

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

جامعة محمد البشير الابراهيمى - برج بو عريريج

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

Faculté des Sciences et de la technologie

Département des Sciences de la Matière



Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi - B.B.A.

Mémoire Présenté en vue de l'Obtention du Diplôme de Master

FILIERE : Chimie

Spécialité : Chimie analytique

Intitulé :

Dépollution d'une eau usée par adsorption

Présenté par :

Akhrouf Chanez Manel

Le : 23 /06/2024

Jury de soutenance :

Président :	Tennah Farid	MCB	Université de Bordj Bou Arréridj
Encadrante :	Bounab farida	MAA	Université de Bordj Bou Arréridj
Co Encadrent :	Bahloul Hamza	MAB	Université de Bordj Bou Arreridj
Examineur :	Bouزيد Abderrazak	Pr	Université de Bordj Bou Arréridj
Examinatrice :	Hachaichi Amina	MAB	Université de Bordj Bou Arréridj

Année Universitaire 2023/2024



Remerciements

Au terme de ce travail nous remercions Dieu le tout puissant de nous avoir donné le courage et la patience pour l'achever.

Je tiens à exprimer mes profondes gratitudee à ma promotrice, Mme Bounab. F pour son encadrement de qualité, son orientation, sa disponibilité à toute épreuve, et pour la confiance qu'elle nous a accordée. Je suis très reconnaissante d'avoir mis toute sa compétence à ma disposition, pour ses conseils judicieux, sa patience et son suivi régulier à l'élaboration de ce travail. Ainsi à son inépuisable patience et à sa sympathie.

J'adresse de chaleureux remerciements à mon Co -encadrant Behloul.H, pour son attention à tout instant sur mes travaux, pour ses conseils avisés et son écoute. Son énergie et sa confiance ont été des éléments moteurs pour moi.

Nos sincères considérations et remerciements sont aussi exprimés aux membres du jury :

- *M. Tennah.F qui nous fait l'honneur par sa présence en qualité de président de jury*
- *M. Bouzid.A qui nous fait l'honneur par sa présence et qui a accepté d'examiner ce travail.*
- *Mme Hachaichi .A qui nous fait l'honneur par sa présence et qui a accepté d'examiner ce travail.*

Mes profondes reconnaissances aux responsables du laboratoire de chimie analytique « BELALMI. A », et « ZIANI. I » pour leur accueil au sein de leurs laboratoires.

Nous remercions également, sans exception, tous ceux qui ont participé de près ou de loin et qu'on ne saura jamais leur exprimer toute notre gratitude pour leurs aides, disponibilités et leurs soutiens qu'ils ont apportés afin de réaliser notre travail.



Dédicace

À mes plus grands soutiens et sources d'inspiration, je dédie ce travail avec tout mon amour et ma reconnaissance infinis.

À ma très chère mère Sonia qui a toujours été mon port d'attachement et ma boussole, merci pour ton amour inconditionnel, ton dévouement et ton soutien inébranlable. Tu as été la lumière qui a éclairé mon chemin dans les moments sombres et tu as toujours cru en moi, même lorsque je doutais.

À mon père Belkacem qui m'a appris l'importance du travail acharné, de la persévérance et l'Honnêteté, je suis reconnaissante pour ton soutien sans failles, ta confiance en moi et ton amour.

À mes sœur adorées Malak et Maya ainsi mon petit frère Imad, merci pour votre soutien constant, votre humour contagieux et votre présence réconfortante. Vous êtes ma source de joie et de bonheur, et je suis fière de vous avoir dans ma vie. Aussi ma chatte Milky

À une personne très exceptionnelle qui il n'a pas cessé de me conseiller. Encourager et me soutenir tout au long de mes études.

À mes très chères et meilleurs amies Meriem, Oumaima, Roukaya, Rayane, qui ont été mes piliers dans les moments difficiles et mes partenaires de fête dans les moments de joie, merci pour votre titre sincère, votre soutien sans faille et votre amour

Enfin, à mes collègues au laboratoire Rachid et en particulier Roukaya qui est une amie chère et une collaboratrice talentueuse, merci pour notre collaboration fructueuse et notre amitié. Tu as été une source de motivation pour moi tout au long de ce parcours.

À tous mes amis de promotion de 2^{ème} année Master chimie analytique toute personne occupe une place dans mon cœur.

Au-delà des noms cités, il existe un cercle précieux de personnes qui ont joué un rôle significatif dans mon parcours. Je vous exprime ma reconnaissance pour votre présence et votre soutien qui ont marqués positivement ma vie que Dieu vous protège et vous offre la chance et le bonheur.



Sommaire

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I : La pollution et les différents colorants textiles.....	3
Introduction	4
I.1. Généralité sur la pollution des eaux.....	4
I.1.1 La pollution des eaux	4
I.1.2 Sources de la pollution	4
I.1.2.1 La pollution naturelle	4
I.1.2.2 La pollution industrielle	4
I.1.2.3 La pollution domestique.....	5
I.3 Principaux polluants de l'eau.....	5
I.3.1 Les polluants biologiques	5
I.3.2 Les polluants physiques	6
I.3.3 Les polluants chimiques	6
I.4 Généralités sur les colorants	6
I.4.1 Historique des colorants	6
I.4.2. La définition des colorants.....	7
I.4.3. Propriétés des colorants	7
I.5. Classification des colorants	8
I.5.1 Classification chimique	8
I.5.2 Classification tinctoriale	9
I.6. Application des colorants	11
I.7. Toxicité et danger des colorants	12
I.8. Méthodes d'élimination des colorants.....	13
I.8.1 Procédés chimiques	13
I.8.2 Procédés physiques.....	13
I.9. Les adsorbants	14
I.9.1. Les propriétés des adsorbants	14
I.9.1.1. Structure poreuse.....	14
I.9.1.2 Les différents types adsorbants	15
I.10. Argile	16
I.10.1. Structure de minéraux argileux	17
I.10.2. Classification des argiles	17
I.10.2.1. Les montmorillonites (1/1, d=10A°)	17

I.10.2.2. Les illites (2/1, $d=10\text{\AA}$)	18
I.10.2.3. Les smectites	19
Chapitre II : Le phénomène d'adsorption	20
Introduction	21
II.1. Généralité sur l'adsorption	21
II.2 Types d'adsorption	22
II.2.1. Adsorption physique	22
II.2.2. Adsorption chimique	22
II.3 Mécanisme d'adsorption	23
II.4 Facteurs influant sur l'adsorption	24
II.4.1 Paramètres liés à l'adsorbant	24
II.4.2 Paramètres liés à l'adsorbat	25
II.4.3 Paramètres liés à l'environnement	25
II.4.3.1 Le pH du milieu	25
II.4.3.2 La température	25
II.4.3.3 Le temps de contact adsorbat-adsorbant	26
II.4.3.4 La vitesse d'agitation	26
II.4.3.5 Les concentrations en adsorbant et adsorbat	26
II.5. Isothermes d'adsorption	26
II.5.1. Principaux types d'isotherme d'adsorption liquide-solide	26
II.6. Modélisation des isothermes	28
II.6.1 Modèle de Langmuir	28
II.6.2 Le modèle de Freundlich	29
II.6.3 Modèle de la physique statistique	30
II.7. Cinétique d'adsorption	32
II.7.1 Modèles basés sur la réaction	32
II.7.1.1 Modèle de pseudo- premier ordre	32
II.7.1.2 Modèle de pseudo- seconde ordre	32
II.7.2 Modèles basés sur la diffusion	33
II.7.2.1 Modèle de la diffusion intra particulaire	33
II.8 Paramètres thermodynamiques liées au processus d'adsorption	34
Chapitre III : Résultats et discussion	36
III.1 L'adsorbat et l'adsorbant	37
III.1.1 Caractéristiques du Vert brillant	37

III.1.2 L'adsorbant.....	38
III.1.2.1 Préparation.....	39
III.2 Appareillage.....	39
III.2.1 La spectroscopie UV-Visible	39
III.3 Protocole expérimental.....	40
III.3.1 Mode opératoire	40
III.4 La courbe d'étalonnage	41
III.5 Effet du temps de contact	41
III.6 Effet de pH.....	42
III.8 Effet de température.....	45
III.9 Modélisation des isothermes d'adsorption	46
III.9.1 Type des isothermes d'adsorption	46
III.9.2 Modèle d isotherme	46
III.10 Etude de la cinétique de l'adsorption.....	49
III.11 Diffusion intra-particulaire.....	50
III.12 Les paramètres thermodynamiques	52
Conclusion générale	54
Références	57



Liste des Tableaux

Liste des Tableaux

Chapitre I

Tableau I.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes	7
Tableau I.2: Classification chimique des colorants.	8
Tableau I.3: classification tinctoriale des colorants.....	10
Tableau I.4: Réparation des pores d'un absorbant.....	15

Chapitre II

Tableau II.5: Les facteurs pratiques qui peuvent définir les deux types d'adsorption	23
---	----

