



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Ibn Khaldoun –Tiaret-

Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie

Département des Sciences de la Nature et de la Vie

Mémoire en vue de l'obtention du diplôme de Master académique

Domaine: Sciences de la Nature et de la Vie

Filière: Biotechnologie

Spécialité: Biotechnologie microbienne

Présentées par :

- Chebaat Kaouther.
- Younes Asmaa.
- Chikhaoui Soumia.

Thème :

Adsorption du bleu de méthylène sur l'argile

Soutenu publiquement :23/09/2021.

Président : Mr. FETOUHI Bekhaled.

Encadreur: Mr. SASSI Mohamed.

Examineur: Mr. KADI Samir.

Année universitaire 2020-2021

Remerciement

Nous remercions le bon Dieu pour tout le puissant de nous avoir donné la force et l'aptitude et la volonté afin de mener à terme ce travail. Le présent travail a été effectué au laboratoire d'écologie du département de biologie dans la faculté des sciences de la nature et de vie Tiaret.

Nous tenons à remercier vivement nos promoteurs SASSI MOHAMED pour avoir accepté de nous encadrer et conseiller pendant la réalisation de ce travail, Merci pour le temps que vous nous avez consacré, surtout pour votre patience, et vos encouragements,

Nous exprimons nos vifs remerciements à Monsieur FETOUHI BEKHALED qui nous fait un grand honneur en acceptant de présider le jury de ce travail.

Nous adressons nos vifs remerciements à Monsieur KADDI SAMIR de nous avoir fait un grand honneur de juger ce travail.

Nous voudrions également remercier toutes les techniciennes du laboratoire de nous avoir accordé leur confiance et leur accueil au sein de laboratoire.

Aussi tous les enseignants la faculté des sciences de la nature et de vie. Enfin, nous remercier, tous les amies et les collègues

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A mon père :

Tu nous as quittés, sans nous avertir. Tu es parti pour toujours, hélas !

Tu as laissé derrière toi un grand vide que rien au monde ne peut combler. Mais les souvenirs de la bonté, la bravoure, ton amour incomparable pour tous, reste à gravés dans nos mémoires.

Repose en paix papa.

A ma chère mère, pour leur soutien, ses conseils, leur encouragements, leur sacrifice durant toutes mes années d'études. Que dieu leur procure bonne santé et longue vie.

A mes chers frères : Brahim, Bilal, abd el Kader.

A mes tantes et oncles.

A mes très chères amies.

Kaouther

Dédicaces

Je dédie ce travail :

A mon père

A ma mère

Merci pour votre aide et merci votre patience qui ma poussé
Ver le succès vous été toujours les plus importante dans ma vie.

A mes chers frères et sœurs et toute ma famille.

A tous mes amis

Soumia

Dédicaces

Je dédie ce travail :

Aux deux être les plus chers au monde, ma mère et mon père, pour
tout votre amour, votre soutien et votre stimulante fierté.

Les mots sont faibles pour exprimer la force de mes
Sentiments et la reconnaissance que je vous porte .

A mes sœurs et mes frères

.

A tous mes amis

ASMAA

Liste d'abréviation

- Abs** : Absorbance.
- b** : Bentonite.
- BM** : Bleu de méthylène.
- C** : Concentration du colorant à l'instant t (mg/g).
- C₀** : Concentration initiale du colorant (mg/L).
- C_e** : Concentration à l'équilibre (mg/L).
- DO** : Densité optique.
- FTIR**: Spectroscopie infrarouge transformée de fourrier (FTIR).
- g/mol** : gramme sur môle.
- h** : Heure.
- I** : Intensité du faisceau émergeant de la solution.
- I₀** : Intensité du faisceau incident.
- K₁** : Constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min⁻¹).
- K₂** : Constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo deuxième ordre (g.min/mg).
- K_F**: Constante de Freundlich.
- K_L**: Constante de Langmuir.
- L** : Litre.
- m** : La masse de l'adsorbant.
- mg** : Milligramme.
- mg/l** : Milligramme sur litre.
- ml** : Millilitre.
- n_f** : Coefficient de Freundlich.
- nm** : nanomètre.

- q_e : quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).
- q_{max} : Quantité maximale du colorant adsorbée (mg/g).
- q_t : quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à un temps t (mg/g).
- R^2 : Coefficient de corrélation.
- t : Temps (min).
- V : Volume (L).
- λ : Longueur d'onde (nm).

Liste des figures

Figure 1 : Protocole de la purification de l'argile.....	10
Figure 2 : Protocole de l'étude cinétique.....	11
Figure 3 : Protocole de l'adsorption du bleu de méthylène en fonction de sa concentration.....	12
Figure 4 : Classe des isothermes d'adsorption.....	19
Figure 5: Spectres FTIR de la bentonite.....	20
Figure 6: Courbe d'étalonnage de Bleu de Méthylène.....	21
Figure 7: Cinétique d'adsorption de bleu de méthylène.....	22
Figure 8: Cinétique du modèle pseudo premier ordre de l'adsorption de colorant le bentonite.....	23
Figure 9 : Cinétique du pseudo-second ordre de l'adsorption de colorant par la bentonite.....	24
Figure 10 : Application du modèle d'intra particulaire.....	25
Figure 11: Isotherme d'adsorption du BM sur la Bentonite.....	26
Figure 12 : Isotherme d'adsorption du BM sur la bentonite selon modèle de Langmuir.....	27
Figure 13: Isotherme d'adsorption du BM sur la bentonite selon modèle de Freundlich.....	27

Liste des tableaux :

Tableau 1 : Caractéristiques du bleu de méthylène.....	8
Tableau 2 : Caractéristiques minéralogique.....	9
Tableau 3: Constante cinétique du modèle pseudo premier ordre.....	23
Tableau 4: Modèle cinétique du pseudo-second ordre.....	24
Tableau 5: Les valeurs des paramètres du modèle cinétique du pseudo-second ordre.....	24
Tableau 6: Le paramètre cinétique du modèle de la diffusion intra-particulaire à l'adsorption.....	25
Tableau 7 : Paramètres des modèles d'adsorption et coefficients de détermination.....	28

Sommaire

Liste d'abréviation

Liste des figures

Liste des tableaux

IntroductionErreur ! Signet non défini.

CHAPITRE I : Matériels et méthodes

I.1. Date et lieu de travail :	6
I.2. Objectif :	6
I.3. Matériels utilisé :	6
I.4. Appareillage :	6
I.5. Méthodes de caractérisation :	7
I.5.1. Spectroscopie infrarouge:	7
I.6. Produits :	8
I.6.1. Bleu du Méthylène :	8
I.6.2. Bentonite de Maghnia :	8
I.7. Protocole Expérimentale :	ç
I.7.1. Purification de la fraction argileuse :	ç
I.7.2 Préparation de la solution mère:	13
I.7.3 Détermination de λ_{\max} :	13
I.7.4. Courbe d'étalonnage :	13
I.8. Cinétique d'adsorption :	13
I.8.1. Modèle réversible du pseudo premier ordre:	14
I.8.2 Modèle de la cinétique du pseudo second ordre :	14
I.8.3 Modèle de diffusion intra-particulaire :	15
I.9. Isotherme d'adsorption :	15
I.9.1. Classification des isothermes d'adsorption:	16
I.9.1.a. Type L:	16
I.9.1.b. Type S :	16
I.9.1.c. Types H:	17

I.9.1.d. Types C:.....	17
I.10. Modèle isotherme linéaire :	18
I.10.1. Modèle de Freundlich :.....	18
I.10.2. Modèle de Langmuir :	18

Chapitre II : Résultat et discussion.

II.1. Application à l'adsorption :	20
II.2. Caractérisation de la Bentonite:	20
II.2.1. Analyse par FTIR:.....	20
II. 3. Courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène :	21
II.5. Effet du temps de contact :	22
II.6. Cinétique d'adsorption:	23
II.6.1. Modèle du pseudo premier ordre :.....	23
II.6.2 Modèle du pseudo second ordre :.....	23
II.6.3. Modèle de diffusion intra-particulaire :.....	25
II.7 Isothermes d'adsorption :	25
II .7.1 Modélisation des isothermes :.....	26
II.7.1.a Modèle de Langmuir :.....	26
II.7.1.b Modèle de Freundlich :	27
<i>Conclusion générale</i>	28
les références :.....	30
<i>Annexe</i>	35

Résumé:

La pollution de l'environnement en générale, et la pollution de l'eau en particulier, a attiré l'attention des scientifiques sur le sujet de préoccupation croissante à l'échelle mondiale par la libération des métaux lourds, colorants, pesticides, phénols et autres composés organiques et inorganique dans l'environnement. Ces pollutions chimiques ont des incidences plus ou moins graves sur la faune, la flore et les cours d'eau. Leur présence croissante dans l'eau, même à des quantités infinitésimales, modifie sa saveur, sa couleur et son odeur la rendant impropre à la consommation voire toxique et représente un risque important de toxicité pour l'environnement.

Parmi les composés organiques redoutés, le Bleu de Méthylène. Actuellement, on compte un nombre important d'adsorbants d'élimination de ces composés peu onéreux tels que les zéolites naturelles ou synthétique, bio adsorbants, les résines et surtout les argiles. Aujourd'hui, les argiles sont connues par leurs abondances dans la nature, leurs propriétés d'échange ionique et leur capacité d'adsorption élevée. Cette étude a pour l'objectif est d'évaluer l'efficacité d'élimination de composés organiques en solution aqueuse par adsorption sur l'argile. Les paramètres essentiels du processus d'adsorption seront déterminés et optimisés: Le temps de contact, la masse d'argile, la température, la concentration initiale en composé organique, ou encore le pH de la solution aqueuse.

