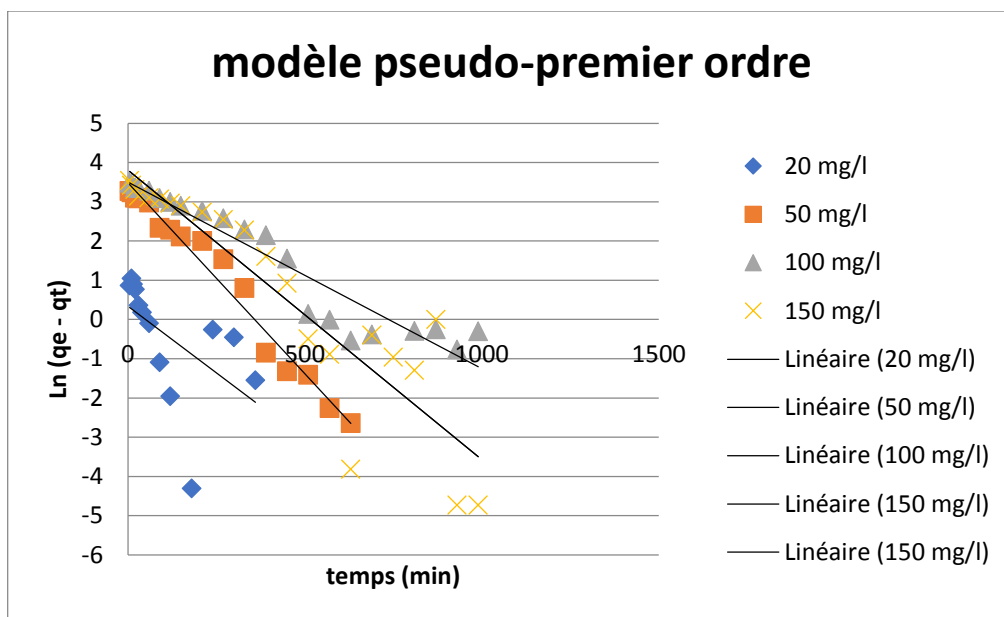
### V.3. La modélisation de la cinétique d'adsorption

#### V.3.1. Le modèle pseudo 1<sup>er</sup> ordre

Les constantes du pseudo-premier ordre ont été déterminées par extrapolation du tracé de  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction du temps (t). Pour les quatre concentrations étudiées (20, 50, 100, 150 mg/l), les valeurs des quantités adsorbées  $q_e$ , les constantes de pseudo-premier ordre  $K_1$  et les coefficients de régression  $R^2$  sont données sur le tableau (8).



**Figure 27 :** Représentation graphique du modèle de pseudo 1er ordre de GWSS



**Figure 28 :** Représentation graphique du modèle de pseudo 1er ordre de Géo 85%

Les paramètres cinétiques de l'adsorption selon le modèle de pseudo premier ordre sont regroupés dans le tableau (8)

**Tableau 8 :** Paramètres cinétiques pour l'adsorption de BM sur le GWSS aux diverses concentrations (Modèle de 1er ordre)

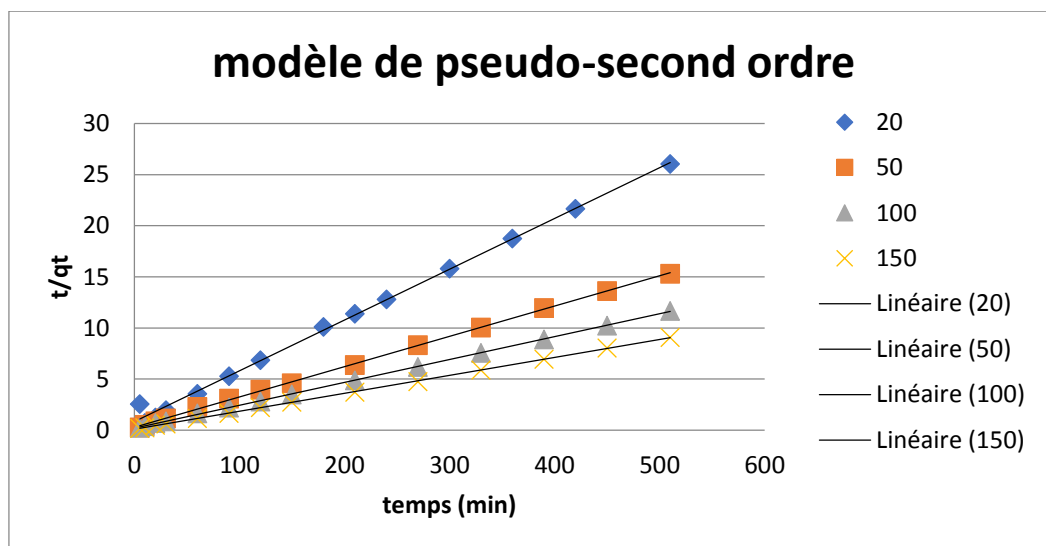
L'expression du modèle pseudo-premier ordre					
GWSS					
C(mg/l)	$q_{e_{exp}}$	$q_{e_{modèle}}$	$K_1 \text{ (m}^{-1}\text{)}$	$R^2$	Equation linéaire
20	19,56455026	5.4303	0.0076	0,977	-0,0076x + 1,692
50	33,3015873	9.1935	0.0086	0,807	-0,0086x + 2,2185
100	43,6658	17.0525	0.0166	0,977	-0,0166x + 2,8363
150	56,71428571	11.7059	0.0103	0.8649	-0.0103x + 2.4601
Géo 85%					
20	20,77566138	1,408464354	0,0068	0,2945	-0,0068x + 0,3425
50	47,7563	32,63221531	0,0412	0,9738	-0,0097x + 3,4853
100	73,10934744	33,24485439	0,0048	0,9154	-0,0048x + 3,5039

150	80,873016	45,30421162	0,0074	0,8325	-0,0074x + 3,8134
-----	-----------	-------------	--------	--------	-------------------

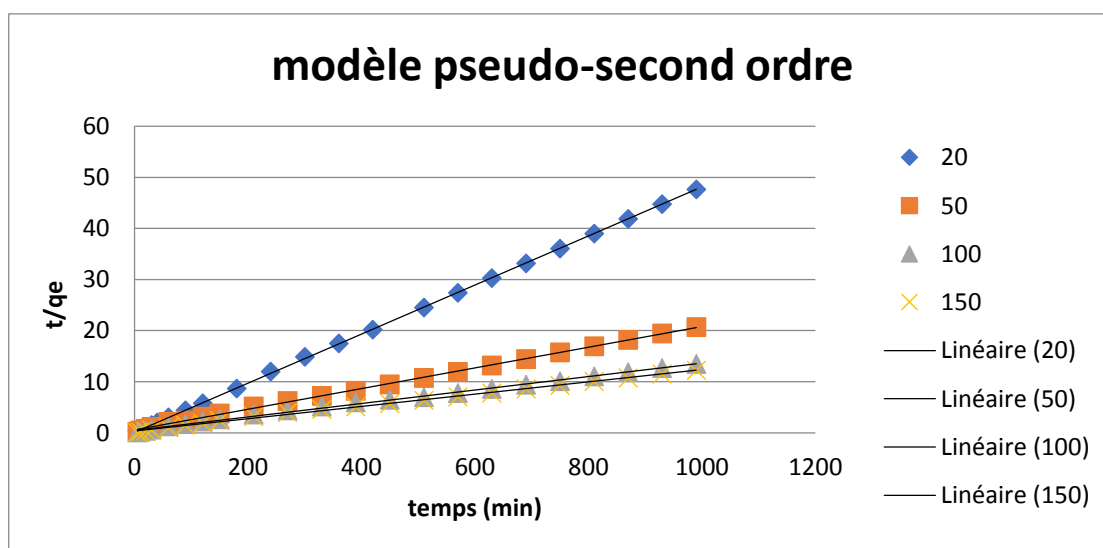
Les valeurs du  $R^2$  trouvées sont autour de 0,294 et 0,977. Le calcul de  $q_e$  pour les différentes concentrations montre que les quantités adsorbées déterminées par le modèle très faibles par rapport aux quantités expérimentales. Ces observations nous mènent à dire que l'adsorption du bleu de méthylène sur le GWSS ne suit pas l'équation du pseudo-premier ordre.