Chapitre III

Tableau III.6: Caractéristiques physico-chimiques du Vert Brillant.....	38
Tableau III.7: Valeurs de pH et les rendements de l'adsorption.....	42
Tableau III.8: Valeurs des concentrations et rendements de l'adsorption	44
Tableau III.9: Les valeurs des constants de l'analyse physique statistique.	47
Tableau III.10: Résultat de la modélisation de la cinétique d'adsorption vert brillant.....	50
Tableau III.11: Résultats de la modélisation de la cinétique de diffusion intra-particulaire .	51
Tableau III.12 : les paramètres thermodynamiques ΔG° , ΔH° et ΔS° relatif à l'adsorption du vert brillant sur l'argile	52



Liste des Figures

Liste des Figures

Chapitre I

Figure I.1: Représentation schématique des effluents de l'industrie textile sur l'environnement	12
Figure I.2: Représentation schématique des types de pores.....	14
Figure I.3: Eléments structuraux dans l'argile	17
Figure I.4: Structure d'une montmorillonite	18
Figure I.5: Modèle structurale l'illite	19

Chapitre II

Figure II.6: Représentation de l'adsorption de l'adsorbant sur la surface d'un adsorbant.	21
Figure II.7: Adsorption physique et chimique.	22
Figure II.8: Différentes étapes de transfert de matière dans un solide poreux.	24
Figure II.9: Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al, 1974	28

Chapitre III

Figure III.10: Structure chimique du vert brillant	37
Figure III.11: Courbe d'étalonnage du colorant vert	41
Figure III.12: Effet du temps de contact du vert brillant	42
Figure III.13: Influence du pH sur le rendement d'élimination du vert brillant.....	43
Figure III.14: Effet de la concentration vert brillant sur le rendement de l'adsorption	44
Figure III.15: Effet de la température sur l'adsorption du vert brillant	45
Figure III.16: Isotherme d'adsorption du VB par l'argile SM	46
Figure III.17: La modélisation de l'isotherme non linéaire physique statistique.....	47
Figure III.18: Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	49
Figure III.19: Modèle cinétique de diffusion intra particulaire.	51
Figure III.20 : Variation de $\ln(q_e/C_e)$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du VB sur l'argile.....	53



Liste des abréviations

Liste des Abréviation

A : Absorbance

C : Constante qui représente l'épaisseur de la couche limite

C_i : Concentration de la solution initiale

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

H_2O_2 : Le peroxyde d'hydrogène

H_3PO_4 : Acide phosphorique

HCl : Le chlorure d'hydrogène

K_1 : Constante d'équilibre de l'adsorption du pseudo premier ordre (min^{-1})

K_2 : Constante d'équilibre de l'adsorption du pseudo second ordre (min^{-1})

K_f : Constante de Freundlich (mg. g^{-1})

k_{id} : Constante de vitesse de diffusion intra-particule

K_L : Constante d'isotherme de Langmuir (L.mg^{-1})

m : Masse de l'échantillon (g)

M : Masse molaire de l'adsorbat

MnO_4 : Permanganate de potassium

n : Constante de l'hétérogénéité de la surface

n' : Nombre de sites occupés par une molécule

N_m : Nombre de sites récepteurs par unité de masse de l'adsorbant

N_{sat} : Quantité adsorbée à saturation

O_2 : Dioxygène

O_3 : L'ozone

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

q_m : Capacité maximale d'adsorption (mg.g^{-1})

q_t : Quantité adsorbée au temps t (mg.g^{-1})

R(%) : Rendement

SM : SMECTA

T : Température ($^{\circ}\text{K}$)

t : Temps

Liste des Abréviation

VB : vert brillant

ε : Coefficient d'extinction molaire (en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)

ξ : Porosité

ΔH° : Enthalpie standard ($\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

ΔS° : Entropie standard ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

ΔG° : Enthalpie libres standard (kJ mol^{-1})

λ : Longueur d'onde (nm)



Introduction générale

Introduction générale

L'eau joue un rôle essentiel dans le monde minéral et biologique, tout en étant le moteur de la vie et de l'activité humaine. Le choix d'une source spécifique dépend de l'utilisation que l'on souhaite faire de l'eau.

La pollution de l'eau est principalement causée par les actions humaines et les phénomènes naturels. Elle a de nombreux effets qui affectent à la fois la santé publique et les organismes aquatiques, l'industrialisation est le principal responsable de cette pollution, car grâce au progrès technologique, de nombreux produits chimiques sont produits et peuvent être présents dans l'eau[1].

Les pollutions chimiques ont des conséquences plus ou moins sévères sur la faune, la flore et les cours d'eau. Ils perturbent la saveur, la couleur et l'odeur de l'eau, la rendant impropre à la consommation, voire toxique.

Les industries consommatrices d'eau en grande quantité sont le textile et la tannerie. Les domaines des teintures, de l'impression ou du finissage du textile y jouent un rôle essentiel. Ces activités entraînent une pollution considérable des eaux résiduaires. Ces déchets contiennent une grande quantité de colorants ou de composés basiques, de sels et d'adjuvants [2]. Différentes méthodes et techniques sont employées afin de purifier ces eaux de ces substances polluantes. On privilégie le traitement par adsorption en raison de son efficacité ainsi que de sa simplicité dans l'élimination des micropolluants organiques [3].

Le procédé d'adsorption consiste à capturer les colorants en utilisant un matériau solide appelé adsorbant. Différents matériaux solides (argiles, zéolites, alumines activées, boue, biomasses, résidus agricoles, sous-produits industriels et charbon actif...) sont mentionnés dans la littérature pour être employés dans des techniques de décoloration des eaux[4].

Le travail présenté dans ce manuscrit, a pour objectif principal de la dépollution d'une eau usée par adsorption avec un matériau abondant, de comprendre les mécanismes de son interaction, l'application dans le domaine de l'adsorption des colorants cationiques largement utilisés dans l'industrie de textile.

Ce travail s'articule autour de trois chapitres :

- Le premier chapitre de ce travail est consacré à la partie bibliographique, dans laquelle sont introduites toutes les définitions et les notions générales sur la pollution de l'eau, les colorants textiles, leurs classifications, leur impact environnemental et la toxicité

des rejets de l'industrie textile les différentes techniques de son traitement aussi quelque généralité sur l'argile.

➤ Le deuxième chapitre de ce travail présente dans premier lieu une définition de l'adsorption, les types d'adsorption, la cinétique, le mécanisme et isothermes d'adsorption ainsi la modélisation par la physique statistique et la thermodynamique.

➤ Le troisième chapitre se concentre sur les résultats expérimentaux de l'adsorption de colorant vert brillant (VB) sur l'argile "SMECTA" nous avons étudié l'influence de certains paramètres du milieu aqueux, comme le pH, le temps de contact, la température, et la concentration du milieu. Ainsi que la cinétique et les isothermes d'adsorption.

Nous terminons par une conclusion globale décrivant les résultats obtenus, ainsi que des perspectives scientifiques envisageables afin de poursuivre et de développer cette étude pour d'autres utilisations.

Chapitre I : La pollution et les différents colorants textiles

Introduction

L'eau est un élément indispensable à l'existence. Son rôle est fondamental pour le développement économique de la civilisation humaine vu son utilisation dans de nombreux secteurs notamment l'industrie et l'agriculture. Cette ressource vitale est très connue par sa grande fragilité. D'où la nécessité d'amélioration des moyens efficaces pour sa protection contre la pollution.

I.1. Généralité sur la pollution des eaux

I.1.1 La pollution des eaux

La contamination de l'eau fait référence à l'introduction ou à la présence de substances nocives ou suffisamment inacceptables pour altérer naturellement l'indice de qualité de l'eau [5]. La pollution des eaux douces (comme par exemple l'eutrophisation) Sa pureté est diminuée en raison de l'acidification et de la contamination des eaux souterraines [6].

Lorsqu'il y a présence d'agents pharmaceutiques dans l'eau, cela est considéré comme une contamination. Les activités humaines peuvent entraîner des facteurs physiques, chimiques ou biologiques qui rendent la dent impropre à son utilisation. Réutilisation ou dégradation des écosystèmes aquatiques par les êtres humains [7, 8].

I.1.2 Sources de la pollution

I.1.2.1 La pollution naturelle

L'activité humaine n'est pas toujours responsable de la présence de substances indésirables. Certains événements naturels peuvent aussi y apporter leur contribution. Par exemple, le contact de l'eau avec les minéraux peut provoquer des problèmes en raison de l'érosion ou de la dissolution. Différentes concentrations de métaux lourds, d'arsenic, etc... [9]. Des éruptions volcaniques, des dépôts d'hydrocarbures sous-marins... peuvent également causer des pollutions [10].

I.1.2.2 La pollution industrielle

Les usines se démarquent par leur grande diversité, en fonction de l'utilisation de l'eau ; tous les produits ou sous-produits de l'activité humaine sont donc présents dans l'eau, qui est un solvant puissant [9]. Selon l'activité industrielle, on peut donc identifier des pollutions comme Matières organiques et graisses (industrie agro-alimentaire, équarrissages...) ; Hydrocarbures

(raffinerie) ; Métaux (traitement de surface, métallurgie) ; Acides, bases, produits chimiques divers (industries chimiques, tanneries...) ; Eau chaude (circuits de refroidissement des centrales thermiques) ; Matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs) [11]. La plupart des rejets ne sont pas biodégradables, ils sont déversés directement dans les cours d'eau et affectent le milieu avec le temps [12].

