

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية
الشعبية

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث
العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة محمد البشير الإبراهيمي - برج بوعريريج

Université Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi - Bordj Bou Arreridj

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département Génie de l'environnement

MÉMOIRE

Présenté pour l'obtention du **diplôme** de **MASTER**

En : Génie des procédés

Spécialité : Génie des procédés de l'environnement

Par : - Berhoumi Manel

- Abbad Aya

Sujet

*Optimisation des paramètres physico-chimiques
d'adsorption des colorants (Orange de méthyle et Bleu de
méthylène) sur une argile brute et traitée*

Soutenu publiquement, le 23/06/2026, devant le jury composé de :

M. Benmakhlouf Abd el Fatah	MCA	Univ-BBA	Président
Mme. Banou Meriem	MCB	Univ-BBA	Examinatrice
M. Bahah Salah	MCA	Univ-BBA	Encadrant 1
Mme. Kebiche Houria	MCB	Univ-BBA	Encadrante 2

Année Universitaire 2025/2026

Dédicace

À mes chers parents,

À mon père, qui a toujours été ma première source de soutien, m'encourageant constamment à poursuivre mes études et à cultiver en moi la confiance et la persévérance pour réussir. Je lui adresse tout mon amour, ma gratitude et ma reconnaissance pour son soutien et ses encouragements tout au long de mon parcours académique.

À ma chère mère, qui a été un véritable pilier et une compagne de route, attentive et bienveillante, m'écoulant avec amour et m'apportant soutien et réconfort à chaque étape. Sa présence, ses prières et ses encouragements ont été essentiels pour surmonter les difficultés et continuer mon chemin.

*À mes chères sœurs, **Yasmina**, **Ibtissem**, **Nawel** et la petite **Soudjoud**, qui ont toujours été une source de force et de soutien, partageant avec moi joies et défis. Merci pour votre présence, votre affection et votre soutien constant.*

*À mon frère **Mohamed**, à qui je souhaite un avenir brillant et une vie pleine de succès et de bonheur.*

*À mon amie proche **Hadjer**, qui ne m'a jamais privé de son soutien, de son aide et de ses encouragements, et qui a toujours été présente dans les différents moments. Je la remercie pour son amitié sincère et sa présence à mes côtés.*

*À ma chère camarade **Aya**, avec qui j'ai partagé ce travail étape par étape, ainsi que les moments de fatigue, de réussite, de joie et de difficulté. Je la remercie pour sa collaboration, sa patience et tous les souvenirs que nous avons construits ensemble au cours de cette expérience.*

À toutes les personnes qui m'ont soutenue de près ou de loin, je dédie ce modeste travail.

Manel...

Dédicace

À mes chers parents,

*Aucune dédicace ne saurait exprimer pleinement mon profond amour
et ma grande gratitude envers vous.*

*À mon père, mon premier soutien, qui m'a toujours encouragée et
soutenue tout au long de mon parcours académique, en me
transmettant force et persévérance.*

*À ma mère, pilier de ma vie, pour son amour, sa patience et ses prières
qui m'ont accompagnée à chaque étape.*

À mon cher grand-père,

*en reconnaissance de son affection, de ses valeurs et de ses prières
sincères. Je lui souhaite une longue vie et une bonne santé.*

À la mémoire de ma chère grand-mère,

*qui nous a quittés peu avant d'atteindre cette étape importante de ma
vie. J'aurais tant souhaité qu'elle soit présente pour partager ma joie.
Que Dieu lui accorde Sa miséricorde et l'accueille en Son vaste paradis.
Son souvenir restera à jamais gravé dans mon cœur.*

*À mes frères et sœurs : **Nadjet, Israa, Baraa, Youcef et Mouad,**
qui ont toujours été une source de soutien et de force.*

*À mes chers neveu et nièce, **Owaïs et Lina,**
qui apportent joie et bonheur à notre famille.*

*À ma chère binôme **Manel,***

*qui a été un véritable soutien tout au long de ce travail et a partagé
avec moi ce parcours académique avec patience et coopération. Je te
remercie sincèrement pour ton soutien constant, tu as été une aide
précieuse et inestimable.*

*À toutes les personnes qui m'ont soutenue de près ou de loin,
je dédie ce modeste travail.*

Aya...

Remerciements

Tout d'abord, nous remercions Dieu, le Tout-Puissant, qui nous a accordé la force et la réussite pour mener à bien ce travail.

*Nous adressons nos sincères remerciements à notre encadreur, **Monsieur Bahah Salah**, pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de diriger ce mémoire, ainsi que pour sa confiance, ses orientations précieuses et ses conseils avisés tout au long de sa réalisation. Sa rigueur scientifique et la pertinence de ses remarques ont grandement contribué à l'aboutissement de ce travail.*

*Nous exprimons également notre profonde gratitude à **Madame Kebiche Houria**, qui a été un véritable soutien tout au long de ce travail. Elle nous a accompagnés à chaque étape en nous apportant une aide précieuse et des conseils pertinents dans les moindres détails. Nous la remercions pour sa disponibilité, sa patience et son soutien constant, et lui témoignons notre profond respect et notre reconnaissance.*

*Nous tenons aussi à remercier l'ingénieure de laboratoire, **Madame Habiche Farida**, pour son aide précieuse et sa disponibilité durant les travaux pratiques, ainsi que pour son soutien technique et moral, qui ont joué un rôle important dans la réalisation de ce travail.*

Enfin, nous adressons nos sincères remerciements aux membres du jury pour l'honneur qu'ils nous font en acceptant d'évaluer ce mémoire, ainsi que pour le temps consacré à sa lecture et pour leurs remarques constructives.

Résumé :

Cette étude vise à évaluer l'efficacité d'une argile naturelle brute et traitée pour l'élimination de l'Orange de Méthyle (OM) et du Bleu de Méthylène (BM) par adsorption. L'influence du pH, de la concentration initiale, de la masse d'adsorbant et de la température a été étudiée. Les résultats montrent que l'adsorption de l'OM dépend du pH, contrairement à celle du BM. La cinétique d'adsorption des deux colorants est décrite par le modèle du pseudo-second ordre. Les isothermes d'adsorption du BM sont mieux représentées par le modèle de Langmuir, tandis que celles de l'OM suivent le modèle de Freundlich. Les résultats confirment l'efficacité de l'argile étudiée pour le traitement des eaux contaminées par les colorants.

Mots-clés : Adsorption, argile naturelle, Orange de Méthyle, Bleu de Méthylène, traitement des eaux, Langmuir, Freundlich.

ملخص:

تهدف هذه الدراسة إلى تقييم فعالية الطين الطبيعي الخام والمعالج في إزالة صبغة الميثيل البرتقالي (OM) وصبغة الميثيلين الأزرق (BM) عن طريق الامتزاز. تمت دراسة تأثير كل من الرقم الهيدروجيني، والتركيز الابتدائي، وكتلة المادة المازة، ودرجة الحرارة. أظهرت النتائج أن امتزاز صبغة الميثيل البرتقالي يعتمد على الرقم الهيدروجيني، على عكس امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق. وتم وصف حركية امتزاز كلتا الصبغتين بنموذج التفاعل من الرتبة الثانية الزائف. وتُعد منحنيات امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق هي الأنسب لنموذج لانجموير، بينما تتبع منحنيات امتزاز صبغة الميثيل البرتقالي نموذج فروندليش. وتؤكد النتائج فعالية الطين المدروس في معالجة المياه الملوثة بهذه الصبغات.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، الطين الطبيعي، صبغة الميثيل البرتقالي، صبغة الميثيلين الأزرق، معالجة المياه، لانجموير، فروندليش.

Abstract:

This study aimed to evaluate the effectiveness of raw and treated natural clay in removing methyl orange (MO) and methylene blue (MB) dyes via adsorption. The effects of pH, initial concentration, adsorbent mass, and temperature were investigated. The results showed that the adsorption of methyl orange is pH-dependent, unlike the adsorption of methylene blue. The adsorption kinetics of both dyes were described using a pseudo-second-order reaction model. The adsorption curves for methylene blue best fit the Langmuir model, while the adsorption curves for methyl orange follow the Freundlich model. The results confirm the effectiveness of the studied clay in treating water contaminated with these dyes.

Keywords: adsorption, natural clay, methyl orange, methylene blue, water treatment, Langmuir, Freundlich.

Sommaire

Dédicace	
Remerciements	
Résumé	
Sommaire	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale	
Chapitre I : Les colorants	
I.1. La pollution :	3
I.1.1. Définition :	3
I.1.2. Types de pollution :	3
I.2. Les colorants :	3
I.3. Classification :	4
I.3.1. Classification chimique :	4
I.3.2. Classification tinctoriale :	6
I.4. Orange de méthyle :	7
I.4.1. Structure chimique :	8
I.4.2. Propriétés :	8
I.4.3. Utilisations :	9
I.5. Bleu de méthylène :	9
I.5.1. Structure chimique :	9
I.5.2. Propriétés :	9
I.5.3. Utilisations :	10
I.6. Techniques d'élimination des colorants :	11
Chapitre II : L'adsorption	
II.1. L'adsorption :	13
II.2. Définition de l'adsorption :	13
II.3. Mécanisme de l'adsorption :	13
II.4. Types d'adsorption :	14
II.4.1. Adsorption physique (physisorption) :	14
II.4.2. Adsorption chimique (chimisorption) :	15
II.5. Facteurs influençant sur l'adsorption :	16
II.5.1. Facteurs liés à l'adsorbat :	16
II.5.2. Nature de l'adsorbant :	16
II.5.3. Conditions opératoires :	16
II.6. Les adsorbants :	17

II.6.1. Définition :	17
II.6.2. Propriétés des adsorbants :	17
II.7. Les argiles :	18
II.7.1. Définition :	18
II.7.2. Principaux minéraux argileux :	18
II.7.3. Propriétés des argiles :	20
II.8. Activation de l'argile :	21
II.9. Applications des argiles :	22
II.10. Isotherme d'adsorption à l'équilibre :	23
II.11. Classification des isothermes d'adsorption :	23
II.11.1. Courbe de classe S :	24
II.11.2. Courbe de classe L :	25
II.11.3. Courbe de classe H :	25
II.11.4. Courbe de classe C :	25
II.12. Modélisation des isothermes d'adsorption :	25
II.12.1. Modèle de Langmuir :	25
II.12.2. Modèle de Freundlich :	26
II.12.3. Modèle de Temkin :	26
II.13. Cinétique d'adsorption :	27
II.13.1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre (Lagergren) :	27
II.13.2. Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre :	28
II.13.3. Modèle de diffusion intra-particulaire (Weber–Morris) :	28
Chapitre III : Étude expérimentale, Résultats et discussion	
Partie 1 : Études expérimentale	30
III.1. Introduction :	30
III.2. Produits utilisés :	30
III.3. Matériels et appareillages :	30
III.3.1. Matériels :	30
III.3.2. Appareillages :	31
III.4. Traitement (purification) de l'argile brute :	33
III.5. Méthodes de dosage par spectrophotomètre UV-Vis :	34
III.6. Protocole expérimental :	34
III.6.1. Préparation de la solution mère des colorants :	34
III.6.2. Détermination des longueurs d'onde maximales (λ_{max}) :	35
III.6.3. Établissement des courbes d'étalonnage :	35
III.7. Paramètres influençant l'adsorption :	37
III.7.1. Effet du pH :	37

III.7.2. Effet de la concentration :	37
III.7.3. Effet de la masse :	37
III.7.4. Effet du temps de contact :	37
III.7.5. Effet de la température :	38
III.8. Détermination des grandeurs d'adsorption :	38
III.8.1. Taux d'élimination :	38
III.8.2. Capacité d'adsorption :	38
Partie 2 : Résultats et discussion	39
III.9. Étude du processus d'adsorption de l'OM et du BM par l'argile brute :	39
III.9. a. Influence du pH de la solution sur l'adsorption de l'OM et du BM :	39
III.9. b. Influence de la concentration initiale du colorant sur l'adsorption de l'OM et du BM :	41
III.9. c. Influence de la masse de l'argile sur l'adsorption de l'OM et du BM :	43
III.9. d. Influence du temps de contact argile-colorant sur l'élimination de l'OM et du BM par l'argile brute :	44
III.9. e. Influence de la température d'adsorption :	47
III.10. Étude du processus d'adsorption de l'OM et du BM par l'argile traitée :	48
III.10.a. Influence du pH de la solution sur l'adsorption de l'OM et du BM :	48
III.10.b. Influence du temps de contact adsorbant-adsorbat :	50
III.10.c. Influence de la concentration initiale en colorant :	52
III.11. Les isothermes d'adsorption :	53
III.11.a. Les isothermes d'adsorption du Bleu de Méthylène par l'argile brute et traitée :	53
III.11.b. Les isothermes d'adsorption de l'Orange de Méthyle par l'argile brute et traitée : ...	55
III.12. Les modèles cinétiques d'adsorption :	58
III.12.a. Modèles cinétiques pour l'adsorption de Bleu de Méthylène par l'argile brute et traitée.	59
III.12.b. Modèles cinétiques pour l'adsorption de Orange de Méthyle par l'argile brute et traitée.	65
Conclusion générale.....	73
Bibliographies.....	75

Liste des figures

Chapitre I :

Figure (I.1) : Structure chimique d'un colorant acide	6
Figure (I.2): Colorant CI Basic green 4.....	6
Figure (I.3) : Exemple d'un colorant de cuve.....	7
Figure (I.4) : Structure chimique d'un colorant dispersé (1-amino, 2-hydroxyanthraquinone)	7
Figure (I.5) : Structure chimique du l'orange de méthyle	8
Figure (I.6) : Structure chimique du bleu de méthylène.....	9

Chapitre II :

Figure (II.1) : Le phénomène d'adsorption	13
Figure (II.2) : Schéma simplifié du mécanisme de l'adsorption	14
Figure (II.3) : Représentation schématique des deux types d'adsorption	15
Figure (II.4) : Structure chimique de la bentonite	18
Figure (II.5) : Représentation schématique d'un feuillet de Kaolinite (Minérale de type 1:1).....	19
Figure (II.6) : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al	23

Chapitre III :

Figure (III.1) : Solution mère de l'Orange de Méthyle	34
Figure (III.2) : Solution mère de Bleu de Méthylène	34
Figure (III.3) : Les solutions filles de l'orange de méthyle.....	35
Figure (III.4) : Courbe d'étalonnage de l'Orange de Méthyle (OM) à $\lambda_{\max} = 465 \text{ nm}$	35
Figure (III.5) : Les solutions filles du Bleu de Méthylène	36
Figure (III.6) : Courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène (BM) à $\lambda_{\max} = 645 \text{ nm}$	36
Figure (III.7) : Evolution du taux d'adsorption de l'OM et du BM en fonction du PH de la solution.....	39
Figure (III.8) : Evolution de la quantité adsorbée de l'OM et du BM en fonction du PH de la solution.....	40
Figure (III.9) : Evolution du taux d'adsorption de l'OM et du BM en fonction de la concentration initiale du colorant.....	41
Figure (III.10) : Evolution de la quantité de l'OM et du BM adsorbée en fonction de la concentration initiale du colorant.....	42
Figures (III.11) : Influence de la masse d'argile sur le taux (a) et la capacité d'adsorption (b) de l'OM et du BM	43

Figure (III. 12) : Variation du taux (a) et de quantité adsorbée (b) de l'OM en fonction du temps de contact.....	45
Figure (III.13) : Evolution du taux (a) et de quantité adsorbée (b) du BM en fonction du temps de contact.....	46
Figure (III.14) : Influence de la température d'adsorption sur le taux (a) et la quantité adsorbée (b) de l'OM.....	47
Figure (III.15) : Influence du PH de la solution sur le taux (a) et la quantité adsorbée (b) du BM par l'argile bure et l'argile traitée	49
Figure (III.16) : Evolution du Taux (a) et de capacité d'adsorption (b) du BM en fonction du temps de contact.....	50
Figure (III.17) : Evolution du Taux (a) et de capacité d'adsorption (b) du OM par l'argile brute et traitée en fonction du temps de contact	51
Figure (III.18) : Evolution du Taux (a) et de capacité d'adsorption (b) du OM par l'argile brute et traitée en fonction de la concentration initiale en colorant	52
Figure (III.19) : Modèle de Langmuir pour l'adsorption de BM par l'argile brute	53
Figure (III.20) : Modèle de Langmuir pour l'adsorption de BM par l'argile traitée	54
Figure (III.21) : Modèle de Freundlich pour l'adsorption de BM par l'argile brute	54
Figure (III.22) : Modèle de Freundlich pour l'adsorption de BM par l'argile traitée	55
Figure (III.23) : Modèle de Langmuir pour l'adsorption de OM par l'argile brute	55
Figure (III.24) : Modèle de Langmuir pour l'adsorption de OM par l'argile traitée.....	56
Figure (III.25) : Modèle de Freundlich pour l'adsorption de OM par l'argile brute.....	56
Figure (III.26) : Modèle de Freundlich pour l'adsorption de OM par l'argile traitée.....	57
Figure (III.27) : Modèle de pseudo premier ordre pour l'adsorption de BM de 100 mg/l par l'argile brute.	59
Figure (III.28) : Modèle de pseudo premier ordre pour l'adsorption de BM de 100 mg/l par l'argile traitée	59
Figure (III.29) : Modèle de pseudo premier ordre pour l'adsorption de BM de 200 mg/l par l'argile brute	60
Figure (III.30) : Modèle de pseudo premier ordre pour l'adsorption de BM de 200 mg/l par l'argile traitée	60
Figure (III.31) : Modèle de pseudo premier ordre pour l'adsorption de BM de 300 mg/l par l'argile brute	61
Figure (III.32) : Modèle de pseudo premier ordre pour l'adsorption de BM de 300 mg/l par l'argile traitée	61
Figure (III.33) : Modèle de pseudo second ordre pour l'adsorption de BM de 100 mg/l par l'argile brute	62

Figure (III.34) : <i>Modèle de pseudo second ordre pour l'adsorption de BM de 100 mg/l l'argile traitée</i>	62
Figure (III.35) : <i>Modèle de pseudo second ordre pour l'adsorption de BM de 200 mg/l l'argile brute</i>	63
Figure (III.36) : <i>Modèle de pseudo second ordre pour l'adsorption de BM de 200 mg/l par l'argile traitée</i>	63
Figure (III.37) : <i>Modèle de pseudo second ordre pour l'adsorption de BM de 300 mg/l par l'argile brute</i>	64
Figure (III.38) : <i>Modèle de pseudo second ordre pour l'adsorption de BM de 300 mg/l par l'argile traitée</i>	64
Figure (III.39) : <i>Modèle de pseudo premier ordre pour l'adsorption de OM de 100 mg/l par 0.05g d'argile brute</i>	65
Figure (III.40) : <i>Modèle de pseudo premier ordre pour l'adsorption de OM de 100 mg/l par l'argile traitée</i>	65
Figure (III.41) : <i>Modèle de pseudo premier ordre pour l'adsorption de OM de 200 mg/l par l'argile Brute</i>	66
Figure (III.42) : <i>Modèle de pseudo premier ordre pour l'adsorption de OM de 200 mg/l par l'argile traitée</i>	66
Figure (III.43) : <i>Modèle de pseudo premier ordre pour l'adsorption de OM de 300 mg/l par l'argile brute</i>	67
Figure (III.44) : <i>Modèle de pseudo premier ordre pour l'adsorption de OM de 300 mg/l par l'argile traitée</i>	67
Figure (III.45) : <i>Modèle de pseudo second ordre pour l'adsorption de OM de 100 mg/l par l'argile brute.</i>	68
Figure (III.46) : <i>Modèle de pseudo second ordre pour l'adsorption de OM de 100 mg/l par l'argile traitée.</i>	68
Figure (III.47) : <i>Modèle de pseudo second ordre pour l'adsorption de OM de 200 mg/l par l'argile brute</i>	69
Figure (III.48) : <i>Modèle de pseudo second ordre pour l'adsorption de OM de 200 mg/l par l'argile traitée</i>	69
Figure (III.49) : <i>Modèle de pseudo second ordre pour l'adsorption de OM de 300 mg/l par l'argile brute</i>	70
Figure (III.50) : <i>Modèle de pseudo second ordre pour l'adsorption de OM de 300 mg/l par l'argile traitée</i>	70

Liste des tableaux

Chapitre I :

Tableau (I.1) : Classification chimique des principales familles de colorants synthétiques	4
Tableau (I.2) : Propriétés de l'orange de méthyle	8
Tableau (I.3) : Propriétés de bleu de méthylène	9

Chapitre II :

Tableau (II.1) : Principales différences entre la physisorption et la chimisorption	15
Tableau (II.2) : Principaux domaines d'utilisation des argiles et leurs applications.....	21

Chapitre III :

Tableau (III.1) : Caractéristiques des appareillages utilisés dans cette étude	30
Tableau (III.2) : Composition minéralogique de l'argile brute et purifiée (traitée)	33
Tableau (III.3) : Résultats de l'absorbance en fonction de la concentration pour la courbe d'étalonnage du (OM)	35
Tableau (III.4) : Résultats de l'absorbance en fonction de la concentration pour la courbe d'étalonnage du (BM).....	36
Tableau (III.5) : Paramètres des modèles d'isothermes d'adsorption du BM et de l'OM par l'argile brute et traitée	57
Tableau (III.6) : Paramètres des modèles cinétiques de PPO et PSO pour l'adsorption de BM par argile brute et traitée	71
Tableau (III.7) : Paramètres des modèles cinétiques de PPO et PSO pour l'adsorption de OM par argile brute et traitée.....	71

Liste des abréviations

BM : Bleu de Méthylène.

OM : Orange de Méthyle.

AOPs : Procédés d'Oxydation Avancée.

DBO : Demande Biologique en Oxygène.

DCO : Demande Chimique en Oxygène.

UV-Vis : Spectrophotomètre Ultraviolet-Visible.

λ_{max} : Longueur d'onde maximale.

PPO : Modèle du Pseudo-Premier Ordre.

PSO : Modèle du Pseudo-Second Ordre.

K_1 : Constante de vitesse du pseudo-premier ordre.

K_2 : Constante de vitesse du pseudo-second ordre.

R^2 : Coefficient de corrélation.

Introduction générale :

La pollution des ressources en eau constitue aujourd'hui une préoccupation environnementale majeure en raison de l'intensification des activités industrielles et des rejets de nombreux polluants dans les milieux aquatiques [1]. Cette problématique est accentuée par la croissance démographique et le développement industriel rapide, exerçant une pression importante sur les ressources hydriques disponibles. Parmi ces polluants, les colorants occupent une place importante en raison de leur large utilisation dans diverses industries telles que le textile, le papier, le cuir, les cosmétiques et l'agroalimentaire [2]. En raison de leur stabilité chimique et de leur faible biodégradabilité, ces composés persistent dans l'environnement et altèrent la qualité des eaux ainsi que les écosystèmes aquatiques.

Afin de limiter ces impacts, plusieurs procédés de traitement ont été développés, notamment la coagulation-floculation, l'oxydation, l'échange d'ions et les procédés biologiques [1]. Toutefois, leur efficacité varie selon la nature des polluants et les conditions opératoires. Parmi ces techniques, l'adsorption est considérée comme l'une des méthodes les plus efficaces grâce à sa simplicité de mise en œuvre, son faible coût et son rendement élevé. Ce procédé repose sur la fixation des molécules polluantes à la surface d'un matériau adsorbant.

Les argiles naturelles constituent des adsorbants prometteurs en raison de leur abondance, de leur faible coût et de leurs propriétés physico-chimiques intéressantes [1]. Elles présentent une structure lamellaire, une surface spécifique élevée ainsi qu'une capacité d'échange ionique importante, ce qui améliore leur efficacité dans l'élimination des polluants. Leur utilisation dans le traitement des eaux usées a suscité un intérêt croissant ces dernières années.

Dans ce contexte, ce travail porte sur l'étude de l'adsorption de l'orange de méthyle et du bleu de méthylène par une argile brute et une argile traitée. L'influence de différents paramètres expérimentaux est étudiée afin d'évaluer les performances adsorbantes de ces matériaux et de déterminer les conditions optimales d'adsorption. Cette étude permet également de mieux comprendre les interactions entre les colorants et les surfaces adsorbantes.

Ce travail est structuré en trois chapitres : le premier présente des généralités sur les colorants, le deuxième est consacré au phénomène d'adsorption, le troisième décrit le matériel et méthodes expérimentales utilisées, puis présente et discute les résultats obtenus.

CHAPITRE I : LES COLORANTS

I.1. La pollution :

I.1.1. Définition :

La pollution désigne l'introduction, volontaire ou involontaire, d'un agent externe dans un milieu naturel, entraînant une altération de ses caractéristiques physico-chimiques, biologiques ou énergétiques. Elle résulte souvent des activités humaines et conduit à une dégradation de l'écosystème, dépassant les capacités naturelles d'autoépuration du milieu et pouvant représenter un risque pour la santé humaine et l'environnement. La pollution par les colorants industriels est parmi les importantes, car elle contamine les milieux aquatiques par des effluents contenant des composés organiques colorés issus des activités industrielles [3]. Ces substances, généralement stables et difficilement biodégradables, altèrent les propriétés physico-chimiques de l'eau, réduisent sa qualité et perturbent l'équilibre des écosystèmes aquatiques [4].