### V.3.2. Le modèle pseudo 2eme ordre

L'application de ce modèle sur les résultats d'adsorption du BM sur le GWSS et Géo 85% induit à la représentation graphique montrée sur les figures (29) et (30) suivante :



**Figure 29 :** Représentation graphique du modèle de pseudo-second ordre de GWSS.



**Figure 30 :** Représentation graphique du modèle de pseudo-second ordre de Géo 85%.



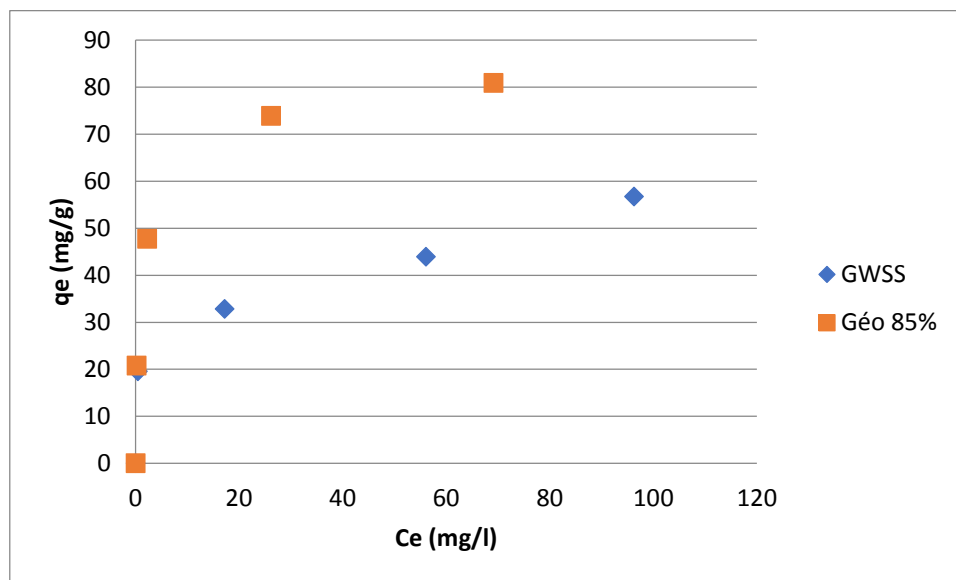
**Tableau 9 :** Paramètres cinétiques pour l'adsorption de BM Sur GWSS et Géo 85% aux diverses concentrations (modèle de pseudo second ordre).

L'expression de pseudo-second ordre					
GWSS					
C(mg/l)	qe <sub>exp</sub> (mg/g)	qe <sub>modèle</sub> (mg/g)	K <sub>2</sub> (mg/g.min)	R <sup>2</sup>	Equation linéaire
20	19,56455026	20,12072435	0,002921109	0,9963	0,0497x + 0,8456
50	33,3015873	33,78378378	0,003013966	0,9995	0,0296x + 0,2907
100	43,6658	44,64285714	0,002650608	0,9998	0,0224x + 0,1893
150	56,71428571	56,81818182	0,003508041	0,9999	0,0176x + 0,0883
Géo 85%					
20	20,77566138	20,44989775	0,00036752	0,9968	0,0132x + 0,4741
50	47,7563	49,7512438	0,00070165	0,9969	0,0201x + 0,5758
100	73,10934744	75,7575758	0,040256061	0,9996	0,0489x + 0,0594
150	80,873016	83,3333333	0,00040644	0,9977	0,012x + 0,3543

Les graphes (33 et 34) illustrent les résultats de l'application du modèle cinétique de pseudo-second ordre relatifs à l'adsorption du colorant BM sur le GWSS et Géo 85%. Les valeurs calculées des quantités adsorbées  $q_e$ , les constantes de pseudo-second ordre  $K_2$  et les coefficients de régression  $R^2$  sont données sur le tableau (9). Au vu de ces résultats, il apparaît que les valeurs de  $R^2$  sont très élevées et sont toutes de l'ordre de 0,99 et dépassent celles obtenues avec le modèle du pseudo-premier ordre. Les quantités fixées à l'équilibre  $q_e$  sont très proches des valeurs retrouvées expérimentalement. Ces deux dernières constatations nous amènent à penser que le processus d'adsorption suit bien le modèle de pseudo-second ordre [116].

#### V.4. Isothermes d'adsorption du Bleu méthylène

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 le GWSS et le Géo 85% utilisé et la concentration à l'équilibre de ce colorant. Les résultats sont représentés sur la figure 34.



**Figure 34 :** isotherme d'adsorption du BM sur le GWSS et Géo 85%

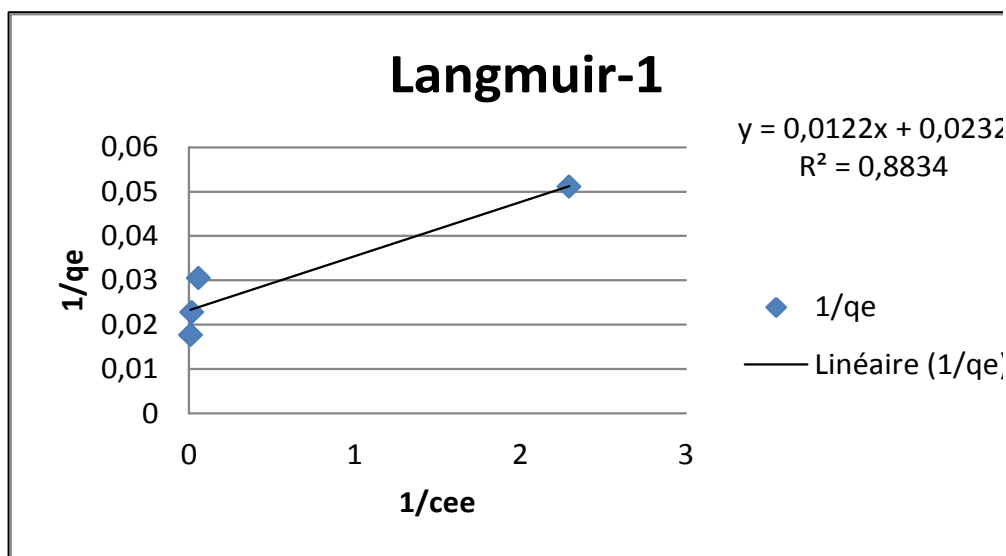
D'après la classification de Giles et al. (1974) [21]:

L'allure de l'isotherme du Géo 85%, 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 H qui représente un cas extrême de la classe L, où la pente à l'origine est très élevée. Cependant, celles du GWSS, indiquent que les  $q_e$  sont faibles à basses concentrations. Les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont donc faibles, ceci est caractéristique des isothermes de type L.