I.1.2.3 La pollution domestique

Il est courant que les habitats soient entourés par le réseau de soins sanitaires jusqu'à la station d'épuration. Les rejets domestiques contiennent différents produits extrêmement nocifs pour l'environnement, tels que les germes de l'urine, des teneurs organiques, des sels minéraux et des détergents, qui sont trouvés en petites quantités mais concentrés à l'épuration station [13].

I.2 Impacts de la pollution des eaux

- Impacts écologiques : Dégradation de l'environnement biologique entraîne des conséquences écologiques, telles que diminution du potentiel pour l'exploitation à court et long terme de l'environnement, tels que les activités de pêche, d'aquaculture et de tourisme.
- Impacts industriels : la pollution peut entraver le développement industriel, ce qui explique pourquoi la préoccupation de la pollution a été d'abord développée dans les zones industrialisées.
- Impacts sanitaires : Elles peuvent être associées à la consommation d'eau, de poissons (...), ainsi qu'au simple contact avec l'environnement aquatique (comme le cas de nombreux parasites) [9].

I.3 Principaux polluants de l'eau

I.3.1 Les polluants biologiques

Les êtres humains représentent les principaux pollueurs biologiques de la Terre : Les contaminants fécaux sont des substances biologiques présentes dans les sources d'eau potable, ce qui expose fréquemment les êtres humains et les animaux domestiques à une contamination microbienne. Les pathogènes [14]. La présence de bactéries dans la matière organique peut être préjudiciable à la santé humaine et animale [15].

I.3.2 Les polluants physiques

La majorité de la pollution physique provient de matières en suspension (matériaux solides) [16]. Bien que sa forme courante soit la pollution thermique [17]. Cela peut englober On peut mentionner plusieurs autres aspects tels que la couleur, la transparence et le pH.

Les substances suspendues sont celles qui ne se dissocient pas dans l'eau, ce qui entraîne des problèmes esthétiques causés par des déchets solides et des colorants. La pollution de l'eau refroidie se produit dans différents secteurs industriels, tandis que les industries chimiques et d'autres installations industrielles réagissent aux acides et aux alcalis [18].

I.3.3 Les polluants chimiques

Les produits chimiques sont les principaux polluants qui présentent le plus grand risque pour la santé humaine. Ces substances nocives sont souvent présentes dans les ressources naturelles telles que les eaux souterraines [19]. Les inhibiteurs entrant dans cette catégorie englobent une gamme de matériaux, notamment l'arsenic, le fluor provenant des pesticides, le sélénium, l'uranium, le fer et le manganèse. De plus, il existe un autre groupe de polluants qui contribuent à la contamination des sources d'eau, constitués d'azote, de composés organiques, d'ammoniac, de phosphore et d'organohalogènes [5]. Les polluants aquatiques majeurs comprennent les métaux lourds, les produits pharmaceutiques, la fluorine, l'arsenic, les polluants émergents et les colorants

I.4 Généralités sur les colorants

I.4.1 Historique des colorants

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été utilisés dans presque toutes les activités de notre quotidien. Jusque dans la seconde moitié du XIXe siècle, les colorants utilisés étaient de nature naturelle [20]. Tous ces colorants sont des substances aromatiques qui sont issues de l'agriculture.

L'industrie des colorants artificiels a vu le jour en 1856 lorsque le chimiste anglais William Henry Perkin, dans une tentative de fabriquer de la quinine artificielle pour traiter la malaria, a créé la première matière colorante synthétique qu'il a nommée « mauve » (aniline, colorant basique). Son inventeur Perkin a obtenu un brevet et a mis en place une chaîne de production, qui serait bientôt imitée par d'autres. Le marché est en train de voir apparaître de nouveaux colorants synthétiques. La découverte de la structure moléculaire du benzène en a

entraîné cette évolution.1865, par Kekulé. Ainsi, au début du 20ème siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement remplacé les colorants naturels [21].

I.4.2. La définition des colorants

Un colorant est un produit chimique coloré, naturel (animal, plante) ou synthétique (chimique ou biochimique), généralement organique, capable de donner une couleur permanente au support sur lequel il est appliqué dans certaines conditions [22]. En général il consiste en un assemblage de groupes chromophores (qui lui confèrent la couleur), auxochromes (qui permettent sa fixation) et de structure aromatique [23].

I.4.3. Propriétés des colorants

Les colorants sont utilisés pour donner une couleur aux aliments. Les secteurs de la pharmacie, de la cosmétique, du textile, etc. Les structures des colorants ont un impact sur leurs caractéristiques. En général, les colorants utilisés sont des substances organiques insaturées et aromatiques qui renferment certains groupes d'atomes appelés chromophores. L'énergie absorbée par les chromophores est sélective, ce qui permet de convertir la lumière blanche en lumière colorée, soit par réflexion sur un corps, soit par transmission ou diffusion. La plupart des liaisons éthyléniques doubles $-C=C-$ sont concernées. Les structures carbonyles $-C=O$ et les structures azoïques $-N=N-$. La molécule qui les renferme se transforme en chromogène. On appelle groupement auxochromes d'autres groupes d'atomes du chromogène qui peuvent accentuer ou altérer la couleur causée par le chromophore. La molécule chromogène n'a de possibilités tinctoriales que par l'adjonction des groupements auxochromes, de nature acide ou basique qui donnent des sels de colorants permettant de fixer avec efficacité les colorants souhaités sur les supports traités [24].

Le tableau I.1 donne les principaux groupements chromophores et auxochromes des colorants Organiques [23].

Tableau I.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes .

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

I.5. Classification des colorants

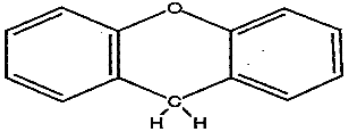
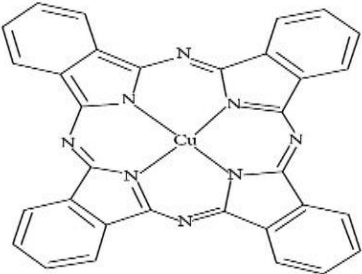
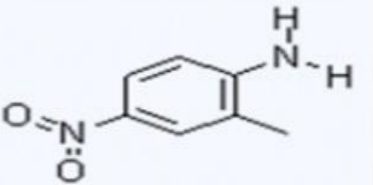
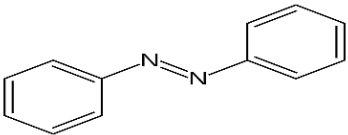
On peut classer les colorants en fonction de leur composition chimique et de leur utilisation sur divers substrats tels que les textiles, le papier, le cuir, les matières plastiques, etc.

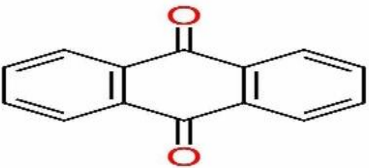
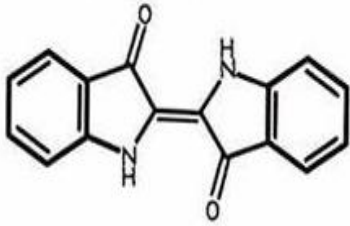
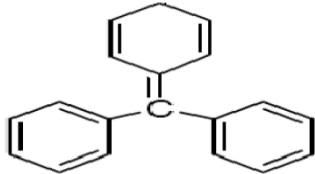
La méthode de classification employée est celle du « colour index » [25], qui englobe deux catégories :

I.5.1 Classification chimique

Le choix du colorant influence la teinture des fibres naturelles ou synthétiques [26]. La classification repose donc sur la nature du groupement chromophore porté par le colorant.

Tableau I.2: Classification chimique des colorants.

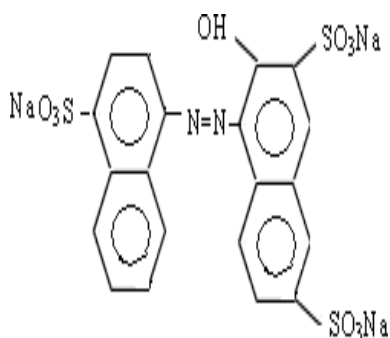
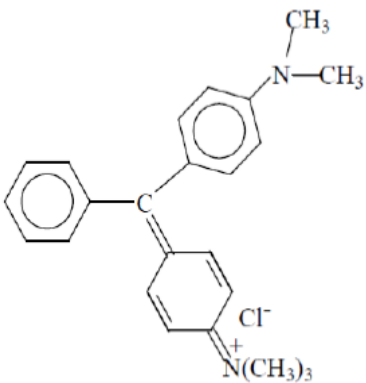
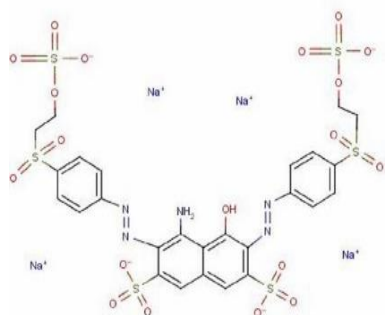
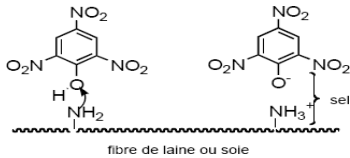
Colorants	Utilisations	Structures
Xanthènes : Le composé le plus connu est la fluorescéine, sont dotés d'une intense fluorescence [27].	- Teinture de textile. - fongicide.	
Phtalocyanines : La structure de ces éléments est complexe, fondée sur l'atome central de cuivre. Ce groupe de colorants est produit par réaction du dicyanobenzène avec un autre colorant. La présence d'halogénures métalliques (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [27].	- Colorants. - Pigments.	
Nitrés et nitrosés : Leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO ₂) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [27].	-Coloration de papier.	
Azoïques : Caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques [28].	-Teinture des fibres cellulosiques.	