ملخص:

قد لفت تلوث البيئة بشكل عام و تلوث المياه على وجه الخصوص إنتباه العلماء إلى موضوع القلق المتزايد في جميع أنحاء العالم من خلال إطلاق المعادن الثقيلة و الأصباغ و مبيدات الآفات و الفينولات و المركبات العضوية و غير العضوية الأخرى في البيئة. و لهذا التلوث الكيميائي تأثيرا خطيرا نوعا ما على الحياة البرية و النباتات و الأنهار. و يزيد وجودها المتزايد في الماء حتى بكميات غير متناهية الصغر. من نكهته و لونه و رائحته مما يجعله غير مناسباً للاستهلاك أو حتى ساما و يمثل خطرا كبيرا على السمية و على البيئة. من بين المركبات العضوية، أزرق الميثيلان. حاليا، هناك عدد كبير من الممتزات لإزالة المركبات غير مكلفة مثل الزيوليت الطبيعية أو الإصطناعية، والإمتزاز الحيوي، و خاصة الطين. اليوم الطين معروف لوفرتة في الطبيعة، خصائص التبادل الأيوني وقدرته الإستيعابية العالية. و الغرض من هذه الدراسة هو تقييم كفاءة إزالة المركبات العضوية في محلول مائي عن طريق الإمتزاز على الطين. و سيتم تحديد المعلمات الأساسية و الأمثل لعملية الإمتزاز: وقت الاتصال، كتلة الطين و درجة الحرارة، تركيز المركب العضوي الأولي، أو درجة الحموضة للمحلول المائي.

INTRODUCTION

L'eau est l'élément le plus important sur terre. Tous les phénomènes vitaux de la biosphère sont pratiquement liés à sa disponibilité.

La pollution des sources d'eau est le résultat du rejet des eaux usées non ou insuffisamment traitées : Cela provoque une dégradation de l'écosystème. Le problème est encore plus grave dans le cas des effluents industriels qui présentent un caractère toxique beaucoup plus prononcé.

Les colorants étaient connus et utilisés depuis la plus haute antiquité. Les sumériens, les Grecs, les Romains, les égyptiens, les Mayas,... les utilisaient énormément, surtout comme teintures et produits cosmétiques. Les colorants synthétiques prennent leur essor en 1856 avec la découverte par un jeune chimiste, William Henry Perkins, de la mauvéine, un dérivé de l'aniline. Actuellement 100.000 types de colorants sont disponibles sur le marché mondial avec une production annuelle dépassant les 700.000 tonnes (**Nigam et al, 2001**) Les colorants forment la classe de composés organiques à caractéristique écotoxique la plus grave. L'industrie textile utilise des colorants de synthèse, toxiques qui polluent ses eaux résiduaires avec parfois, des flux importants (**Weber, 1993; Rafols, 1997; Houas et al, 2001**). En effet, il est connu que certains colorants se fixent plus ou moins efficacement malgré l'emploi d'agents fixants. Les effluents seront dès lors caractérisés par de fortes colorations, de fortes variations de pH, de fortes demandes chimiques en oxygène (DCO) et bio toxicité accrue à l'égard des bactéries (**Arslan, 2001; Walker et Weatherley, 2001**).

Les réglementations en matière de rejet d'eaux usées sont également de plus en plus sévères et obligent les industriels à traiter leurs effluents. En outre, la majorité des colorants synthétiques ne sont pas biodégradables et peuvent constituer des facteurs de risque pour notre santé et de nuisances pour notre environnement. Il est donc primordial de limiter le plus possible la pollution en mettant en place une filière de traitement adaptée intégrant une unité de décoloration. Les composés organiques sont considérés comme toxiques envers l'environnement ainsi que pour les êtres humains.

Les industries (agriculture, pharmacie, pesticides) utilisent de plus en plus de composés organiques qui sont un véritable danger pour l'qua-système (**Pokhrel, 2004 ; Thompson et al, 2001**).

Les rejets des effluents des industries textiles, chargés, dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétale ainsi qu'aux divers

microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, par conséquence, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, leur faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevés et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique. De ce fait, ils persistent longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatique, ...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poisson, de microorganisme ...).

Le Bleu de Méthylène, ou chlorhydrate de tétraméthylthionine, est un composé organique dont la formule chimique est bis-(Diméthylamino) _3,7 phenazathionium chlorure. Ce colorant fait partie du groupe des Quinones-imides, famille des xanthines (**Mabrou et al, 2004**) qui sont des colorants sulfurés dans lequel deux noyaux benzénique sont unis par un anneau fermé constitué d'un atome d'azote, d'un atome de soufre et de quatre atomes de carbone. Il présente des propriétés physico-chimiques qui lui permettent d'être un colorant à usage très fréquent. Sa formule brute est $C_{12}H_{12}CNI_3S$ avec une masse molaire de l'ordre de $316,852 \text{ g.mol}^{-1}$, une température de fusion avoisinant les 180°C Et c'est un colorant cationique à caractère basique. Aussi le Bleu de Méthylène à une solubilité instantanée dans l'eau à température ambiante. L'usage très fréquent de ce colorant s'effectue dans différents domaines :

-Comme indicateur coloré dans des réactions oxydoréduction. Car sa forme oxydée est bleue tandis que sa forme réduite est incolore.

-Il est employé comme colorant histologique. Il teint le collagène des tissus en bleu.

-Il est utilisé en quantité importante pour lutter contre la méthémoglobine (**Lacomte, 1998**).

-il peut servir d'antiseptique et aussi en traitement d'appointe des plaies superficielles.

En revanche, il présente certaines contraintes, pouvant nuire à l'environnement, à savoir que :

-Il est toxique pour les algues et les crustacés (**Meink et al, 1997**).

-Les colorants cationique (ou basique) sont généralement très toxique et résistent à toute oxydation.

-Ces mêmes colorants peuvent également exercer des actions néfastes sur l'organisme humaine .En l'occurrence le Bleu de Méthylène peut entériner des cas d'anémie après une adsorption prolongée (**Namasivayam et al, 1994**).

Le phénomène d'adsorption est le résultat de l'interaction d'une molécule ou d'un atome libre (l'adsorbat) avec une surface (adsorbant). En effet, toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant les atomes et les molécules passant à proximité (**Gaétan, 2002**).

Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent de la surface des matériaux est la désorption. De plus, l'adsorption est un phénomène spontané qui se produit dès qu'une surface solide est mise en contact avec un gaz ou un liquide (**Terchi 2008**).

Les minéraux argileux sont des silicates en feuillets (d'aluminium plus ou moins hydratés sous la forme de particules fines de l'ordre de micromètre (μm)). Dans le milieu naturel, ils sont par exemple, des constituants majeurs des sols qui se forment à partir de l'altération physico-chimique d'une roche, le type d'argile produit dépend directement de la nature de la roche, du climat et de la topographie du milieu.

Le processus de formation des minéraux argileux conditionne alors la morphologie et la taille des particules ainsi que leur structure et leur et leur composition chimique. Selon Chauvel et Monnier (1953) cette structure en feuillet et la composition chimique confèrent à ces types de matériaux des propriétés physico-chimiques d'intérêt commercial {surface spécifique, capacité d'échange cationique (CEC) capacité de sorption, potentiel de gonflement, plasticité....} (**Ferhat, 2012**).

L'argile utilisée dans notre travail est connue sous le nom de « bentonite ». Elle désigne généralement une poudre minérale constituée essentiellement de l'argile de montmorillonite (famille des smectites). Dans leur état naturel, la plupart des gisements de bentonite sont hétérogènes, Ils sont constitués de smectites mélangées ou interstratifiés avec l'illite et /ou la kaolinite et d'autre impuretés.

La bentonite est largement utilisée dans de nombreux secteurs industriels (pharmacie, cosmétique, chimie, génie civil, agroalimentaire....). Elle est utilisée pour la réalisation de barrières étanches pour les déchets industriels et ménagers (géo

membranes bentoniques) et les déchets radioactifs (barrières ouvragées ; poudre compactée), pour la stabilité des boues de forages (**Ferhat, 2012**).

Les argiles sont des composés minéraux fins. Le terme argile trouve son origine du mot grec argilos, ce dernier signifie blanc (G.Millot). Les céramistes regroupent les matériaux selon leur comportement au chauffage (**Millot, 1963**). Ces minéraux sont des silicates d'alumines, formés d'un empilement de feuilles, d'où leur appellation de phyllite ou d'agrégats fibreux dont la dimension on moyenne est de 2 μm (**Koffi, 2006**).

La présence des charges électriques sur surface et aussi l'échange des cations interfoliaires sont les principaux éléments de l'hydratation et du gonflement (**Caillère et al, 1963**).

Plusieurs travaux de recherche relatifs à l'utilisation des argiles naturelles ou modifiées en qualité d'adsorbants ont été reportés. Ceux-ci démentirent bien leurs efficacités dans l'élimination de polluants tant organiques que minéraux. L'intérêt accordé aux argiles se justifie par ses qualités de spécifique élevée, une capacité d'échange cationique, une large disponibilité et un faible cout.

Afin de tester le rôle de dépollution d'une argile nous avons testé un colorant cationique modèle; le bleu de méthylène. Cette étude expérimentale concerne l'influence de certain paramètre sur la capacité d'adsorption: pH, température, agitation, concentration initiale de la solution BM, masse d'argile. Les résultats de ces essais ont été exploités dans la représentation des isothermes. Nous avons appliqué deux modèles : Langmuir, Freundlich et confronté les courbes théoriques aux points expérimentaux. Comme nous avons mené une étude cinétique du procédé d'adsorption dans l'aquelle la modèle pseudo-premier, pseudo-second ordre et de diffusion intra-granulaire ont été testés.

Après la caractérisation et la purification de l'argile, nous allons tester sa capacité d'adsorption d'un colorant cationique appelé Bleu de Méthylène qui possède un taux de toxicité important vue sa solubilité instantanée dans les eaux.

CHAPITRE I :

Matériels et méthodes

I.1. Date et lieu de travail :

L'ensemble de ce travail a été réalisé au laboratoire d'écologie animale au niveau de la faculté science de la nature et de la vie de l'université d'Ibn Khaldoun Tiaret durant la période du 23/05/2021 à 17 /06/2021.