I.1.2. Types de pollution :

La pollution peut affecter différents compartiments de l'environnement, notamment l'air, le sol et l'eau.

a) Pollution de l'air :

Elle correspond à la présence de substances nocives dans l'atmosphère pouvant nuire à la santé humaine et à l'environnement. Sa dispersion dépend fortement des conditions météorologiques telles que le vent, la température et l'humidité [5].

b) Pollution des sols :

Elle est principalement d'origine industrielle ou agricole. L'usage excessif d'engrais et de pesticides peut entraîner l'infiltration de substances chimiques dans les sols et la contamination des nappes phréatiques, avec des risques pour la santé par bioaccumulation [5].

c) Pollution de l'eau :

Elle résulte des rejets agricoles (nitrates, produits phytosanitaires), industriels (produits chimiques, hydrocarbures) et domestiques (eaux usées). L'évaluation de la pollution organique de l'eau se fait notamment par la DCO et la DBO [5].

I.2. Les colorants :

Les colorants sont des substances naturelles ou synthétiques capables de donner une couleur à un matériau grâce à l'absorption de certaines longueurs d'onde de la lumière visible

[6]. Ils se fixent sur les supports (textiles, papier...) par des interactions physico-chimiques [7].

Ils sont constitués principalement d'un groupe chromophore responsable de la couleur et de groupes auxochromes qui renforcent la fixation et l'intensité de la teinte [8].

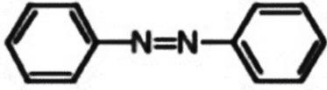
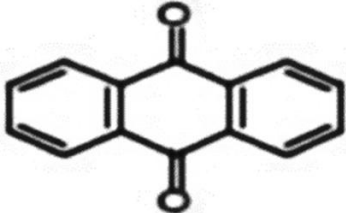
I.3. Classification :

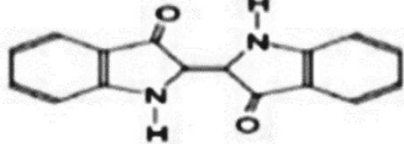
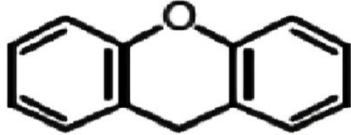
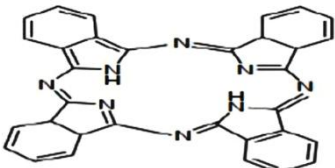
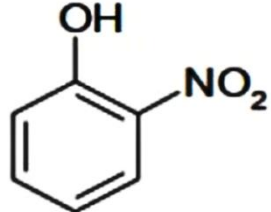
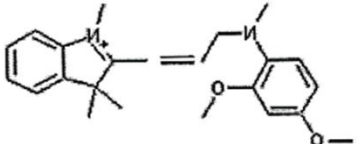
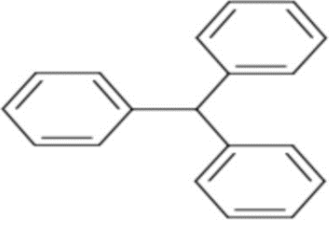
La classification des colorants peut être établie selon leur structure chimique ou selon leur mode d'application sur les différents substrats [9]. Cette classification permet de distinguer les différentes familles de colorants en fonction de leurs caractéristiques chimiques et de leurs applications [10].

I.3.1. Classification chimique :

Selon leur structure chimique, les colorants peuvent être regroupés en plusieurs grandes familles [11] :

Tableau (I.1) : Classification chimique des principales familles de colorants synthétiques [12 ;13]

Famille de colorants	Caractéristiques et propriétés générales	Utilisations	Structures
Azoïques	Présence d'un ou plusieurs groupements azo (-N=N-). Ils représentent près de 50 % des colorants produits dans le monde. Certains sont toxiques, cancérigènes et peu biodégradables.	Teinture des fibres cellulosiques.	
Anthraquinoniques	Dérivés de l'anthraquinone, ils offrent une large gamme de couleurs allant du jaune au rouge et présentent une bonne résistance à la lumière.	Teinture textile.	
Indigoïdes	Dérivés de l'indigo, caractérisés par	Teinture du nylon, de la soie, de la	

	une bonne résistance au lavage mais une faible stabilité à la lumière.	laine et du coton.	
Xanthènes	Colorants fortement fluorescents, utilisés également comme traceurs environnementaux.	Teinture textile et fongicides.	
Phtalocyanines	Structures complexes généralement centrées sur un atome de cuivre, stables et très colorantes.	Pigments et coloration des fibres textiles.	
Nitrés et nitrosés	Présence de groupes nitro ou nitroso. Structure simple, nombre limité et coût relativement faible.	Coloration du papier.	
Polyméthiniques	Constitués d'une chaîne polyméthinique avec des groupements donneurs et accepteurs d'électrons. Faible résistance à la lumière.	Colorants textiles, indicateurs de pH et photographie.	
Triphénylméthane	Ce colorant est dérivé du méthane. Il contient trois groupes phényle, qui sont des cycles aromatiques, liés à un atome de carbone central.	Industries textile, papetière et aquaculture pour leurs propriétés antifongiques.	

I.3.2. Classification tinctoriale :

Si la classification chimique présente un intérêt majeur pour les fabricants, la classification tinctoriale est davantage utilisée dans le domaine de la teinture, car elle repose sur le mode d'application du colorant [14]. On distingue principalement :

a) Colorants acides (anionique) :

Solubles dans l'eau grâce à la présence de groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont utilisés pour teindre les fibres animales (laine, soie) ainsi que certaines fibres synthétiques modifiées (nylon, polyamide) en milieu légèrement acide. L'affinité colorant-fibre résulte principalement de liaisons ioniques entre les groupements sulfonates du colorant et les groupements amines des fibres [15].

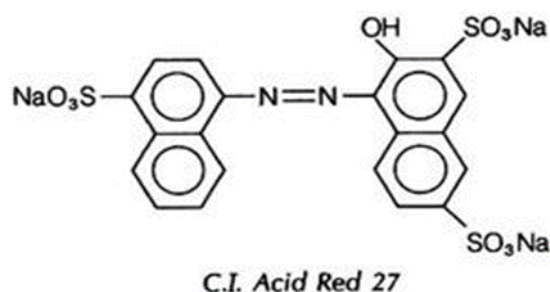


Figure (I.1) : Structure chimique d'un colorant acide [16]

b) Colorants basiques (cationiques) :

Ce sont généralement des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. La fixation s'effectue par interaction entre les sites cationiques du colorant et les sites anioniques présents sur la fibre [15].

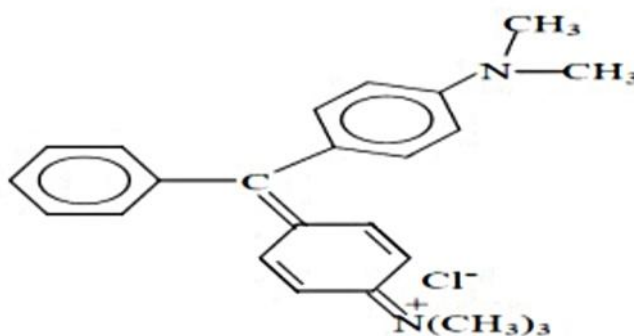


Figure (I.2): Colorant CI Basic green 4 [17]

c) Colorants de cuve :

Sont insolubles dans l'eau et doivent être réduits en milieu alcalin en une forme soluble (leuco) avant la teinture. Après fixation sur la fibre, ils sont réoxydés pour retrouver leur forme insoluble. Ils se caractérisent par une grande résistance et sont notamment utilisés pour la teinture des jeans [11].

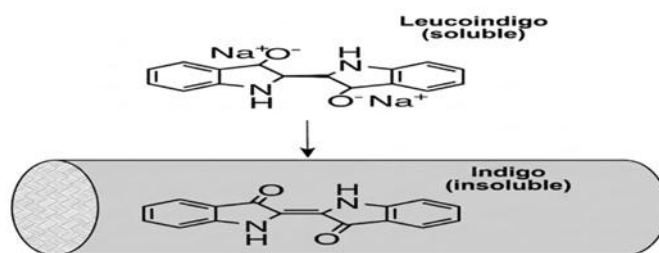


Figure (I.3) : Exemple d'un colorant de cuve [18]

d) Colorants dispersés :

Très peu solubles dans l'eau, ils sont appliqués sous forme de fines particules dispersées dans le bain de teinture. À haute température, ils diffusent dans les fibres synthétiques hydrophobes avant de s'y fixer [15].

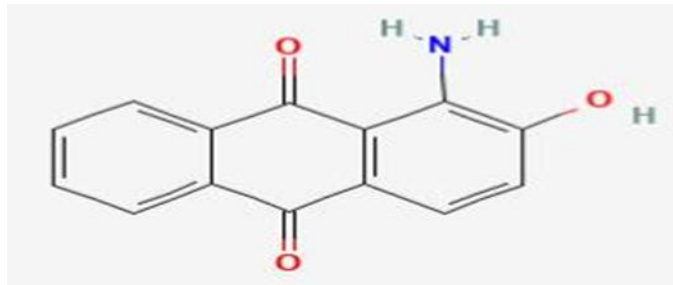


Figure (I.4) : Structure chimique d'un colorant dispersé (1-amino, 2-hydroxyanthraquinone) [19]

Quelques exemples de colorants largement utilisés dans l'industrie :

I.4. Orange de méthyle :

L'orange de méthyle, également appelé hélianthine ou orange III, est un colorant anionique appartenant à la famille des colorants azoïques, caractérisé par la présence du groupe-ment azo ($-N=N-$) [20]. Il est couramment utilisé comme indicateur de pH en chimie analytique, notamment dans les titrages acido-basiques, en raison de son changement de couleur net et bien défini [21].

En solution, il présente une couleur rouge en milieu acide et jaune-orangé en milieu basique. Le changement de couleur s'effectue de manière progressive dans une zone acide, ce qui permet une détermination précise du point final [21].

I.4.1. Structure chimique :

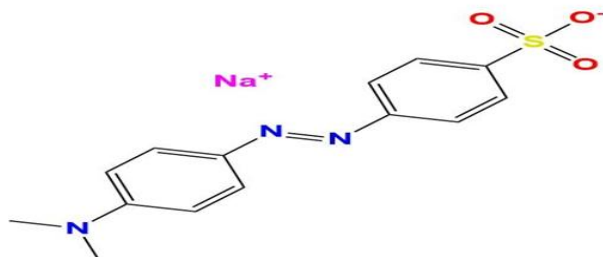


Figure (I.5) : Structure chimique de l'orange de méthyle [21]

I.4.2. Propriétés :

Les principales propriétés physico-chimiques de l'orange de méthyle sont présentées dans le tableau (I.2) suivant :

Tableau (I.2) : Propriétés de l'orange de méthyle [22]

Propriété	Valeur / Description
Nom chimique	Sodium 4-[(4diméthylamino)phénylazo]benzènesulfonate
Formule moléculaire	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$
Masse molaire	$327,33 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Famille	Colorant azoïque anionique
Aspect	Poudre orange-jaune, inodore
État physique	Solide
Point de fusion	$> 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Solubilité	Soluble dans l'eau (plus dans l'eau chaude)
pKa	$\approx 3,4$
Intervalle de virage	pH 3,1 – 4,4
λ_{max}	$\approx 420 \text{ nm}$ ($\approx 507 \text{ nm}$ en milieu acide)
Stabilité	Bonne stabilité, faible biodégradabilité

I.4.3. Utilisations :

L'orange de méthyle est un colorant azoïque synthétique largement utilisé dans plusieurs domaines. Dans le secteur industriel, il est employé notamment dans les industries textiles, du papier et de l'impression pour la coloration de différents matériaux. Il est également utilisé dans certains contextes de l'industrie pharmaceutique [23]. En chimie analytique, l'orange de méthyle est couramment utilisé comme indicateur acido-basique dans les titrages, en raison de son changement de couleur net et bien défini [23]. Par ailleurs, il est fréquemment utilisé comme polluant modèle dans les études de traitement des eaux afin d'évaluer l'efficacité de différents procédés d'élimination tels que l'adsorption et la photocatalyse [24].

I.5. Bleu de méthylène :

Le bleu de méthylène, également appelé chlorure de méthylthioninium, est un colorant synthétique appartenant à la famille des colorants cationiques et des composés organiques colorés. Il est largement étudié dans les procédés d'adsorption sur différents matériaux en raison de son comportement en solution aqueuse [25]

I.5.1. Structure chimique :

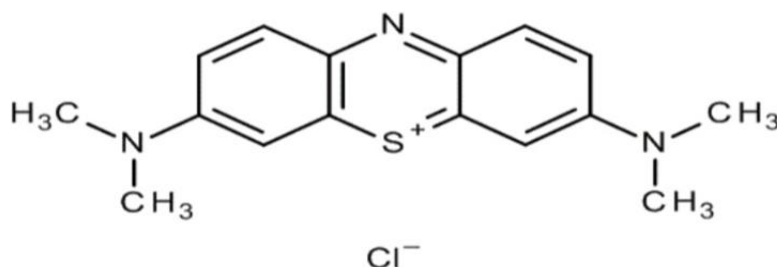


Figure (I.6) : Structure chimique du bleu de méthylène [26]

I.5.2. Propriétés :

Les principales propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène sont regroupées dans le tableau ci-dessous afin de mieux décrire ses caractéristiques structurales et comportementales en solution.

Tableau (I.3) : Propriétés du bleu de méthylène [26 ;27]

Propriété	Valeur / Description
Formule chimique	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Appellation chimique	Chlorure de 3,7-bis(diméthylamino)phénazathionium
Masse molaire	$319,86 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Famille	Colorant cationique
Solubilité	Soluble dans l'eau ($\sim 50 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ à 20°C), faible solubilité dans l'alcool
Longueur d'onde maximale (λ_{max})	$\approx 665 \text{ nm}$
Point de fusion	Décomposition vers $\approx 180^\circ\text{C}$
pH (solution)	≈ 3
pKa	$\approx 3,8$

I.5.3. Utilisations :

Le bleu de méthylène est un colorant cationique largement utilisé dans divers domaines scientifiques, industriels et environnementaux [28].

En environnement, il est principalement employé comme polluant modèle dans les études de traitement des eaux afin d'évaluer l'efficacité des procédés de dépollution, ainsi que comme traceur pour l'étude des phénomènes d'adsorption et de dégradation [28].

Sur le plan industriel, il est utilisé comme colorant cationique pour la teinture de certaines fibres textiles, en particulier les fibres acryliques et les matériaux traités [29].

En chimie analytique, le bleu de méthylène est utilisé comme indicateur d'oxydoréduction dans diverses analyses et titrages [29].

En biologie, il intervient comme colorant pour l'observation microscopique des cellules et des tissus.

Dans le domaine médical, il possède certaines applications diagnostiques et thérapeutiques [29].

Enfin, il est également utilisé dans des études chimiques et photochimiques, notamment pour l'analyse de réactions et la synthèse de composés organiques [28].

I.6. Techniques d'élimination des colorants :

L'élimination des colorants des effluents industriels est un enjeu environnemental important en raison de leur stabilité et de leur impact écologique [30]. Les procédés de traitement se divisent en trois catégories principales : physiques, chimiques et biologiques.

- a) **Traitement physique** : reposent principalement sur l'adsorption, permettant le transfert des polluants vers un matériau solide sans modification chimique, ainsi que la filtration et la coagulation-floculation [31].
- b) **Traitement chimique** : utilisent des procédés d'oxydation avancée (AOPs) tels que l'ozonation, les systèmes UV/H₂ O₂ et les réactions de Fenton pour dégrader les composés responsables de la coloration [30].
- c) **Traitement biologique** : font appel à des micro-organismes capables de transformer ou de dégrader les polluants organiques en composés moins toxiques ou minéralisés [30].

CHAPITRE II : L'ADSORPTION

II.1. L'adsorption :

L'adsorption est un phénomène connu ; depuis l'Antiquité, certains matériaux naturels, comme le charbon de bois, ont été utilisés pour purifier l'eau et l'air sans explication scientifique précise. Aujourd'hui, l'adsorption est largement exploitée dans différents secteurs industriels et environnementaux, notamment pour le traitement des eaux et la purification des gaz. [32]

II.2. Définition de l'adsorption :

L'adsorption correspond au phénomène par lequel des molécules ou des ions, appelés adsorbats, se rassemblent et se fixent à la surface d'un solide, désigné comme adsorbant [33]. Contrairement à l'absorption, l'adsorbat ne pénètre pas à l'intérieur du solide ; il reste uniquement concentré à l'interface entre le solide et le fluide [35]. Le processus inverse, où les molécules quittent la surface pour retourner dans le fluide, est connu sous le nom de désorption [34]. Ce mécanisme permet donc une accumulation de matière à la surface du solide sans modifier le volume global du matériau, et il peut se produire dans diverses configurations de phases, qu'il s'agisse de solide-liquide, liquide-liquide, gaz-liquide ou gaz-solide [33].

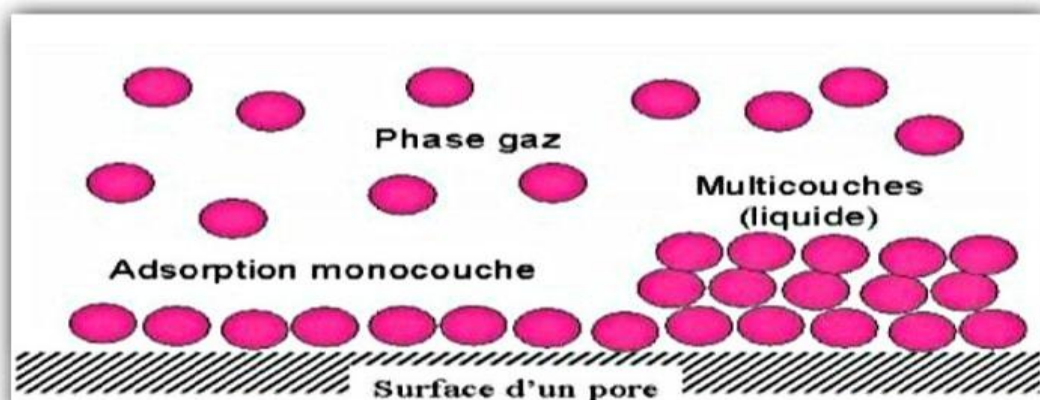


Figure (II.1) : Le phénomène d'adsorption [36]

II.3. Mécanisme de l'adsorption :

Le principe de l'adsorption repose sur la capacité d'un solide (adsorbant) à retenir sélectivement des molécules ou ions (adsorbats) à sa surface, grâce à des interactions physico-chimiques spécifiques [37]. Lorsqu'un fluide est mis en contact avec un adsorbant, un

transfert de matière s'effectue jusqu'à l'établissement d'un équilibre thermodynamique entre les deux phases [38].

Ce processus se déroule généralement en plusieurs étapes :

II.3.1. Transfert et diffusion externe : le soluté est transporté de la solution vers la surface externe de l'adsorbant en traversant la couche limite liquide [38].

II.3.2. Diffusion interne : après leur arrivée à la surface, les molécules diffusent à l'intérieur des pores de l'adsorbant jusqu'aux sites actifs, suivant un gradient de concentration [39].

II.3.3. Fixation : les molécules sont finalement retenues sur les sites actifs de la surface par des interactions physico-chimiques (forces de Van der Waals, interactions électrostatiques, liaisons hydrogène ou chimiques), jusqu'à l'établissement de l'équilibre d'adsorption.

L'efficacité de l'adsorption dépend de plusieurs paramètres tels que la surface spécifique, la nature des sites actifs, la température, le pH et la concentration initiale du polluant [37]. La fixation peut être réversible selon la nature des interactions mises en jeu [39].

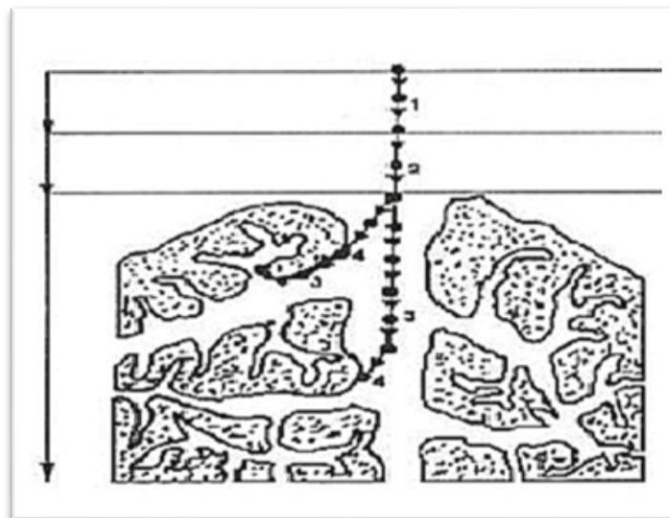


Figure (II.2) : Schéma simplifié du mécanisme de l'adsorption [40]

II.4. Types d'adsorption :

On distingue principalement deux types d'adsorption selon la nature des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat [41] :

II.4.1. Adsorption physique (physisorption) :

Elle correspond à une adsorption non spécifique résultant principalement des forces de Van der Waals ou d'autres interactions intermoléculaires faibles entre l'adsorbant et

l'adsorbat. Dans ce cas, les molécules adsorbées sont faiblement retenues à la surface du solide et peuvent être facilement désorbées lorsque les conditions du milieu changent, comme la température ou la pression, ce phénomène est généralement réversible [42].

II.4.2. Adsorption chimique (chimisorption) :

Ce type d'adsorption implique des interactions chimiques spécifiques entre l'adsorbant et l'adsorbat, conduisant à la formation de liaisons chimiques plus fortes [41]. Par conséquent, les molécules adsorbées sont fixées plus solidement à la surface et leur désorption nécessite souvent des conditions plus sévères. Ce phénomène est généralement considéré comme peu réversible ou irréversible [41].

Tableau (II.1) : Principales différences entre la physisorption et la chimisorption [41]

Caractéristique	Physisorption	Chimisorption
Nature des interactions	Forces de Van Der Waals	Liaisons chimiques
Intensité des forces	Faible	Forte
Réversibilité	Généralement réversible	Souvent irréversible
Température	Basse température	Température plus élevée
Spécificité	Peu spécifique	Très spécifique
Désorption	Totale	Difficile

Les principales différences entre la physisorption et la chimisorption sont résumées dans le tableau précédent. La figure suivante présente une représentation schématique de ces deux mécanismes d'adsorption.

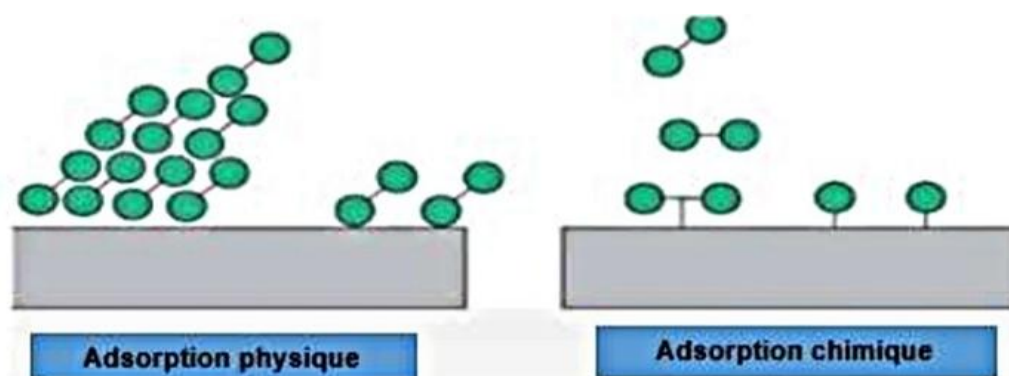


Figure (II.3) : Représentation schématique des deux types d'adsorption [43]

II.5. Facteurs influençant l'adsorption :

II.5.1. Facteurs liés à l'adsorbat :

La capacité d'adsorption est fortement influencée par les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat. Elle dépend notamment de sa concentration initiale, dont l'augmentation entraîne généralement une augmentation de la quantité adsorbée. La structure moléculaire et la masse moléculaire jouent également un rôle déterminant : une masse plus élevée peut favoriser l'adsorption, mais une taille excessive peut limiter l'accès aux micropores de l'adsorbant. Par ailleurs, la solubilité intervient de manière inversement proportionnelle à la capacité d'adsorption ; ainsi, les composés faiblement solubles et de caractère hydrophobe présentent une meilleure affinité pour la surface adsorbante, contrairement aux espèces ionisées dont l'adsorption est généralement plus faible [44].

II.5.2. Nature de l'adsorbant :

La nature de l'adsorbant influence directement l'efficacité de l'adsorption. En effet, tout solide peut agir comme adsorbant, mais ses performances dépendent principalement de ses propriétés physico-chimiques. Une surface spécifique élevée offre davantage de sites actifs, tandis que la porosité facilite l'accès des molécules aux sites internes. De plus, la composition chimique de la surface conditionne les interactions entre l'adsorbant et les molécules adsorbées [45].

II.5.3. Conditions opératoires :

- a) Effet du pH :** Le pH influence la charge de surface et les interactions adsorbant-adsorbat, affectant ainsi l'efficacité de l'adsorption [46].
- b) Effet du temps de contact :** Le temps de contact influence la vitesse d'adsorption et permet d'atteindre l'équilibre du système. La quantité adsorbée augmente progressivement avec le temps jusqu'à la stabilisation à l'équilibre [47].
- c) Effet de la concentration initiale :** L'augmentation de la concentration initiale favorise la quantité adsorbée, jusqu'à saturation progressive des sites actifs [48].
- d) Effet de la température :** La température modifie les interactions adsorptives ; la physisorption est favorisée à basse température, tandis que la chimisorption peut être favorisée à température plus élevée [49].