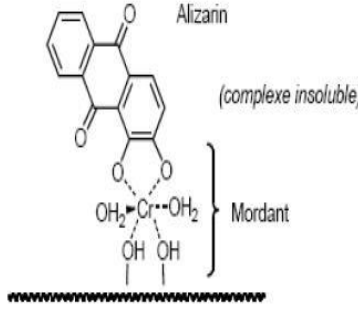
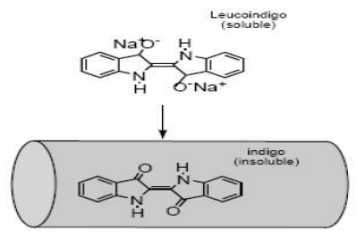
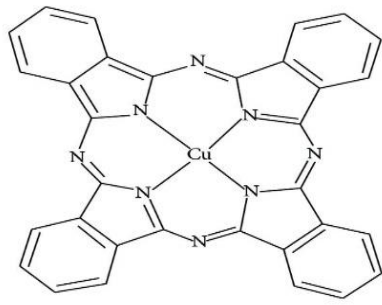
<p>Anthraquinoniques : Selon leur formule générale dérivée de l'anthracène, il est démontré que le chromophore est un noyau essentiellement ionique sur lequel des groupes hydroxyles peuvent s'attacher. ou Amine [29].</p>	<p>-Teinture de textile</p>	
<p>Indigoïdes : Ils sont basés sur l'indole (un composé bicyclique), ce qui leur donne leur nom de l'indigo dont ils dérivent. De cette manière, les composés séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo entraînent des effets hypsochromes significatifs [23].</p>	<p>-Appliqués sur la fibre (Nylon, soie, laine et le coton) par un procédé de cuve.</p>	<p>Indigo (Indigoïde)</p> 
<p>Triphénylméthanés : Le méthane est un dérivé du triphénylméthane. Il est constitué de trois cycles associés à un carbone central. Les colorants triphénylméthanés forment les colorants synthétiques [21].</p>	<p>- Colorants textile (nylon, laine, sois, coton). - Industries papetières.</p>	

I.5.2 Classification tinctoriale

On classe les colorants en fonction de leur structure chimique, tels qu'azote, anthraquinone, indigoïdes, polyméthaniques, diphénylméthane et triphénylméthane, phtalocyanines, nitrosés et nitrosés. Les industriels se concentrent sur la catégorisation chimique, tandis que les fabricants privilégient la catégorisation basée sur les domaines d'application. Il fournit des renseignements sur la dissolution du colorant dans le bain de couleur, son affinité pour différentes fibres et sa tenue. Les caractéristiques du colorant/substrat varient en fonction de leur nature [30].

Tableau I.3: Classification tinctoriale des colorants.

Colorants	Utilisations	Structures
<p>Acide ou anionique : Des colorants très solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonâtes ou carboxylates. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles [21].</p>	<p>-Fibres animales (laine, la soie).</p> <p>-Fibres acrylique (polyamide, nylon).</p>	
<p>Basique ou cationiques : On les apprécie pour leurs couleurs éclatantes et sont principalement composés de sels d'amines organiques, ce qui leur confère une excellente qualité. Il est soluble dans l'eau. Les ions positifs (sites cationiques) présents dans cette catégorie de colorants peuvent se fixer aux sites anioniques des fibres [31].</p>	<p>-Fibres animales (laine, la soie).</p> <p>- Fibres acrylique (Polyester, nylon).</p>	
<p>Réactifs : Les colorants réactifs sont caractérisés par la présence de groupe chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques, et phtalocyanines et par la présence d'une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Ces colorants sont solubles dans l'eau [32].</p>	<p>-Fibres cellulosiques.</p> <p>-Teinture du coton, la laine, polyamide.</p>	
<p>Directs : Les colorants directs sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les</p>	<p>-Fibres cellulosiques.</p>	

<p>charges des fibres. Il se distingue par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liés à la structure plane de leurs molécules [23].</p>		
<p>À mordants : Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel, ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile [33]</p>	<p>-Teindre de la laine, le cuire, le soi. -Les fibres cellulosiques.</p>	
<p>cuve : Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau et ils sont utilisés pour l'application de l'indigo qui nécessite la préparation d'une cuve d'une bonne résistance aux agents de dégradation [34].</p>	<p>-Fibres cellulosiques. -Fibres animales. -Fibres synthétiques.</p>	
<p>Dispersés : Les colorants dispersés (ou dispersifs) sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqué sous forme de très fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure l'ord'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer [23].</p>	<p>-Fibres synthétiques (polyester, polyamides). -Fibres artificielles.</p>	

I.6. Application des colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, à savoir [35] :

- L'industrie de matière plastique (pigment).
- L'industrie du bâtiment (peinture, pigment).

- L'industrie pharmaceutique.
- L'industrie du cosmétique.
- L'industrie agro-alimentaire (colorant alimentaire).
- L'imprimerie (papier, ancre).
- L'industrie des colorants textiles : La qualité de l'eau est liée à la présence de composés organiques souvent toxiques présents dans les détrit. Les colorants utilisés dans les domaines du textile, de la teinturerie et de la papeterie font partie de ces substances. Le développement de l'industrie textile est une activité qui comprend différentes initiatives. Prenons l'exemple du blanchiment, de la teinture, de l'impression, etc. Selon les fibres traitées, les bains de teintures utilisés et les produits utilisés, les procédés utilisés diffèrent. Cette variété est clairement influencée par la nature et la qualité de la pollution émise acide ou basique qui donnent des sels de colorants permettant de fixer avec efficacité les colorants souhaités sur les supports traités.

I.7. Toxicité et danger des colorants

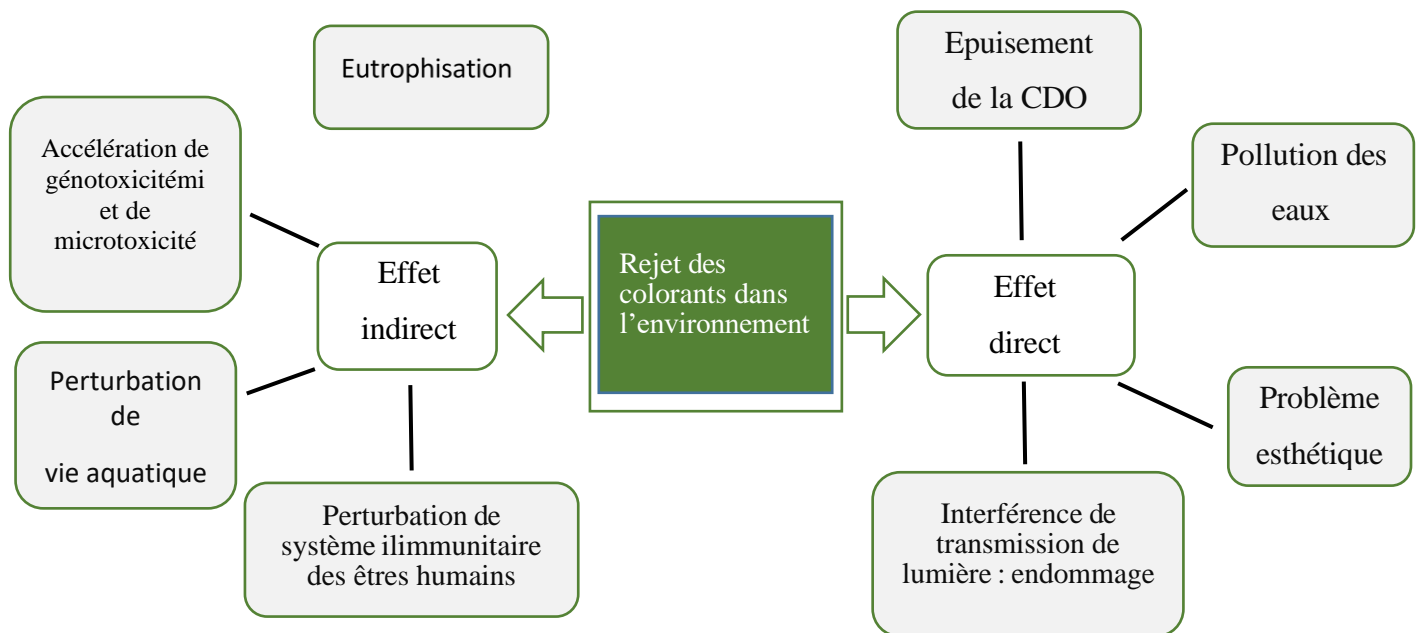


Figure I.1: Représentation schématique des effluents de l'industrie textile sur l'environnement [36].