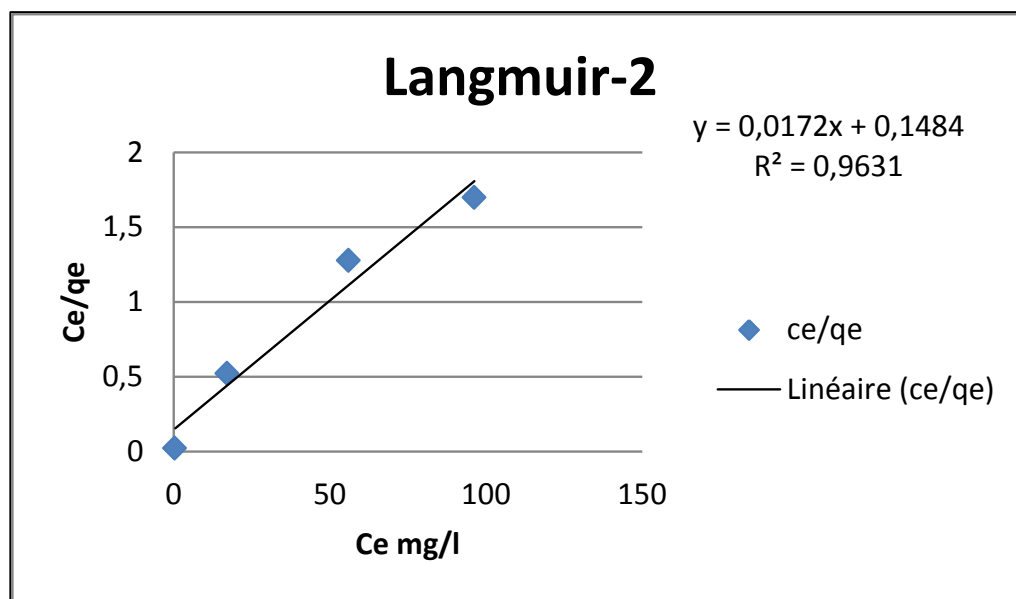
##### V.4.1. L'isotherme de Langmuir

Sur les figures suivantes, sont présentés les droites des 5 formes de la régression linéaire de Langmuir en utilisant  $C_e$  et  $q_e$  déterminés expérimentalement:

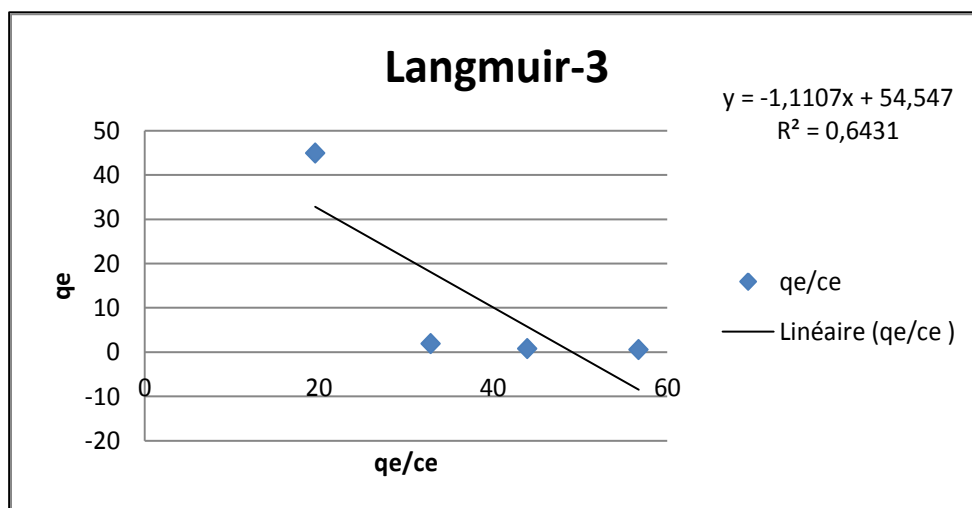
## ➤ GWSS :



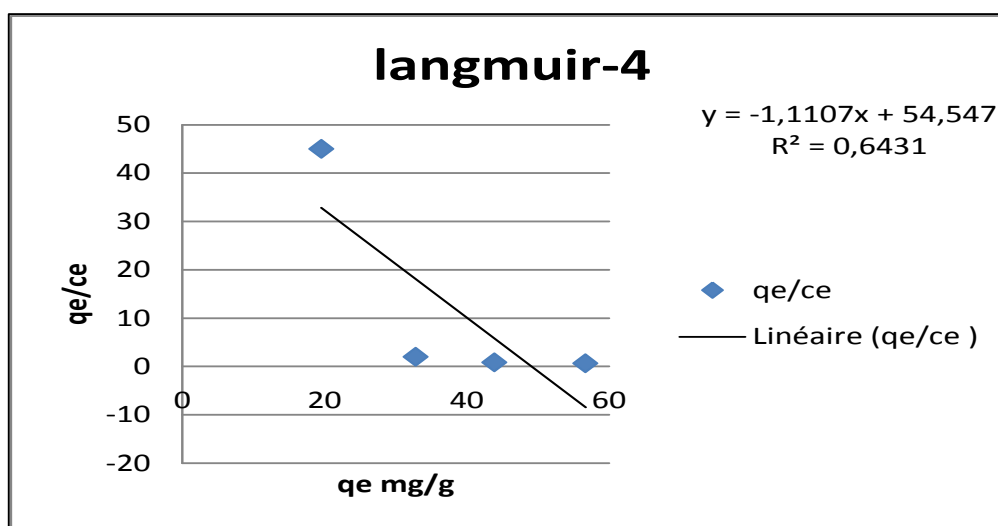
**Figure 32 :** Application du modèle de Langmuir-1 à l'adsorption du BM sur GWSS.



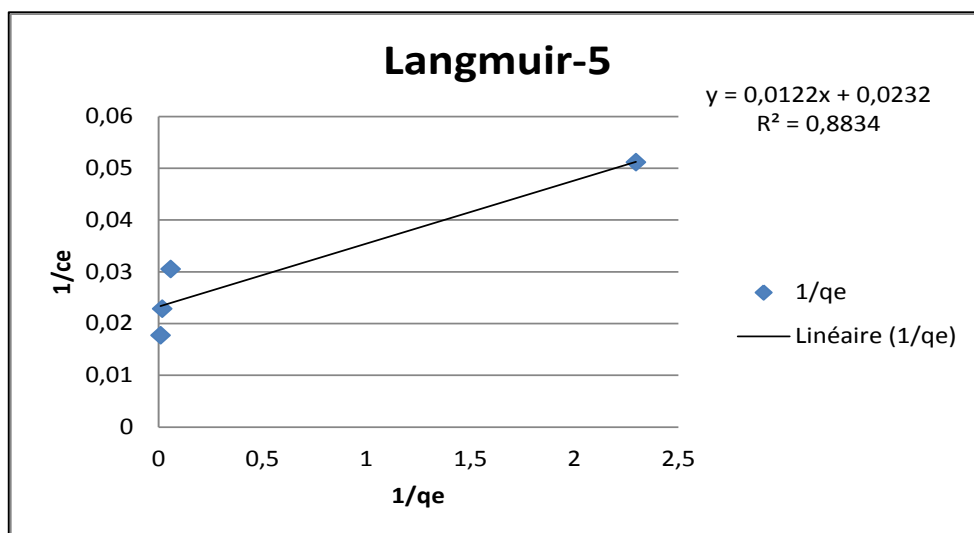
**Figure 33:** Application du modèle de Langmuir-2 à l'adsorption du BM sur le GWSS.