II.6. Les adsorbants :

II.6.1. Définition :

Les adsorbants sont des solides possédant une surface spécifique élevée et une structure poreuse, ce qui leur permet de fixer différentes molécules [50]. Seuls les matériaux avec une surface importante sont utilisés dans les applications industrielles et environnementales, notamment pour le traitement des eaux et l'élimination des polluants [51]. Les principaux adsorbants utilisés sont :

- a) **Les charbons actifs** possèdent une structure microporeuse et une surface interne très élevée, les rendant efficaces pour adsorber de nombreux composés organiques [52].
- b) **Les zéolithes**, des aluminosilicates cristallins microporeux, agissent comme des tamis moléculaires grâce à leurs cavités et canaux aux dimensions bien définies.
- c) **Les gels de silice ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)** ont une surface polaire avec des groupements Si-OH et des pores de tailles variées, adaptés au séchage et à la purification.
- d) **Les alumines activées**, riches en groupements Al-OH , permettent des interactions par liaisons hydrogène, utiles pour la purification et le séchage.
- e) **Les argiles** activées sont des aluminosilicates naturels avec une surface développée, efficaces pour certaines applications de purification. Enfin, les tamis moléculaires offrent une adsorption sélective grâce à une distribution précise de la taille des pores [50].

II.6.2. Propriétés des adsorbants :

L'efficacité d'un adsorbant dépend de plusieurs propriétés [53] :

a) Structure poreuse :

Les adsorbants possèdent des micropores (<2 nm), mésopores (2–50 nm) et macropores (>50 nm). Les micropores sont les sites principaux d'adsorption, tandis que les mésopores et macropores facilitent la diffusion et le transport des molécules [54].

b) Surface spécifique :

Elle représente la surface totale disponible par unité de masse. Plus elle est élevée, plus le nombre de sites actifs est important. La surface interne des micropores renforce l'adsorption grâce à l'énergie d'interaction élevée.

c) Polarité :

L'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat est essentielle : les solides polaires adsorbent préférentiellement des molécules polaires, et les solides non polaires adsorbent des molécules non polaires [53].

II.7. Les argiles :

II.7.1. Définition :

L'argile est un matériau naturel constitué de particules minérales très fines, généralement de taille inférieure à 2 μm . Elle résulte des processus d'altération physique, chimique et biologique des roches mères au cours du temps. Sur le plan chimique, elle est principalement composée de silicates d'alumine hydratés, représentant plus de 50 % de sa composition, associés à divers minéraux tels que les oxydes et hydroxydes de fer, les carbonates ainsi que le quartz [55].

Du point de vue structural, les argiles appartiennent essentiellement à la famille des phyllosilicates, caractérisés par une structure feuilletée [55], bien que certaines variétés présentent une organisation différente, notamment fibreuse [56].

Grâce à leur disponibilité, leur faible coût et leurs propriétés physico-chimiques, les argiles sont largement utilisées dans plusieurs domaines, notamment comme adsorbants dans le traitement des eaux et la rétention des polluants [56].

II.7.2. Principaux minéraux argileux :

a) Les argiles bentonitiques :

La bentonite est une roche argileuse friable dont la couleur varie selon sa composition minéralogique et la présence d'impuretés (matière organique, oxydes métalliques). Elle se caractérise par une forte capacité d'adsorption, un pouvoir de gonflement élevé et une importante capacité d'échange cationique.

Elle est constituée principalement de montmorillonite, un phyllosilicate appartenant au groupe des smectites. Ce minéral possède une structure feuilletée de type 2:1 (tétraédrique–octaédrique–tétraédrique), responsable de sa charge négative et de la présence de cations échangeables dans l'espace interfoliaire.

La montmorillonite présente une capacité d'échange cationique élevée (100–130 meq/100 g) et n'est généralement pas pure à l'état naturel, étant associée à d'autres minéraux tels que le quartz ou la calcite. Une argile contenant au moins 75 % de montmorillonite est commercialement appelée bentonite [57].

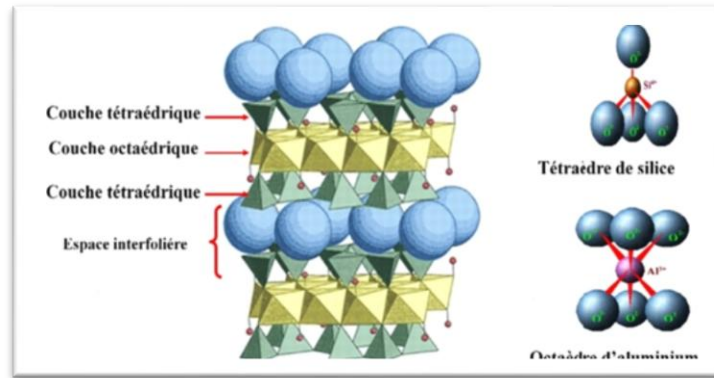


Figure (II.4) : Structure chimique de la bentonite [58]

b) Les argiles kaoliniques :

Le terme kaolin provient du mot chinois « Kauling », qui signifie haute colline, en référence à une région située près du village de Kauling, dans la ville de Jingdezhen, au nord de la province de Jiangxi en Chine, où cette argile a été exploitée pour la première fois.

Le kaolin est une roche argileuse constituée principalement de minéraux de la famille des kaolinites, notamment la kaolinite, mais aussi d'autres formes telles que l'halloysite, la dickite et la nacrite. Parmi ces minéraux, la kaolinite est la plus abondante et la plus représentative.

La kaolinite est un phyllosilicate de type TO (1:1) di-octaédrique, appartenant à la famille des argiles. Sa structure est formée par l'empilement régulier de feuillets constitués d'une couche tétraédrique siliceuse alternant avec une couche octaédrique alumineuse. Sa formule chimique est généralement exprimée par : $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4$ [59].

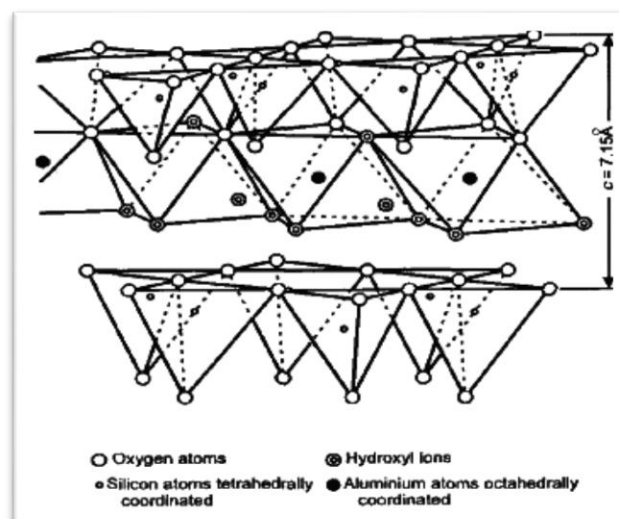


Figure (II.5) : Représentation schématique d'un feuillet de Kaolinite (Minérale de type 1:1) [60]

c) Les argiles interstratifiées :

Les minéraux interstratifiés se caractérisent par la superposition, selon un empilement vertical, de deux ou plusieurs types de feuillets argileux au sein d'une même structure cristalline, tels qu'illite-vermiculite, illite-montmorillonite ou vermiculite-chlorite.

L'interstratification résulte de la forte cohésion interne des feuillets (liaisons covalentes au sein des couches tétraédriques et octaédriques) associée à des interactions plus faibles entre les couches adjacentes. Cette organisation structurale, où les atomes d'oxygène sont orientés vers l'extérieur des feuillets, favorise l'alternance de couches de nature différente.

Ces minéraux sont très répandus dans les milieux naturels, notamment dans les sols et les sédiments. Cependant, ils sont souvent difficiles à identifier et à quantifier avec précision par diffraction des rayons X (DRX), en raison de la complexité de leur empilement [61].

II.7.3. Propriétés des argiles :

Les argiles présentent un ensemble de propriétés physico-chimiques qui expliquent leur comportement et leurs nombreuses applications dans les domaines environnementaux et industriels. Elles sont principalement constituées d'aluminosilicates riches en silice (SiO_2) et en alumine (Al_2O_3), associés à des oxydes de fer (Fe_2O_3) et d'autres minéraux comme la kaolinite, l'illite et le quartz [62].

a) Composition chimique et minéralogique :

Les argiles sont composées majoritairement de plus de 60 % d'aluminosilicates, avec une proportion importante de silice et d'alumine. Elles contiennent également des oxydes de fer qui influencent leur couleur et certaines propriétés physico-chimiques. Sur le plan minéralogique, les principaux constituants sont la kaolinite, l'illite et le quartz, issus de l'altération des roches mères [62].

b) Hydratation et gonflement :

Lorsqu'elles sont en contact avec l'eau, les argiles présentent un phénomène d'hydratation qui entraîne une augmentation du volume (gonflement). L'eau pénètre dans les espaces interfoliaires et interagit avec les surfaces internes via des liaisons électrostatiques, hydrogène et de coordination. L'intensité du gonflement dépend de la nature de l'argile et des cations présents entre les feuillets [63].

c) Capacité d'échange cationique (CEC) :

Les argiles possèdent une structure feuilletée présentant des charges négatives dues à des substitutions isomorphes dans le réseau cristallin. Ces charges sont compensées par des cations échangeables (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+}) situés dans l'espace interfoliaire. La capacité d'échange cationique (CEC) mesure cette aptitude et joue un rôle important dans les phénomènes d'adsorption et d'interaction avec le milieu [63].

d) Surface spécifique :

La surface spécifique des argiles correspond à l'ensemble des surfaces accessibles aux molécules, qu'elles soient externes, internes ou latérales. Cette grande surface favorise fortement les phénomènes d'adsorption. Elle est généralement mesurée par adsorption de gaz ou de molécules organiques. Une surface spécifique élevée est associée à une meilleure capacité de gonflement et d'adsorption [63].

e) Densité de charge spécifique :

La densité de charge spécifique est définie comme le rapport entre la capacité d'échange cationique et la surface spécifique. Elle influence directement le comportement des argiles en milieu aqueux. Une densité élevée favorise les interactions ioniques mais peut réduire le gonflement en entraînant une compression de la double couche électrique [63].

f) Propriétés générales et applications :

Grâce à l'ensemble de ces caractéristiques, les argiles sont des matériaux naturels abondants, économiques et efficaces. Elles sont largement utilisées dans des domaines variés tels que le traitement des eaux, la céramique, la poterie et la purification, en raison de leur capacité d'adsorption et de leur stabilité structurale [62].

II.8. Activation de l'argile :

L'activation de l'argile est une méthode couramment utilisée afin d'améliorer ses propriétés physico-chimiques et son pouvoir adsorbant. Parmi les traitements les plus répandus, l'activation acide consiste à mettre les minéraux argileux en contact avec une solution d'acide minéral, généralement l'acide chlorhydrique (HCl) ou l'acide sulfurique (H_2SO_4). Ce traitement entraîne une modification partielle de la structure de l'argile par dissolution sélective de certains constituants, ce qui conduit à une augmentation de la surface spécifique, du volume poreux et de l'acidité de surface. Ainsi, l'activation acide favorise la libération et la création de sites actifs, améliorant de manière significative les performances de l'argile dans les processus d'adsorption [64].

II.9. Applications des argiles :

Grâce à l'ensemble de ces caractéristiques, les argiles sont des matériaux naturels abondants, économiques et efficaces [62]. Elles sont largement utilisées dans des domaines variés tels que le traitement des eaux, la céramique, la poterie et la purification, en raison de leur capacité d'adsorption et de leur stabilité structurale [63], plusieurs domaines d'applications, allant du médical à l'industriel et à l'environnemental, sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau (II.2) : Principaux domaines d'utilisation des argiles et leurs applications [65 ;66]

Secteur d'utilisation	Applications et intérêt
Domaine médical et pharmaceutique	Adsorption des toxines, bactéries et substances indésirables dans le système digestif ; effets anti-inflammatoires et anti-diarrhéiques ; utilisation comme liant et adsorbant dans les pommades et formulations.
Dermatologie et cosmétique	Utilisation sous forme de masques, cataplasmes et soins thermaux (péloïdes) ; propriétés purifiantes, absorbantes et assainissantes pour la peau.
Industrie alimentaire	Clarification et purification des vins ; décoloration des huiles ; filtration des bières.
Environnement et santé publique	Filtration et purification de l'eau ; élimination des contaminants ; contribution à la réduction des risques sanitaires, notamment en situations d'urgence.
Industrie de forage	Utilisation comme liant et agent d'enrobage des fluides de forage.
Industrie textile	Agent épaississant ; traitement antistatique ; décoloration des effluents textiles.
Industrie chimique	Support de pesticides et de diverses substances chimiques.
Agriculture	Additif d'engrais ; amélioration de la fertilité et du rendement des sols.
Matériaux de construction	Utilisation comme ingrédient dans la fabrication du ciment.

Pétrochimie	Catalyseur dans le raffinage du pétrole ; dessiccation des gaz et des vapeurs.
Industrie du papier et fonderie	Fabrication de papier spécial ; utilisation dans les moules de fonderie.

II.10. Isotherme d'adsorption à l'équilibre :

La relation entre la masse d'adsorbat (q_e) fixée à l'équilibre sur la surface de l'adsorbant et sa concentration dans la phase liquide est donnée par l'équation [67] :

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot \frac{V}{m} \dots\dots\dots (II.1)$$

Avec :

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre par un gramme d'adsorbant (mg/g) ;

V : Volume de solution (l) ;

m : Masse de l'adsorbat (g) ;

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat en phase liquide (mg/l).

II.11. Classification des isothermes d'adsorption :

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure II.2 illustre la forme de chaque type d'isothermes [68].

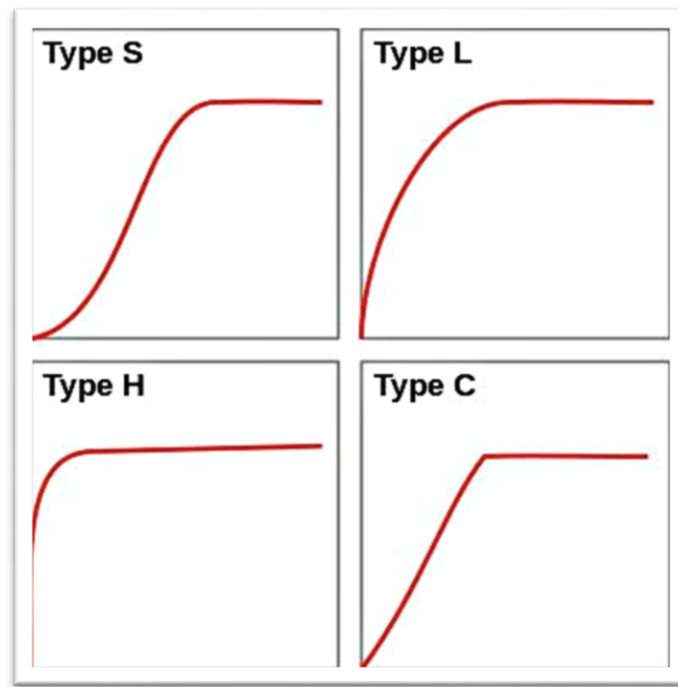


Figure (II.6) : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al [68]

Cette classification repose sur plusieurs hypothèses importantes :

- Le solvant et le soluté peuvent s'adsorber sur les mêmes sites de la surface du solide, ce qui crée une concurrence entre eux.
- Le nombre de sites disponibles pour fixer les molécules de soluté est limité et diminue progressivement au fur et à mesure que l'adsorption augmente.
- Les molécules adsorbées peuvent adopter différentes orientations à la surface, soit verticalement, soit horizontalement.
- Les interactions entre les molécules adsorbées, qu'elles soient attractives ou répulsives, jouent un rôle important dans le processus d'adsorption.

II.11.1. Courbe de classe S :

Les isothermes de classe S montrent, à faible concentration, une concavité orientée vers le haut. Les premières molécules adsorbées favorisent l'adsorption d'autres molécules, phénomène appelé adsorption coopérative. Cette situation résulte des attractions entre molécules, notamment les forces de Van der Waals, qui conduisent à leur regroupement en amas. Ce comportement est favorisé lorsque les molécules s'adsorbent verticalement ou lorsqu'elles sont en forte compétition avec le solvant pour les sites d'adsorption [68].

II.11.2. Courbe de classe L :

Les isothermes de classe L se caractérisent par une diminution progressive du rapport entre la concentration du soluté dans la solution et la quantité adsorbée lorsque la concentration augmente. Cette évolution traduit une réduction du nombre de sites libres sur la surface adsorbante au fur et à mesure que l'adsorption progresse. Ce type d'isotherme apparaît également lorsque les molécules s'adsorbent verticalement et que la compétition entre le solvant et le soluté pour les sites d'adsorption reste faible. Dans ce cas, les interactions latérales entre molécules adsorbées sont négligeables [69].

II.11.3. Courbe de classe H :

Les isothermes de classe H se distinguent par une adsorption très importante même lorsque la concentration du soluté est extrêmement faible. La partie initiale de la courbe est alors presque verticale, ce qui indique une très forte affinité entre les molécules adsorbées et la surface du solide. Ce comportement est également observé lors de l'adsorption de micelles ou de polymères issus des molécules du soluté [69].

II.11.4. Courbe de classe C :

Les courbes de classe C présentent une répartition constante du soluté entre la solution et le substrat jusqu'à l'atteinte d'un palier. Elles prennent généralement la forme d'une droite passant par l'origine. Cette linéarité montre que le nombre de sites disponibles reste pratiquement constant pendant l'adsorption, ce qui peut s'expliquer par la création de nouveaux sites au cours du processus, notamment lors de l'ouverture progressive de pores initialement inaccessibles au solvant [69].

II.12. Modélisation des isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption décrivent la relation, à température constante, entre la quantité adsorbée à l'équilibre Q_e et la concentration résiduelle en solution C_e . Elles permettent d'interpréter le mécanisme d'adsorption et d'évaluer la capacité de l'adsorbant [45].

II.12.1. Modèle de Langmuir :

Le modèle de Langmuir suppose une adsorption en monocouche sur une surface homogène possédant des sites identiques et énergétiquement équivalents.

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \dots \dots \dots (II.2)$$

Où :

$q_{\max}$: capacité maximale d'adsorption ;

K_L : constante de Langmuir ;

C_e : concentration à l'équilibre.

La forme linéaire est :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L C_e} \dots\dots\dots (II.3)$$

La constante de Langmuir K_L donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat par rapport à l'adsorbant plus elle est élevée, plus l'affinité est forte [70].

II.12.2. Modèle de Freundlich :

Le modèle de Freundlich est un modèle empirique applicable aux surfaces hétérogènes et à l'adsorption en multicouche [71].

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \dots\dots\dots (II.4)$$

Où :

K_F : constante de Freundlich ;

n : paramètre d'intensité d'adsorption ;

C_e : concentration à l'équilibre.

La forme linéaire est :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \dots\dots\dots (II.5)$$

II.12.3. Modèle de Temkin :

Le modèle de Temkin suppose que la chaleur d'adsorption diminue linéairement avec l'augmentation du recouvrement de la surface, en raison de l'hétérogénéité des sites ou des interactions entre les molécules adsorbées. Il considère une surface non uniforme et l'occupation prioritaire des sites les plus actifs.

L'équation de Temkin s'écrit :

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e) \dots\dots\dots (II.6)$$

Où :

q_e : est la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g) ;

C_e : la concentration à l'équilibre (mg/l) ;

A_T et b_T : les constantes de Temkin ;

R : la constante des gaz parfaits ;

T : la température absolue.

La forme linéaire est :

$$q_e = B \ln A_T + B \ln C_e \dots\dots\dots (II.7)$$

Avec
$$B = \frac{RT}{b_T} \dots\dots\dots (II.8)$$

Le tracé de q_e en fonction de $\ln C_e$ permet de déterminer les constantes A_T et b_T [71].

II.13. Cinétique d'adsorption :

La cinétique d'adsorption permet d'étudier la vitesse de fixation d'un adsorbat sur la surface d'un adsorbant en fonction du temps. Elle constitue un paramètre fondamental pour comprendre le mécanisme du processus d'adsorption et déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. L'étude cinétique fournit également des informations sur les étapes limitantes du phénomène, telles que la diffusion externe, la diffusion intra-particulaire ou la réaction de surface [72]. L'évolution de la quantité adsorbée au cours du temps est généralement exprimée par :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \dots\dots\dots (II.9)$$

Où :

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

C_0 et C_t : sont respectivement les concentrations initiales et à l'instant t (mg/l) ;

V : le volume de la solution (l) ;

m : la masse de l'adsorbant (g).

Plusieurs modèles cinétiques sont utilisés pour décrire le mécanisme d'adsorption.

II.13.1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre (Lagergren) :

Ce modèle suppose que la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle adsorbée à l'instant t . Il s'écrit [73] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \dots \dots \dots (II.10)$$

Après intégration :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \dots \dots \dots (II.11)$$

Où :

k_1 : la constante de vitesse du pseudo-premier ordre (min^{-1}) ;

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

II.13.2. Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre :

Ce modèle considère que la vitesse d'adsorption dépend du carré de la différence entre q_e et q_t [73]. Il s'exprime par :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \dots \dots \dots (II.12)$$

Sa forme intégrée est :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \dots \dots \dots (II.13)$$

Où :

k_2 est la constante de vitesse du pseudo-deuxième ordre ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

II.13.3. Modèle de diffusion intra-particulaire (Weber–Morris) :

Afin d'identifier l'étape limitante du processus, le modèle de diffusion intra-particulaire est utilisé [73] :

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \dots \dots \dots (II.14)$$

Où :

k_{id} : la constante de diffusion intra-particulaire ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$) ;

C : une constante liée à l'épaisseur de la couche limite.

L'analyse des modèles cinétiques permet de déterminer le mécanisme dominant du processus d'adsorption et d'optimiser les conditions opératoires, notamment le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre [72].

CHAPITRE III : ETUDES EXPERIMENTALES, RESULTATS ET DISCUSSION

Partie 1 : Études expérimentales.**III.1. Introduction :**

Dans cette partie, nous présentons les différents matériels et réactifs utilisés au cours de ce travail expérimental, ainsi que les méthodes de préparation des solutions et les protocoles suivis pour la réalisation des expériences.

III.2. Produits utilisés :

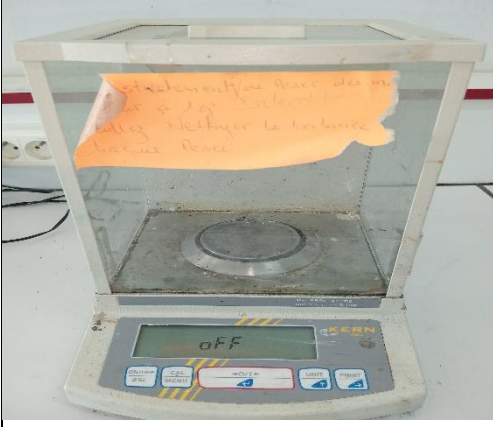
- Orange de méthyle ($C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$), de masse molaire 327,33 g/mol et de marque BIO-CHEM.
- Bleu de Méthylène ($C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 2H_2O$), de masse molaire 373,90 g/mol et de marque LABOSI.
- Acide chlorhydrique (HCl), de masse molaire 36,46 g/mol, de pureté 37 %, de densité 1,19 g/cm³ et de marque VWR-BDH CHEMICAL.
- Hydroxyde de sodium (NaOH), de masse molaire 40,00 g/mol, de pureté comprise entre 98 et 100 % et de marque NOUR chemical.
- Chlorure de sodium (NaCl), de masse molaire 58,44 g/mol, de pureté 99,5 % et de marque NOUR chemical.
- Peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), de masse molaire 34,01 g/mol, de pureté 3 % (10V), et de marque Twin Santé.
- Argile naturelle provenant de la région de Bordj Bou Arreridj (Algérie).

III.3. Matériels et appareillages :

III.3.1. Matériels : Thermomètre, Tamis de 71 μm et 63 μm , Mortier et pilon, Bêchers, Fioles jaugées, Éprouvettes graduées, Pipette, Entonnoir, Burette graduée, Tubes à centrifugeuse, Barreaux magnétique.

III.3.2. Appareillages :

Tableau (III.1) : Caractéristiques des appareillages utilisés dans cette étude

Appareil	Photo	Principe
Balance analytique (KERN ABJ, Allemagne)		La balance analytique est utilisée pour mesurer avec précision la masse des échantillons et des réactifs.
pH mètre de marque (WTW inoLab pH 7310, Allemagne)		Le pH- mètre permet de mesurer le pH d'une solution en déterminant l'activité des ions hydrogène (H^+) présents dans le milieu.
Agitateur magnétique chauffant (SCIOLOGEX MS-H-S, USA)		L'agitateur magnétique assure l'homogénéisation des solutions en maintenant une agitation continue du milieu réactionnel.