I.8. Méthodes d'élimination des colorants

Les effluents colorés éjectés dans la nature ne causent pas de dommages à l'environnement, mais ils sont un danger imminent pour l'homme en raison de leur stabilité et de leur faible capacité à se dégrader biologiquement. Plusieurs méthodes sont employées afin de réduire l'impact négatif des effluents rejetés.

I.8.1 Procédés chimiques

Les techniques d'oxydation classique utilisent des oxydants puissants et variés tels que l'hypochlorite de sodium (NaOCl), l'ozone (O_3), ou encore le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), en présence ou non de catalyseur. Ces méthodes de traitement sont couramment utilisées pour l'épuration d'effluents contenant des polluants organiques, y compris des colorants, en raison de leur mise en œuvre relativement facile. Dans le cas des colorants toxiques réfractaires à la biodégradation, l'action de ces composés permet l'obtention de sous-produits dégradables par les microorganismes. Enfin, l'oxydation par l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène est le procédé utilisé en complément ou en concurrence avec l'adsorption sur charbons actifs ou la nano filtration [37].

I.8.2 Procédés physiques

- Les techniques de séparation membranaire : se basent sur la perméation à travers une membrane, en prenant en compte leur taille, leur structure, leur polarisabilité, leur solubilité, leur co-solubilité, leur matériau et leur configuration, ainsi que les paramètres opératoires et les phénomènes de colmatage [38, 39].
- La coagulation et floculation : accélèrent la décomposition gravitationnelle des particules suspendues dans l'eau, utilisée lorsque la décomposition naturelle est trop lente. Ils impliquent l'ajout d'un coagulant afin de créer des floccs contenant des polluants organiques, qui sont ensuite éliminés par décantation et filtration [40].
- L'échange d'ions est un processus solide où un ion positif ou négatif est lié à une solution et un autre ion de même signe est retiré [41].
- L'adsorption : est reconnue comme un des procédés les plus efficaces pour l'élimination des polluants organiques, et pour avoir une bonne adsorption doit choisir un bon adsorbant [42]. Dans notre recherche, nous nous concentrons sur un procédé crucial, à savoir le phénomène d'adsorption qui dépend de la température et du couple adsorbant / polluant à traiter.

I.9. Les adsorbants

Les adsorbants sont généralement utilisés pour séparer les composants d'un mélange en les retenant plus ou moins par des liaisons dont l'intensité varie en fonction de la nature des molécules présentes dans le mélange. Tous les solides, dans leur strict sens, sont des adsorbants. Toutefois, seules les substances adsorbants qui possèdent une surface spécifique adéquate (surface par unité de masse) peuvent présenter des avantages pratiques. En général, les surfaces spécifiques des adsorbants industriels dépassent généralement ($100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) [43], voir même quelques milliers de ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$). Des études académiques proposent différents adsorbants pour éliminer toutes sortes de polluants. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale [44].

I.9.1. Les propriétés des adsorbants

I.9.1.1. Structure poreuse

Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substance adsorbée nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide. Un pore ouvert est un pore dont l'accès se situe à la surface du grain, il est donc accessible au fluide [45].

Ce volume poreux, en $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$, est donc uniquement caractéristique de la porosité ouverte (Figure I.2)

Selon la classification I.U.P.A.C. (International Union of Pure and Applied Chemistry), les tailles de pores sont réparties en 3 groupes :

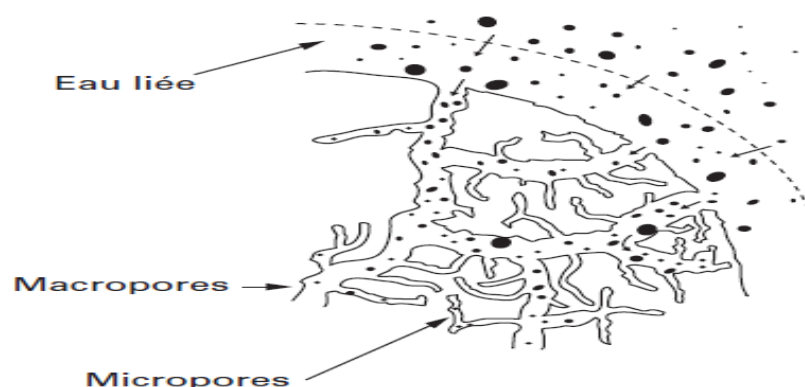


Figure I.2: Représentation schématique des types de pores

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

Chaque type de pore joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption [43].

Les caractéristiques des trois catégories de pores sont résumées dans le tableau :

Tableau I.4: Répartition des pores d'un adsorbant

Désignation	Rayon moyen des pores (nm)	Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹)	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)
Micropores	<2	0.2 - 0.6	400 – 900
Méso pores	2-50	0.02 - 0.1	20- 70
Macropores	>50	0.2 - 0.8	0.5 – 2

I.9.1.2 Les différents types adsorbants

Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec de diamètres des pores inférieures à 2 m ou méso poreux avec des pores compris entre 2 m et 50 nm (selon la classification l'IUPAC).

Les adsorbants les plus courants sont :

- Les charbons actifs
- Les zéolites
- Les argiles
- Gels de silice
- Adsorbants à base de polymères
- Les oxydes métalliques

Ces dernières années, une attention particulière a été portée aux adsorbants à base de matériaux naturels, dont, les polymères naturels (cellulose, fibre alfa, chitosane, le bois, la fibre des palmiers...) [46–48].

Les capacités d'adsorption particulièrement élevées [49] de ces matériaux sont en partie liées à leurs structures poreuses très développées et leurs grandes surfaces spécifiques.

I.10. Argile

L'argile fait partie des matières premières qui ont été utilisées depuis l'Antiquité. Effectivement, sa plasticité lui permettait de confectionner à la fois les ustensiles de la vie quotidienne et la statuette du sorcier. Argiles, substances argileuses, matériaux argileux, roches argileuses. Les mots et les expressions mentionnés sont des synonymes et renvoient à un matériau naturel présent dans les sols et les sédiments, qu'il soit sous forme de gisements ou en quantités plus ou moins importantes [50].

Il désigne, selon les cas, un ensemble d'espèces minérales, une famille de roches, une catégorie de sols ou encore une classe granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à 2 micromètres [51]. L'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme des débris rocheux de formule générale (Al_2O_3 , $XSiO_2$, YH_2O).

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par [52]

- Leur abondance dans la nature,
- L'importance des surfaces qu'elles développent,
- La présence de charges électriques sur ces surfaces,

L'échangeabilité des cations interfoliaires responsable de l'hydratation et du gonflement, ce

Qui confère à ces argiles des propriétés hydrophiles. L'argile brute est constituée généralement

D'un composant minéral de base (kaolinite, montmorillonite, etc....) et de certaines impuretés [53, 54].

Les impuretés sont constituées de :

- Oxydes et hydroxydes de silicium : (le quartz et la cristobalite) ;
- Minéraux ferrifères : l'hématite Fe_2O_3 , la magnétite Fe_3O_4 ;
- Carbonates : la calcite $CaCO_3$, la dolomite $CaMg(CO_3)_2$;
- Oxydes et hydroxydes d'aluminium : La gibbsite $Al(OH)_3$;
- Matières organiques (MO).

I.10.1. Structure de minéraux argileux

Les argiles sont constituées de minéraux dont les particules sont essentiellement des phyllo silicates ; empilements de feuillets bidimensionnels silicatés. Les feuillets qui constituent le motif de base de ces matériaux, sont formés par l'assemblage d'une ou deux couches de Tétraèdres siliceux SiO_4 et d'une couche d'octaèdres alumineux, ferrifères ou magnésiens (2 :1 ou 1 :1) (figure I.3).

L'organisation structurale des phyllo silicates est basée sur une charpente d'ions O_2^- et OH^- [55]. Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (O_2^- et OH^-) et tétraédrique O_2^- . Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables (Si^{+4} , Al^{+3} , Fe^{+3} , Fe^{+2} , Mg^{+2}) en position tétraédrique ou octaédrique [56].