I.2. Objectif :

Notre objectif dans cette partie consiste à déterminer les caractéristiques du système adsorbant/adsorbat (Argile / colorant) et l'élimination des colorants organique en particulier le bleu de méthylène (BM) par l'argile (Bentonite).

I.3. Matériels utilisé :

- Pipettes graduées.
- Pro-pipettes.
- Béchers.
- Eprouvettes graduée.
- Mortier.
- Spatule.
- Tamis 250 μm .
- Entonnoir.
- Fioles Jaugée.
- Tubes à essais.
- Cuve.
- Barreau magnétique.
- Pissette.

I.4. Appareillage :

pH -mètre:

Le ph de la solution du BM à été contrôlé à l'aide d'un pH-mètre à affichage numérique de marque BANTE instrument muni d'une électrode combinée en verre.

La Balance:

Les pesés ont été réalisées sur une balance analytique de marque Ohaus système FA22048.

Centrifugeuse:

La séparation du mélange (colorant, argile) a été réalisée à l'aide d'une centrifugeuse de marque HETTICH. La vitesse de la centrifugation a été fixée à 5000tr/min pendant 5 min.

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

L'analyse par cet instrument s'appuie sur le fait que toute solution colorée traversée par un faisceau de lumière laisse une fraction de lumière incidente, coloré recherché comme le montre la loi de Beer-Lambert (Ala, 2009).

$$DO = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon lc$$

Avec:

DO: densité optique.

I et I₀: intensité du faisceau de lumière monochromatique de longueur d'onde.

λ : à l'entrée et la sortie de la cellule de référence.

l: épaisseur de la cellule référence (cm).

C: concentration de l'élément recherché (mg/l ou mol/l).

ε: coefficient d'extinction molaire (L/mg ou L/mol.cm) (Elbariji *et al*, 2006).

Agitateur magnétique (Bleu faxination series magnitic stirrer).

Etuve (SELECTAP (Spain)).

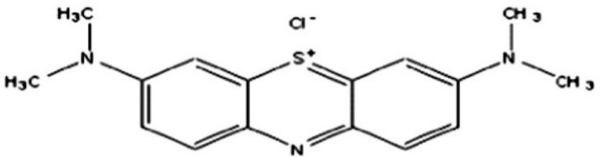
I.5. Méthodes de caractérisation :**I.5.1. Spectroscopie infrarouge:**

Les spectres d'adsorption IR ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre FTIR impact 4000 de Nicolet sur des échantillons pastillés de l'alumine activée, l'argile et l'hydroxyapatite à l'aide d'une presse dans du bromure de potassium (KBr) à raison de 2 mg de produit pour 300 mg de KBr. L'enregistrement est réalisé dans le domaine de nombre d'onde compris entre 4000 cm⁻¹ et 400 cm⁻¹ (Caillère, 1982; Deng, 2002)

I.6.Produits :**I.6.1.Bleu du Méthylène :**

Le colorant considéré dans cette étude est le bleu de méthylène (BM) (colorant cationique) de nom en nomenclature systématique 3,7-bis-phenazathionium, ses caractéristiques sont regroupées dans le Tableau 1 :

Tableau 1: Caractéristiques du bleu de méthylène (Nouara, 2017).

Colorant	Bleu de méthylène
Structure	
Formule chimique	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Masse molaire (g/mol)	319,85
Longueur d'onde maximale λ_{max} (nm)	644
Solubilité dans l'eau	Elevée
PKa	3,8
Degré de pureté	99%

I.6.2.Bentonite de Maghnia :

Cette étude est basée sur l'utilisation de la bentonite appelée; montmorillonite qui est une région en France d'où la nomination de ce type d'argile (Sassi, 2001).

L'argile est offerte par notre faculté SNV « Ibn khaldoun »; Elle provient de l'entreprise de ENF DE Tiaret qui elle –même se la procure d'un gisement près de (Hammam Boughrara) de à 60 km à l'ouest de Tlemcen dont les principales caractéristique sont montrées dans le tableau suivante (Cherfi et Mehrrar, 2009).

Tableau 2 : Caractéristiques minéralogique (Seghairi et Achour, 2003):

Montmorillonite	Quartz	Feldspaths	Biotites
45 à 60 %	15 à 20 %	3 à 5 %	8 à 10 %

I.7. Protocole Expérimentale :

I.7.1. Purification de la fraction argileuse :

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

-Dans un bécher on prépare une suspension de 40 g de bentonite brute, ajouter 1L d'eau distillée.

-Agiter la suspension à l'aide d'un agitateur électrique pendant 3h.

-Dans des éprouvettes de 2 L, on met la suspension argileuse pour être sédimenter pendant 24h.

-Siphonage de la partie supérieur de surnageant (1200 cm^3).

-Centrifugation à 4000 Tr pendant 15 min.

-Séchage le culot à 70°C .

-Dans un mortier stérile, écrasé les graines d'argile séchées puis faire un tamisage pour avoir à la fin la poudre d'argile naturelle.

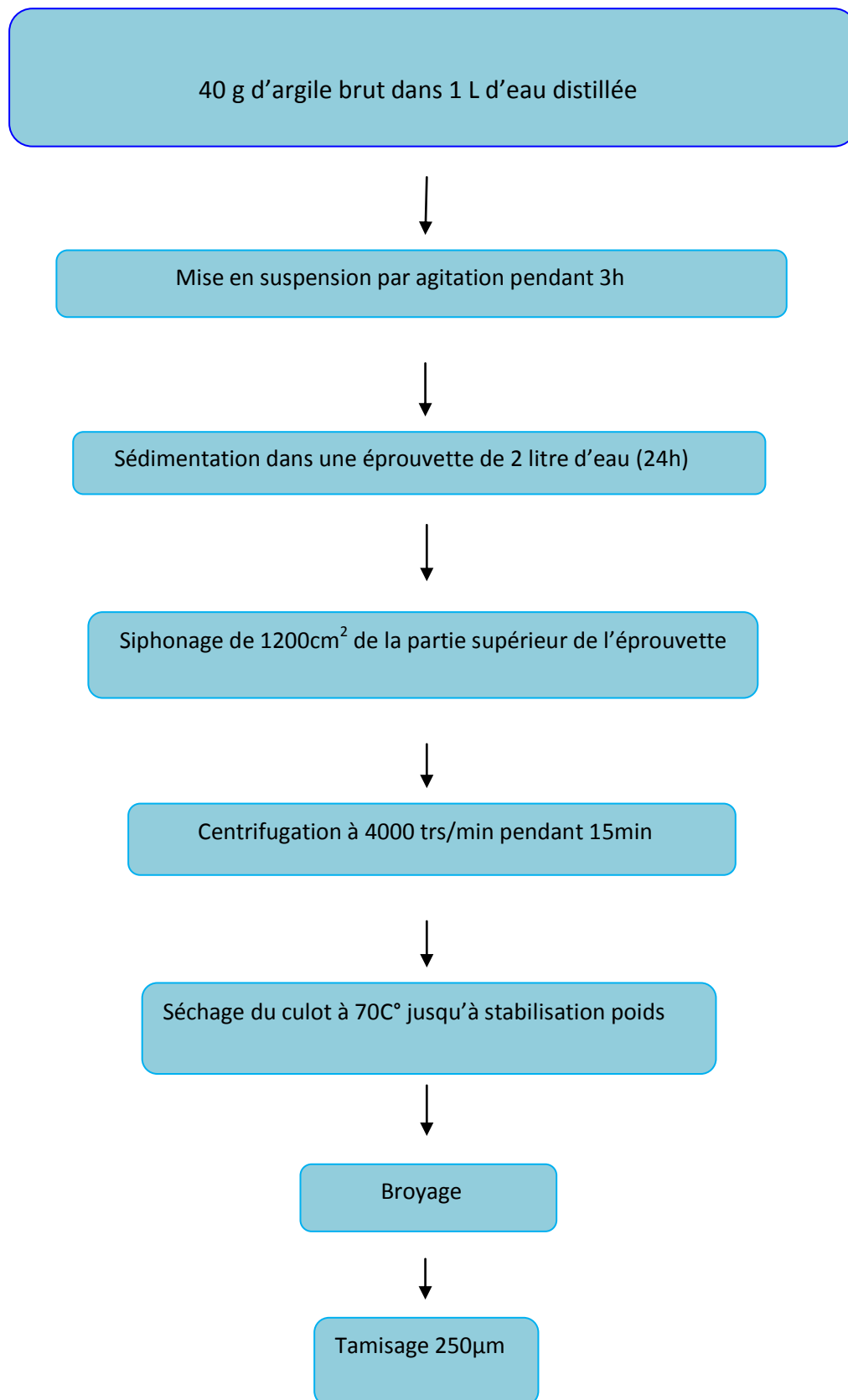


Figure 1 : Protocole de la purification de l'argile.