Bain marie (Mettmert)		Le bain-marie est un appareil utilisé pour assurer simultanément un chauffage uniforme ainsi qu'une agitation contrôlée des solutions à température constante.
Étuve (Mettmert)		L'étuve est un appareil de chauffage permettant le séchage des échantillons à température contrôlée par élimination de l'humidité et de l'eau résiduelle.
Centrifugeuse (Sigma 4-16S, Allemagne)		La centrifugeuse permet de séparer les phases solide et liquide sous l'effet de la force centrifuge afin de faciliter la récupération des échantillons.
Spectrophotomètre UV-Visible (SHIMADZU UV-1900i, Japon)		Le spectrophotomètre UV-Visible permet de mesurer l'absorbance des solutions dans le domaine ultraviolet et visible afin de déterminer leur concentration.

III.4. Traitement (purification) de l'argile brute :

Le traitement de l'argile brute a été effectué selon un protocole développé dans le cadre de cette étude et décrit ci-dessous :

L'argile brute a d'abord été broyée puis tamisée successivement à l'aide de tamis de 71 μm et de 63 μm afin d'obtenir une granulométrie homogène.

L'échantillon a ensuite subi un traitement avec l'acide chlorhydrique (HCl), en l'ajoutant ne goutte à goutte tout en agitant pendant 15 min afin d'assurer une meilleure interaction avec l'argile et d'éviter toute réaction brusque. L'échantillon a ensuite été rincé plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer complètement les résidus acides, puis centrifugé à une vitesse de 4000 tr/min pendant 10 min afin d'assurer une bonne séparation solide/liquide.

Après le traitement acide, l'argile a été lavée à l'eau oxygénée H_2O_2 (10 v) avec agitation durant 15 min, puis rincé à nouveau à l'eau distillée et centrifugé dans les mêmes conditions précédentes.

Par la suite, un traitement avec une solution de NaCl de concentration 1 M a été réalisé avec agitation, ensuite lavée à l'eau distillée et centrifugée.

Enfin, l'échantillon obtenu a été séché à une température de 100 °C pendant 24 h, puis broyé de nouveau à l'aide d'un mortier et tamisé avec les mêmes tamis avant son utilisation dans les différentes analyses expérimentales.

Tableau (III.2) : Composition minéralogique de l'argile brute et purifiée (traitée)

Phases minérales	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2
Argile Brute	40.4	16.3	7.73	28.7	3.13	1.35	0.31	1.49
Argile Traité	67.0	17.0	8.70	0.79	1.10	1.43	0.67	2.89

Les principaux constituants de l'argile brute sont le SiO_2 , Al_2O_3 et une grande partie de CaO qui peut provenir des carbonates de calcium (CaCO_3). Après traitement, cette partie est éliminée avec succès.

III.5. Méthodes de dosage par spectrophotomètre UV-Vis :

Le spectrophotomètre UV-Visible de marque SHIMADZU permet de mesurer l'absorbance des solutions dans le domaine ultraviolet et visible afin de déterminer leur concentration à partir de la loi de Beer-Lambert suivante :

$$A = \epsilon \cdot C \cdot l = \log(I_0/I) \dots\dots\dots(III.15)$$

Avec :

A : absorbance de la solution ;

ϵ : coefficient d'extinction molaire ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) ;

C : concentration molaire de l'élément recherché dans la solution ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$) ;

L : épaisseur de la cuve (cm) ;

I_0 : intensité de la lumière incidente ;

I : intensité de la lumière transmise.

III.6. Protocole expérimental :

III.6.1. Préparation de la solution mère des colorants :

Les solutions mères de l'Orange de Méthyle (OM) et du Bleu de Méthylène (BM) ont été préparées à une concentration de 1 g/l. Pour cela, 1 g de chaque colorant a été dissous séparément dans 1 l d'eau distillée sous agitation jusqu'à dissolution complète.

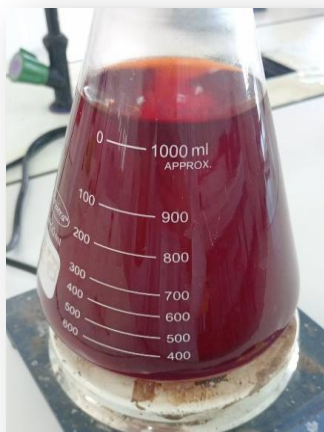


Figure (III.1) : Solution mère de l'Orange de Méthyle



Figure (III.2) : Solution mère de Bleu de Méthylène

III.6.2. Détermination des longueurs d'onde maximales ($\lambda_{\max}$) :

L'étude spectrophotométrique a permis de fixer les longueurs d'onde maximales d'adsorption ($\lambda_{\max}$) optimales pour chaque colorant après étude de l'influence du pH :

- **Orange de Méthyle (OM)** : $\lambda_{\max} = 465 \text{ nm}$, retenue au pH optimal de 4,7, zone où le pic est le plus intense.
- **Bleu de Méthylène (BM)** : $\lambda_{\max} = 645 \text{ nm}$, retenue au pH de la solution, soit 3,6.

Ces deux longueurs d'onde ont été systématiquement appliquées pour le reste des analyses.

III.6.3. Établissement des courbes d'étalonnage :

Les courbes d'étalonnage de l'Orange de Méthyle (OM) et du Bleu de Méthylène (BM) ont été établies à partir de solutions standards préparées par dilution des solutions mères.

a) Orange de méthyle :



Figure (III.3) : Les solutions filles de l'orange de méthyle

Tableau (III.3) : Résultats de l'absorbance en fonction de la concentration pour la courbe d'étalonnage du (OM)

Echantillons	1	2	3	4	5	6
Concentrations	1	2	3	4	5	6
Absorbance	0,172	0,243	0,338	0,419	0,476	0,578

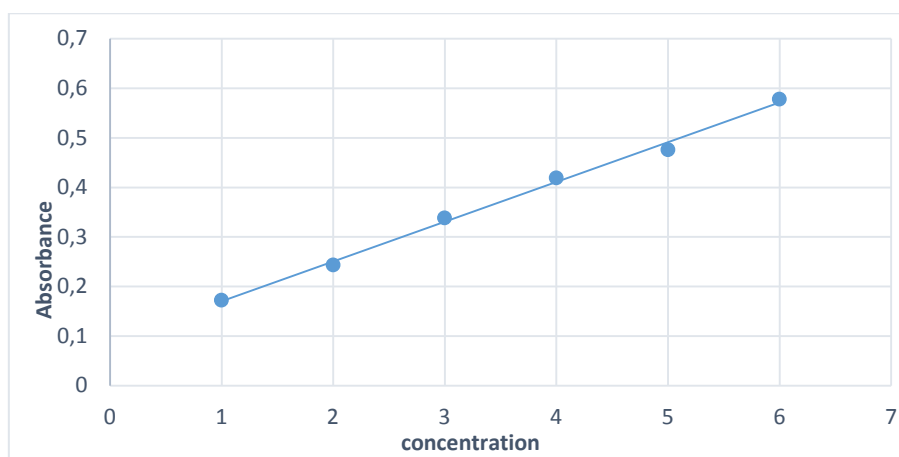


Figure (III.4) : Courbe d'étalonnage de l'Orange de Méthyle (OM) à $\lambda_{\text{max}} = 465 \text{ nm}$

b) Bleu de Méthylène :



Figure (III.5) : Les solutions filles du Bleu de Méthylène

Tableau (III.4) : Résultats de l'absorbance en fonction de la concentration pour la courbe d'étalonnage du (BM)

Echantillons	1	2	3	4	5	6
Concentrations	1	2	3	5	10	20
Absorbance	0,082	0,244	0,393	0,626	1,104	2,265

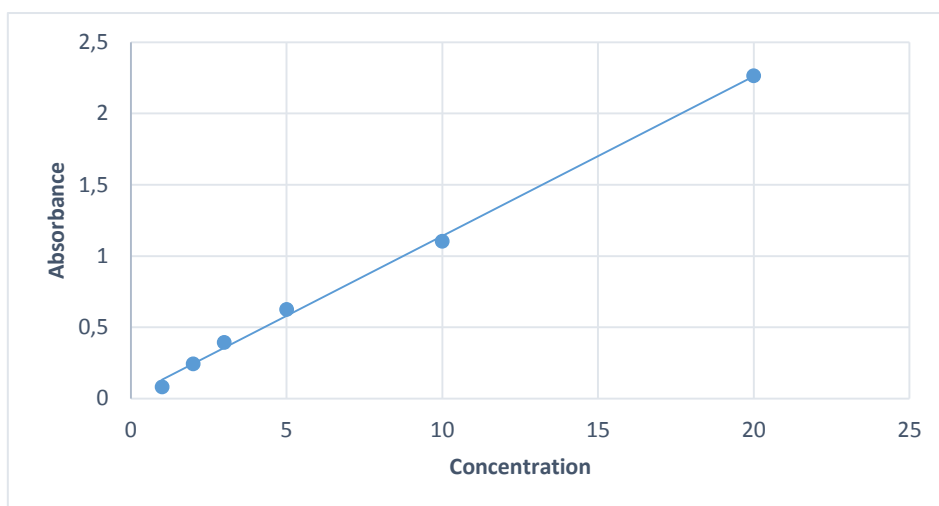


Figure (III.6) : Courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène (BM) à $\lambda_{\text{max}} = 645 \text{ nm}$

III.7. Paramètres influençant l'adsorption :

III.7.1. Effet du pH :

L'adsorption des colorants sur l'argile brute et l'argile traitée a été étudiée à pH variable (2 à 11 pour l'argile brute et 2, 3, 6, 7, 9 et 10 pour l'argile traitée), en utilisant 0,2 g d'adsorbant dans 50 ml de solution à 50 mg/l, à température ambiante pendant 24 h.

III.7.2. Effet de la concentration :

Pour l'argile brute, l'adsorption (pH 2 pour l'Orange de Méthyle et pH naturel pour le Bleu de Méthylène) a été menée avec 0,2 g d'adsorbant et 50 ml de solution à des concentrations de 10 à 300 mg/l pour les deux colorants.

Pour l'argile traitée, l'adsorption au pH optimal a été menée avec 0,05 g d'adsorbant et 50 ml de solution à des concentrations de 30 à 300 mg/l pour les deux colorants.

III.7.3. Effet de la masse :

L'influence de la masse d'adsorbant pour l'argile brute a été étudiée en variant la masse de 0,05 à 0,6 g pour les deux colorants (Orange de Méthyle et Bleu de Méthylène), avec une concentration initiale de 300 mg/l et un volume de 50 ml.

III.7.4. Effet du temps de contact :

Les essais cinétiques ont été réalisés pour les deux colorants à des concentrations initiales de 100, 200 et 300 mg/l. Le temps de contact a varié de 30 s à 10 min pour l'OM et de 30 s à 20 min pour le BM. Afin de suivre l'évolution de l'adsorption en fonction du temps, dans les mêmes conditions opératoires pour l'argile brute et l'argile traitée.

III.7.5. Effet de la température :

L'étude a été menée sur l'argile brute et traitée à 30, 50 et 70 °C pour les deux colorants (Orange de Méthyle et Bleu de Méthylène), à une concentration initiale de 300 mg/l et une masse d'adsorbant de 0,05 g, dans les mêmes conditions opératoires.

III.8. Détermination des grandeurs d'adsorption :

L'efficacité du procédé d'adsorption a été quantifiée à travers deux grandeurs : le taux d'élimination R (%) et la capacité d'adsorption qt.

III.8.1. Taux d'élimination :

Il exprime le pourcentage de colorant éliminé de la solution et se calcule selon l'équation :

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \dots\dots\dots(III.16)$$

Avec :

C₀ : concentration initiale du colorant en solution (mg.l⁻¹) ;

C_t : concentration résiduelle du colorant à l'instant t (mg.l⁻¹).

III.8.2. Capacité d'adsorption :

Elle représente la quantité de colorant adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'instant t, donnée par :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} * V \dots\dots\dots(III.17)$$

Avec :

qt : capacité d'adsorption à l'instant t (mg.g⁻¹) ;

V : volume de la solution (l) ;

m : masse de l'adsorbant (g).

Partie 2 : Résultats et discussion

Afin d'optimiser les conditions expérimentales d'adsorption des colorants : Orange de Méthyl (OM) et Bleu de Méthylène (BM) par l'argile brute et traité, différents paramètres qui peuvent affecter le processus d'adsorption ont été étudiés, à savoir : le pH de la solution, la concentration initiale du colorant, le temps de contact adsorbant-adsorbat, la masse de l'adsorbant et la température d'adsorption.

III.9. Etude du processus d'adsorption de l'OM et du BM par l'argile brute :**III.9. a. Influence du pH de la solution sur l'adsorption de l'OM et du BM :**

Dans cette première étape, nous avons pris un domaine de pH varié entre acide, neutre et basique (pH = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 et 11) et nous avons fixé les autres paramètres suivants :

La concentration initiale du colorant $C_0 = 50 \text{ mg/l}$;

La masse de l'argile $m = 0.2 \text{ g}$;

Le volume de la solution $V = 50 \text{ ml}$;

Le temps de contact : $t = 24 \text{ h}$ dans un bain marie ;

La température ambiante.

Les résultats obtenus sont représentés sur les figures (III.19) et (III.20) ci-après, qui montrent respectivement, l'évolution du taux d'élimination et de la quantité de colorant adsorbée par l'argile brute en fonction du pH de la solution.

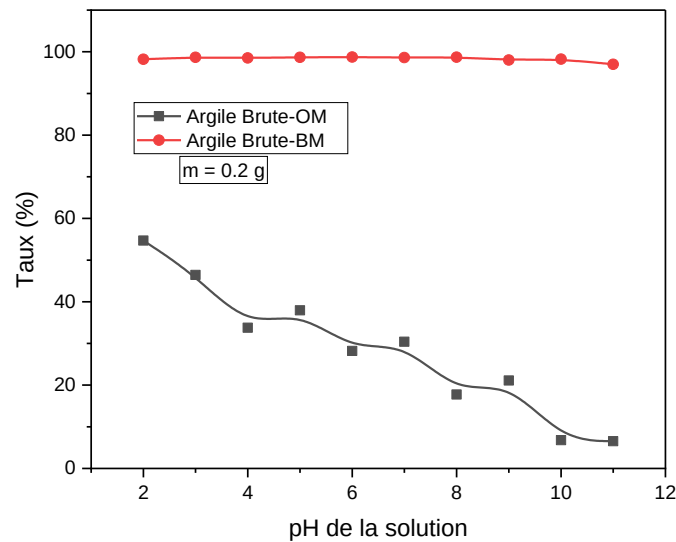


Figure (III.7) : Evolution du taux d'adsorption de l'OM et du BM en fonction du pH de la solution

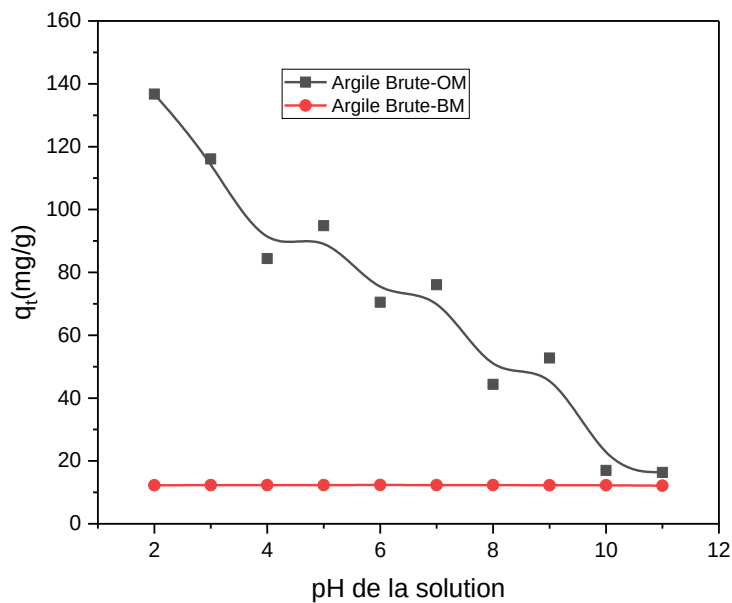


Figure (III.8) : Evolution de la quantité adsorbée de l'OM et du BM en fonction du pH de la solution

A partir des figures (III.19) et (III.20), on remarque que pour l'Orange de Méthyle (OM), le processus d'adsorption dépend du pH de la solution où le taux et la capacité d'adsorption diminuent au fur-et-à mesure que le pH de la solution augmente. Les meilleures valeurs du taux et de quantité adsorbée sont obtenues à un pH égale à 2. Un pH acide est donc favorable à l'élimination de l'Orange de Méthyle (OM).

Contrairement à ce dernier, le pH de la solution semble ne pas affecter l'adsorption du Bleu de Méthylène (BM) en termes de taux ou de capacité d'adsorption, du fait qu'il montre un effet constant sur tout l'intervalle du pH étudié.

D'autre part, on observe une élimination quasi totale du Bleu de Méthylène, par l'argile brute à un taux d'environ 98 % (contre environ 55 % pour l'OM). Par contre la capacité d'adsorption du BM reste faible à ce stade, elle est d'environ 12 mg/g, contre environ 137 mg/g pour l'OM obtenu à un pH égale à 2. Ensuite, cette quantité adsorbée diminue progressivement jusqu'à atteindre les faibles valeurs obtenues aux pH basiques (10 et 11), identique à celles obtenues avec le BM.

Le pH = 2, est donc retenu pour la suite de l'étude de l'OM et le pH de solution est retenu pour le l'étude du BM.

III.9. b. Influence de la concentration initiale du colorant sur l'adsorption de l'OM et du BM :

A ce stade de l'étude, nous avons variés les concentrations initiales des colorants OM et BM et nous avons gardé les autres paramètres fixes. Les valeurs de concentrations étudiées sont : 10 ; 30 ; 50 ; 70 ; 100 ; 200 et 300 mg/l.

Les résultats de taux et de capacité d'adsorption de ces deux colorants sont représentés sur les figures (III.21) et (III.22).

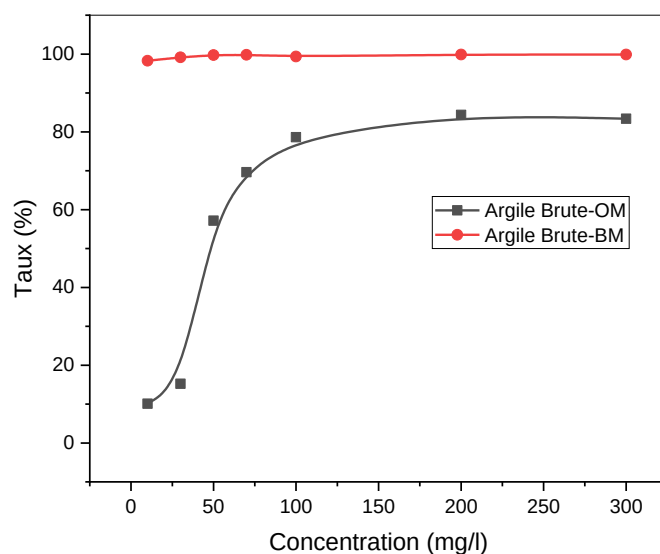


Figure (III.9) : Evolution du taux d'adsorption de l'OM et du BM en fonction de la concentration initiale du colorant

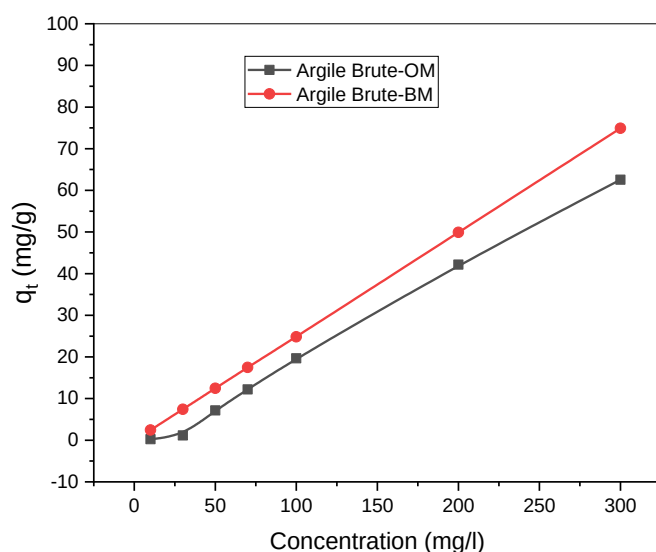


Figure (III.10) : Evolution de la quantité de l'OM et du BM adsorbée en fonction de la concentration initiale du colorant

La figure (III.21) montre que, pour l'Orange de Méthyle (OM), et pour les faibles concentrations inférieurs ou égale à 100 mg/l, le taux d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant jusqu'à atteindre un maximum d'adsorption aux alentours de 80%. Au-delà de cette concentration, le taux d'élimination de l'OM demeure constant (où un pallier est observé) jusqu'à la concentration de 300 mg/l. Cependant, pour le Bleu de Méthylène, le taux d'adsorption est maximal d'environ 100 % et constant pour toutes les concentrations étudiées. En particulier, aux faibles concentrations (10 et 30 mg/l), où on note un taux d'élimination du BM 10 fois plus élevé que l'OM, alors qu'aux concentrations élevées, le taux d'adsorption de BM est supérieur d'environ 20% à celui de l'OM.

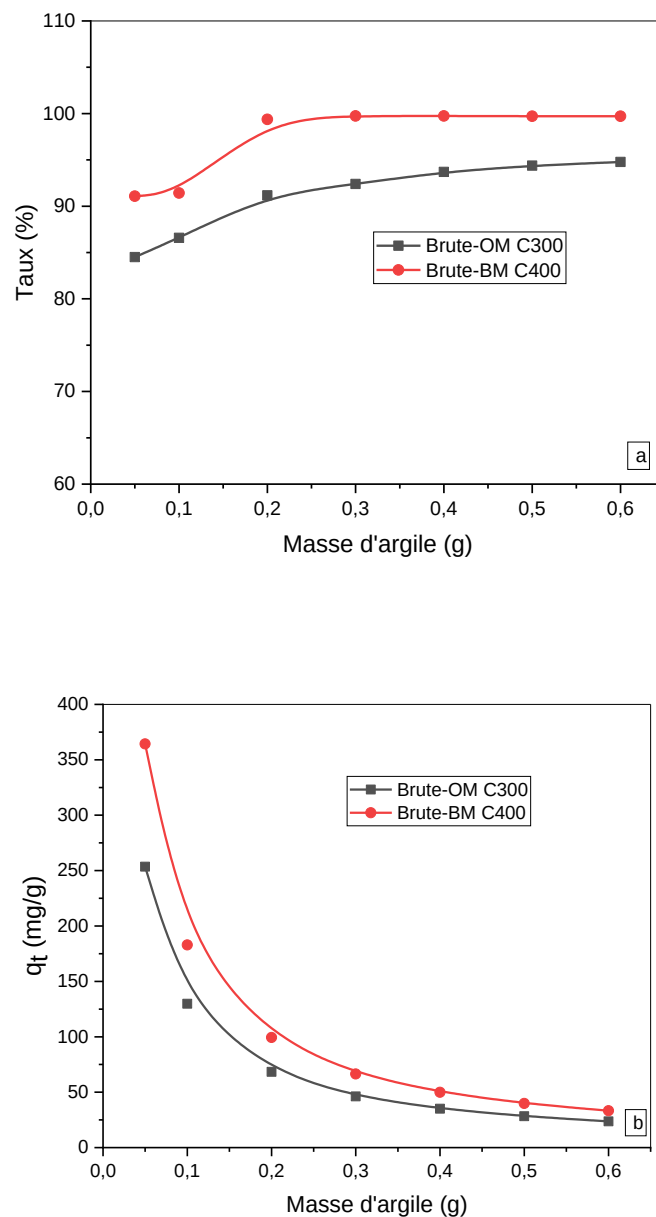
D'autre part, pour la capacité d'adsorption, représenté sur la figure (III.22), on remarque que la quantité de colorant (OM et BM) adsorbée augmente linéairement avec l'augmentation de la concentration initiale des deux colorants. Et que le Bleu de Méthylène (BM) montre une meilleure capacité d'adsorption par rapport à l'OM sur tout l'intervalle de concentration utilisé.

A partir de ces deux figures, on peut conclure que l'argile brute, étudiée dans ces conditions, est très favorable à la rétention du BM (particulièrement aux faibles concentrations en polluant) que l'adsorption de l'OM. Le Bleu de Méthylène est considéré comme colorant cationique en milieu aqueux et l'Orange de méthyl est un colorant anionique

en milieu acide, l'adsorption de ces deux colorants dépend essentiellement des charges superficielles de l'argile utilisée.

III.9. c. Influence de la masse de l'argile sur l'adsorption de l'OM et du BM :

L'étude de l'effet de la masse d'argile sur le processus d'adsorption est réalisée à des masses variable qui sont : 0.05 ; 0.1 ; 0.2 ; 0.3 ; 0.4 ; 0.5 et 0.6 g. les autres paramètres sont maintenu constants. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure (III.23) (a) et (b) suivante :



Figures (III.11) : Influence de la masse d'argile sur le taux (a) et la capacité d'adsorption (b) de l'OM et du BM

A partir de la figure (III.23) (a et b), il apparaît que les deux colorants suivent la même allure en taux et en capacité d'adsorption en fonction de la masse d'argile et que les meilleures valeurs de quantité de colorant adsorbés sont obtenues avec la plus faible masse d'argile utilisée :

Une augmentation d'environ 8 à 10 % du taux d'adsorption (figure III.23. a) est observée entre 0.2 et 0.05 g d'argile. A partir de 0.2 g, le taux d'élimination du colorant demeure constant.