Ces éléments s'organisent suivant un plan pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace inter foliaire (figure I.3)

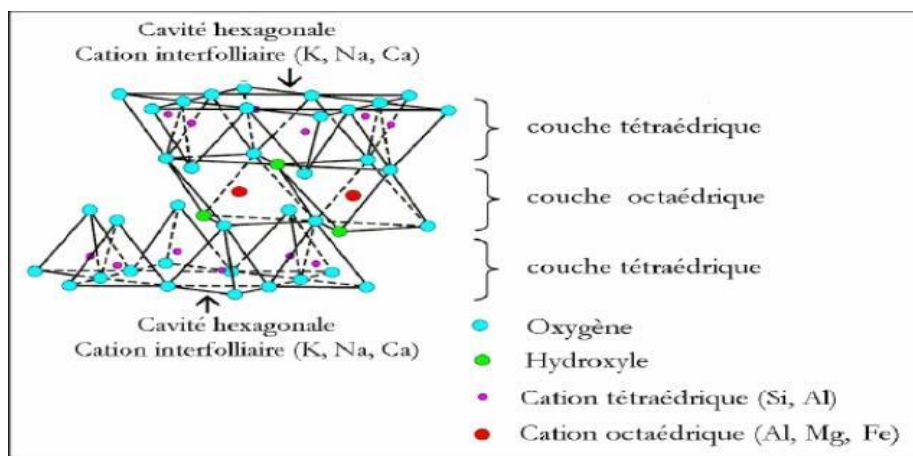


Figure I.3: Eléments structuraux dans l'argile

I.10.2. Classification des argiles

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes [57].

I.10.2.1. Les montmorillonites (1/1, $d=10\text{Å}$)

Ce sont des phyllo silicates de formule de base :

$4\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, plus riche en silice que la kaolinite ; l'adsorption d'eau et la fixation de cations sont donc très marquées.

La montmorillonite correspondant à un feuillet à 3 couches : 1- tétraédrique-octaédrique- tétraédrique (2:1) d'épaisseur 10 \AA avec des substitutions au sein de la couche octaédrique où Al^{3+} est remplacé par Mg^{2+} La capacité d'échange cationique (CEC) élevée varie de 100 à 130 meq/100g d'argile calcinée à 900°C [58].

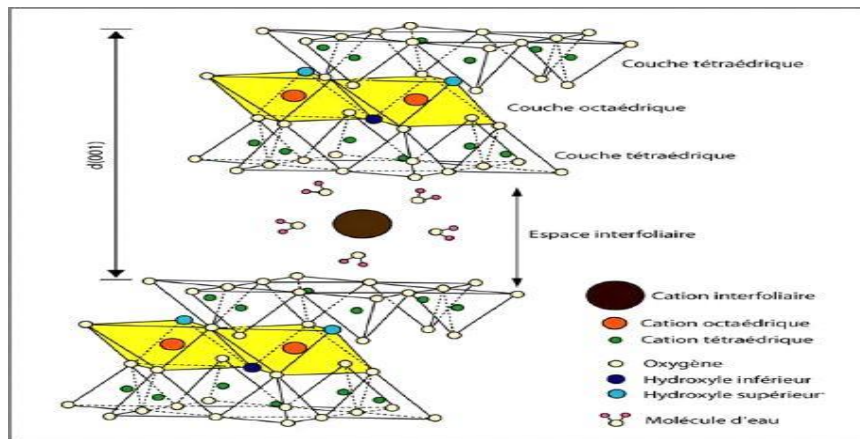


Figure I.4: Structure d'une montmorillonite

I.10.2.2. Les illites ($2/1$, $d=10\text{\AA}$)

Les illites sont des silicates micacés à 3 couches ; au-dessus et en dessous de chaque couche d' $\text{Al}(\text{OH})_6$ octaédrique se trouve une couche de SiO_4 tétraédrique. Ce groupe comprend plusieurs types d'argiles, également riche en silice, et ses propriétés sont intermédiaires entre celles des deux familles précédentes. Association d'une CO (alumineuse) et deux CT (siliceuses)[59].

Mais il peut y avoir des substitutions (remplacement de Si par Al). Des cations (K^+) sont adsorbés dans l'espace inter-foliaire afin de compenser le déséquilibre des charges. C'est le minéral ubiquiste par excellence. Sa structure est proche de la muscovite (plus d'eau, moins de K^+).

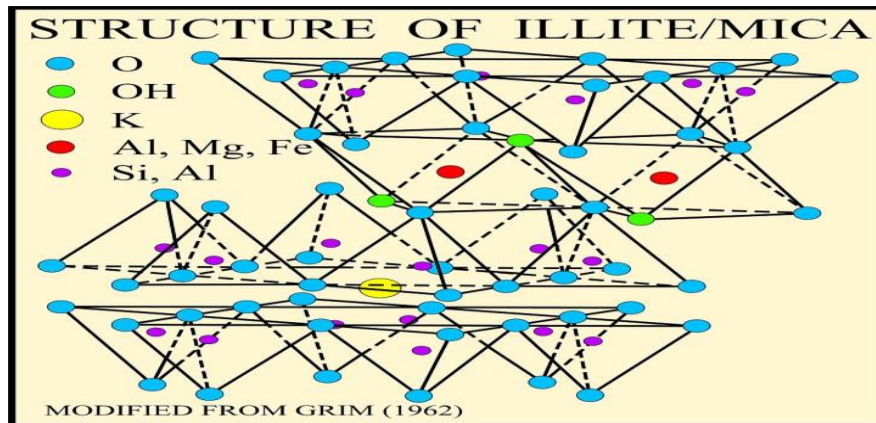


Figure I.5 : Modèle structurale l'illite

I.10.2.3. Les smectites

Cette famille d'argile regroupe les montmorillonites, les bentonites, les saponites, les nontronites, les beidellites, Ces différentes argiles sont connues pour leur capacité à piéger les molécules d'eau. Elles sont appelées argiles gonflantes. Sous l'action de l'eau, elles peuvent augmenter leur volume jusqu'à 30% [60].



Chapitre II : Le phénomène d'adsorption

Introduction

De nos jours, la séparation par adsorption est considérée comme l'une des technologies les plus en vogue. Elle est couramment employée pour la dépollution et la purification dans divers secteurs, tels que les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, ainsi que dans les domaines environnementaux et pharmaceutiques.

Dans cette partie, nous allons présenter quelques définitions générales sur l'adsorption afin de mieux comprendre l'importance de ce processus, expliquer sa vitesse, ses caractéristiques et les facteurs influencent [61].

II.1. Généralité sur l'adsorption

Le processus d'adsorption implique la fixation d'atomes, d'ions ou de molécules (appelés adsorbats) à la surface d'un solide (appelé adsorbant) à partir d'un gaz, d'un liquide ou d'une solution solide. C'est un phénomène de nature physique ou chimique selon la nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide [62].

Le mécanisme de désorption se produit lorsque des molécules précédemment adsorbées sur une surface sont délogées en raison d'une augmentation de la température ou d'une diminution de la pression.

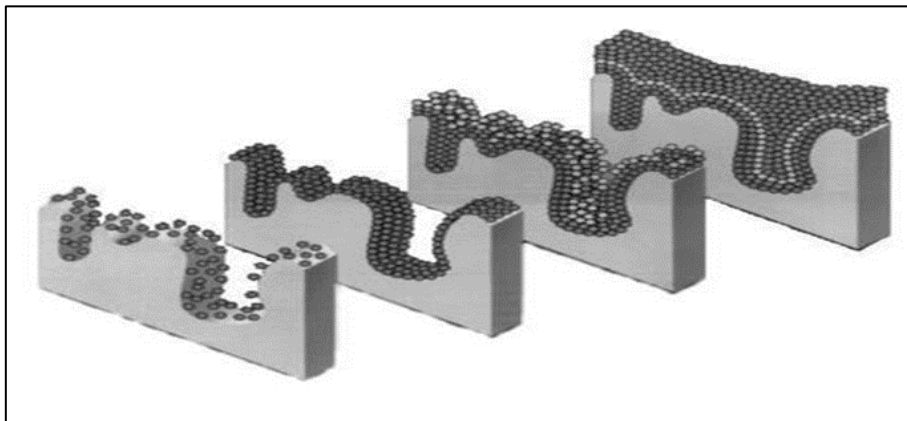


Figure II.6: Représentation de l'adsorption de l'adsorbant sur la surface d'un adsorbant.

II.2 Types d'adsorption

Lors de l'adsorption, les forces mises en jeu sont des interactions de nature physique ou chimique selon la nature de l'adsorbant et du mélange adsorbé et la grandeur de l'énergie mise en jeu, on distingue deux types d'adsorption selon les mécanismes mis en jeu [43].

II.2.1. Adsorption physique

La physisorption (ou adsorption physique) est due à l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée, dans le but de préserver l'électroneutralité. Ce genre d'adsorption se distingue par une liaison de type Van Der Waals à faible énergie. Ainsi, il n'existe pas.

La structure moléculaire reste inchangée (les espèces adsorbées conservent les molécules d'eau qui leur sont associées).

Grâce à ces types de liaison, le liquide peut migrer par capillarité au niveau des pores de l'adsorbant, ce qui permet la répartition du soluté de son solvant (eau).

En général, l'adsorption physique peut être réversible aisément [63].

II.2.2. Adsorption chimique

La chimisorption, également connue sous le nom de liaison covalente, ionique ou métallique, implique des énergies de liaison considérables entre les substances chimiques adsorbées et l'adsorbant. Elle entraîne une modification majeure de la répartition des charges électroniques des molécules qui sont adsorbées. Il est fréquent qu'elle soit irréversible (ou difficilement réversible).

Étant donné qu'elle requiert la création d'interactions énergiques et à courte distance, la chimisorption entraîne la création d'une couche mono moléculaire [64].