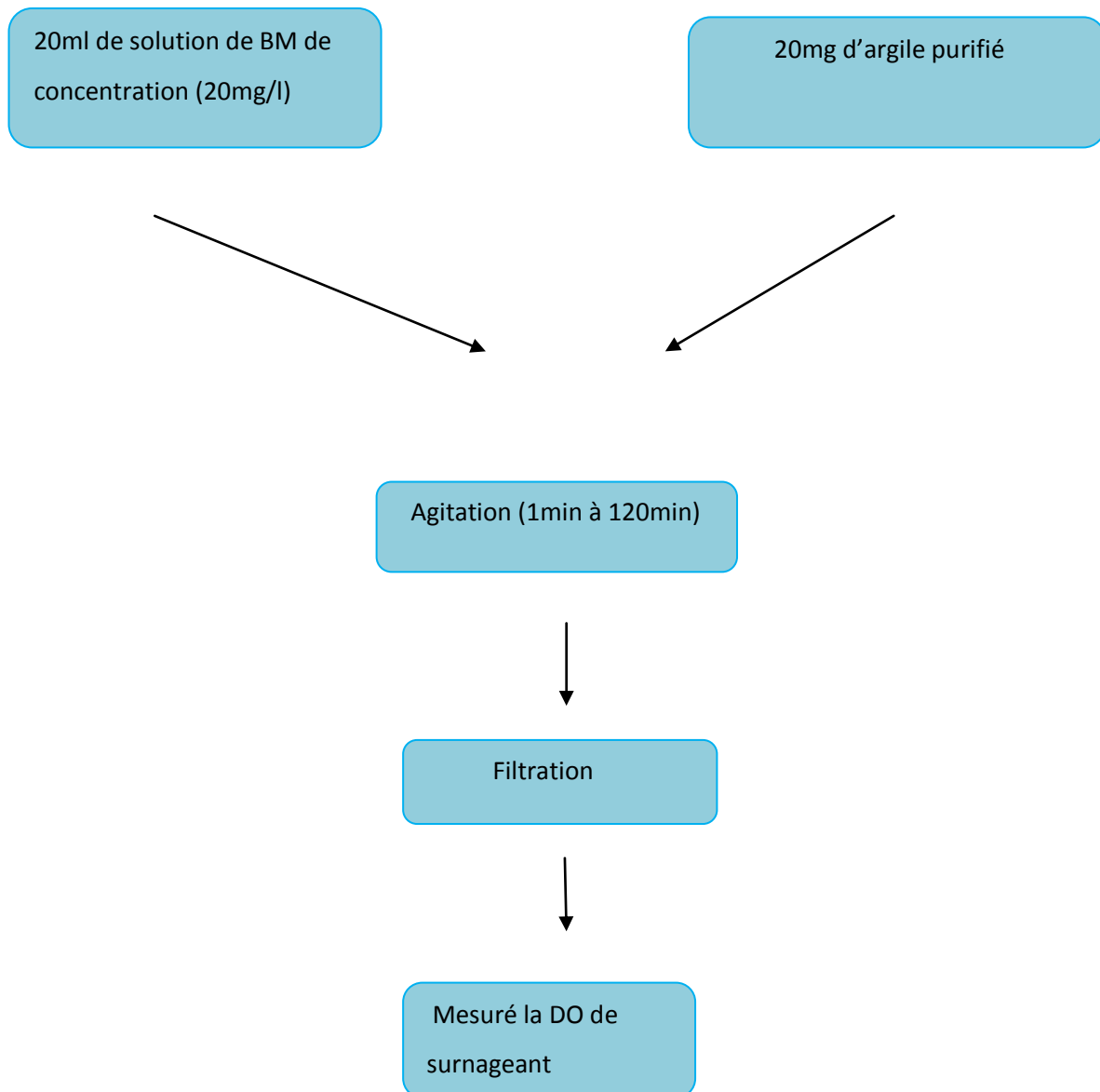


Figure 2: Protocole de l'étude cinétique.

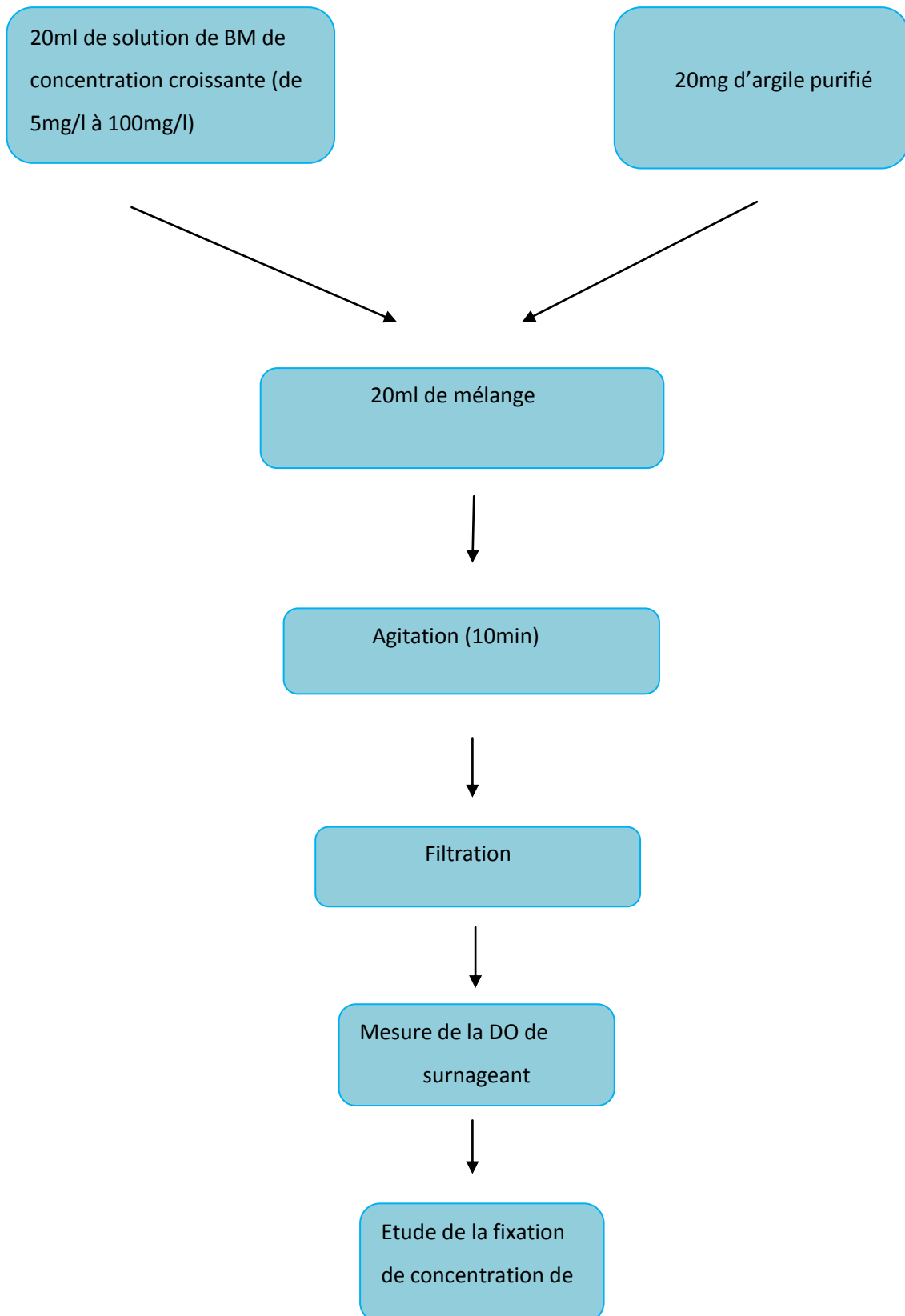


Figure 3 : Protocole de l'adsorption du BM en fonction de sa concentration.

I.7.2 Préparation de la solution mère:

La solution mère du BM avec une concentration de 100mg/l a été préparée en mélangeant une quantité appropriée de BM 100mg avec de l'eau distillée dans une fiole de 1L et en complétant trait de jauge.

I.7.3 Détermination de λ_{\max} :

Le spectre d'adsorption en UV-Visible du BM a été obtenue par un balayage spectral, entre 500 et 800 nm, d'une solution de BM à 10 μ g/ml (**Khedda et Maziri, 2019**).

Ce spectre montre bien la longueur d'onde maximum d'adsorption du BM (664 nm) (**Khedda et Maziri, 2019**).

I.7.4. Courbe d'étalonnage :

Pour l'obtention d'une courbe d'étalonnage à la densité optique de 664nm (**Cherfi et Mehrrar, 2009**), en fonction de la concentration de la BM ; nous avons préparé au premier lieu une solution mère de 50 mg/l .A partir de cette dernier on prépare une solution fille 20 mg/l et par des dilutions successives on obtient les solutions filles 0,5mg/l _1mg/l _2mg/l_ 3mg/l et 10mg/l. La concentration de chacune de ces solutions filles est déterminée par relation suivante :

$$C_1V_1=C_2V$$

- C_1 : Concentration de la solution mère.

- V_1 : volume de la solution mère.

- C_2 : concentration de la solution fille.

- V_2 : Volume de la solution fille.

I.8. Cinétique d'adsorption :

La cinétique d'élimination des colorants est capitale dans le sens où elle détermine le temps de contact nécessaire entre le matériau adsorbant et la solution à dépolluer, contenant les molécules de colorants, paramètre à connaître pour réaliser des isothermes d'adsorption à l'équilibre chimique (**Khedda et Maziri, 2019**).

Dans une série petits flacons de 40ml, on a mis en contact des masses fixes de Bentonite (20mg) avec 20 ml de solution de colorant à des concentrations de 20mg /l pour chaque tube. Ces tubes fermés sont placés sur une table d'agitation (agitateur secoueur) avec une oscillation horizontale. Les échantillons sont prélevés à intervalle de temps bien définis (1min-120min) dont la contenu est centrifugé et la concentration et la concentration résiduelle en colorant dans le surnageant analysée par UV-Vis. Les différents résultats obtenues sont représentés sous forme de courbe: $Q=f(t)$.

I.8.1. Modèle réversible du pseudo premier ordre:

Ce modèle suppose que la vitesse de sorption à l'instant t est proportionnelle à la différent entre la quantité adsorbée à l'équilibre Q_{eq} et à adsorbée à cet instant et l'adsorption est réversible (**Lagergren, 1989**).

Ce qui signifie que la sorption est plus rapide lorsque le système est loin de l'équilibre.

L'équation de la loi de vitesse s'écrit comme suit :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_{eq} - q_t) \quad (1)$$

k_1 est un paramètre de vitesse, il a la dimension de l'inverse du temps (t).

Q_{eq} peut être exprimée par une isotherme linéaire ou par une isotherme de Freundlich.