Cependant, pour la capacité d'adsorption (figure III.23.b), un gain d'environ 180 mg/g est obtenu en passant de 0.2g à 0.05 g d'argile pour l'OM et d'environ 260 mg/g de gain pour le BM dans les mêmes conditions. Ce comportement peut s'expliquer par le fait qu'on augmentant la masse d'adsorbat, d'éventuels agglomérations des particules d'argile peuvent se produire provoquant ainsi une diminution de la surface spécifique d'adsorption. A partir de là, la masse de 0.05g d'argile est retenue pour la suite de l'étude.

III.9. d. Influence du temps de contact argile-colorant sur l'élimination de l'OM et du BM par l'argile brute :

Le temps de contact adsorbant-adsorbat est un paramètre important dans l'étude de la cinétique d'adsorption des colorants, il permet de déterminer les concentrations et les quantités de colorant adsorbées à l'équilibre (C_e et q_e) utilisées dans la modélisation des isothermes d'adsorption.

Pour l'étude de ce paramètre, nous avons suivi l'évolution des taux et des quantités adsorbées en fonction du temps de contact adsorbat-adsorbant, et à différentes concentrations.

La masse de l'argile utilisée dans l'adsorption des deux colorants est de 0.05g. Les résultats obtenus sont regroupés dans les figures III.24 (pour l'OM) et III.25 (pour le BM) suivantes qui montre l'évolution des paramètres d'adsorption en termes de taux (a) et quantité adsorbée (b), en fonction du temps de contact :

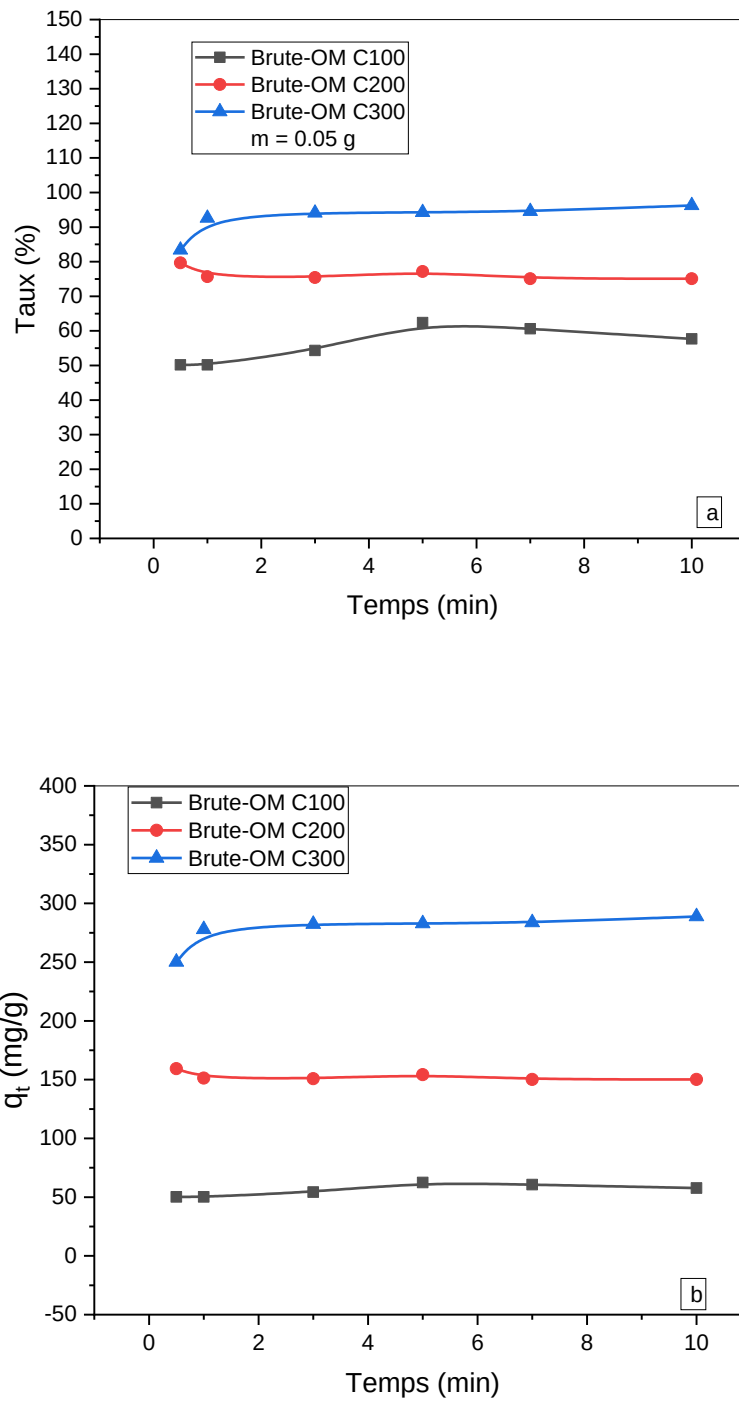


Figure (III.12) : Variation du taux (a) et de quantité adsorbée (b) de l'OM en fonction du temps de contact

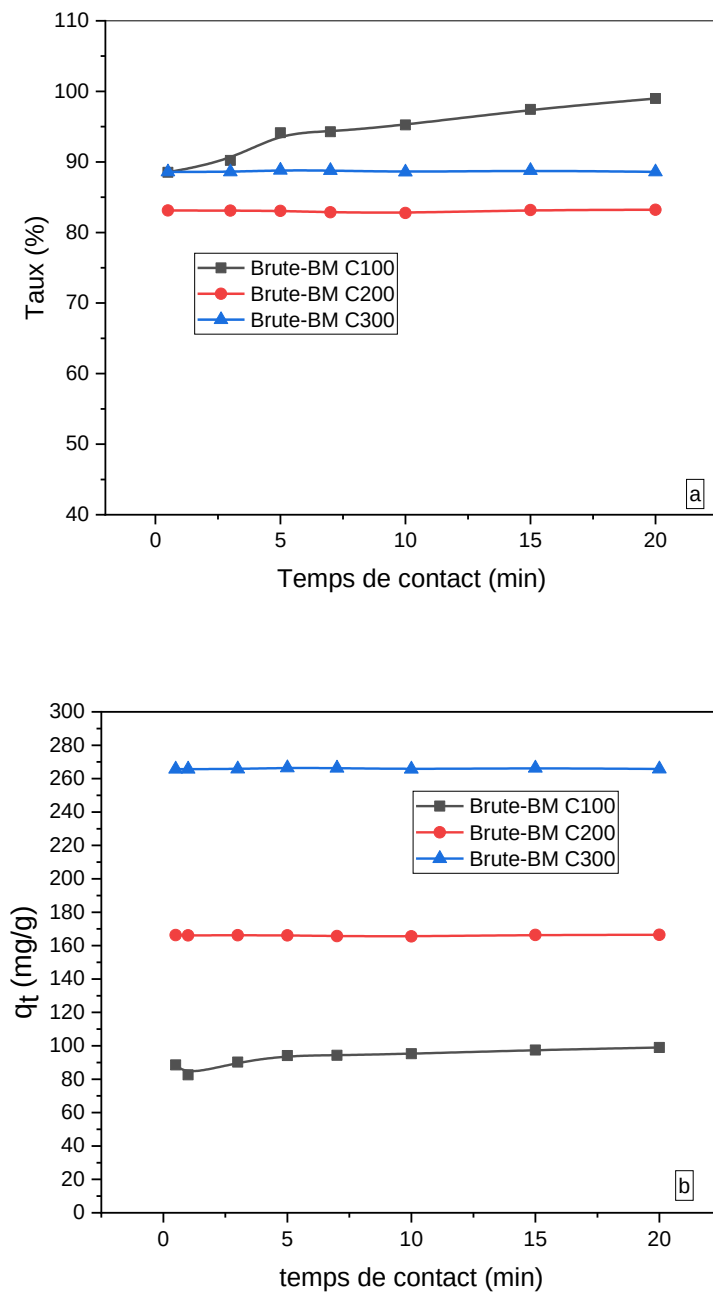


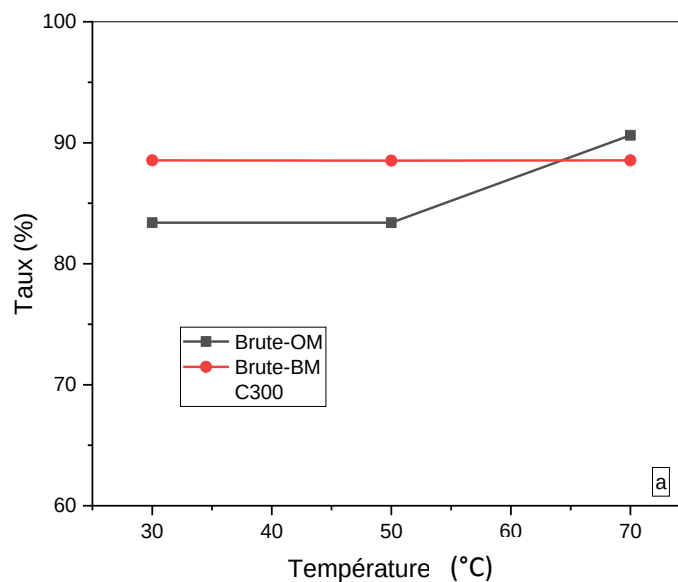
Figure (III.13) : Evolution du taux (a) et de quantité adsorbée (b) du BM en fonction du temps de contact

Sur ces figures (III.24 et III.25), d'une manière générale, il apparaît que le processus d'adsorption de l'OM et du BM, à $m = 0.05g$, dépend de la concentration initiale en colorant, le taux et la capacité d'adsorption augmentent avec l'augmentation de la concentration de l'OM et du BM. Par exemple, à la concentration 300 mg/l, les valeurs du taux d'adsorption s'approchent de 90 à 95% et les quantités de colorant adsorbées atteignent les 270 à 280 mg/l.

Il apparaît également que ce processus adsorption se fait très rapidement pendant les 30 premières secondes de temps de contact argile-colorant, avant d'atteindre un pallier qui correspond à l'équilibre. Cette rapidité d'adsorption peut s'expliquer par la disponibilité d'un nombre élevé de sites actifs vacants sur la surface ou dans les pores des particules de l'argile brute utilisée.

III.9. e. Influence de la température d'adsorption :

L'effet de la température sur le processus d'adsorption du BM et de l'OM a été réalisé à l'aide d'un bain-marie à trois différentes températures en plus de la température ambiante : 24 ; 30 ; 50 et 70 °C et à la concentration 300 mg/l



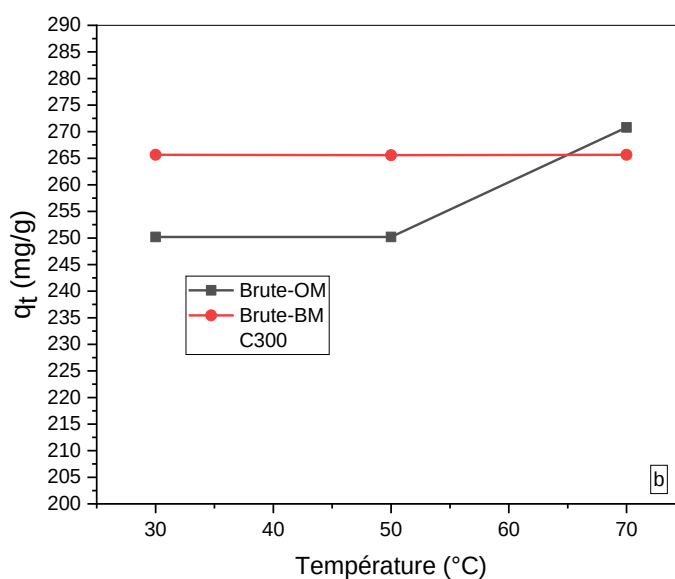


Figure (III.14) : Influence de la température d'adsorption sur le taux (a) et la quantité adsorbée (b) de l'OM

On remarque sur la figure III.26 (a et b), que pour l'Orange de Méthyle, les meilleurs taux et capacité d'élimination du colorant sont obtenus à $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$: une augmentation d'environ 8% du taux d'élimination et 20 mg/g en capacité d'adsorption sont observés entre 30 ou 50 et 70 $^{\circ}\text{C}$. L'augmentation de la température d'adsorption à 70 $^{\circ}\text{C}$ accélère donc le processus d'élimination de l'Orange de Méthyle.

Cependant, pour le Bleu de Méthylène, il apparaît que l'augmentation de la température n'affecte pas le processus de son adsorption, le taux et la capacité d'élimination demeurent constants aux trois températures étudiées. On note également qu'aux températures 30 et 50 $^{\circ}\text{C}$, l'adsorption du BM est légèrement supérieure à celle de l'OM : une différence d'environ 5% en taux d'élimination et 15 mg/g en capacité d'adsorption est observée en faveur du BM. A 70 $^{\circ}\text{C}$, l'adsorption de l'OM atteint ou dépasse légèrement (2% et 5 mg/g) l'adsorption du BM.

III.10. Etude du processus d'adsorption de l'OM et du BM par l'argile traitée :

Afin d'étudier l'effet du traitement de l'argile sur le processus d'adsorption des colorants (OM et BM), nous avons utilisé les mêmes conditions avec l'argile brute.

III.10.a. Influence du pH de la solution sur l'adsorption de l'OM et du BM :

La figure (III.27) représente la variation du taux (a) et de la quantité adsorbée (b) du BM en fonction du pH de la solution. Les valeurs de pH prises dans cette partie sont : 2 ; 3 ; 6 ; 7 ; 9 et 10. La masse d'argile $m = 0.2\text{g}$.

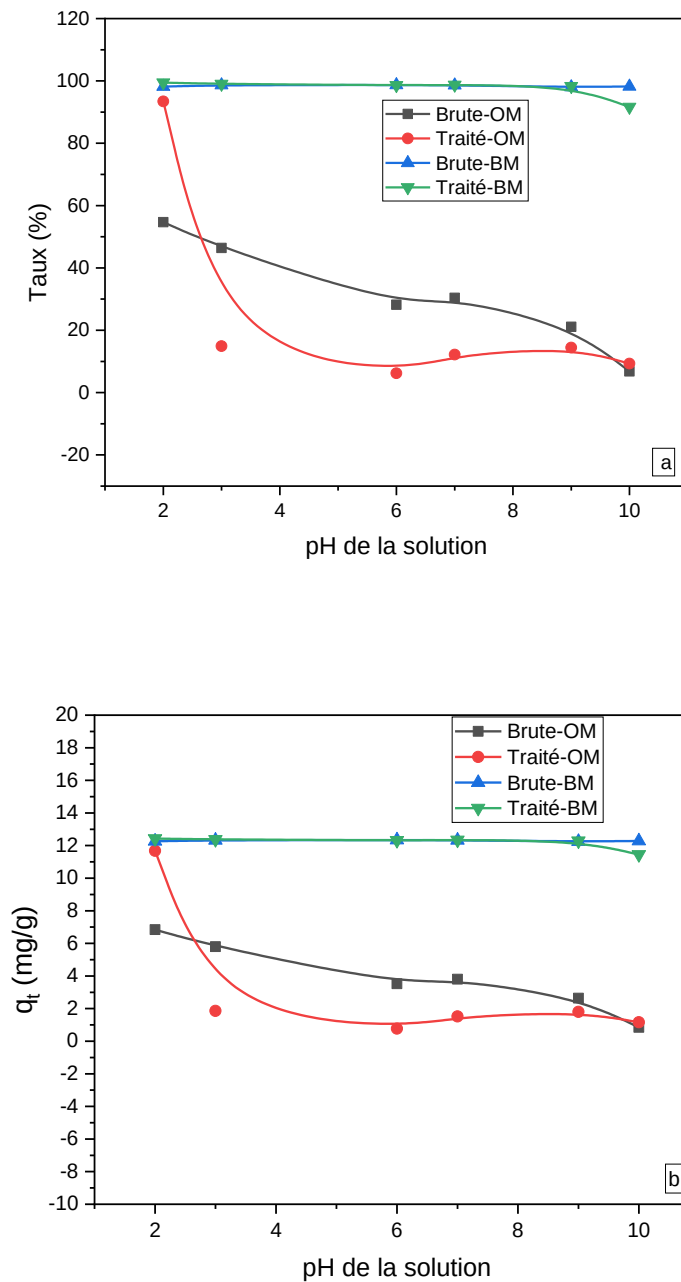


Figure (III.15) : Influence du pH de la solution sur le taux (a) et la quantité adsorbée (b) du BM par l'argile brute et l'argile traitée

Sur cette figure, il apparaît que pour l'OM, le milieu acide est toujours favorable à l'élimination de ce colorant avec l'argile brute ou traitée, avec une nette amélioration du taux et de capacité d'adsorption, d'environ 30%, qui est observée au pH égale à 2 avec l'argile traitée. Le traitement de l'argile a donc fait augmenter le taux et la quantité adsorbée de l'OM au pH= 2, jusqu'à atteindre les mêmes valeurs de taux et de capacité d'adsorption obtenues avec le BM.

Par contre pour le BM avec l'argile brute ou l'argile traitée, le processus d'adsorption n'est pas influencé par le pH de la solution.

III.10. b. Influence du temps de contact adsorbant-adsorbat :

a) Bleu de Méthylène :

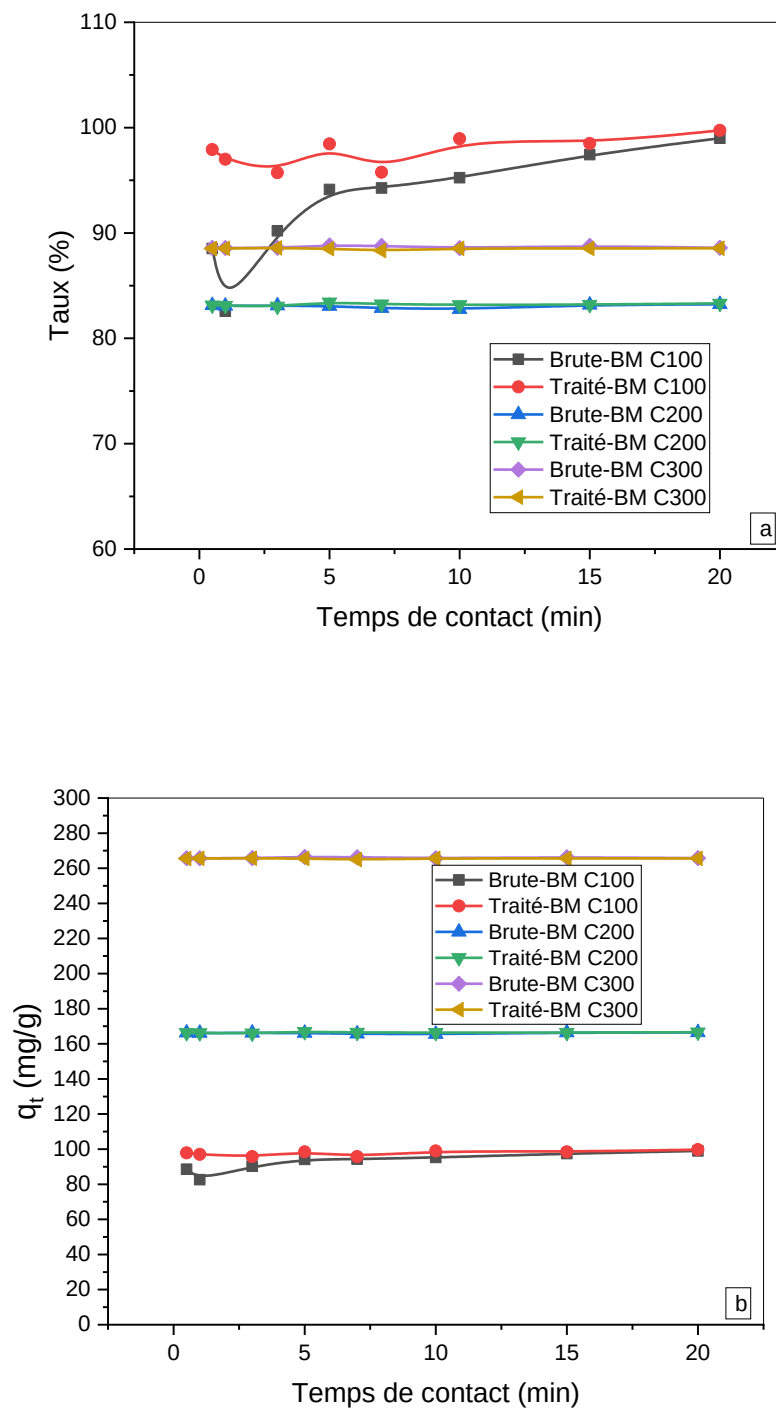


Figure (III.16) : Evolution du Taux (a) et de capacité d'adsorption (b) du BM en fonction du temps de contact

Sur la figure (III.28), d'une manière générale, l'argile traitée n'a pas amélioré le processus d'adsorption du BM aux concentration élevées (200 et 300 mg/l), mais à la concentration 100 mg/l une amélioration d'environ 10 % du taux et de quantité de BM adsorbée est observée durant les 10 à 20 premières minutes de temps de contact argile-BM.

b) Orange de méthyle (OM) :

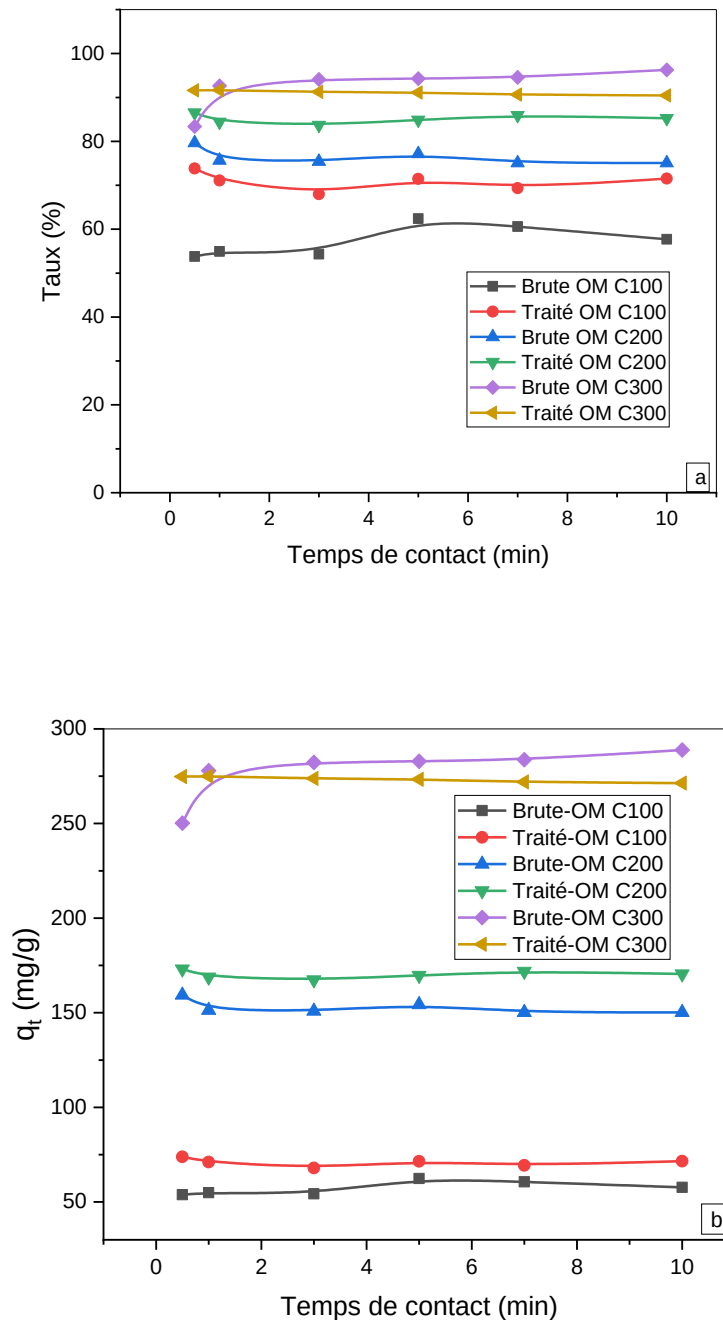


Figure (III.17) : Evolution du Taux (a) et de capacité d'adsorption (b) du OM par l'argile brute et traitée en fonction du temps de contact

Par contre pour l'OM (figure III.29), et aux concentrations 100 et 200 mg/l, une nette évolution d'environ 10 à 20 % du processus d'adsorption est remarquée avec l'argile traitée, et à la concentration 300 mg/l, le taux (a) et la capacité d'adsorption (b) de l'OM régressent légèrement après la première minute de temps de contact.