**Figure 34:** Application du modèle de Langmuir-3 à l'adsorption du BM sur GWSS.

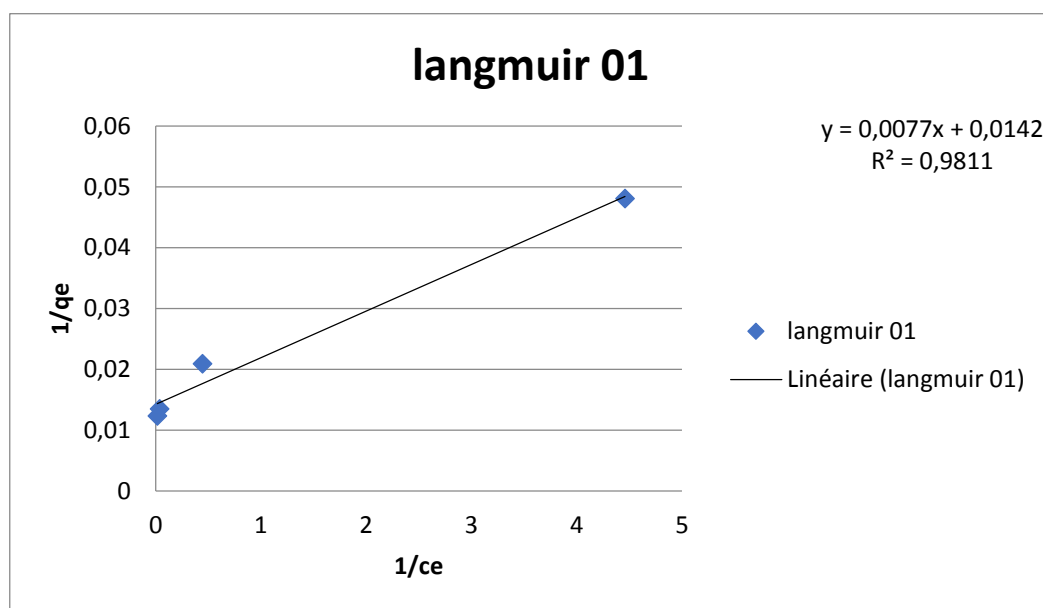


**Figure 35 :** Application du modèle de Langmuir-4 à l'adsorption du BM sur GWSS.

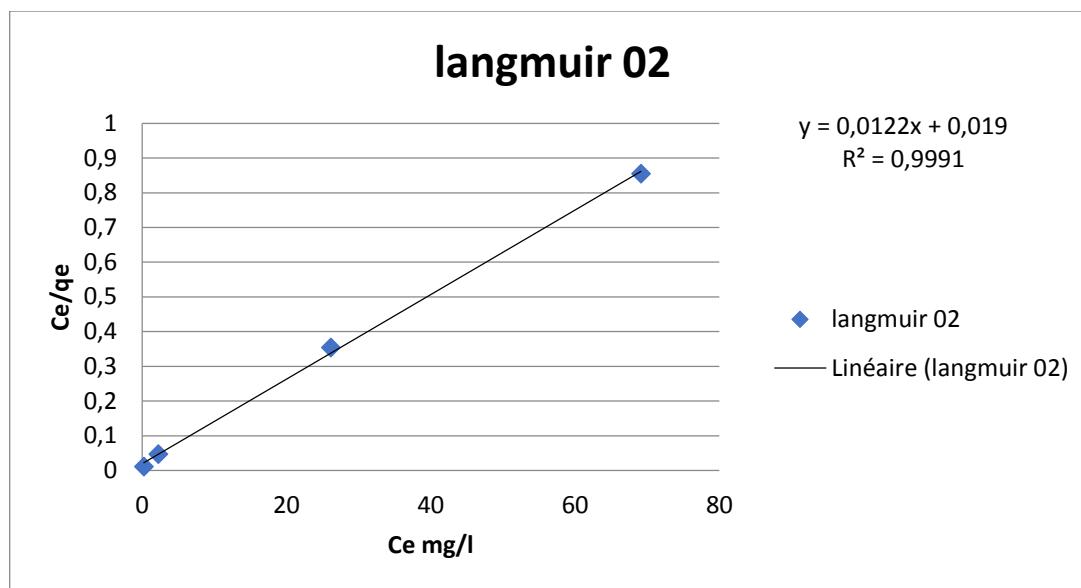


**Figure 36:** Application du modèle de Langmuir-5 à l'adsorption du BM sur le GWSS.

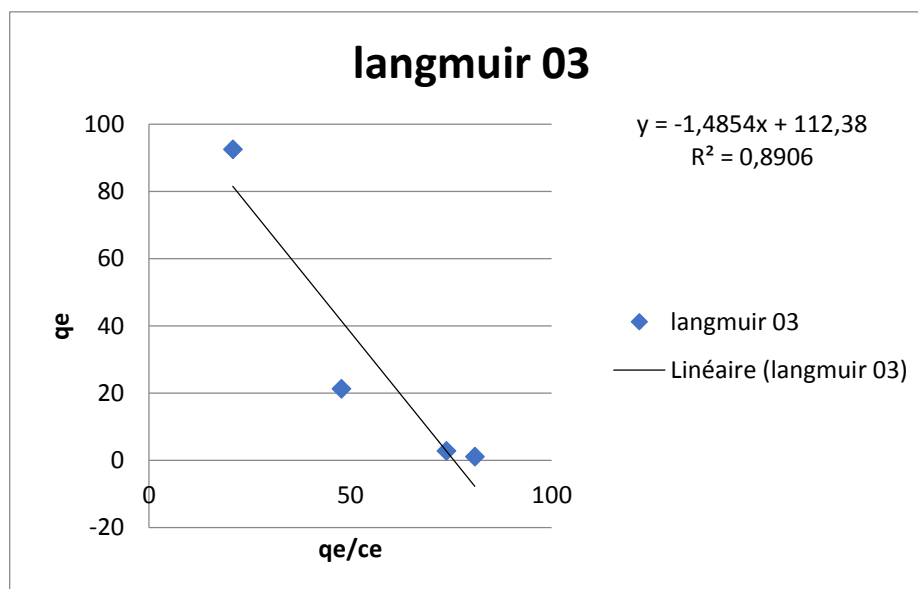
➤ **Géo 85% :**



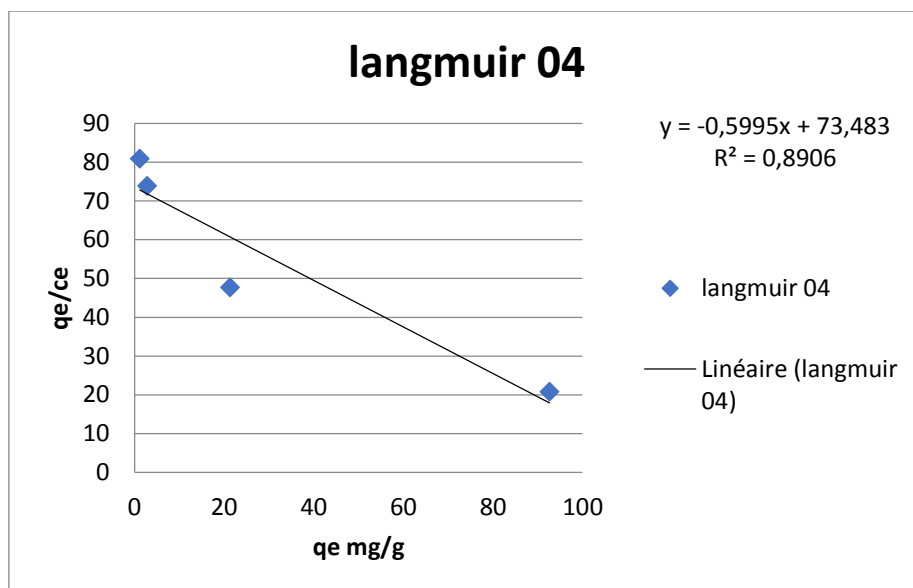
**Figure 37 :** Application du modèle de Langmuir-1 à l'adsorption du BM sur le Géo 85%.



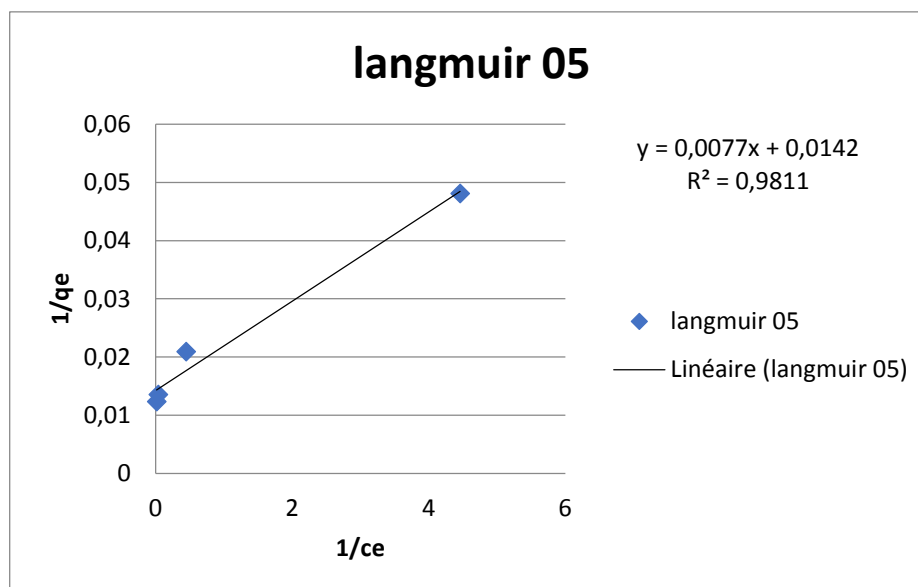
**Figure 38** : Application du modèle de Langmuir-2 à l'adsorption du BM sur le Géo 85%.