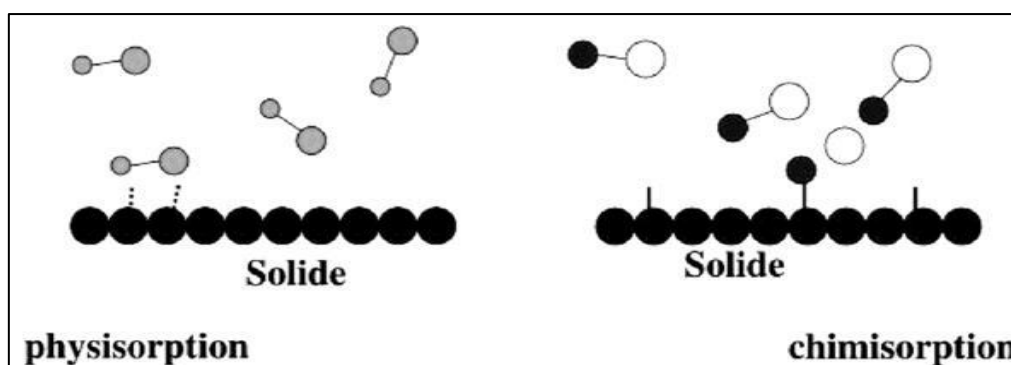


Figure II.7: Adsorption physique et chimique.

Tableau II.5: Les facteurs pratiques qui peuvent définir les deux types d'adsorption [65].

Propriété	Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption	40 kJ/mol	40 et 200 kJ mol ⁻¹ (Mancuso, 1991).
Température du processus	Relativement basse	Plus élevée
Liaisons	Laissions de van Der waals	Laissions chimiques
Cinétique	Rapide, pratique indépendante de la température, réversible.	Lente Irreversible
Energie d'activation	Aucune énergie d'activation appréciable n'est mise en jeu	Peut être mise en jeu dans la procède
Formation de couche	Formation des multicouche	Formation d'une monocouche
Désorption	Facile	Difficile
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique

II.3 Mécanisme d'adsorption

La cinétique d'adsorption a un grand intérêt pratique pour l'utilisation d'un adsorbant optimal dans un processus d'adsorption. Elle permet de mettre en lumière les interactions physicochimiques entre le soluté et l'adsorbant, d'obtenir la vitesse d'adsorption initiale, de calculer le coefficient de transfert de matière et le coefficient de diffusion [51].

Le processus d'adsorption peut être décrit en quatre étapes (Figure II. 8).

- La première (1) est un transfert de la phase liquide jusqu'à un film qui entoure L'adsorbant. Cette première étape est rapide, elle est donc considérée comme négligeable au vu de la vitesse de diffusion des molécules dans le liquide.
- Une deuxième étape est la diffusion dans le film entourant l'adsorbant (2).
- Ensuite, la diffusion se fait dans le carbone (3). Les molécules diffusent soit dans le volume soit à la surface des pores.
- Enfin l'étape finale d'adsorption (4) est réalisée sur un site actif de l'adsorbant [66].

Chacune de ses étapes peut être limitante et contrôler la cinétique globale d'adsorption et plusieurs de ces étapes peuvent également intervenir simultanément. L'étude des cinétiques d'adsorption dans des systèmes batch permet d'identifier la ou les étape(s) limitante(s) et de choisir alors un modèle approprié à la description de la cinétique

Au cours des phénomènes d'adsorption, il est donc nécessaire de prendre en compte les diverses interactions qui peuvent se produire dans le système illustré dans la figure ci-dessous :

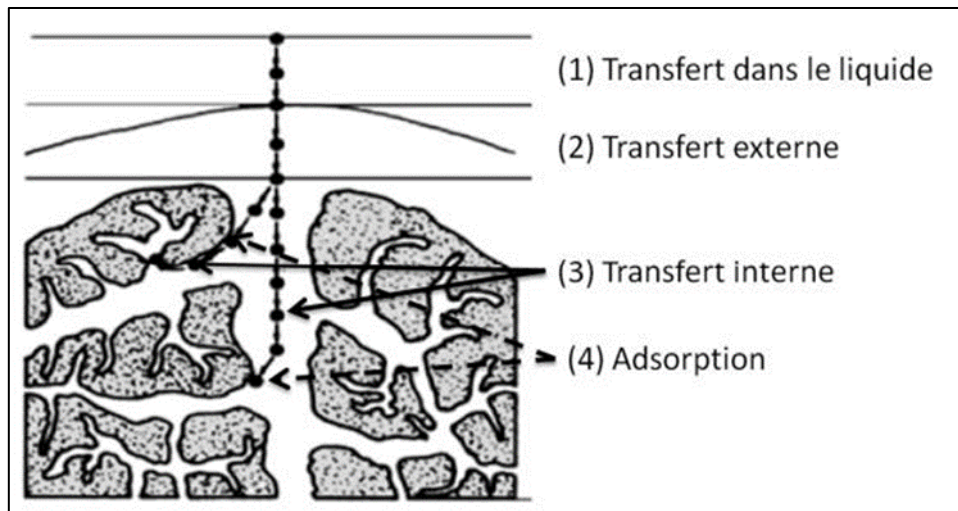


Figure II.8: Différentes étapes de transfert de matière dans un solide poreux.

II.4 Facteurs influant sur l'adsorption

La capacité d'adsorption dépend fortement des caractéristiques de l'adsorbant utilisé. Plusieurs facteurs peuvent avoir un impact sur la capacité et la vitesse de rétention d'un soluté sur un adsorbant lors du processus d'adsorption.

II.4.1 Paramètres liés à l'adsorbant

Les adsorbants jouent un rôle crucial dans le piégeage des composés organiques et inorganiques présents dans les eaux en fonction de leur structure et de leur nature. Les éléments clés sont la taille des particules, la surface spécifique et la porosité. Les caractéristiques principales qui influencent l'affinité d'un adsorbant à l'égard du soluté.

Afin d'assurer une adsorption efficace, il est nécessaire d'établir une affinité entre le solide et le soluté[53, 67].

La diminution de la taille des particules de l'adsorbant entraîne une augmentation de l'adsorption d'une substance spécifique, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance. Ainsi, la subdivision de la particule du solide a un impact direct sur les pores de ce dernier et sur sa surface spécifique qui va voir le jour. Toutefois, lorsque les pores sont plus petits que les diamètres des molécules d'un des composants de la solution, l'adsorption de ce composé ne se produit pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé [68].

II.4.2 Paramètres liés à l'adsorbat

La rétention de l'adsorbat par l'adsorbant pendant l'adsorption est principalement influencée par la masse moléculaire de l'adsorbat, sa polarité, sa taille et sa solubilité. La structure moléculaire devient de plus en plus volumineuse, ce qui rend sa rétention par certaines phases solides difficile. De plus, l'adsorption des solutés est influencée par la composition de la solution, car la présence simultanée de plusieurs espèces entraîne une concurrence envers les sites d'adsorption, en particulier pour celles qui ont une structure similaire [67].

L'adsorption est également influencée par la solubilité de l'adsorbat, conformément à la règle de Lundenius : "plus une substance est soluble dans le solvant, plus elle est adsorbée" [69].

II.4.3 Paramètres liés à l'environnement

Il s'agit des conditions opératoires dans lesquelles se déroule le processus dont les plus influents sont :

II.4.3.1 Le pH du milieu

Le pH d'une solution joue un rôle crucial dans l'analyse des phénomènes d'adsorption, car sa valeur a un impact significatif sur les équilibres chimiques. Il est même possible que le pH modifie la nature de la surface de l'adsorbant et la rende plus ou moins active par rapport à l'adsorbat[70]. Le pH d'une solution aqueuse est l'un des paramètres les plus importants de l'adsorption en phase liquide à cause de son influence sur la charge de la surface de l'adsorbant et l'ionisation des groupes fonctionnels de l'adsorbat [71].

II.4.3.2 La température

L'adsorption est un processus global qui découle de diverses étapes à l'interface entre le solide et le liquide. Elle peut être influencée par la température, la réaction adsorbat-adsorbant

doit être exothermique ou endothermique. Ainsi, Étant donné que l'adsorption physique est exothermique, les résultats sont plus positifs à froid, tandis que l'adsorption chimique est plus efficace en augmentant la température. Selon la loi d'ARRHENIUS, la vitesse d'adsorption est réduite en fonction de la température. En optant pour une température adéquate, il est possible d'obtenir une adsorption améliorée [71].

II.4.3.3 Le temps de contact adsorbat-adsorbant

A l'équilibre, il y a échangé dynamique entre les molécules de la phase adsorbée et celles restantes en solution [72].

II.4.3.4 La vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation joue un rôle important sur l'adsorption, car la fixation des molécules de l'adsorbat sur le solide augmente lorsque la vitesse d'agitation augmente.

II.4.3.5 Les concentrations en adsorbant et adsorbat

La concentration des espèces réactives est liée au nombre de chocs efficaces intermoléculaires, ce qui signifie que plus la concentration en une entité réactive (ou réactif) est élevée, plus le nombre de chocs par unité de temps et de volume est élevé. L'augmentation de la concentration en espèce réactive entraîne une augmentation de la vitesse de la réaction [69].