III.10. c. Influence de la concentration initiale en colorant :

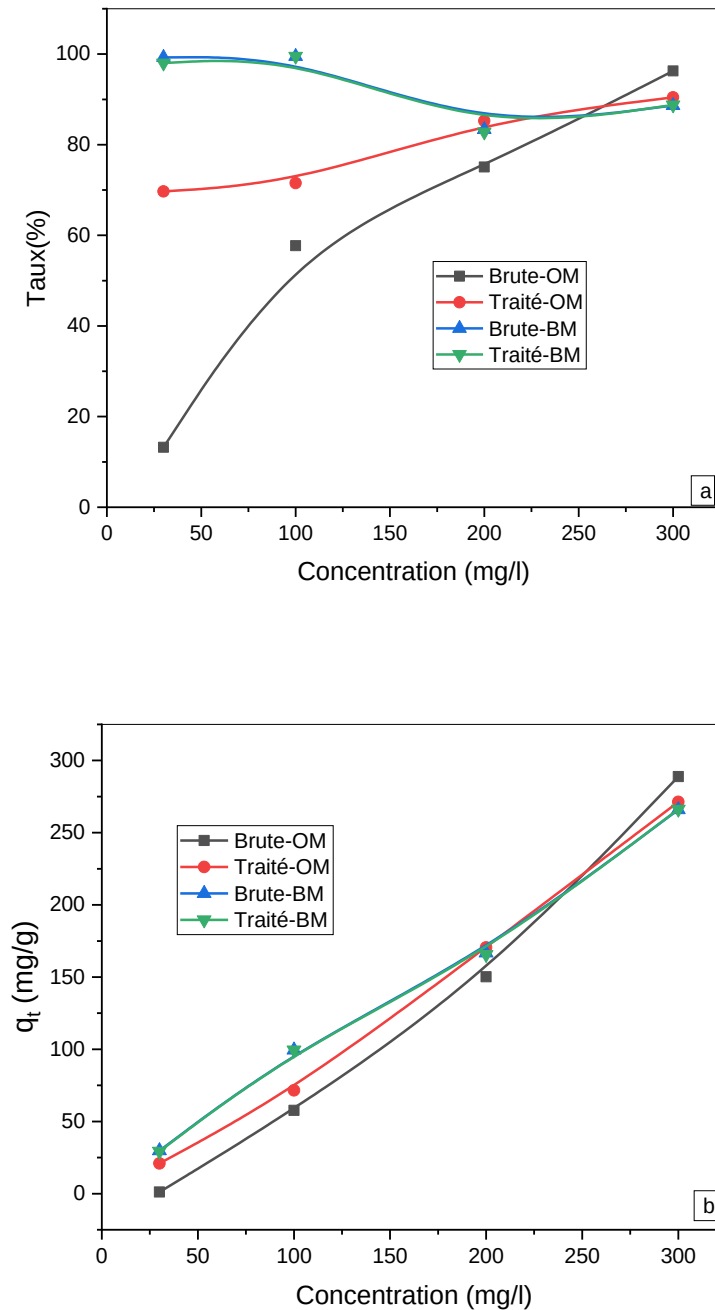


Figure (III.18) : Evolution du Taux (a) et de capacité d'adsorption (b) du OM par l'argile brute et traitée en fonction de la concentration initiale en colorant

A partir de la figure (III.30), de façon globale, il est clair que le traitement de l'argile a nettement amélioré le processus d'adsorption de l'OM sur tout l'intervalle de concentration inférieure à 250 mg/l. Au-delà de cette concentration une légère régression est observée. En revanche, pour le BM, aucun effet de traitement de l'argile sur le processus d'adsorption n'a été constaté.

III.11. Les isothermes d'adsorption :

L'étude des isothermes d'adsorption vise à évaluer l'influence de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption du Bleu de Méthylène et d'Orange de Méthyle par deux argiles brute et traitée à $m = 0.05$ g. Dans cette étude nous avons appliqué les modèles d'isothermes de Langmuir et de Freundlich.

III.11. a. Les isothermes d'adsorption du Bleu de Méthylène par l'argile brute et traitée :

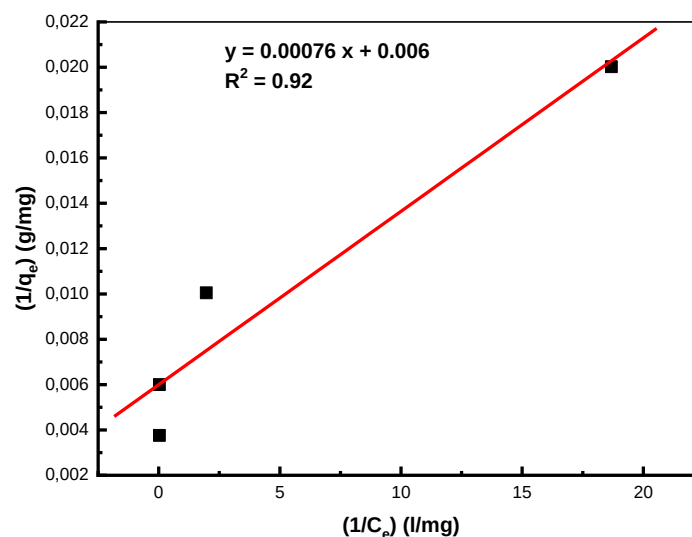


Figure (III.19) : Modèle de Langmuir pour l'adsorption de BM par l'argile brute

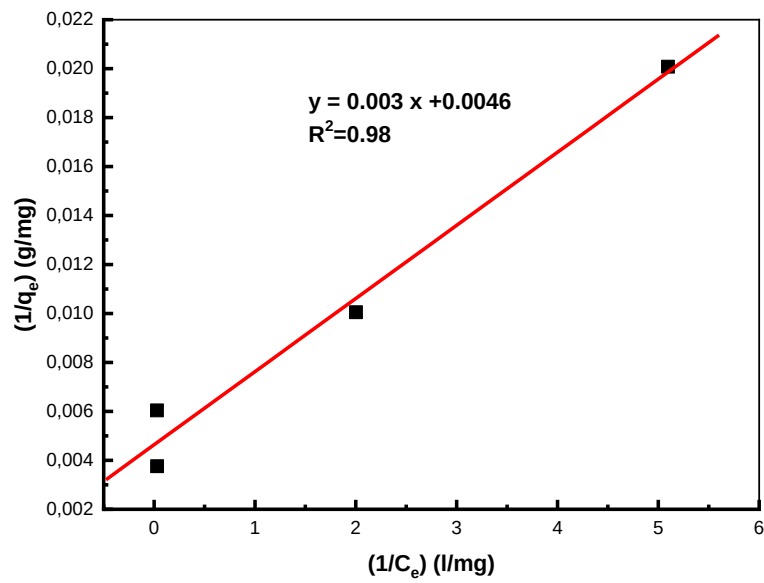


Figure (III.20) : Modèle de Langmuir pour l'adsorption de BM par l'argile traitée

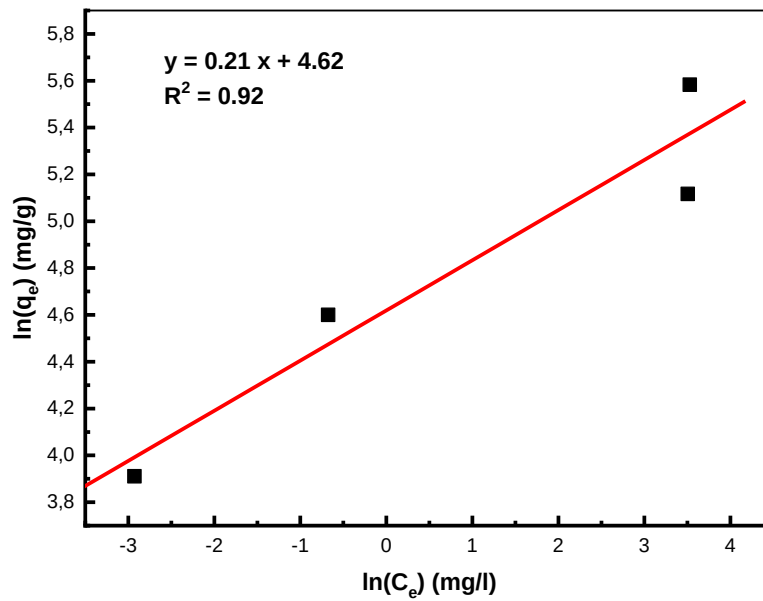


Figure (III.21) : Modèle de Freundlich pour l'adsorption de BM par l'argile brute

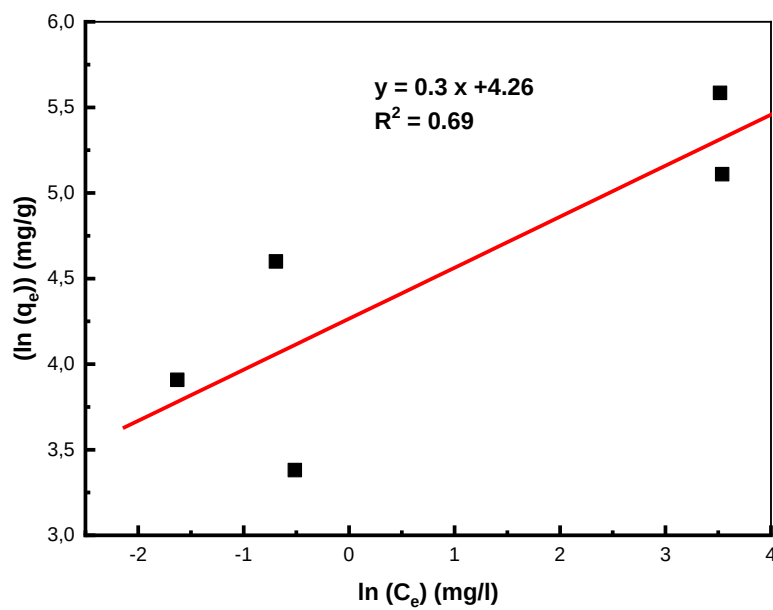


Figure (III.22) : Modèle de Freundlich pour l'adsorption de BM par l'argile traitée

III.11. b. Les isothermes d'adsorption de l'Orange de Méthyle par l'argile brute et traitée :

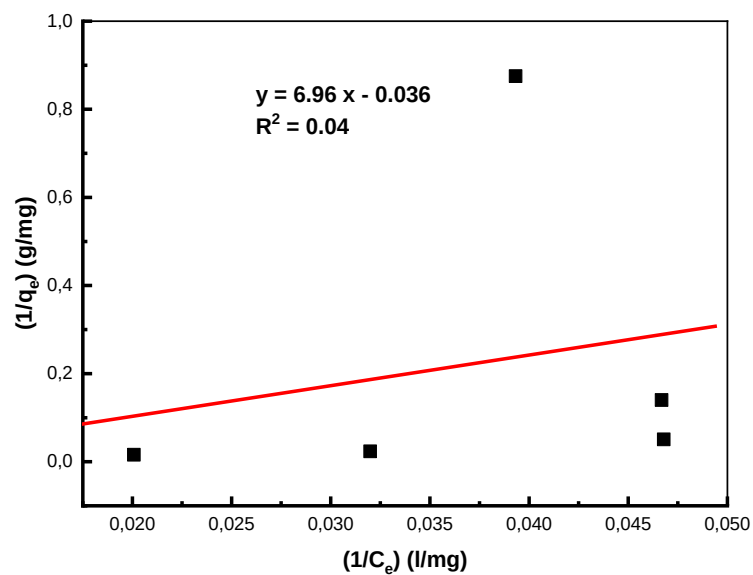


Figure (III.23) : Modèle de Langmuir pour l'adsorption de OM par l'argile brute

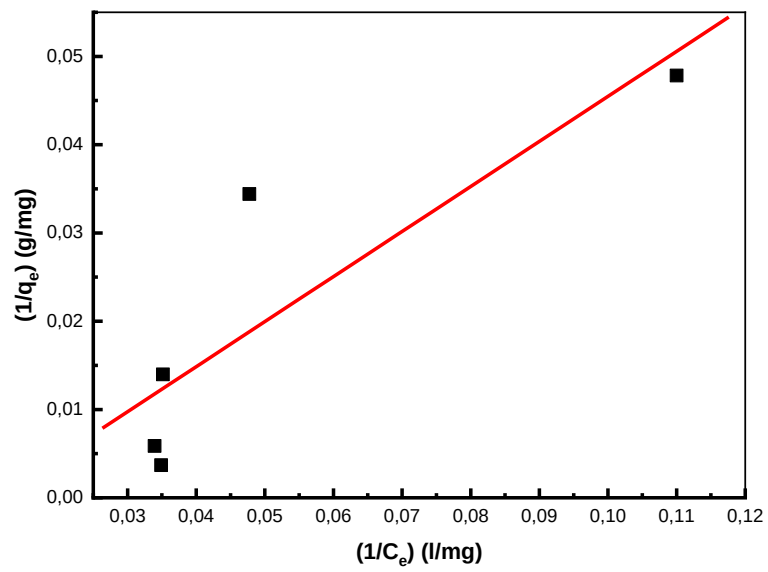


Figure (III.24) : Modèle de Langmuir pour l'adsorption de OM par l'argile traitée

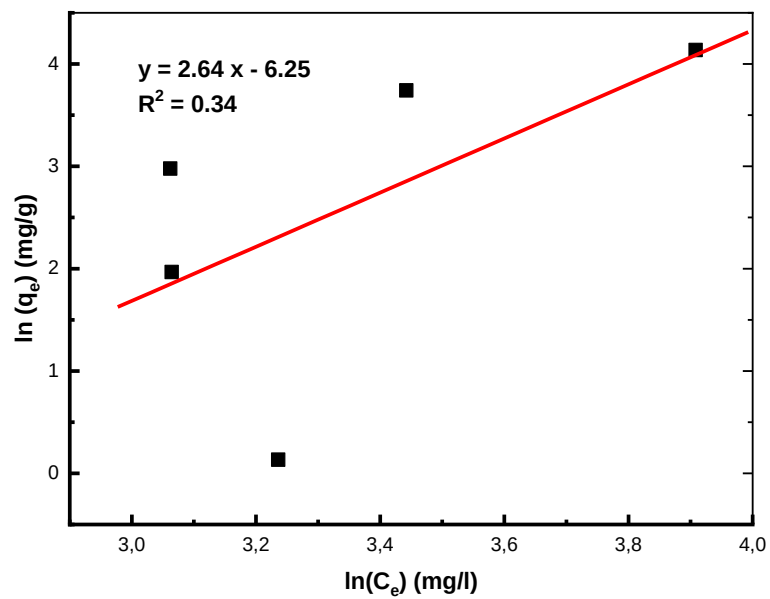


Figure (III.25) : Modèle de Freundlich pour l'adsorption de OM par l'argile brute

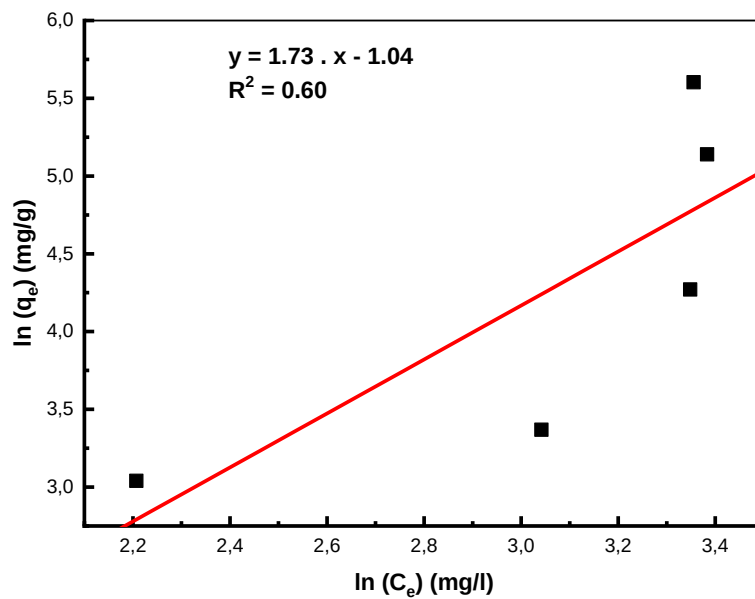


Figure (III.26) : Modèle de Freundlich pour l'adsorption de OM par l'argile traitée

Le tableau suivant (III.10) rassemble les constantes de Langmuir et de Freundlich extrapolées à partir de leurs modèles linéaires tracés ci-dessus :

Tableau (III.5) : Paramètres des modèles d'isothermes d'adsorption du BM et de l'OM par l'argile brute et traitée

Bleu de Méthylène	Paramètres de modèle de Langmuir			Paramètres de modèle de Freundlich		
	$q_{\max}$	K_L	R^2	$1/n$	K_F	R^2
Argile brute	166.66	7.89	0.92	2.64	0.0019	0.34
Argile Traitée	217.39	1.58	0.98	0.24	90.92	0.85
Orange de Méthyle	Paramètres de modèle de Langmuir			Paramètres de modèle de Freundlich		
	$q_{\max}$	K_L	R^2	$1/n$	K_F	R^2
Argile brute	-27.77	-0.005	0.67	2.64	0.0019	0.34
Argile Traitée	-181.81	-0.01	0.75	1.7	0.357	0.80

L'analyse de ces données montre que le modèle de Langmuir présente un coefficient de corrélation (R^2) supérieur que celui de Freundlich pour l'adsorption de Bleu de Méthylène (colorant cationique) sur l'argile brute et traité. Par conséquent, dans ce cas, l'isotherme de Langmuir décrit de manière plus adéquate le processus d'adsorption du BM, ce qui suggère une adsorption monocouche sur la surface de l'argile brute et traitée.

Tandis que, dans le cas de l'Orange de Méthyle, qui est classé parmi les colorants anioniques, malgré les valeurs élevées de R^2 du modèle de Langmuir par rapport à celui de Freundlich, cependant ce dernier modèle est considéré comme le plus approprié, et cela est dû aux valeurs de $q_{\max}$ négatives obtenues avec le modèle de Langmuir, qui n'ont aucune signification physique. D'autres modèles d'isothermes comme Temkin et Dubnin-Radushkevich peuvent être aussi élaborés afin de mieux définir le modèle le plus adéquat au processus d'adsorption de l'OM.

III.12. Les modèles cinétiques d'adsorption :

Afin de mieux élucider le mécanisme d'adsorption et d'identifier le modèle cinétique le plus adéquat, les données expérimentales ont été confrontées à différents modèles cinétiques. Dans ce contexte, les modèles de pseudo-premier ordre et pseudo second ordre ont été appliqués pour modéliser l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures ci-après :

III.12. a. Modèles cinétiques pour l'adsorption de Bleu de Méthylène par l'argile brute et traitée :

➤ Modèles pseudo-premier ordre :

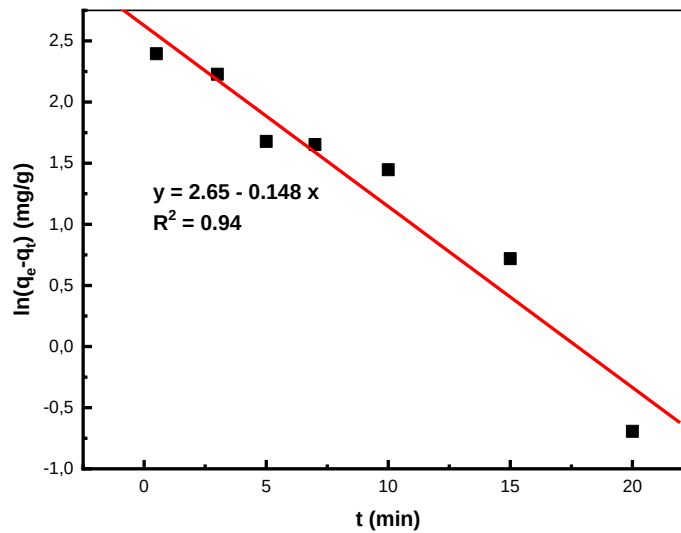


Figure (III.27) : Modèle de pseudo premier ordre pour l'adsorption de BM de 100 mg/l par l'argile brute

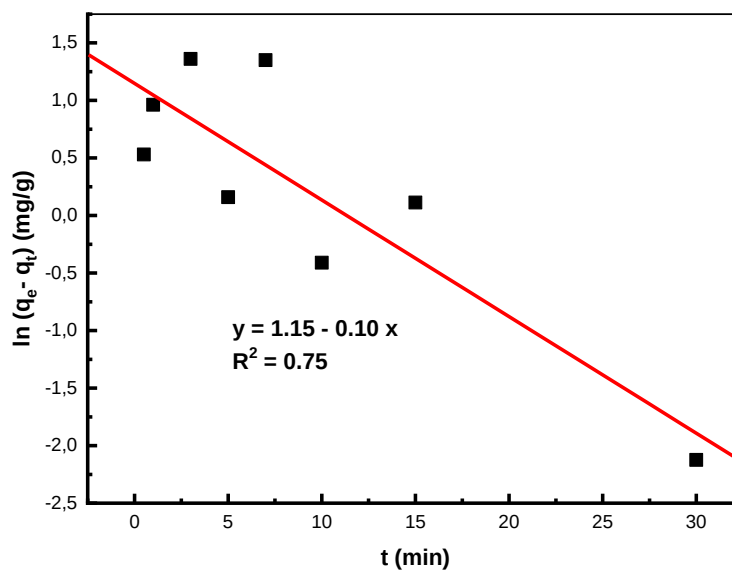


Figure (III.28) : Modèle de pseudo premier ordre pour l'adsorption de BM de 100 mg/l par l'argile traitée

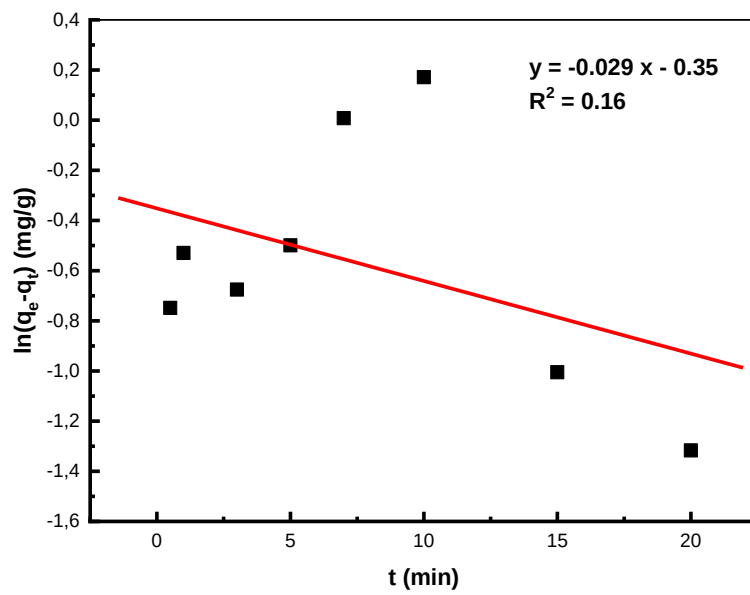


Figure (III.29) : Modèle de pseudo premier ordre pour l'adsorption de BM de 200 mg/l par l'argile brute

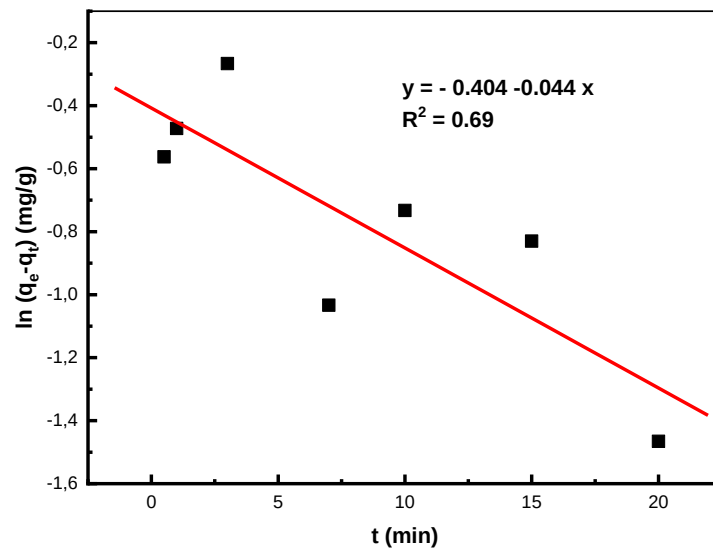


Figure (III.30) : Modèle de pseudo premier ordre pour l'adsorption de BM de 200 mg/l par l'argile traitée

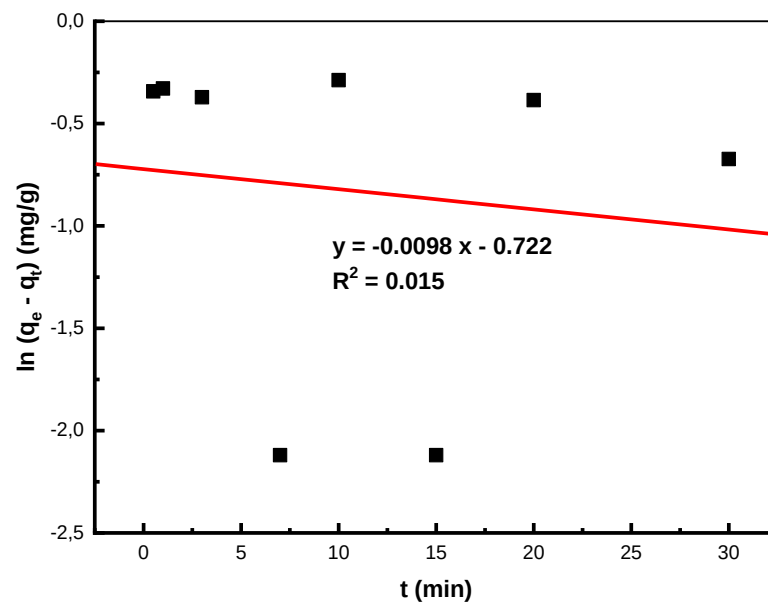


Figure (III.31) : Modèle de pseudo premier ordre pour l'adsorption de BM de 300 mg/l par l'argile brute