**Figure 39** : Application du modèle de Langmuir-3 à l'adsorption du BM sur le Géo 85%.



**Figure 40 :** Application du modèle de Langmuir-4 à l'adsorption du BM sur le Géo 85%.



**Figure 41:** Application du modèle de Langmuir-5 à l'adsorption du BM sur le Géo 85%.

**Tableau 10 :** Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption du GWSS et Géo85 sur le BM par le modèle de Langmuir.

		Géo85	GWSS
<b>Langmuir-1</b>	$q_{\max}(\text{mg/g})$	70,4225352	31,152648
	$K_L(\text{mg/g})$	0,1844	9,1714284
	$R^2$	0,9811	0,8834
<b>Langmuir-2</b>	$q_{\max}(\text{mg/g})$	81,967	59,1715976
	$K_L(\text{mg/g})$	0,6421	0,11859649
	$R^2$	0,9991	0,9631
<b>Langmuir-3</b>	$q_{\max}(\text{mg/g})$	112,38	179,95
	$K_L(\text{mg/g})$	0,6732	-0,27660222
	$R^2$	0,8906	0,6431
<b>Langmuir-4</b>	$q_{\max}(\text{mg/g})$	122,573812	49,7745692
	$K_L(\text{mg/g})$	-0,05995	3,6153
	$R^2$	0,8906	0,6431
<b>Langmuir-5</b>	$q_{\max}(\text{mg/g})$	0,54225352	-0,15151515
	$K_L(\text{mg/g})$	-0,0142	-0,0231
	$R^2$	0,9811	0,8834

A partir des résultats de modélisation des isothermes d'adsorption sur le Géo85% et GWSS par les cinq formes de régression linéaire du modèle de Langmuir donnés dans le Tableau (10) On observe que les meilleurs résultats ont été obtenus avec la forme 2 (Langmuir 2) avec une valeur de  $R^2=0,999$  pour Géo 85% et  $R^2 = 0,9631$  pour GWSS se rapprochant de l'unité ( $\approx 1$ ). La forme Langmuir 2 est la plus adéquate pour la modélisation



de l'isotherme d'adsorption du BM sur le Géo 85% et GWSS. Elle montre des quantités adsorbées maximale de 81,97mg/g et 59,17mg/g pour le Géo 85% et GWSS respectivement.

Ce modèle nous a permis de déterminer le facteur de séparation  $R_L$  qui est défini par l'équation suivante :

$$R_L = 1/(1 + K_1 C_0)$$

Tel que :

L'isotherme est défavorable lorsque  $R_L > 1$ ,

Il est linéaire lorsque  $R_L = 1$ ,

Il est favorable lorsque  $0 < R_L < 1$  et elle est irréversible lorsque  $R_L = 0$ .

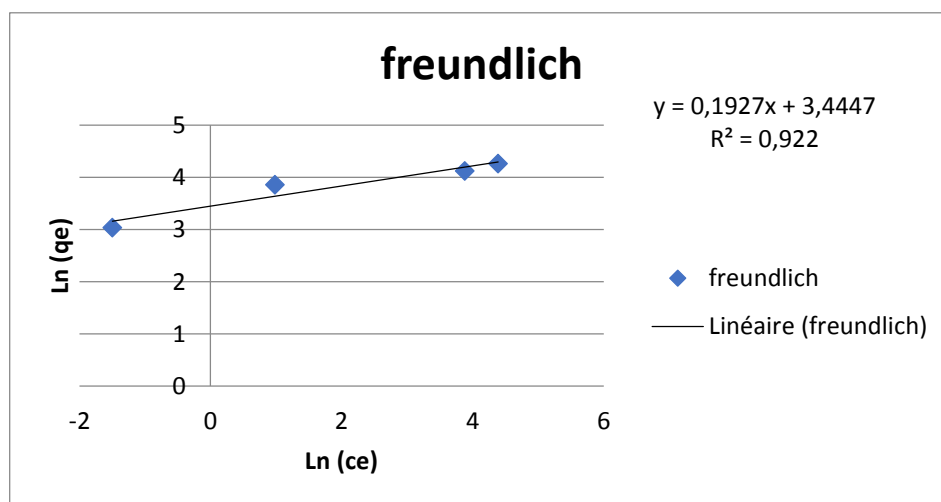
Dans notre cas :  $C_0 = 100$  mg/l

Pour Langmuir-2 on trouve :  $R_L = 0.6421 < 1$  pour le Géo 85% et  $R_L = 0,1186$  pour GWSS donc l'isotherme est favorable (112).

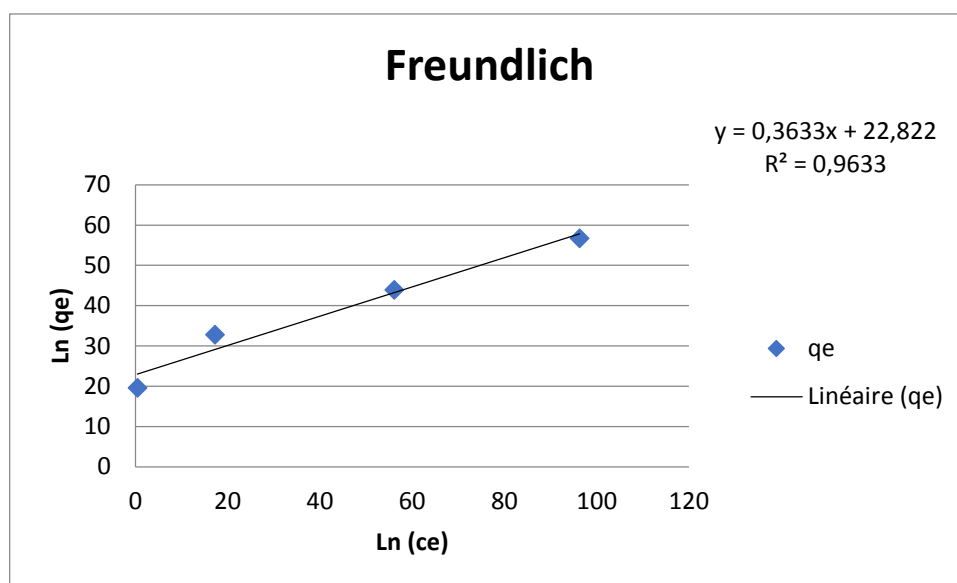
L'isotherme d'adsorption du BM sur le Géo 85% et GWSS peut être modélisée par la forme de régression Langmuir-2 qui offre les meilleurs coefficients de corrélation.

#### V.4.2. 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 42** : isotherme de Freundlich de Géo 85%



**Figure 43 :** isotherme de Freundlich de GWSS.

**Tableau 11 :** Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption de GWSS et Géo 85%.

	Géo85	GWSS
$k_f$	33,0492872	21,8718408
$1/n$	0.2352	0,1834
$R^2$	0,9516	0,9521

A partir des résultats de la modélisation des isothermes données dans le Tableau V.8, nous observons que le coefficient de corrélation  $R^2$  est égal à 0.9516 pour le Géo 85% et 0.9521 pour GWSS. 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 (74). la valeur de  $1/n < 1$  indique que l'isotherme est de type L (ou H, cas extrême du type L)

A partir des résultats d'application des deux modèles Langmuir et Freundlich, nous déduisons que le modèle de Langmuir 2 est le meilleur modèle pour étudier l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur le Géo 85% et GWSS car le model Freundlich a permis d'aboutir à une valeur de 4 corrélation moins importante par rapport à celui de modèle de Langmuir.