L'intégration de l'équation (1) donne :

$$\text{Log} (Q_e - Q_t) = \text{Log} Q_e - \frac{k}{2,303} t \quad (2)$$

I.8.2 Modèle de la cinétique du pseudo second ordre :

Ce modèle (**Ho et Mckay, 1999**), est représenté par l'équation suivante :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2 (Q_{eq} - Q_t)^2 \quad (3)$$

L'intégration de l'équation (3) donne :

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{1}{K_2 + Q_{eq}^2} + \frac{1}{Q_{eq}^2} t \quad (4)$$

I.8.3 Modèle de diffusion intra-particulaire :

Le modèle de la diffusion intra particule est proposé par Weber et Morris, d'après ce modèle le processus d'adsorption peut être caractérisé par quatre étapes (Deniz et Saygideger, 20011) :

- Transfert de l'adsorbat de la phase liquide vers la couche limite du film liquide lié à la particule solide (diffusion externe). C'est une étape très rapide dans la solution.

- Transfert de l'adsorbat à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant, étape rapide aussi.

- Cette étape est lente, elle se fait par diffusion à l'intérieur de la particule de l'adsorbant (vers les sites actifs), par diffusion dans les pores, connue sous le nom de diffusion interne ou diffusion intra-particulaire.

- Réaction d'adsorption ou désorption sur la surface intérieure des sites actifs.

Les deux premières étapes sont généralement rapides du fait de l'agitation de la solution qui va gradients de concentration pouvant s'établir au voisinage de la particule : la diffusion intra particulaire devient alors l'étape limitant.

Des études antérieures ont montré que la dernière étape s'effectue très rapidement pour l'adsorption de molécules organiques dans des adsorbants poreux. En conséquence, les diffusions externe ou interne peuvent être des facteurs de contrôle de vitesse.

La diffusion intra particule est représentée par l'équation suivante :

$$Q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + l$$

Où K_{id} est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$).

L'ordonnée à l'origine, l , renseigne sur l'épaisseur de la couche limite : une grande valeur de l correspond à une couche limite épaisse

I.9. Isotherme d'adsorption :

Afin de réaliser les isothermes d'adsorption de BM sur le Bentonite, nous avons introduit une masse fixe de Bentonite (20mg) dans une série de petits tubes de 40ml, auxquelles nous avons ajouté un même volume (20ml) de solution de colorant de concentration variant de 5 à 100mg/l. Ces tubes fermés ont été placés sur une table d'agitation avec une oscillation horizontale pendant un temps de contact (10min) au

bout du quel l'équilibre entre les différent phases est supposé déjà atteint. Ce dernier est déterminé après l'étude des cinétiques d'adsorption de BM.

Le contenu du tubes est centrifugé et le surnagent est analysé dans les même conditions par UV-Vis. L'isotherme d'adsorption pout BM est obtenue en traçant la courbe : $Q_e=f(C_e)$ (**Khedda et Maziri, 2019**).

I.9.1. Classification des isothermes d'adsorption:

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées: **S** (Sigmoide), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante) (**Giles et Smith, 1994**) qui représentent dans la figure I 5.

I.9.1.a. Type L:

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales.

I.9.1.b.Type S :

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contres les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possèdent un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant (**Belmouden, 2000**).

I.9.1.c. Types H:

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très forte. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté (**Belmouden, 2000**).

I.9.1.d. Types C:

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant (**Belmouden, 2000**).

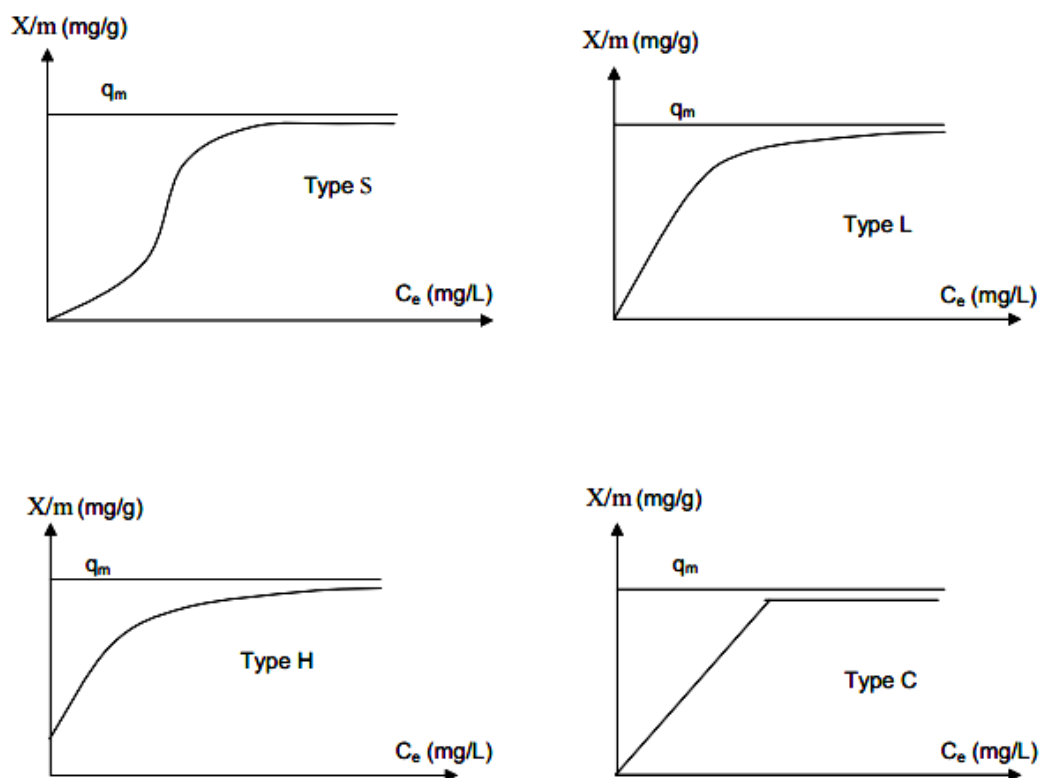


Figure 4: Classes des isothermes d'adsorption (**Khedda et Maziri, 2019**).

I.10. Modèle isotherme linéaire :**I.10.1. Modèle de Freundlich :**

Les isothermes de type L et H sont les plus largement rencontrées. D'après Freundlich et Van Bemmelen le premier modèle est empirique et est basé sur la relation, entre la quantité adsorbée q_e et la concentration de la solution aqueuse du soluté C_e d'après la relation suivante :

$$q_e = k C_e^{1/n}$$

Avec :

K: Constante liée essentiellement à la capacité maximale.

n: Constante liée au coefficient de variation des énergies d'interaction avec le taux de recouvrement, avec $n < 1$.

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation citée en $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ permet de déterminer les constantes k et n.

I.10.2. Modèle de Langmuir :

A l'équilibre, on retrouve l'équation suivante :

$$q_e = q_m (b C_e) / (1 + b C_e)$$

Ou :

q_e : quantité du soluté adsorbée à l'équilibre (mg g^{-1}).

C_e : Concentration du soluté à l'équilibre (mg l^{-1}).

Les paramètres q_m (mg g^{-1}) et b (l mg^{-1}) représentent respectivement les capacités maximales d'adsorption et le rapport de constante de vitesse d'adsorption et de désorption.

Ce modèle ne répond ni à l'empilement moléculaire ni à la modification des énergies d'interaction avec le taux de recouvrement.

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation précédemment citée en $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$ permet déterminer q_m et b (Dali, 2012).

Chapitre II :

Résultat et discussion.

II.1. Application à l'adsorption :

Cette partie présente l'étude de l'adsorption du bleu de méthylène choisi comme polluant à partir d'une solution synthétisée, sur les bentonites : Le but de notre étude consiste à déterminer certains paramètres influençant l'adsorption tels que : temps de contact, concentration, isotherme d'adsorption, cinétique adsorption sur la rétention de BM sur la Bentonite.

II.2. Caractérisation de la Bentonite:

II.2.1. Analyse par FTIR:

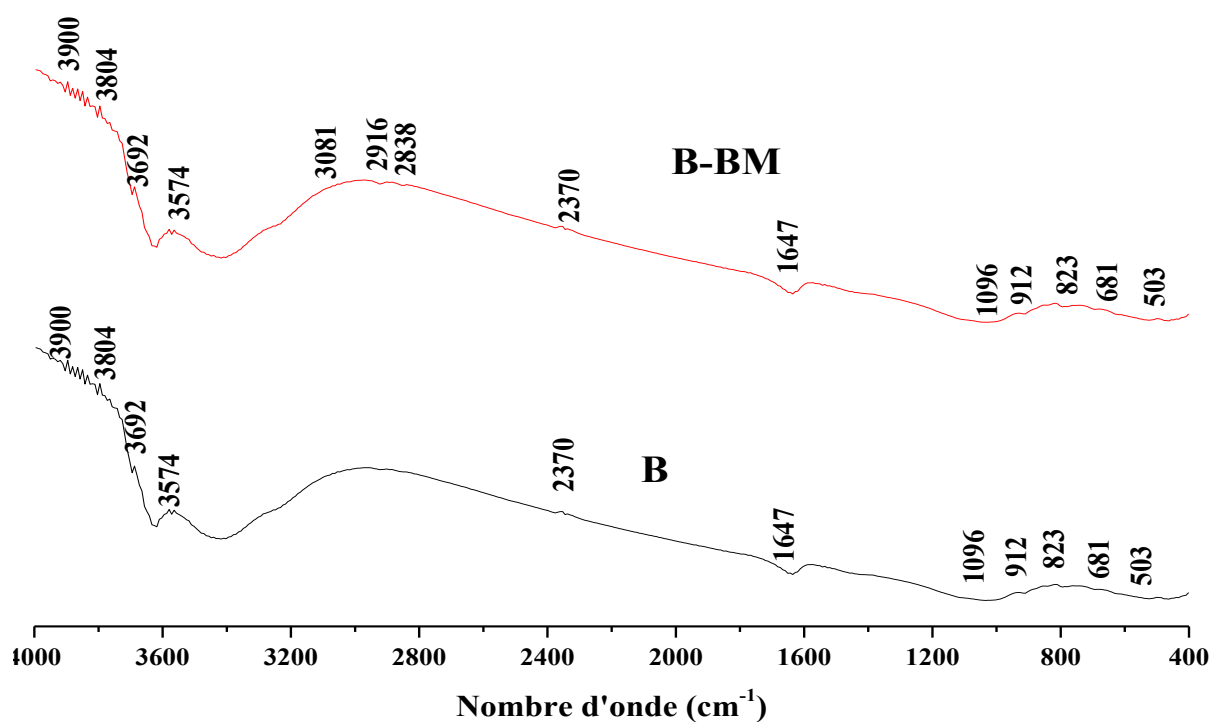


Figure 5: Spectres FTIR de la bentonite.