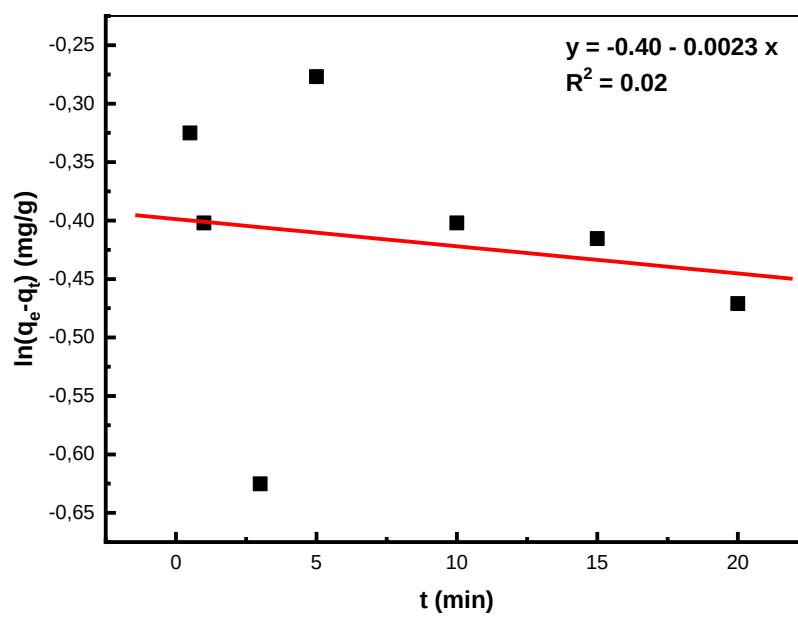


Figure (III.32) : Modèle de pseudo premier ordre pour l'adsorption de BM de 300 mg/l par l'argile traitée

➤ **Modèles pseudo-second ordre :**

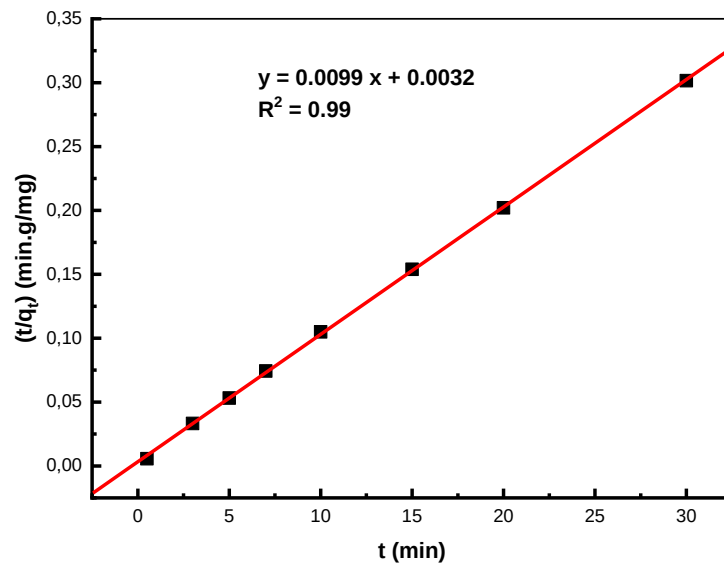


Figure (III.33) : Modèle de pseudo second ordre pour l'adsorption de BM de 100 mg/l par l'argile brute

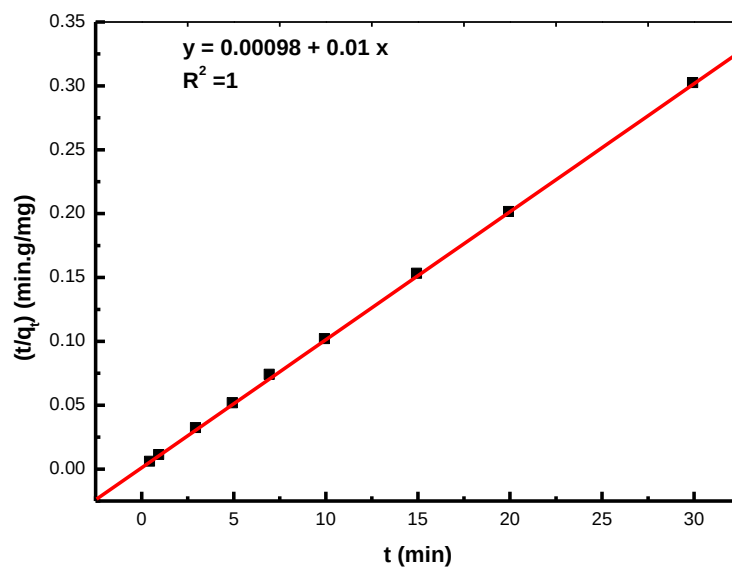


Figure (III.34) : Modèle de pseudo second ordre pour l'adsorption de BM de 100 mg/l l'argile traitée

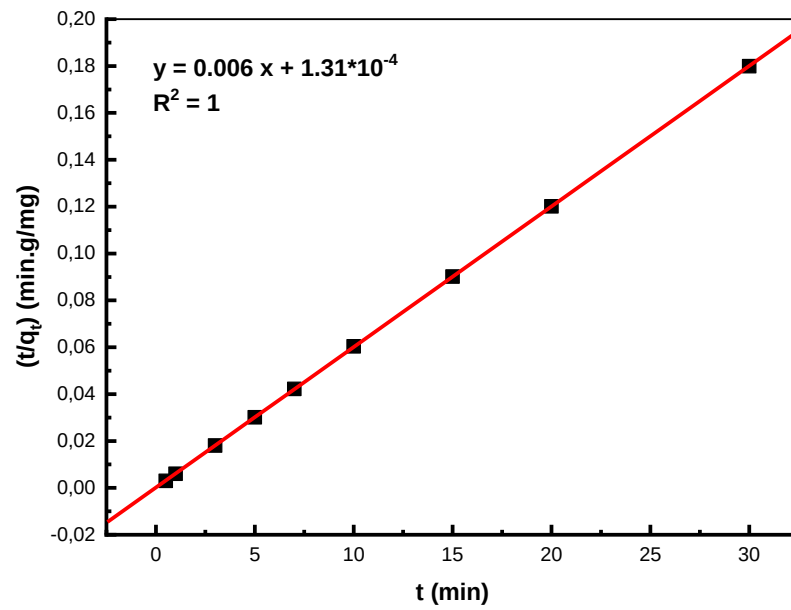


Figure (III.35) : Modèle de pseudo second ordre pour l'adsorption de BM de 200 mg/l l'argile brute

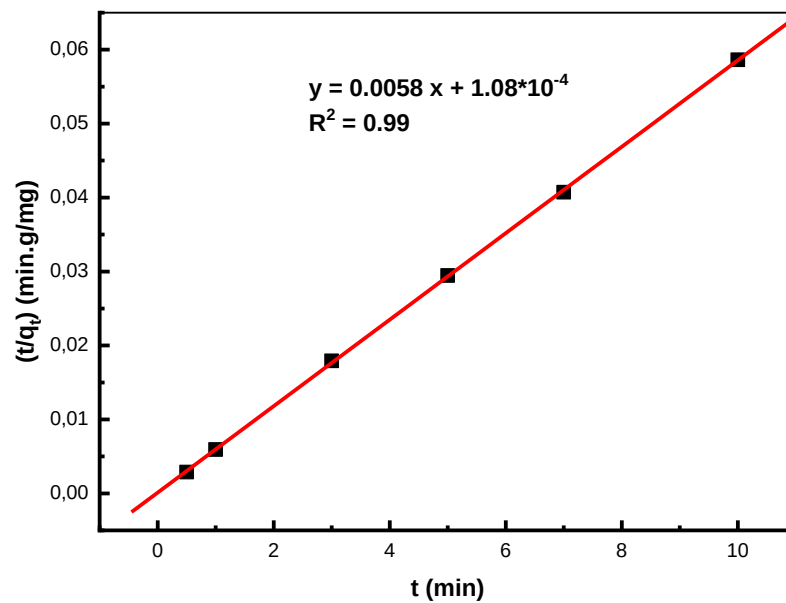


Figure (III.36) : Modèle de pseudo second ordre pour l'adsorption de BM de 200 mg/l par l'argile traitée

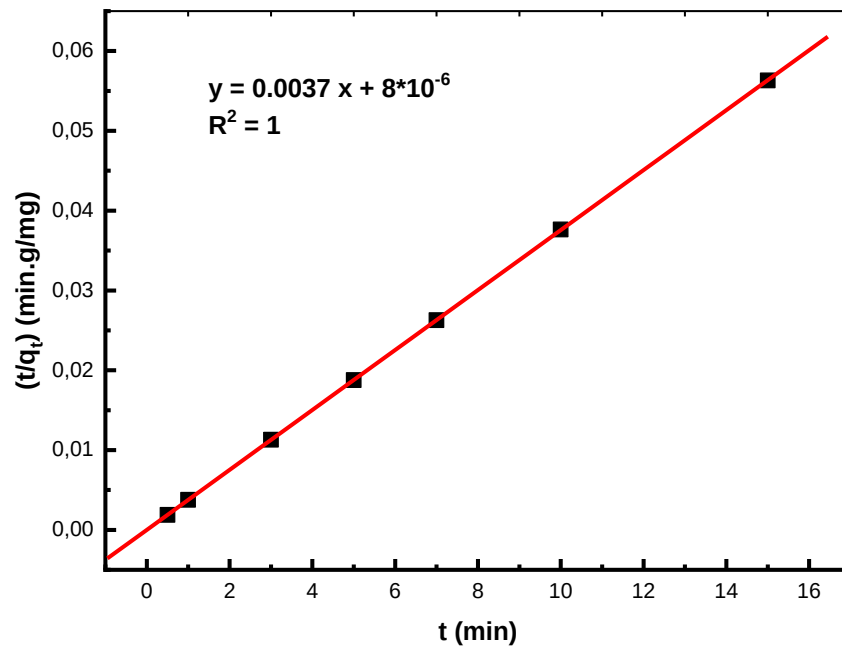


Figure (III.37) : Modèle de pseudo second ordre pour l'adsorption de BM de 300 mg/l par l'argile brute

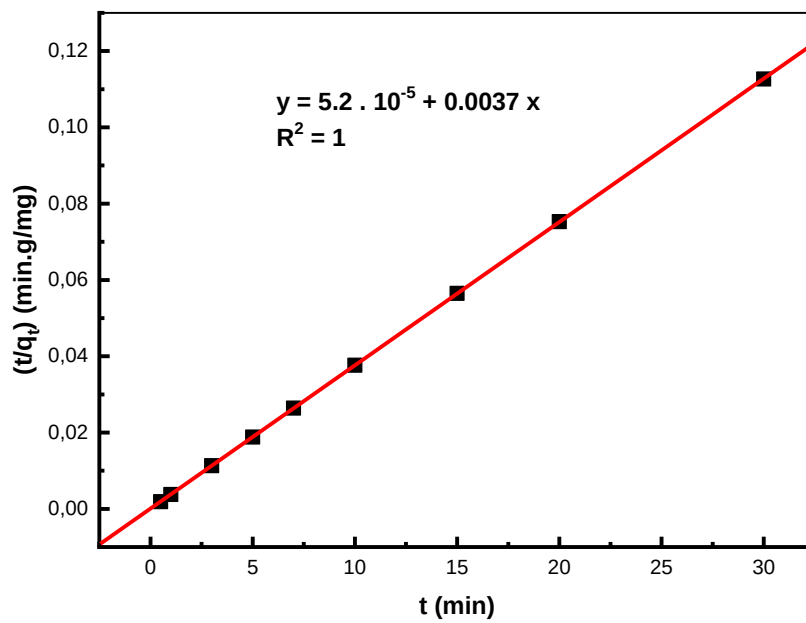


Figure (III.38) : Modèle de pseudo second ordre pour l'adsorption de BM de 300 mg/l par l'argile traitée

III.12. b. Modèles cinétiques pour l'adsorption de Orange de Méthyle par l'argile brute et traitée :

➤ Modèles pseudo-premier ordre :

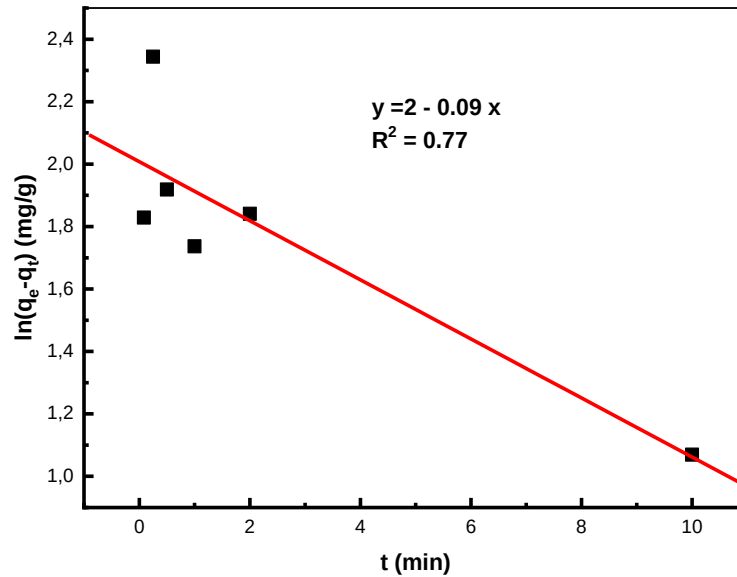


Figure (III.39) : Modèle de pseudo premier ordre pour l'adsorption de OM de 100 mg/l par l'argile brute

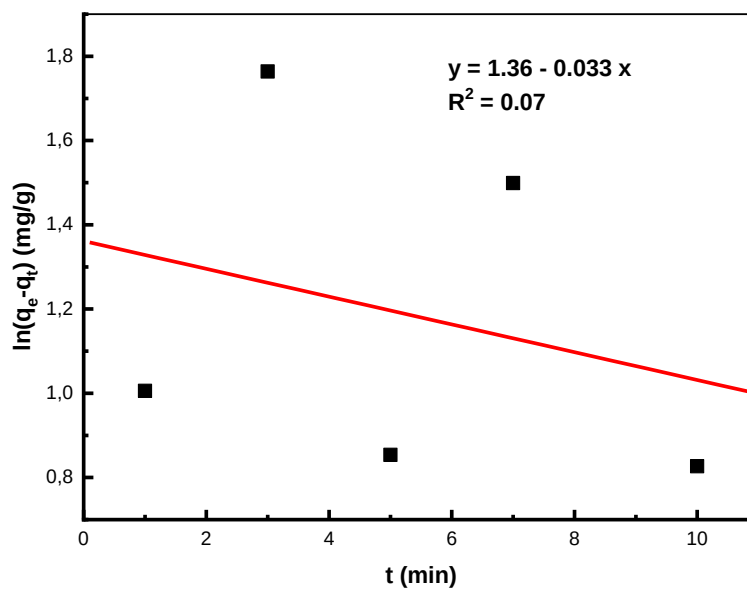


Figure (III.40) : Modèle de pseudo premier ordre pour l'adsorption de OM de 100 mg/l par l'argile traitée

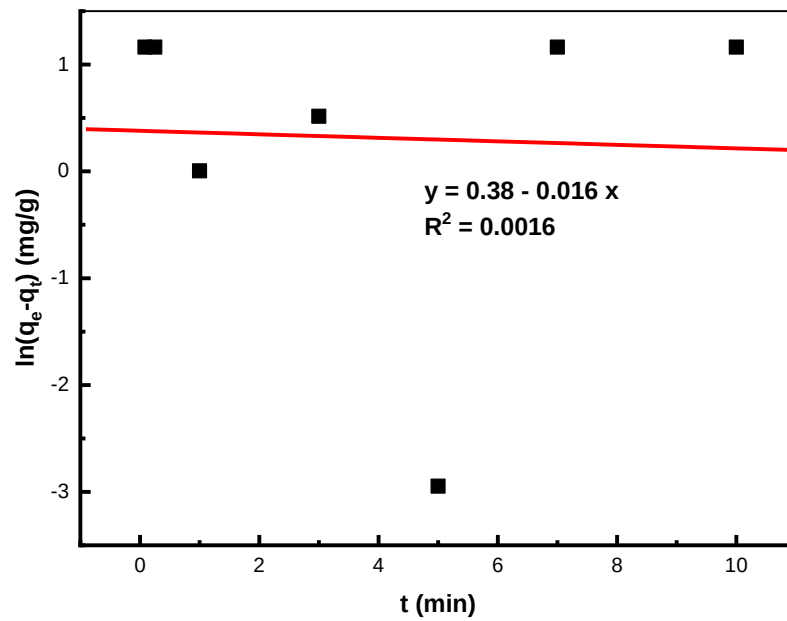


Figure (III.41) : Modèle de pseudo premier ordre pour l'adsorption de OM de 200 mg/l par l'argile brute

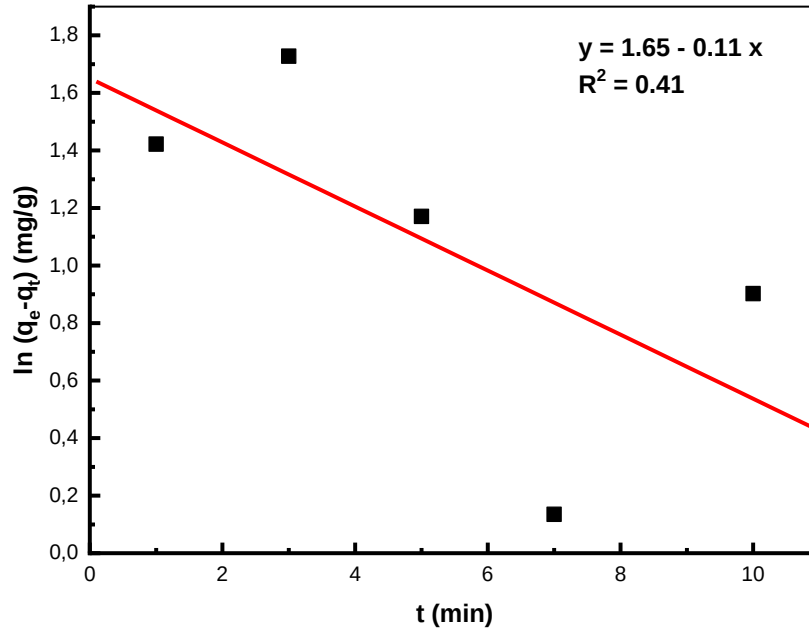


Figure (III.42) : Modèle de pseudo premier ordre pour l'adsorption de OM de 200 mg/l par l'argile traitée

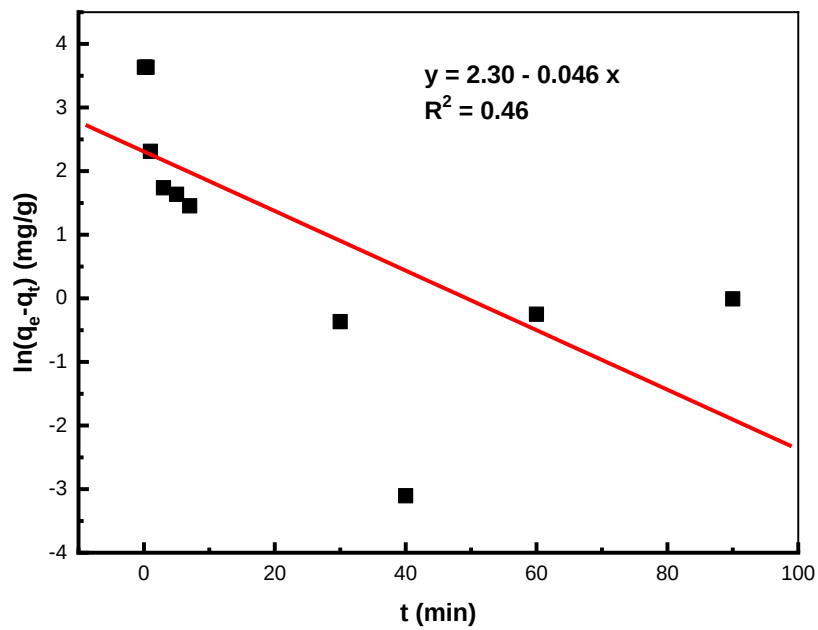


Figure (III.43) : Modèle de pseudo premier ordre pour l'adsorption de OM de 300 mg/l par l'argile brute

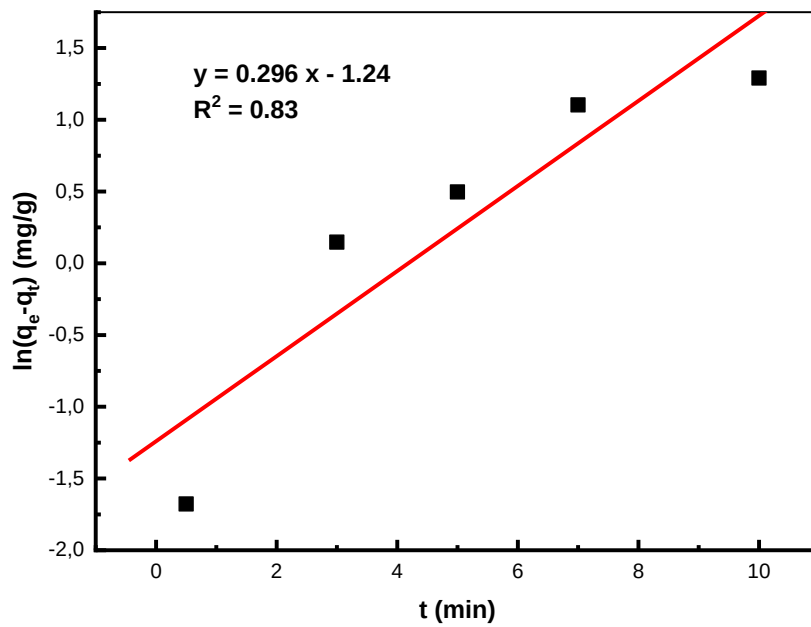


Figure (III.44) : Modèle de pseudo premier ordre pour l'adsorption de OM de 300 mg/l par l'argile traitée

➤ **Modèles pseudo-second ordre :**

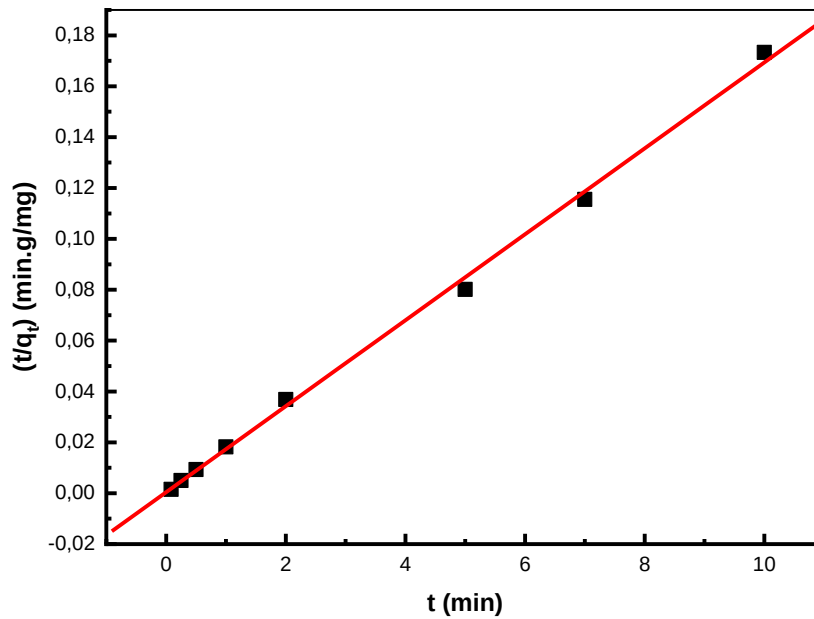


Figure (III.45) : Modèle de pseudo second ordre pour l'adsorption de OM de 100 mg/l par l'argile brute

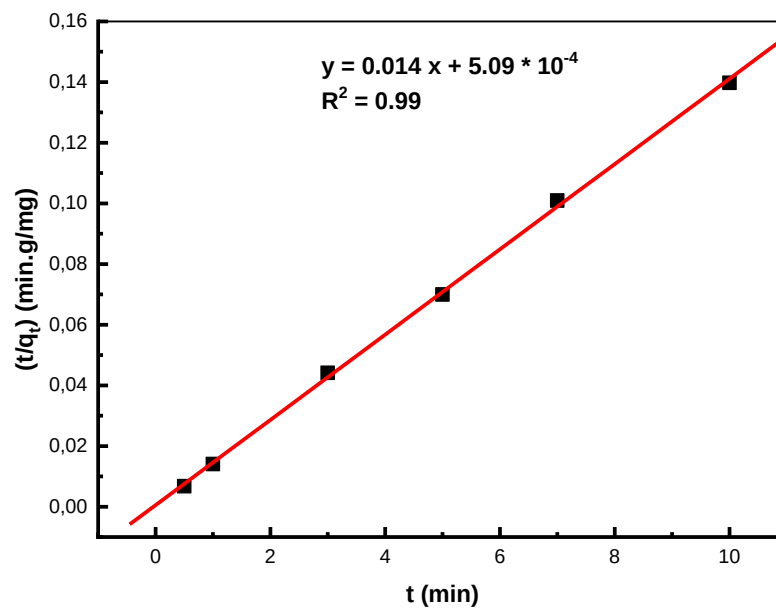


Figure (III.46) : Modèle de pseudo second ordre pour l'adsorption de OM de 100 mg/l par l'argile traitée