## *Conclusion générale*

## Conclusion générale

L'étude de l'adsorption du colorant cationique, bleu de méthylène, par l'argile et 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 du colorant. C'est une approche qui vise la valorisation d'une ressource naturelle disponible et économiquement rentable.

Une cinétique d'adsorption lente du BM par le Géo 85% a été observée. Le modèle cinétique de Langmuir 2 s'est révélé le plus adapté pour la modélisation de la cinétique de la mise en équilibre du colorant avec les 02 adsorbants étudiés (GWSS et le Géo 85%). 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 température dans le cas de l'adsorption du BM, et ceci pour les deux argiles. Le processus d'adsorption est donc de nature endothermique. La capacité maximale d'adsorption est déterminée par Langmuir 02 car il a donné une bonne corrélation pour la capacité d'adsorption du BM. Le mécanisme d'adsorption du BM est principalement lié à la surface spécifique et la capacité d'échange cationique.

## *Références Bibliographiques*

1. Maës, M. (1975). *Les résidus industriels: Traitement, valorisation, législation*. Entreprise moderne d'édition.
2. . Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. et Nigam, P. (2001). Remédiation des colorants dans les effluents textiles : un examen critique des technologies de traitement actuelles avec une alternative proposée. *Technologie des bioressources* , 77 (3), 247-255.
3. Akar, T., Demir, TA, Kiran, I., Ozcan, A., Ozcan, AS et Tunalı, S. (2006). Potentiel de biosorption des cellules de *Neurospora crassa* pour la décoloration du colorant Acid Red 57 (AR57). *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology* , 81 (7), 1100-1106.
4. Adebawale, 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.
5. Dubey, SP, Gopal, K., & Bersillon, JL (2009). Utilité des adsorbants dans la purification de l'eau potable : une revue de la caractérisation, de l'efficacité et de l'évaluation de l'innocuité de divers adsorbants. *J. Environ. Biol* , 30 (3), 327-332.
6. Gupta, VK (2009). Application d'adsorbants à faible coût pour l'élimination des colorants - une revue. *Journal de gestion environnementale* , 90 (8), 2313-2342.
7. 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.
8. Benaissa, A. S. M. A. (2012). Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle. *Université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen-Algérie*.
9. GHARBI, F., & KARA, W. (2020). *Dégradation Des Polluants Organiques Persistants* (Thèse de doctorat, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF-M'SILA).
10. Nava, V., Frezzotti, ML et Leoni, B. (2021). Spectroscopie Raman pour l'analyse des microplastiques dans les systèmes aquatiques. *Spectroscopie appliquée* , 75 (11), 1341-1357.
11. Mansour, H., Boughzala, O., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L., & Mosrati, R. (2011). Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 24(3), 209-238.
12. Redouane, S. Z. Elimination d'un polluant organique par photodégradation par des p.

13. Moncada, S. R. M. J. (1991). Nitric oxide: physiology, pathophysiology and pharmacology. *Pharmacol rev*, 43, 109-142.
14. Mansour, H., Boughzala, O., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L., & Mosrati, R. (2011). Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 24(3), 209-238.
15. 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.
16. Hu, TL (1996). Élimination des colorants réactifs de la solution aqueuse par différents genres bactériens. *Sciences et technologies de l'eau* , 34 (10), 89-95.
17. Hitz, HR, Huber, W., & Reed, RH Publication sponsorisée par ETAD L'adsorption des colorants sur les boues activées. *Journal de la Société des teinturiers et coloristes* , (1978). 94 (2), 71-76.
18. Weber, EJ et Lee Wolfe, N. (1987). Études cinétiques de la réduction des composés azoïques aromatiques dans les systèmes sédiments/eau anaérobies. *Toxicologie et chimie environnementales : un journal international* , 6 (12), 911-919.
19. Carliell, CM\*, Barclay, SJ\*, Naidoo, N.\* Buckley, CA\*, Mulholland, DA\* & Senior, E. (1995). Décoloration microbienne d'un colorant azoïque réactif en conditions anaérobies. *Eau Sa* , 21 (1), 61-69.
20. Venceslau, MC, Tom, S., & Simon, JJ (1994). Caractérisation des eaux usées textiles-une revue. *Technologie de l'environnement* , 15 (9), 17-29.
21. Raghavacharya, C. (1997). Décoloration des effluents industriels : un examen comparatif des technologies disponibles. *Monde du génie chimique* , 32 (7), 53-54.
22. Mallevialle, J., Odendaal, P. E., & Wiesner, M. R. (Eds.). *Water treatment membrane processes*. American Water Works Association. (1996).
23. Calabro, V., Pantano, G., Kang, M., Molinari, R. et Drioli, E. (1990). Etude expérimentale sur les procédés membranaires intégrés dans le traitement de solutions simulant des effluents textiles. Analyse énergétique et exergétique. *Dessalement* , 78 (2), 257-277.
24. Mallevialle, J., Odendaal, P. E., & Wiesner, M. R. (Eds.). *Water treatment membrane processes*. American Water Works Association. (1996).
25. Kismir, Y., & Aroguz, A. Z. Adsorption characteristics of the hazardous dye Brilliant Green on Saklıkent mud. *Chemical Engineering Journal*, (2011). 172(1), 199-206..

26. Masschelein, W. J. (1996). *Processus unitaires du traitement de l'eau potable* (No. BOOK). Cebedoc.
27. Hawari, AH et Mulligan, CN (2006). Biosorption du plomb (II), du cadmium (II), du cuivre (II) et du nickel (II) par la biomasse granulaire anaérobie. *Technologie des bioressources* , 97 (4), 692-700.
28. Leonard, A., & Lauwerys, RR (1980). Cancérogénicité et mutagénicité du chrome. *Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology* , 76 (3), 227-239.
29. Mancuso, TF (1975, octobre). Considération du chrome comme cancérigène industriel. Dans *Conférence internationale sur les métaux lourds dans l'environnement* (pp. 343-356). Université de Toronto, Institut d'études environnementales de Toronto, Canada.
30. Boucif, A. (2009). Etude de la Co-adsorption de deux pesticides (Diuronet Metribuzine) sur un charbon actif en poudre. *Mémoire de magister, Ecole Nationale Supérieure Polytechnique*, 10.
31. Knappé, DRU .Prédiction de l'élimination de l'atrazine par le charbon actif en poudre et en granulés (Thèse de doctorat, Université de l'Illinois à Urbana-Champaign). (1996).
32. Mekaoui, M. (2001). Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau. *Doctorat, Université Mohammed V-AGDAL, Rabat, Maroc*.
33. Bouchemal, F., & Achour, S. (2007). Essais d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif en grains et en poudre. *LARHYSS Journal P-ISSN 1112-3680/E-ISSN 2521-9782*, (6).
34. Argun, ME, Dursun, S., Ozdemir, C. et Karatas, M. (2007). Adsorption des métaux lourds par la sciure de chêne modifiée : thermodynamique et cinétique. *Journal des matières dangereuses* , 141 (1), 77-85.
35. Ray, L., Paul, S., Bera, D. et Chattopadhyay, P. (2006). Bioaccumulation de Pb (II) à partir de solutions aqueuses par *Bacillus cereus* M1 16. *Journal of Hazardous Substance Research* , 5 (1), 1.
36. 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.