Les spectres FTIR des deux échantillons sont dans la figure 5. Le spectre de la bentonite, met en évidence des bandes dans la région 3700-3600 cm⁻¹. Cette région est particulièrement reliée aux vibrations d'élongation (stretching) des groupements hydroxyles. La bande à 3688 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations -OH de la surface interne. La bande à 3692 cm⁻¹ est due à la vibration d'élongation des hydroxyles interne (1). L'eau interfoliaire est représentée par la bande à 3574 cm. La bande à 1647 cm⁻¹ est assignée aux vibrations de déformation (bending) de l'eau adsorbée (2),

tandis que celle à 1096 cm^{-1} est due au mode stretching de **Si-O** apical. Les bandes entre 1000 et 400 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations **Si-O-Si**, **Al-OH** et **OH**. Après adsorption la bentonite présente des nouvelles aux bandes à $3081, 2916$ et 2838 cm^{-1} . La bande 3081 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation du **C-H** aromatique. Les bandes 2916 et 2838 cm^{-1} sont attribuée aux vibrations d'élongation asymétrique **C-H**. Ces trois bandes montrent l'adsorption du bleu de méthylène par notre argile.

II. 3. Courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène :

L'étalonnage à été réalisé avec des concentrations variant de $0,5$ à 10 mg/l , courbe d'étalonnage du BM est donnée par la courbe de la Figure 7.

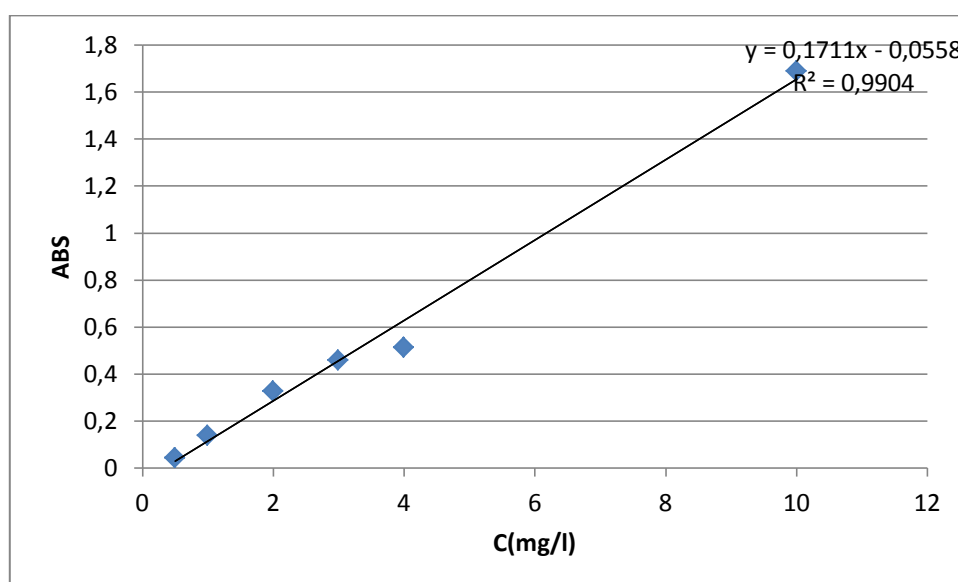


Figure 6 : Courbe d'étalonnage du Bleu de méthylène.

L'équation de la droite donnant l'adsorbance en fonction des concentrations étalons du bleu de méthylène est $A=0,171 C$ avec un coefficient de régression R^2 qui est égale à $0,990$. Ce résultat est considéré comme un bon ajustement linéaire, Cette équation est utilisée pour calculer la concentration d'une solution BM donnée (C_{eq} en mg/l).

II.4. Adsorption du BM sur argile (Bentonite):

Toutes les manipulations se font à température ambiante (25°C), Le protocole se déroule comme suit : une masse connue d'argile est mise en suspension dans un volume connu d'une solution du BM à la concentration désirée, Les suspensions sont alors agitées, la phase solide et la phase liquide sont séparées par centrifugation. Le BM restant en équilibre est analyse par la spectrométrie d'UV-Visible.

Les quantités adsorbées sont calculées en utilisant l'équation suivante :

$$Q_e = (C_0 - C_e) m / v$$

Avec :

- Q_e : Quantité adsorbée par gramme d'adsorbant en mg/g.

- C_0 : Concentration initiale en mg/l.

- C_e : Concentration à l'équilibre en mg/l.

- V : Volume de la solution en L.

- m : Masse de l'adsorbat en g.

II.5. Effet du temps de contact :

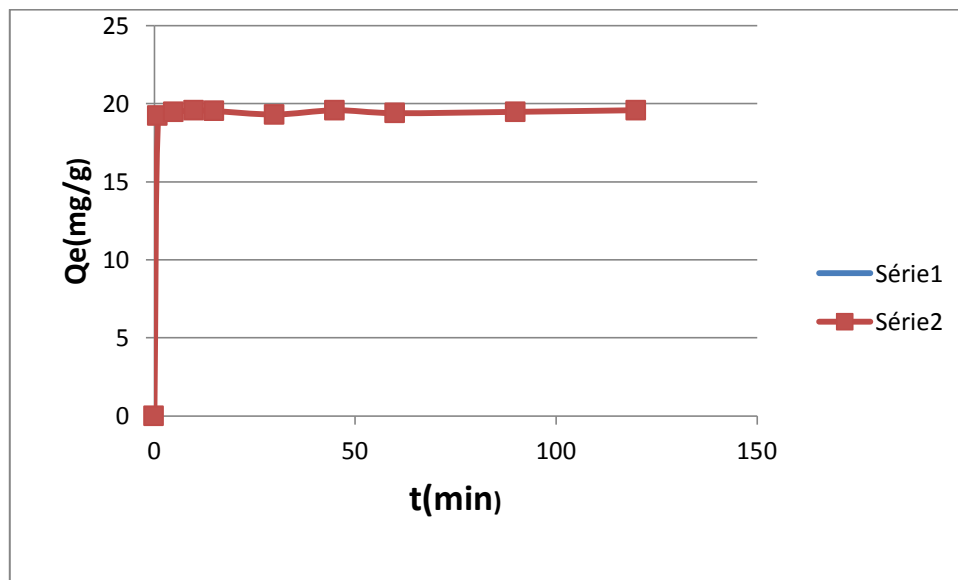


Figure 7 : Cinétique d'adsorption de Bleu de méthylène $C=20\text{mg/l}$, $\text{pH}=6,09$, $m=20\text{mg}$.

Les expériences d'adsorption sont réalisées avec le temps de contact variant de 0 à 120 min. Dans les premières minutes, la cinétique d'adsorption est très rapide, ce qui peut être expliqué par la grande disponibilité des actifs sur la surface de l'adsorbant. L'équilibre d'adsorption est atteint après environ 10 min d'adsorption

II.6. Cinétique d'adsorption:

II.6.1. Modèle du pseudo premier ordre :

Les résultats obtenus en appliquant le modèle cinétique du pseudo premier ordre ont représentés sur la Figure 8.

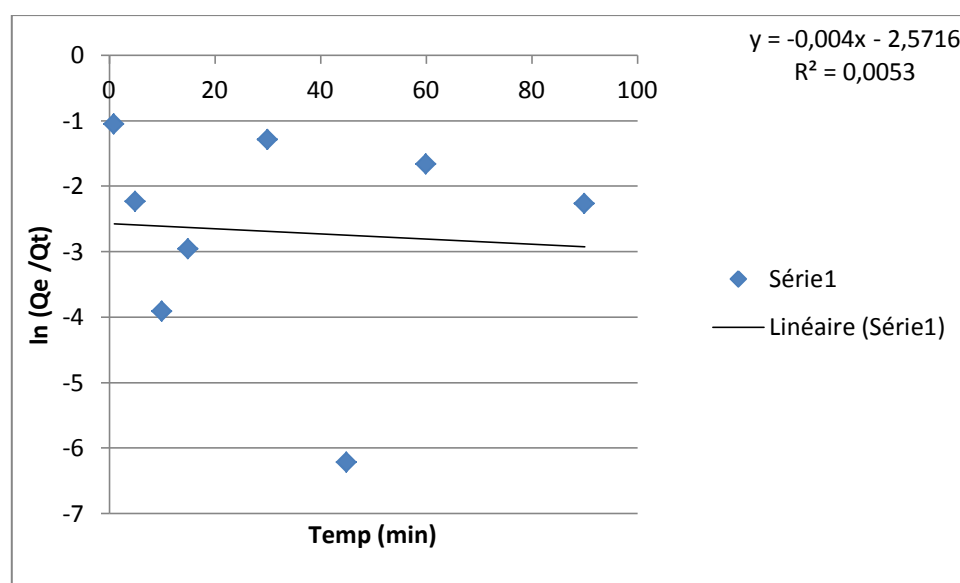


Figure 8: Cinétique du modèle pseudo premier ordre de l'adsorption de colorant par la bentonite.