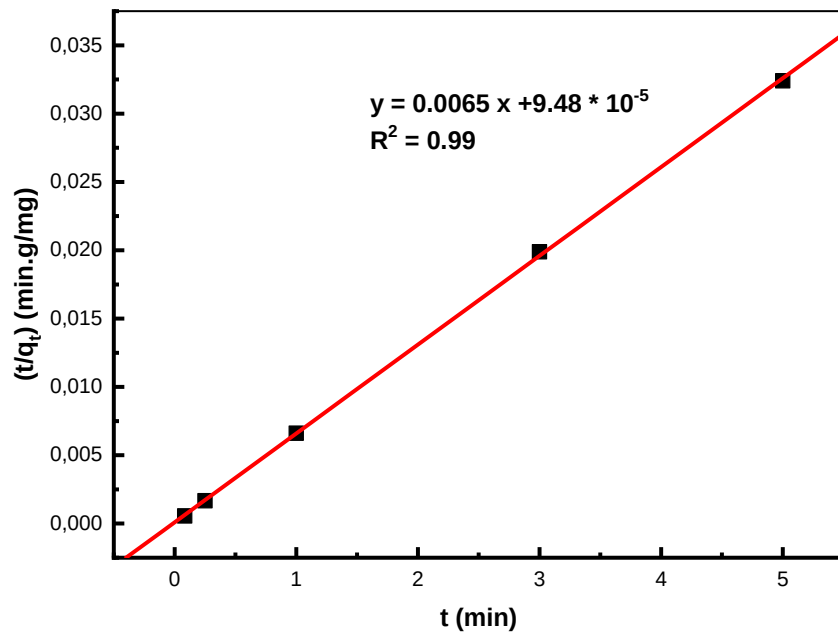


Figure (III.47) : Modèle de pseudo second ordre pour l'adsorption de OM de 200 mg/l par l'argile brute

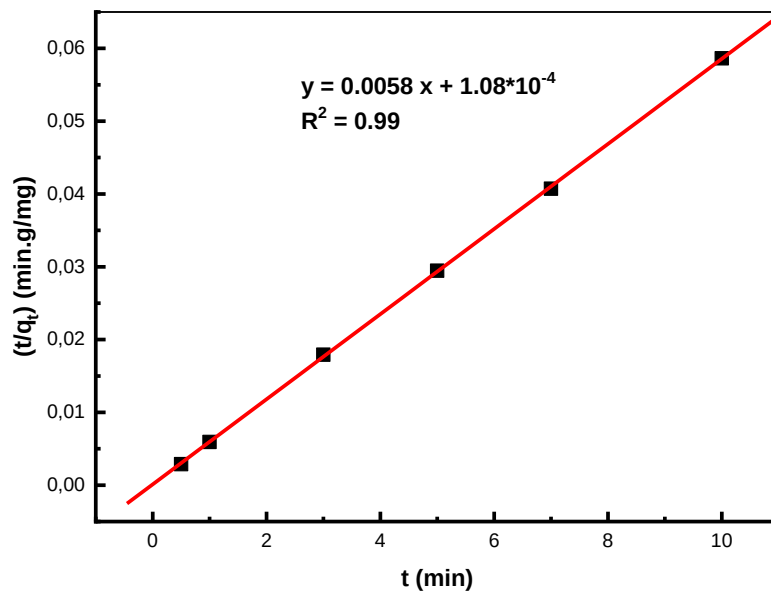


Figure (III.48) : Modèle de pseudo second ordre pour l'adsorption de OM de 200 mg/l par l'argile traitée

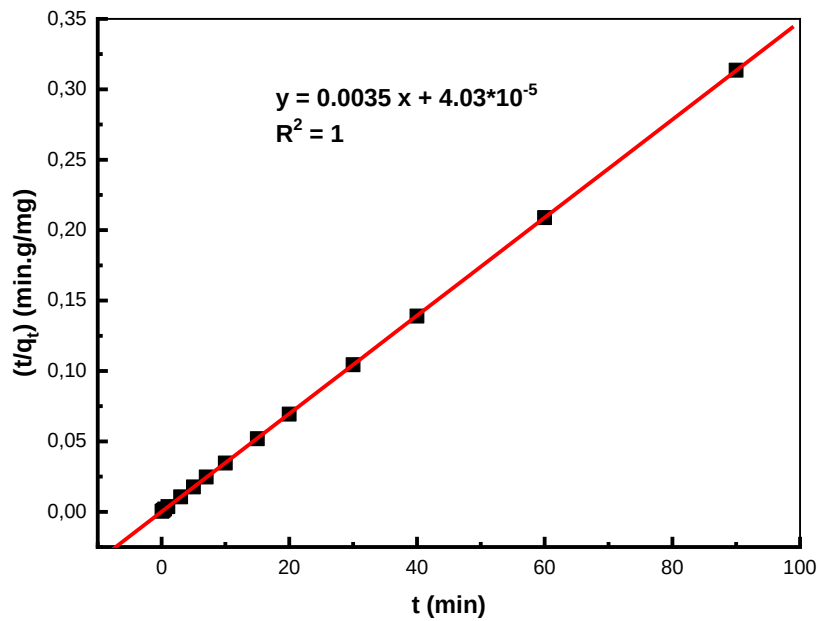


Figure (III.49) : Modèle de pseudo second ordre pour l'adsorption de OM de 300 mg/l par l'argile brute

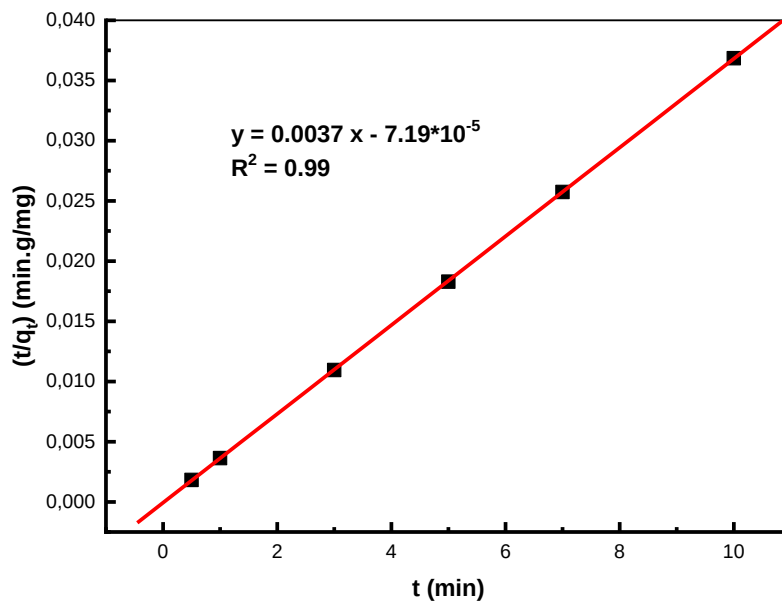


Figure (III.50) : Modèle de pseudo second ordre pour l'adsorption de OM de 300 mg/l par l'argile traitée

Les tableaux (III.11) et (III.12), suivant rassemblent tous les paramètres cinétiques d'adsorption du Bleu de Méthylène et de l'Orange de Méthyle par l'argile brute et traitée :

Tableau (III.6) : Paramètres des modèles cinétiques de PPO et PSO pour l'adsorption de BM par argile brute et traitée

BM	Argile Brute					
	Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre		
Paramètres	q_e	K_1	R^2	q_e	K_2	R^2
100 (mg/l)	19.10	0.148	0.94	100.1	0.03	0.99
200 (mg/l)	0.704	0.029	0.16	166.66	0.27	1
300 (mg/l)	0.48	0.0098	0.015	288.18	0.007	0.99
BM	Argile Traitée					
	Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre		
Paramètres	q_e	K_1	R^2	q_e	K_2	R^2
100 (mg/l)	3.16	0.1	0.75	100	0.102	1
200 (mg/l)	1.49	0.044	0.69	166.66	2.11	1
300 (mg/l)	0.67	0.0023	0.02	270.27	0.26	1

Tableau (III.7) : Paramètres des modèles cinétiques de PPO et PSO pour l'adsorption de OM par argile brute et traitée

OM	Argile Brute					
	Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre		
Paramètres	q_e	K_1	R^2	q_e	K_2	R^2
100 (mg/l)	7.38	0.09	0.77	59.17	0.53	0.99
200 (mg/l)	1.48	0.016	0.0016	151.51	-0.35	0.99
300 (mg/l)	0.046	9.97	0.46	285.71	0.065	0.99
OM	Argile Traitée					
	Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre		
100 (mg/l)	3.89	0.033	0.07	71.42	0.38	0.99
200 (mg/l)	5.20	0.11	0.41	172.41	0.31	0.99
300 (mg/l)	1.34	1.24	0.83	270.27	-0.19	0.99

Il en ressort de ces deux tableaux que les coefficients R^2 obtenus pour le modèle de pseudo second ordre sont nettement supérieur à ceux du modèle de pseudo premiers ordre pour les deux colorants. Les valeurs de q_e obtenues sont comparables avec les valeurs expérimentales. Ces observations suggèrent l'applicabilité du modèle du pseudo deuxième ordre par rapport au modèle du pseudo premier ordre pour le Bleu de Méthylène et l'Orange de Méthyle éliminés par l'argile brute et traitée.

Conclusion générale :

Cette étude porte sur l'optimisation des paramètres physico-chimiques susceptibles d'influencer l'adsorption de deux colorants anionique et cationique : l'Orange de méthyl (OM) et le Bleu de Méthylène (BM) respectivement, sur une argile brute et traitée. Les résultats expérimentaux ont permis de conclure que :

Le processus d'adsorption dépend du pH de la solution pour l'Orange de Méthyl est indépendant du pH pour le Bleu de Méthylène : le pH= 2 est très favorable à l'élimination de l'OM.

Le taux et la capacité d'adsorption des deux colorants dépendent de la concentration initiale en colorant et de la masse de l'argile utilisée : le taux d'élimination augmente avec l'augmentation de la concentration en colorant et de la masse d'argile. La capacité d'adsorption, quant à elle, augmente avec l'augmentation de la concentration et diminuent avec l'augmentation de la masse d'argile.

L'étude cinétique a montré que le processus d'élimination des deux colorants par l'argile brute ou traitée est très rapide, l'équilibre d'adsorption est atteint en moins d'une minute de temps de contact argile-colorant.

L'augmentation de la température d'adsorption à 70 °C a accéléré le processus d'élimination de l'Orange de Méthyl mais n'a pas affecté l'adsorption du BM.

D'une manière générale, le taux et la capacité d'élimination du Bleu de Méthylène par l'argile brute ou traitée sont supérieurs à ceux de l'Orange de Méthyl.

L'effet du traitement de l'argile sur le processus d'adsorption de l'OM est significatif (important) aux faibles concentrations : le taux de son élimination par l'argile traitée est d'environ 60% à C=10 mg/l, puis, il diminue au fur et à mesure que la concentration augmente.

Pour le BM, un effet minime d'environ 10 % est enregistré sur le taux d'adsorption à l'équilibre à 100 mg/l. Au-delà de cette concentration, le traitement de l'argile n'a pas eu d'effet significatif sur le processus de son élimination.

Les isothermes d'adsorption du Bleu de Méthylène sont décrites par le modèle Langmuir, qui suggère une adsorption en monocouches sur la surface d'argile brute et traitée, alors que celles de l'Orange de Méthyle sont décrites par le modèle de Freundlich mieux que le modèle de Langmuir.

Le mécanisme d'adsorption des deux colorants est décrit par une cinétique du Pseudo-Second Ordre par l'argile brute et traitée.

BIBLIOGRAPHIES

- [1] MAHAMMEDI F. Adsorption des poly organiques en solution aqueuse par des argiles naturelles de la région de tlemcen", thèse de doctorat, Tlemcen : Université Abou Bekr Belkaid; 2017.
- [2] BAOUCH Z. "Préparation et Caractérisation de Matériaux Composites Hybrides à base de Biopolymères et d'Argiles, Application à l'adsorption des Colorants", thèse de doctorat, Tlemcen: Université Abou Bekr Belkaid; 2021.
- [3] BOEGLIN JC. Pollution industrielle de l'eau : caractérisation, classification, mesure. Techniques de l'Ingénieur; 2007.
- [4] SELLAL A. Etude de la pollution de Oued K'sob (région de Bordj Bou Arreridj) et de l'effet phyto-accumulateur de *Phragmites australis* (roseau), thèse de doctorat, Sétif : Université Ferhat Abbas; 2018.
- [5] TAMERT A. Pollution de l'environnement, Polycopié de cours, Relizane : Université Ahmed Zabana; 2024.
- [6] Encyclopædia Universalis. Les colorants, Encyclopédie, Paris; 2003.
- [7] COOPER P. Color in dyestuff effluent. Oxford : Aden Press; 1995. p. 9-21.
- [8] CHEBLI D. Traitement des eaux usées industrielles : Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique, thèse de doctorat, Sétif : Université Ferhat Abbas; 2012.
- [9] Ciba-Geigy. Définition, classification, mode d'utilisation des matières colorantes, Document technique, Bâle : Ciba-Geigy; 1989. 31 p.
- [10] BREUER H. Atlas de la chimie. Paris : Librairie Générale Française; 2000.
- [11] MILI A. Etude de structures organiques colorantes sanito – dynamiques potentielles, thèse de doctorat, Constantine : Université des frères Mentouri; 2017.
- [12] BENMEZIANE K, LEHLLALI S. Etude de phénomène d'adsorption de bleu de méthylène sur les coquilles des amandes, mémoire de master, Béjaïa : Université Abderrahmane-Mira ; 2017.
- [13] FERDENACHE H. Formulation d'une émulsion : étude de la stabilité, caractérisation et application, thèse de doctorat, Guelma : Université 8 Mai 1945 ; 2025.
- [14] BOUSNOUBRA I. Etude comparative de la photodégradation du vert de Méthyle par Divers procédés photochimiques en milieu aqueux, Mémoire de Magister, Constantine : Université Mentouri; 2010.

- [15] BARKA N. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, Thèse de doctorat, Agadir : Université Ibn Zohr; 2008.
- [16] DONZÉ JJ. Classes de colorants. Techniques de l'Ingénieur ; 1988.
- [17] YAICHE TS. Possibilité d'élimination d'un colorant azoïque par adsorption sur charbon actif, mémoire de master, Biskra : Université Mohamed Khider de Biskra ; 2018.
- [18] HANK M, DJAQUI M. L'effet de la lumière solaire pour la dégradation photocatalytique des colorants en solution aqueuse, mémoire de master, Jijel : Université Mohammed Seddik Benyahia ; 2020.
- [19] PubChem. 1-Amino-2-hydroxyanthra-9,10-quinone. National Center for Biotechnology Information.
- [20] BOUANIMBA N. Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants : Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO₂, thèse de doctorat, Constantine : Université Frères Mentouri; 2014.
- [21] IAODAREN H, BELKACEMI T. Etude de la cinétique de l'adsorption du méthyle orange sur un adsorbant ZnAl-HDL, mémoire de master, Tizi-ouzou : Université Mouloud Mammeri; 2021.
- [22] HAYNES WM. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 97th ed. Boca Raton : CRC Press; 2016-2017.
- [23] HUNGER K (Ed). Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications. Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2003.
- [24] GUIVARCH H. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques, thèse de doctorat, France : Université de Limoges; 2004.
- [25] ABDALLAH M, HIJAZI A, HAMIE M, ALAMEH M, TOUFAILY J, RAMMAL H. Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de l'eucalyptus selon la taille des particules. J. Mater. Environ. Sci. 2016; 7(11) : 4036-4048.
- [26] LAKHDARI M. Elaboration et caractérisation physico-chimique de nanostructures d'oxyde de Zinc (ZnO) en vue d'applications photoélectrocatalytique, thèse de doctorat, Sétif : Université Ferhat Abbas; 2019.
- [27] MAAZA L. Adsorption des polluants sur quelques matériaux poreux et sur l'argile intercalée, thèse de doctorat, Mascara : Université Mostafa Stambouli; 2017.

- [28] BOLLINGER JC, LIMA EC, MOUNI L, SALVESTRINI S, TRAN HN. Molecular properties of methylene blue, a common probe in sorption and degradation studies : a review. *Environmental Chemistry Letters*. 2025; 23 : 1403-1424.
- [29] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Encyclopédie, Wiley; 2004.
- [30] HOCKING MB. Handbook of Chemical Technology and Pollution Control. 3rd ed. Elsevier Science & Technology Books; 2006.
- [31] ZHENHU H, HUI C, FENG J, SHOUJUN Y. Removal of Congo Red from aqueous solution by cattail root. *Journal of Hazardous Materials*. 2010; 173 : 292-297.
- [32] HEZIL N. Travaux pratiques : matériaux adsorbants, Polycopié de cours, Khenchela : Université Abbes Laghrour; 2022–2023.
- [33] SAID B. Élaboration des nanostructures en couches minces à base de Zn-FeLDHs, thèse de doctorat, Ourgla : université Kasdi Merbah; 2024.
- [34] CLAUSSE M. Étude d'un procédé d'adsorption TSA (Temperature Swing Adsorption) à chauffage et refroidissement indirects, Thèse de doctorat, Paris: Conservatoire National des Arts et Métiers (CNAM); 2003.
- [35] HAMDOUN A, SALHI A. Étude bibliographique sur l'adsorption de quelques colorants par des bio-adsorbants, Mémoire de Master, Ouargla : Université Kasdi Merbah; 2020.
- [36] COOKSON JT. Adsorption mechanisms: the chemistry of organic adsorption on activated carbon. In : *Carbon adsorption*. 1978; 7 : 241-279.
- [37] Institut national de recherche et de sécurité (INRS). Traitement des gaz dangereux captés sur les lieux de travail : Adsorption (ED 4263), Document technique, Paris : INRS; 2005.
- [38] SADOUKI F, TOUIL B. Elimination du bleu de méthylène par adsorption sur charbon actif, mémoire de fin d'étude master, Mostaganem : Université Abdel Hamid Ben Badis; 2022.
- [39] MASMOUDI T. Incidence de la minéralisation sur l'élimination du mercure par deux procédés physico-chimiques. Application à deux effluents résiduels, thèse doctorat, Biskra : Université Mohamed Khider; 2018.
- [40] CHERIEF FZ, DJEZZAR SZ. Biosorption des polluants organiques par une plante sauvage, mémoire de master, Mostaganem : Université Abdel Hamid Ben Badis; 2020.
- [41] FODIL M. Etude de l'adsorption du plomb par des biosorbants locaux, thèse de doctorat, Sétif : Université Ferhat Abbas; 2024.

- [42] ARAR F, BACHI F. Impact des propriétés de surface des charbons actifs sur l'adsorption de composé phénolique, mémoire de master, Ouargla : Université Kasdi Merbah; 2024.
- [43] GHARBI HK, GUENTRAH K. Isothermes d'adsorption d'un polluant de l'industrie textile, mémoire de master, Mostaganem : Université Abdelhamid Ibn Badis; 2021.
- [44] OUAKEOUAK A. Elimination du cuivre, des nitrates et des phosphates des eaux par adsorption sur différents matériaux, thèse de doctorat, Biskra : Université Mohamed Khider; 2017.
- [45] BELAID O. Utilisation d'un charbon actif préparé à partir des noyaux de dattes locales dans l'épuration des eaux usées urbaines. Influence de la variété de dattes, thèse de doctorat, Université Kasdi Merbah : Ouargla; 2017.
- [46] AMOURACHE-BENAZZOUZ M. Etude de l'élimination du bleu de méthylène et de composés organiques toxiques à partir de solutions aqueuses par un biosorbant non conventionnel, *Claviceps purpurea* hébergé par *Elytrigia repens* L: Implications sur la dépollution de l'eau et cas d'études, thèse de doctorat, Guelma : Université 8 Mai 1945; 2019.
- [47] LI K, et al. Adsorption of tetracycline from aqueous solution by ZIF-8 : isotherms, kinetics and thermodynamics. *Environ. Res.* 2024; 241 : 117588.
- [48] XU H, YUAN H, YU J, LIN S. Study on the competitive adsorption and correlational mechanism for heavy metal ions using the carboxylated magnetic iron oxide nanoparticles (MNPs-COOH) as efficient adsorbents. *Appl. Surf. Sci.* 2019; 473 : 960-966.
- [49] TIAR C. Synthèse et caractérisation des matériaux naturels et mésoporeux. Application à l'élimination des micropolluants, thèse de doctorat, Sétif : Université Ferhat Abbas; 2016.
- [50] BENHAMOU A. Procédés d'Adsorption et séparations membranaires, Polycopié, Oran : Université Mohamed Boudiaf .
- [51] KROU NJ. Étude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques, Thèse de doctorat, Toulouse : Université de Toulouse; 2010.
- [52] SEKIRIFA M. Étude des propriétés adsorbantes des charbons activés issus des noyaux de dattes. Application au traitement d'effluent aqueux, thèse de doctorat, Annaba : Université Badji Mokhtar; 2013.
- [53] BENAMRAOUI F. Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, Mémoire de Magister, Sétif : Université Ferhat Abbas, 2014.

- [54] BOUAZIZ MG. Etude de la rétention du cuivre en solutions aqueuses par une bentonite de Mostaganem modifiée, thèse de doctorat, Biskra : Université Mohamed Khider; 2023.
- [55] NOUI N, BENHAMDE R. Préparation et caractérisation des argiles. Application à l'adsorption des colorants, mémoire de master, Ouargla : Université Kasdi Merbah; 2020.
- [56] BENTAHAR Y. Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, thèse doctorat, Tetouan : Université Abdelmalek Essaadi; 2016.
- [57] BELBACHIR I. Modification de la Bentonite de Maghnia et Applications dans l'adsorption de colorants textiles et de métaux lourds, thèse de doctorat, Tlemcen : Université Abou-Bekr Belkaid; 2018.
- [58] DALI A. Préparation et caractérisation de matériaux à base de Ruthénium déposé sur argile à piliers d'oxydes de métaux de transition. Application aux réactions d'oxydations, thèse de doctorat, Tlemcen : Université Abou-Bekr Belkaid; 2016.
- [59] FARDJAoui N. Synthèse des aluminosilicates de type géopolymères et zéolite LTA à partir des kaolins. Application à l'adsorption des métaux lourds (Cu(II), Cr(VI)) et des colorants textiles (jaune bezanyl, vert nylomine), thèse de doctorat, Guelma : Université 8 Mai 1945; 2018.
- [60] MURRAY HH. Kaolin minerals: their genesis and occurrences. Applied Clay Science. 1999; 17 : 207-221.
- [61] IDDIR N. Traitement et caractérisation des argiles : application à la rétention du cadmium présent dans les effluents aqueux, mémoire de magister, Algérie : Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene; 2006.
- [62] ABDOULKADER MI, SOULEYMANE IMS, BOUBA H, AMADOU AT, ZIBO G, IBRAHIM W. Caractérisation physico-chimique et minéralogique des argiles de la carrière de Mirriah, région de Zinder, utilisées dans la poterie. European Scientific Journal. 2021; 17(3) : 120-132.
- [63] MEKHISSI N, BOUDELLAL A. Traitement, modification et caractérisation d'une argile algérienne, mémoire de master, Ain Temouchent : Université Belhadj Bouchaib; 2024.
- [64] BOUDOUARA N. Application des argiles modifiées à la dépollution, thèse de doctorat, Mascara : Université Mustapha Stambouli; 2021.
- [65] LIEWIG N, RAUTUREAU M, GOMES C. Les argiles et la santé humaine : d'hier à aujourd'hui. Étude et Gestion des Sols. 2012; 19(3-4) : 267-277.

- [66] DERROUECHE F. Décoloration par adsorption des eaux résiduaires textiles chargées en colorants acides par les bentonites locales, mémoire de Magister, Boumerdes : Université M'hamed Bougara; 2007.
- [67] HADROUG A. Adsorption de rouge de Congo par Bentonite de Maghnia, mémoire de master, Bordj Bou Arreridj : Université de Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi; 2023.
- [68] GHODBANE ZE, GHORAB C. Etude cinétique de l'adsorption des colorants de synthèse sur un charbon actif, mémoire de master, Oum El Bouaghi : Université Larbi Ben M'hidi; 2020.
- [69] TEBESSI S. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant organique sur le charbon actif, mémoire de master, Oum El Bouaghi : Université Larbi Ben M'hidi; 2011.
- [70] CHOUCANE T. Synthèse, Caractérisation et application de Matériaux catalytiques, thèse de doctorat, Annaba : Université Badji Mokhtar; 2009.
- [71] MENNAS N. Développement de nouveaux adsorbants : polymère conducteur renforcé par des supports inorganiques pour application dans l'élimination des polluants organiques, thèse de doctorat, Mascara : Université Mustapha Stambouli; 2025.
- [72] FEDDAL I. Contribution a l'élimination d'un polluant organique, en milieu hydrique : bleu de méthylène (BM), sur des matériaux argileux modifiés, thèse de doctorat, Sidi Bel Abbes : Université Djillali Liabes; 2016.
- [73] LANSARI I. Elimination des colorants textiles par des sorbants naturels, thèse de doctorat, Tlemcen : Université Abou-Bekr Belkaid; 2021.