37. Rorrer, GL, Hsien, TY et Way, JD (1993). Synthèse de billes de chitosane magnétiques poreuses pour l'élimination des ions cadmium des eaux usées. *Recherche en chimie industrielle et technique* , 32 (9), 2170-2178.
38. zer, A. Élimination des ions Pb (II) des solutions aqueuses par le son de blé traité à l'acide sulfurique. *Journal des matières dangereuses* , (2007). 141 (3), 753-761.
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. Weber Jr, WJ, McGinley, PM et Katz, LE (1991). Phénomènes de sorption dans les systèmes souterrains : concepts, modèles et effets sur le devenir et le transport des contaminants. *Recherche sur l'eau* , 25 (5), 499-528.
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. Slejko, Floride (éd.). (1985). *Technologie d'adsorption : une approche étape par étape de l'évaluation et de l'application des procédés* (pp. 1-6). New York : M. Dekker.
44. Zhou, ML, Martin, G., Taha, S. et Sant'Anna, F. (1998). Comparaison et modélisation des isothermes d'adsorption en phase liquide sur charbon actif. *Recherche sur l'eau* , 32 (4), 1109-1118.
45. Ho, YS et McKay, G. (1998). Une comparaison des modèles de cinétique de chimisorption appliqués à l'élimination des polluants sur divers sorbants. *Sécurité des procédés et protection de l'environnement* , 76 (4), 332-340.
46. Ho, YS et McKay, G. (2000). La cinétique de sorption des ions métalliques divalents sur la tourbe de sphaigne. *Recherche sur l'eau* , 34 (3), 735-742.
47. Ho, YS et McKay, G. (1999). Modèle de pseudo-second ordre pour les processus de sorption. *Biochimie des procédés* , 34 (5), 451-465.
48. Rodriguez-Reinoso, F., & Molina-Sabio, M. (1998). Caractérisation texturale et chimique des carbones microporeux. *Avancées dans la science des colloïdes et des interfaces* , 76 , 271-294.
49. El-Geundi, MS (1991). Décoloration des effluents textiles par des techniques d'adsorption. *Recherche sur l'eau* , 25 (3), 271-273.

50. Scrano, L. (1997). *Transformation photochimique des diphényléthers en phase liquide et sur supports solides* (Doctoral dissertation, Lyon 1).
51. Perrat, C. (2001). Devenir pesticides dans les sols: validation des méthodes d'analyse et isothermes d'adsorption. *Mémoire de DEA. Laboratoire de Chimie, Physique appliquées et environnement, INSA Lyon.*
52. Perrat, C. (2001). Devenir pesticides dans les sols: validation des méthodes d'analyse et isothermes d'adsorption. *Mémoire de DEA. Laboratoire de Chimie, Physique appliquées et environnement, INSA Lyon.*
53. Jozja, N. (2003). *Étude de matériaux argileux albanais. Caractérisation" multi-échelle" d'une bentonite magnésienne* (Doctoral dissertation, Université d'Orléans).
54. BOUAZZA, F. (2012). Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées. *Mémoire de magistère, université Abou Bekr Belkaid Tlemcen*, 9-11.
55. Decarreau, A. (1990). *Matériaux argileux: Structure, propriétés et applications* (pp. 586-p). Société française de Minéralogie et de Cristallographie et Groupe Français des Argiles.
56. Mazouz, H., & Hazourli, A. (2017). Adsorption d'un colorant cationique sur des matériaux poreux naturels et actives.
57. Sing K.S and Gregg J, Adsorption, surface area and porosity, Edition Academy Press, New York,1982.7
58. Murray, HH (2000). Applications traditionnelles et nouvelles du kaolin, de la smectite et de la palygorskite : un aperçu général. *Sciences appliquées de l'argile* , 17 (5-6), 207-221.
59. Chen, CY, Lan, GS et Tuan, WH (2000). Evolution microstructurale de la mullite lors du frittage de compacts de poudre de kaolin. *Céramique internationale* , 26 (7), 715-720.
60. Chen, CY et Tuan, WH (2001). Le traitement du compact de poudre de kaolin. *Céramique Internationale* , 27 (7), 795-800.
61. Meunier, A. (2005). *Argiles* . Springer Science & Business Media.
62. A. Baronnet, "Minéralogie", édition Dunod, Collection géosciences, 1988.
63. Anneau, TA (1996). *Principes fondamentaux du traitement et de la synthèse des poudres céramiques* . Elsevier.
64. Bouzidi, N. (2012). *Influence des impuretés des kaolins sur les propriétés des produits de cuisson* (Doctoral dissertation, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne)..

65. Bich, C. (2005). *Contribution à l'étude de l'activation thermique du kaolin: évolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique* (Doctoral dissertation, Lyon, INSA).
66. Ciullo, PA (1996). *Minéraux industriels et leurs utilisations : un manuel et un formulaire* . Guillaume André.
67. Bounib, H. (2018). *Elaboration et caractérisation micro structurale et mécanique des réfractaires a base de kaolin DD3 et la dolomite (5-20% poids)* (Doctoral dissertation).
- 67Bouzidi, N. (2012). *Influence des impuretés des kaolins sur les propriétés des produits de cuisson* (Doctoral dissertation, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne)..
68. BOUZIDI, N. (2006). *Caractérisation et valorisation des sous-produits du Kaolin de Tamazert* (Doctoral dissertation, Université de Béjaia-Abderrahmane Mira).
69. Omlin, J., & Chesaux, L. (2010). *Evaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines*
70. Meljac, L. (2004). *Etude d'un procédé d'imprégnation de fibres de carbone activées. Modélisation des interactions entre ces fibres et le sulfure d'hydrogène* (Doctoral dissertation, Saint-Etienne, EMSE).
71. Smíšek, M., & Černý, S. (1970). *Active carbon: manufacture, properties and applications* (Vol. 12). Elsevier Publishing Company.
72. Hassler, JW (1974). Purification au charbon actif; industriel, commercial, environnemental.
73. Hazourli, S. (1991). *Adsorption et électroadsorption de composés organiques sur charbon actif en grains* (Doctoral dissertation, Pau).
74. H.BOSH, « the production and characterization of activated carbon of from coonut shell catalized by potassium carbon». 1994.
75. Azevedo, DC, Araújo, JCS, Bastos-Neto, M., Torres, AEB, Jaguaribe, EF, & Cavalcante, CL (2007). Charbon actif microporeux préparé à partir de coques de noix de coco en utilisant une activation chimique avec du chlorure de zinc. *Matériaux microporeux et mésoporeux* , 100 (1-3), 361-364.
76. S.SATONAKA, T. ISOBE, AND T. KAYAMA, « Preparation of activated carbon with phosphoric acid from waste liquors, waste sludge's and waste from deinking Research Bulletins of the college Experiments Forests». 2000.

77. Djilani, C., Zaghdoudi, R., Djazi, F., Bouchekima, B., Lallam, A., Modarressi, A., & Rogalski, M. (2015). Adsorption de colorants sur charbon actif préparé à partir de noyaux d'abricot et de charbon actif commercial. *Journal de l'Institut des ingénieurs chimistes de Taiwan* , 53 , 112-121.
78. El-Sheikh, AH, Newman, AP, Al-Daffae, HK, Phull, S., & Cresswell, N. (2004). Caractérisation du charbon actif préparé à partir d'un seul cultivar de noyaux d'olive jordaniens par des techniques chimiques et physico-chimiques. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* , 71 (1), 151-164.
79. Demiral, H., Demiral, ., Karabacakoğlu, B., & Tümsek, F. (2011). Production de charbon actif à partir de bagasse d'olive par activation physique. *Recherche et conception en génie chimique* , 89 (2), 206-213..
80. Reffas, A., Bernardet, V., David, B., Reinert, L., Lehocine, MB, Dubois, M., ... & Duclaux, L. (2010). Charbons préparés à partir de marc de café par activation H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> : Caractérisation et adsorption du bleu de méthylène et du Nylosan Red N-2RBL. *Journal des matières dangereuses* , 175 (1-3), 779-788
81. Gürses, A., Doğar, Ç., Karaca, S., Acikyildiz, M., & Bayrak, R. (2006). Production de charbon actif granulaire à partir de déchets Rosa canina sp. graines et ses caractéristiques d'adsorption pour le colorant. *Journal des matières dangereuses* , 131 (1-3), 254-259.
82. 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.
83. Hai, FI, Yamamoto, K., Nakajima, F. et Fukushima, 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.
84. Hijnen, WAM, Suylen, GMH, Bahlman, JA, Brouwer-Hanzens, A., & Medema, GJ (2010). Filtres d'adsorption GAC comme barrières contre les virus, les bactéries et les kystes de protozoaires (oo) dans le traitement de l'eau. *Recherche sur l'eau* , 44 (4), 1224-1234..
85. Slasli, M. A. (2002). *Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale* (Doctoral dissertation, Université de Neuchâtel)
86. Ayral, C. (2009). *Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif* (Doctoral dissertation)..