Tableau 3: Constantes cinétique du modèle pseudo premier ordre :

Absorbant	Q_{ecal} (mg/g)	K_1 (g mg ⁻¹ min)	R^2	ERM %
B	0,076	0,0092	0,005	47,61

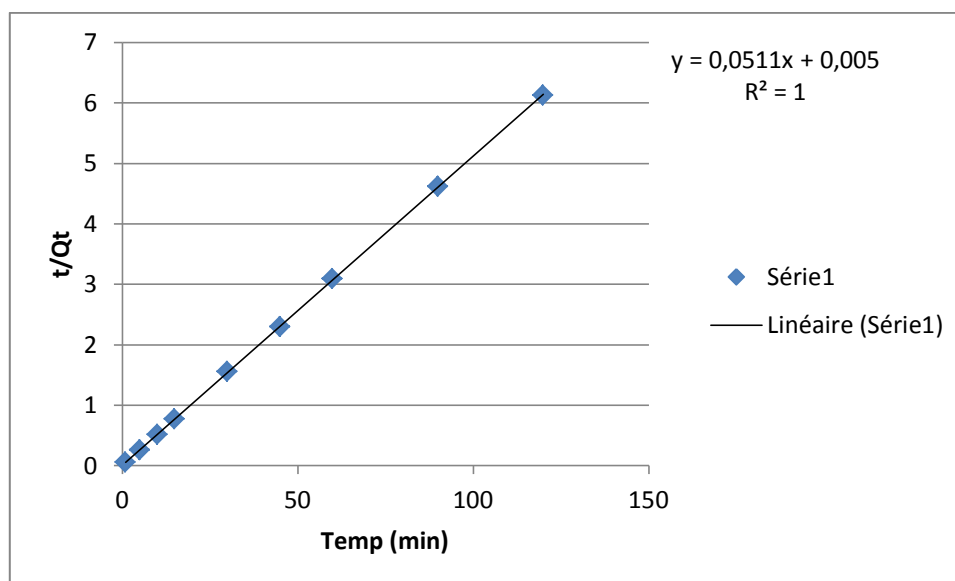
Les faibles valeurs des coefficients de détermination et les fortes erreurs relatives moyennes confirment le non application de ce modèle.

II.6.2 Modèle du pseudo second ordre :

Les résultats obtenue en appliquant le modèle cinétique du pseudo second ordre (Tableau 7) pour l'adsorption du bleu e méthylène sur le Bentonite sont déterminés partir de représentation linéaire de t/qt en fonction du temps sur la figure. Les résultats montrent que l'équation de Lagergren est vérifiée totalement avec un coefficient de corrélation de $R^2= 1$.

Tableau 4: Modèle cinétique du pseudo-second ordre.

t (min)	1	5	10	15	30	45	60	90	120
t/Q _t	0,05	0,25	0,51	0,76	1,55	2,29	3,1	4,61	6,12

**Figure 9:** Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption de colorant par la bentonite.**Tableau 5:** Les valeurs du paramètre du modèle cinétique pseudo-second ordre :

Adsorbant	Q _{ecal} (mg/g)	K ₂	R ²	ERM %
B	200	0,5202	1	1,364

On remarque que les coefficients de corrélation sont très proches de 1. De même les valeurs des capacités d'adsorption. Et les erreurs relatives sont faibles. Par conséquent, nous avons conclu que la cinétique d'adsorption de BM sur l'argile suit le modèle de pseudo-second ordre.

II.6.3. Modèle de diffusion intra-particulaire :

Les résultats du modèle de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption du BM par la bentonite sont représentés sur la figure 10:

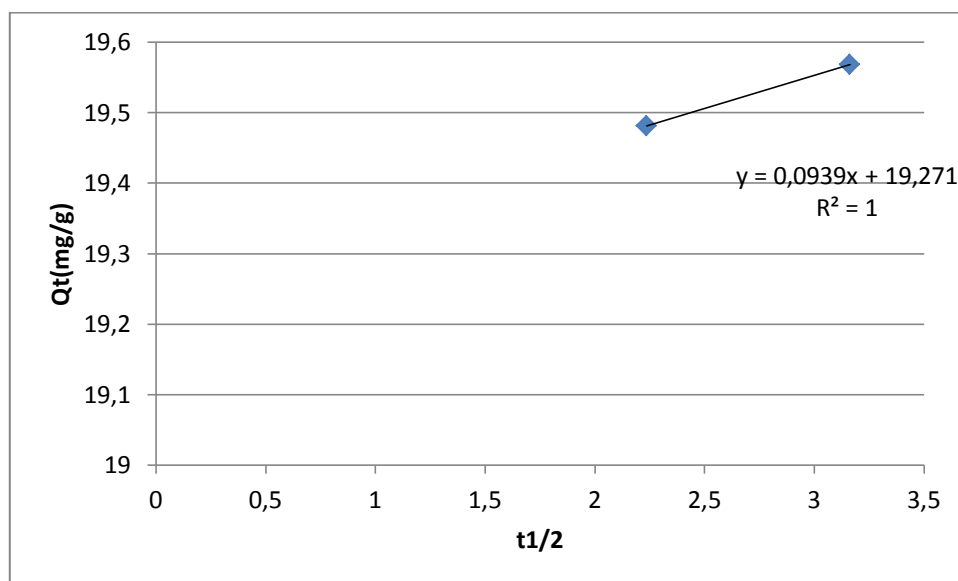


Figure 10 : Application du modèle diffusion intra-particulaire à l'adsorption du BM.

Selon le tableau 9, on observe que les coefficients de corrélation relative à la diffusion intra-particulaire tendent vers 1 avec des erreurs relatives moyennes très faibles, cela confirme la validité de ce modèle. Ce modèle a été appliqué avec succès lors de l'adsorption du BM.

Tableau 6 : Les paramètres cinétique du modèle de la diffusion intra-particulaire à l'adsorption.

Adsorbant	K_{id} (mg/g min ^{1/2})	R^2	ERM %
B	0,093	19,27	1,69

II.7 Isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption sont obtenues par la représentation graphique de $Q_e = f(C_e)$ où Q_e et C_e sont, respectivement, la quantité de colorant adsorbé par gramme d'adsorbant et la concentration à l'équilibre de ce colorant. Dans cette étude on s'intéressera aux modèles d'adsorption de Langmuir et Freundlich. L'application de ses modèles permettra de déterminer le mécanisme d'adsorption du BM sur l'adsorbant, les quantités maximales adsorbées ainsi l'affinité de l'adsorbant vis-à-vis de l'adsorbant.

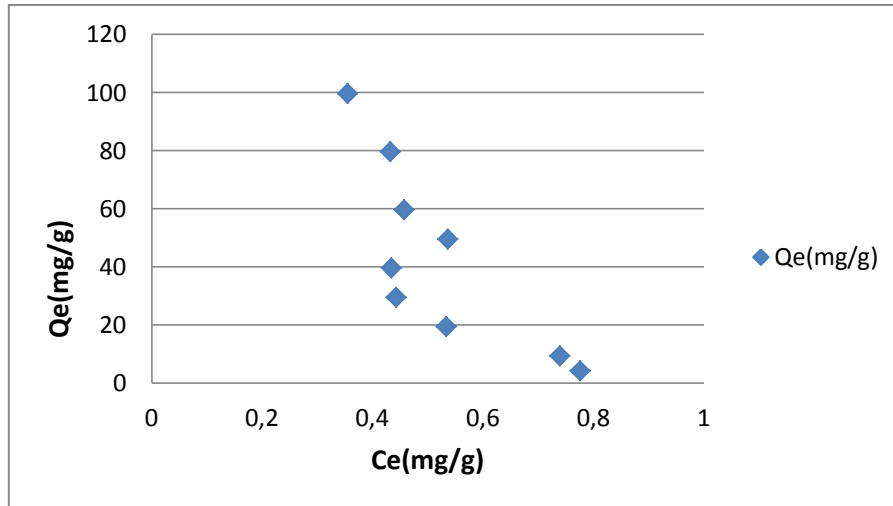


Figure 11: Isotherme d'adsorption du BM sur la bentonite.

II.7.1 Modélisation des isothermes :

II.7.1.a Modèle de Langmuir :

La forme linéaire de isotherme de Langmuir est donnée par :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max} \cdot b} + \frac{1}{Q_{max}} \cdot C_e$$

C_e : Concentration de soluté dans la solution à l'équilibre (m/l).

Q_{max} : Capacité maximale d'adsorption (mg/g).

b : Constante cinétique de Langmuir (1/mg).

La représentation graphique ($\frac{C_e}{Q_e} = f(C_e)$), donne une droite de pente égale à $\frac{1}{Q_{max}}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{Q_{max} \cdot b}$.

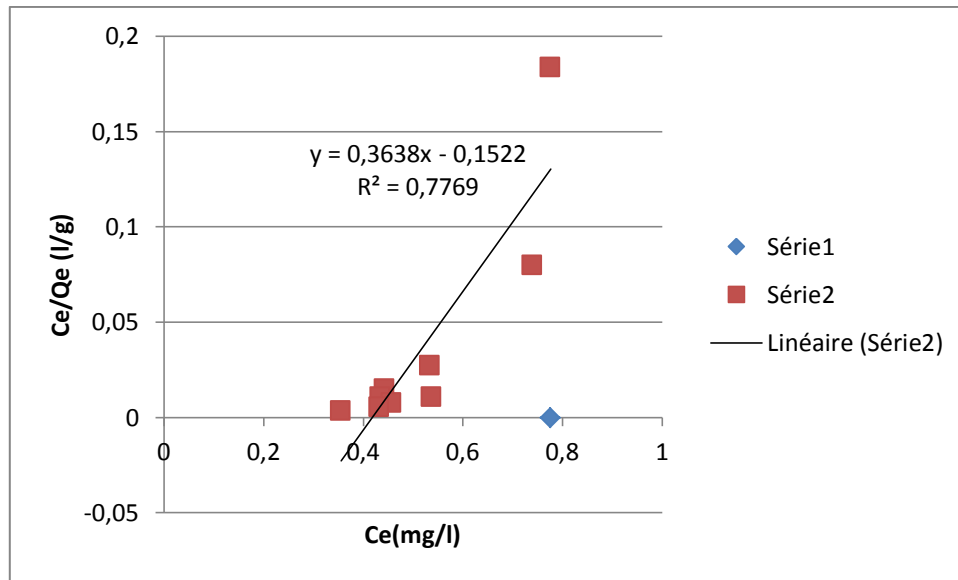


Figure12: Isotherme d’adsorption du BM sur la bentonite selon modèle de Langmuir.