87. Chaouch, N. (2014). *Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physico-chimique des eaux polluées* (Doctoral dissertation, UB1).
88. 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).
89. Mirghaffari, N. (1998). *Décontamination des solutions contenant des métaux lourds par des déchets forestiers ou agricoles* (Doctoral dissertation, Vandoeuvre-les-Nancy, INPL).
90. Belkebir, Z. (2007). *Valorisation des déchets agro-alimentaires cas des grignons d'olives* (Doctoral dissertation, Boumerdes, Université M'hamed Bougara. Faculté des sciences de l'ingénieur).
91. Benamraoui, F. (2018). *Élimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture* (Doctoral dissertation).
92. Nouzha, B. (2017). *Elimination du 2-Mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre.*
93. Fernandez Ibanez, E. (2003). *Etude de la carbonisation et de l'activation de précurseurs végétaux durs et mous* (Doctoral dissertation, Université de Neuchâtel).
94. Manole Creanga, C. (2007). *Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables: par adsorption puis oxydation catalytique* (Doctoral dissertation, Toulouse, INPT).
95. Slasli, M. A. (2002). *Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale* (Doctoral dissertation, Université de Neuchâtel).
96. Meljac, L. (2004). *Etude d'un procédé d'imprégnation de fibres de carbone activées. Modélisation des interactions entre ces fibres et le sulfure d'hydrogène* (Doctoral dissertation, Saint-Etienne, EMSE).
97. DEgRéMoNT, S. A. (1989). *Mémento technique de l'eau*, édition du cinquantenaire.
98. AMUHF, « *Epuration digestive lors des intoxications digestives* », Nimes, le 27 novembre.1992.
99. Kim, S. (2001). Mécanisme de sorption de l'U (VI) sur une montmorillonite de référence : liaison aux surfaces interne et externe. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* , 250 (1), 55-62.
100. Carrier, M., Hardie, AG, Uras, ., Görgens, J., & Knoetze, JH (2012). *Production de charbon à partir de la pyrolyse sous vide de la bagasse de canne à sucre sud-africaine*

et sa caractérisation en charbon actif et biochar. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* , 96 , 24-32.

101. Yukselen, Y., & Kaya, A. (2008). Adéquation du test au bleu de méthylène pour la surface, la capacité d'échange cationique et la détermination du potentiel de gonflement des sols argileux. *Géologie de l'ingénieur* , 102 (1-2), 38-45.
102. Sakr, F., Sennaoui, A., Elouardi, M., Tamimi, M., & Assabbane, A. (2015). Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de Cactus. *Journal des matériaux et des sciences de l'environnement* , 6 (2), 397-406.
103. Giles, CH, Smith, D., & Huitson, A. (1974). Un traitement général et une classification de l'isotherme d'adsorption de soluté. I. Théorique. *Journal of colloid and interface science* , 47 (3), 755-765.
104. El Houda, M. B. N. (2019). *DIPLOME DE DOCTORAT 3EME CYCLE* (Doctoral dissertation, Université de Mostaganem).
105. E. Koller (2005). Aide mémoire génie chimique ; 2<sup>ème</sup> édition DUNOD 364\_366
106. Ely, A. (2010). *Synthèse et propriétés de biosorbants à base d'argiles encapsulées dans des alginates: application au traitement des eaux*
107. Sahnoun, S. (2011). Synthèses, caractérisation et application des argiles organophiles. Université de Ferhat Abbas Sétif
108. Oubagha, N. (2011). Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique. Mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou
109. Boucherit, N. Traitement des colorants textiles par procédés de couplage: Fenton-Enzyme (Doctoral dissertation, Université de Tizi Ouzou-Mouloud Mammeri).
110. Altenor, S., Carene, B., Emmanuel, E., Lambert, J., Ehrhardt, J. J., & Gaspard, S. (2009). Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation. *Journal of Hazardous Materials*, 165(1-3), 1029-1039.
111. Al-Ghouti, M. A., & Al-Degs, Y. S. (2011). New adsorbents based on micro emulsion modified diatomite and activated carbon for removing organic and inorganic pollutants from waste lubricants. *Chemical Engineering Journal*, 173(1), 115-128.
112. K. Vasanth Kumar, S. Sivanesan and V. Ramamurthi. (2004) Adsorption of Methylene Blue onto pithophora sp. Green Page- The Global Directory For Environmental Technology2.
113. Errais, E. (2011). Réactivité de surface d'argiles naturelles : Etude de l'adsorption de colorants anioniques (doctoral dissertation, Strasbourg)

- 114.**Koller, E. (2004). Traitement des pollutions industrielles: Eau, Air, Déchets, Sols. Boues. DUNOD. PARIS
- 115.**Bellir, K., Lehocine, M. B., & Meniai, A. H. (2013). Zinc removal from aqueous solutions by adsorption onto bentonite. Desalination and Water Treatment, 51(25-27), 5035-5048.
- 116.**Elass, K., Laachach, A., Alaoui, A., & Azzi, M. (2010). Removal of methylene blue from aqueous solution using ghassoul a low-cost adsorbent.

## Résumé

Le but de cette étude est de valoriser le sous produit de kaolin de Tamazirt, GW2, et le charbon actif en les utilisant comme des adsorbants du bleu de méthylène. 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. Le modèle de pseudo seconde ordre décrit parfaitement la cinétique d'adsorption pour le GW2 et le Géo 85%. La modélisation de la cinétique a permis de déterminer la surface spécifique du BM. 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 bleu de méthylène sur les deux adsorbants étudiés.

**Mots clés:** adsorption, argile, bleu de méthylène, charbon actif, géomateriau

## Abstract

The aim of this study is to valorize the kaolin by-product of Tamazirt, GW2, and the activated carbon by using them as adsorbents of methylene blue. The two adsorbents studied were first characterized. The results of the adsorption tests showed that the increase of the mass of adsorbent, the initial concentration of the dye, the solution pH and the temperature promote the adsorption of the dye. The pseudo-second order model perfectly describes the adsorption kinetics on GW2 and Geo 85%. The modeling of the kinetics allowed determining the specific surface of the MB. The application of the Langmuir and Freundlich models for modeling the adsorption isotherms demonstrated that the Langmuir model better describes the adsorption process of the methylene blue on the two studied adsorbents.

**Key words:** activated carbon, adsorption, clay, geomaterial, methylene blue

## الملخص

الهدف من هذه الدراسة هو تطوير المنتج الثانوي لكاولين Tamazirt, GW2 والكربون المنشط باستخدامهما كممتزات لأزرق الميثيلين. تم تمييز الممتزتين اللتين تمت دراستهما. أظهرت نتائج اختبارات الامتزاز أن زيادة كتلة المادة الماصة وتركيز الصبغة الأولي ودرجة حموضة المحلول ودرجة الحرارة تعزز امتصاص الصبغة. يصف نموذج الترتيب الثاني الزائف بشكل مثالي حركيات الامتزاز على GW2 و Geo 85. جعلت نمذجة الخواص الحركية من الممكن تحديد السطح المحدد لأزرق الميثيلين. أظهر تطبيق نماذج لانجموير وفريوندليش لنمذجة متساوي درجة حرارة الامتزاز أن نموذج لانجموير يصف بشكل أفضل عملية امتصاص أزرق الميثيلين على الممتزتين المدروستين. **الكلمات المفتاحية:** الامتزاز ، والكربون المنشط ، أزرق الميثيلين ، المواد الأرضية ، الطين