II.7.1.b Modèle de Freundlich :

La forme linéaire de l’isotherme de Freundlich est donnée par :

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$$

K_f et $\frac{1}{n}$: Constants expérimentale du Freundlich..

La représentation graphique $\ln Q_e = f(\ln C_e)$, donne une pente $\frac{1}{n}$ et de l’ordonnée à l’origine ($\ln K_f$).

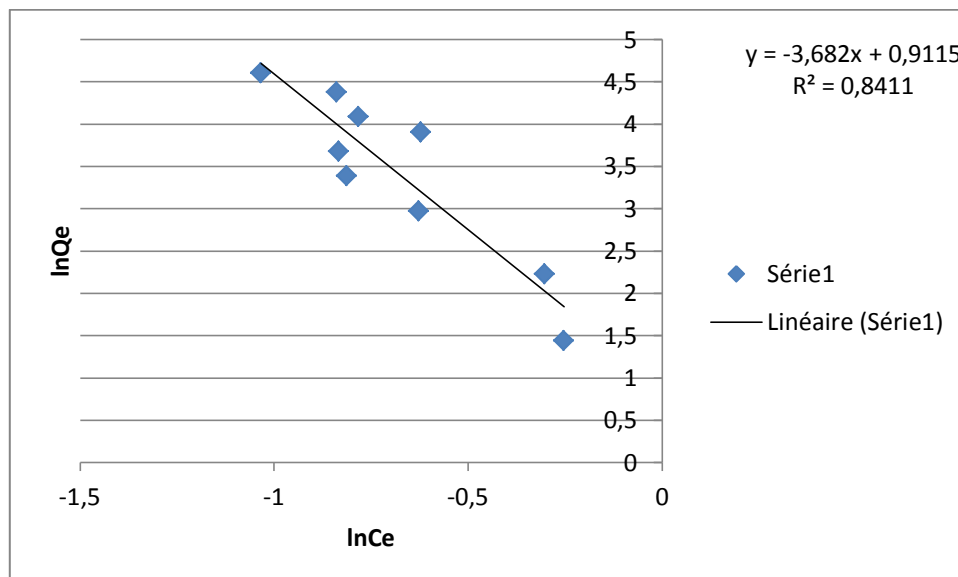


Figure13 : Isotherme d’adsorption du BM sur la bentonite selon le modèle de Freundlich.

Tableau 7: Les principaux paramètres caractérisant les deux isotherme sont représentés dans le tableau suivant :

Langmuir			Freundlich		
Q_{\max}	$b \left(\frac{1}{mg}\right)$	R^2	K_f	$\frac{1}{n}$	R^2
2,75	2,38	78	2,49	3,68	84

D'après les résultats obtenus des deux modèles, on remarque l'isotherme de Freundlich décrit mieux le phénomène du bleu de méthylène sur la bentonite de Langmuir.

Conclusion générale

Le but de ce travail est d'étudier l'adsorption d'un colorant basique (Bleu de Méthylène) sur une argile (bentonite de Maghnia). Afin de déterminer les points optimaux de quelques paramètres.

-L'infrarouge à transformée de Fourier ont révélé que le séchage ont provoqué des changements considérable dans notre argile.

L'étude de l'influence des paramètres physico-chimiques (Temps de contact, concentration de colorant en solution) sur la capacité d'adsorption du BM sur l'argile à montré que :

-L'équilibre d'adsorption du colorant est atteint en moins de 10 minutes de temps de contact adsorbant-adsorbant.

-La capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du BM.

-L'adsorption du BM suit un cinétique de deux modèles second ordre et la diffusion intra-particulaire.

-Le modèle de Freundlich décrit mieux nos isothermes d'adsorption comparativement au modèle de Langmuir.

-D'une façon globale, ces résultats montrent la capacité d'adsorption intéressante de l'argile vis-à-vis de BM, celle-ci peut jouer un rôle important dans la dépollution des effluents colorés.

Les Références

1. Ala A. (2009). Eude de l'élimination de l'éthyle violet par adsorption sur la kaolinite et le charbon actif et par des méthodes photochimiques en milieu aqueux.
2. Arslan L, (2001). Treatability of simulated disperse dye-bath by ferrous iron coagulation, ozonation, and ferrous iron-catalyzed ozonation. J.Hazard. Mater, 85, pp (229-241).
3. Belmouden M, (2000), Thèse de Doctorat, Faculté des sciences d'Agadir.
4. Caillère S., Henin S., Rautureau M, (1963). « Minéralogie des argiles », 1 ère édition -Masson, Paris.
5. Caillère S., Henin S., Rautureau M, (1982). « Minéralogie des argiles : Classification et Nomenclature (Tome 1) », Ed. Masson, Paris 107 et 114, pp (9).
6. Cherfi N., Mehrrar M, (2009). « Essais d'élaboration d'un complexe argilo-aspergillus Niger et son utilisation dans l'élimination de bleu de méthylène de l'eau », université Ibn Khaldoun de Tiaret, pp (46-38-7).
7. Dali Y.L, (2012). « Purification et caractérisation de l'attapulgite algérienne application a l'adsorption du bleu de méthylène », Mémoire de Magistère en chimie des Matériaux, université D'Oran, pp (44-45-46).
8. Deng Y., White G.N., Dixon J.B, (2002). « Effet of structural stress on the intercalation rate of kaolinite ». Journal of Colloid and interface science. Vol 250, pp 379-393.
9. Deniz F., Saygideger S. D, Removal of hazardous azo dye (Basic Red 46) from aqueous solution by princesstreeleaf, Desalin. 268 (2011) 6-11, Wang S, Lee H, Dye adsorption on unburned carbon : kinetics and equilibrium, Hazard J, Mater B 126 (2005) pp (71-77).

10. Elbariji S., Eljazouli H., Kabli H., Lacherai A. et al, (2006). Traitement et valorisation des sous-produits du bois. Application à l'élimination des colorants industriels. *Contes rendus chimie*, 9 (10), 1314-1321.
11. Ferhat M, (2012). « Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de flocculants minéral et biologique » Thèse d'université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, pp (40).
12. Gaétan C M. Décembre (2002). «Contribution à l'étude de l'adsorption binaire par les carbones non poreux et poreux » Thèse doctorat, Université de Neuchatel.
13. Giles C.H., Smith D, (1994). *Colloid Interf. Sci*, 47, (755-765).
14. Ho, Y.S., Mckay G, (1999). Pseudo-second-order model for sorption process. *Process Biochem*, 34, pp (451-465).
15. Houas A., Lachheb H., Ksibi M. et al, (2001). Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *J.Appl. Catal. B: Environ*, 31,145.
16. Khedda A., Maziri K, (2019). «Etude de la cinétique et isotherme d'adsorption de bleu de méthylène sur les nanotubes d'halloysite », Mémoire de Master en chimie pharmaceutique, Université Djilali Bounaàma de Khemis Miliana, pp (48-21).
17. Koffi L K, (2006). « Interaction entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium », Thèse de doctorat de l'université de Limoges.
18. Lacomte C, (1998). Essai pour déterminer les caractéristiques géométriques des granulats, *Coord. Chem. Rev.* 1313-1407.
19. Lagergren S (1989), About the Theory of So-called adsorption of soluble substance, *K Svenska Vetenskapsakad Handl*, 24, pp (1-39).
20. Mabrouh.M., Akssira M., Azzi M. et al, (2004). Effect of vegetal tannin on anodic copper dissolution in choride solution. *Corrosion Science* .46, 1833-1847.

21. Meink F., Stoof H., Kohshchuter H, (1977). Les eaux résiduaires industrielles. Masson 2^{ème} édition.
22. Millot G, (1963). «Géologie des argiles», édition Masson, Chapitre 10 et 14, Paris.
23. Namasivayam C., Thamaraiselvi K., Yamun R J, (1994). Pest.Scie.
24. Nigam P., Robinson T., Mc mullan G. et al, 2001. Remediation of dyes in textile effluent a critical review on current treatment technologies with a alternative. J.Bioresource Technology. 77, pp (247-255).
25. Nouara L, (2017). « Etude de l'adsorption du bleu de méthylène sur la poudre des feuilletts d'olivier », Mémoire de Master en chimie, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, pp (17).
26. Pokhrel D., Viraraghavan T, (2004). Treatment of pulp and paper mill wastewater, Sci, Total, Environ, 333 (1-3), pp (37-58).
27. Rafols C., Barcelo D, (1997). Determination of mono-and disulphonated azo dyes by liquid chromatography-atmospheric pressure ionization mass spectrometry. J.chromatogr. A, 777,177.
28. Sassi M, (2001). Contribution à la rétention des micropolluants minéraux contenus dans l'eau par la bentonite de Mzila, université d'Ibn Khaldoun de Tiaret.
29. Seghairi N., Achour S, (2003). Influence du temps et du taux d'activation de la bentonite sur l'adsorption de l'aniline. Corriere du savoir. Numéro 04. Université de Biskra. Algérie, pp (35-39).
30. Terchi S, (2008) « adsorption du Bore en solution aqueuse essai de dépollution » Mémoire de magister, Université Mentouri Constantine. Département de chimie.
31. Thompson G., Swain J., Kay M. et al, (2001). The treatment of pulp and paper mill effluent, Bioresour. Technol 77 (3), pp (275-286).

32. Walker G.M., Weatherley L.R, 2001. COD from textile industry effluent: pilot plant studies, *J.Chem. Eng.*, 84, pp (125-131).
33. Weber j., Stickney V.C, (1993). Hydrolysis kinetics of Reactive Bleu 19-Vinyl Sulfone. *J.Wat.Res*, pp (27,63).

Annexe