II.5. Isothermes d'adsorption

Les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas tous de la même façon. On aborde souvent les phénomènes d'adsorption en se basant sur leur comportement isotherme. Les courbes isothermes illustrent la relation entre la quantité et l'équilibre d'adsorption.

L'adsorption et la concentration en soluté dans un solvant spécifique à une température constante.

La plupart des isothermes peuvent être classées en cinq catégories en fonction de leur apparence. Cependant, il est possible de trouver des variantes à chaque type d'isotherme ou des isothermes représentant des combinaisons d'isothermes classiques [73].

II.5.1. Principaux types d'isotherme d'adsorption liquide-solide

La classification la plus utilisées, des isothermes d'adsorption en phase aqueuse est proposée par Giles et al [74, 75]. (Figure II-9)

Les mécanismes d'adsorption sont expliqués par des isothermes d'adsorption qui relient la concentration de la substance en solution à l'équilibre (mg L^{-1}) à la quantité (q_e) adsorbée sur la phase solide (mg.g^{-1}) à température constante.

Quatre classes principales sont identifiées, elles sont basées sur la configuration de la partie initiale de l'isotherme : classe S, classe L, classe H, classe C

- L'isotherme en S :

Se distingue par une pente qui augmente en fonction de la concentration et de la substance en solution. Elle exprime une différence d'affinité de l'adsorbant par rapport à la substance adsorbée à des concentrations basses [74].

- Les isothermes en forme de L

(Isotherme de Langmuir) Il suggère que le solide se sature progressivement. L'utilisation de ce genre d'isotherme permet d'expliquer les interactions chimiques et/ou physiques entre les molécules du soluté et l'adsorbant [74].

- Les isothermes en forme H

Représente une forme extrême de la courbe L, qui illustre une affinité élevée de la phase solide envers la substance adsorbée à des concentrations faibles.

- Les isothermes en forme C

Décrit une relation relativement stable entre les adsorbants et les adsorbats. Cela suggère que le rapport entre la concentration du composé retenu sur la phase solide et celle en solution reste constant, peu importe la concentration [74].

Il est possible d'obtenir ce genre d'isotherme soit par une distribution constante de la substance entre la région intrafaciale et externe, soit par une augmentation proportionnelle du nombre de sites adsorbants avec la concentration de l'adsorbat. En chimie des sols, l'isotherme L est largement utilisée. On utilise différentes équations d'isothermes pour reproduire les données expérimentales.

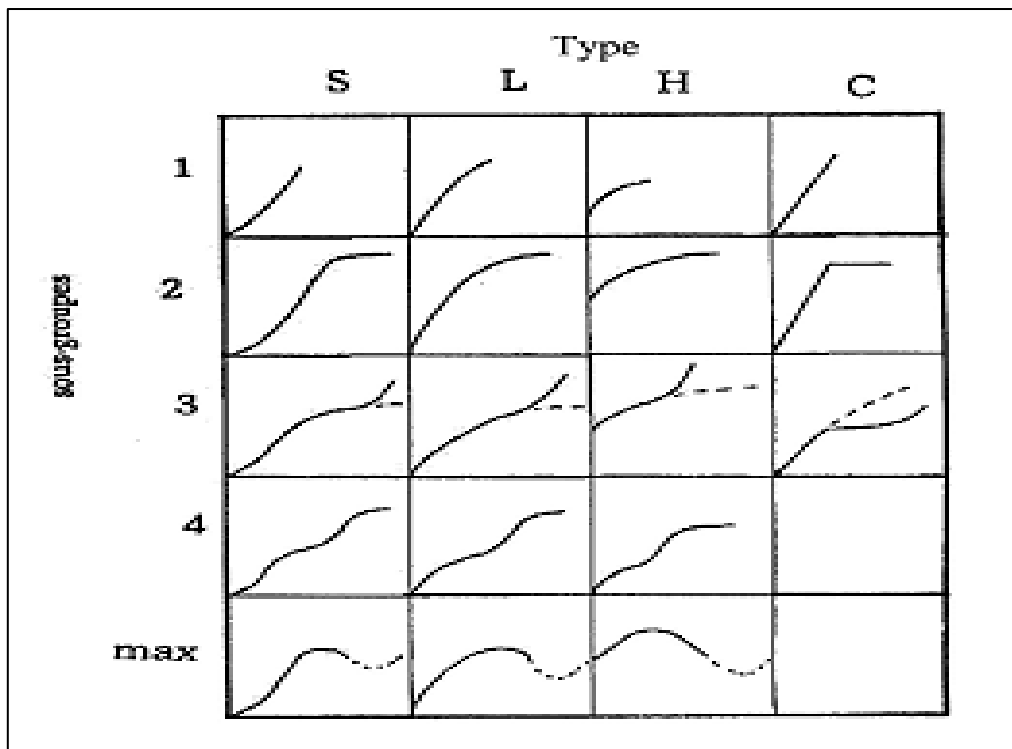


Figure II.9: Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al, 1974 [74].

II.6. Modélisation des isothermes

La modélisation des isothermes permet d'obtenir des paramètres essentiels sur le processus d'adsorption, les caractéristiques de surface et les affinités entre l'adsorbant et l'adsorbé. L'isotherme d'adsorption indique comment les molécules d'adsorbant sont distribuées entre les phases liquides et les phases solides où le processus d'adsorption atteint un état d'équilibre est indiqué par l'isotherme d'adsorption.

Les modèles les plus fréquemment utilisés à trois paramètres sont les modèles de Langmuir et Freundlich.

II.6.1 Modèle de Langmuir

La théorie proposée par Langmuir en 1916 [76], ce modèle est très utile pour l'adsorption mono-moléculaire d'un soluté en formant une monocouche à la surface d'un adsorbant, il est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies :

L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini ;

Chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée ;

L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins.

Il est décrit par l'expression suivante [77] :

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

Avec :

q : quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (capacité d'adsorption) (mg/g).

q_m : Capacité d'adsorption à la saturation (mg/g).

C_e : Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (mg/l).

K_L : la constante de Langmuir

II.6.2 Le modèle de Freundlich

Contrairement au modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich est utilisé pour décrire l'adsorption sur un solide ayant une surface hétérogène. Il est basé sur les deux hypothèses suivantes :

- ✓ La quantité des sites susceptibles d'adsorber composé est illimitée.
- ✓ Les affinités chimiques des sites décroissent lorsque la quantité adsorbée augmente

Cette équation de l'isotherme est la plus utilisée pour représenter les données expérimentales [78]. Les concentrations adsorbées et en solution sont liées par la relation suivante

$$\ln q_e = \ln k_f \times \frac{1}{n} \times \ln C_e \quad (\text{II.2})$$

Avec :

q_e : quantité adsorbée par gramme du solide.

C_e : concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

K_f et $1/n$: constantes de Freundlich caractéristique de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné

II.6.3 Modèle de la physique statistique

Les modèles classiques de Langmuir et Freundlich permettent d'interpréter les phénoménologies de manière restreinte. De plus, afin de mieux comprendre le comportement et l'évolution des systèmes physiques qui contiennent un grand nombre de particules (systèmes macroscopiques) en utilisant les caractéristiques de leurs composants microscopiques (atomes, molécules, ions, ...), nous avons opté pour une approche basée sur la physique statistique.

La physique statistique est le domaine de la physique (en référence à la théorie des probabilités et des statistiques) qui permet de lier les caractéristiques microscopiques des atomes et des molécules aux caractéristiques macroscopiques des métaux. Selon Dotto et al[79], cette théorie explique la thermodynamique comme le résultat naturel des statistiques, de la mécanique classique et de la mécanique quantique, à un niveau microscopique. Le principe de la physique statistique a été utilisé pour développer plusieurs modèles d'adsorption [80].

Quelques hypothèses simplificatrices sont adoptées afin d'établir de telle expression du modèle de physique statistique [79, 81] :

- i. On néglige les interactions mutuelles entre les molécules d'adsorbat (à l'état libre). Les molécules d'adsorbat sont traitées alors comme un gaz parfait.
- ii. Le phénomène d'adsorption est un processus d'échange de particule de l'état libre à l'état adsorbé par le fait qu'un nombre variable de molécules interagissent avec N_m sites récepteurs situés sur une unité de masse de l'adsorbant, on l'étudie donc en utilisant l'ensemble grand canonique. La réaction ci-dessous résume l'équilibre atteint pour chaque mesure expérimentale de la quantité adsorbée entre la phase adsorbée et non adsorbée.



Où n est un coefficient stœchiométrique représentant la fraction ou le nombre de molécules A adsorbées par site S .

Les modèles de la physique statistique ont été utilisées pour ajuster les données d'équilibre et pour estimer certains paramètres physicochimiques à l'aide des équations suivantes [80]:

Modèle M 1 a un site d'énergie :

$$q_e = \frac{n \times N_m}{1 + \frac{C_1}{C_e}} \quad (\text{II.4})$$

Modèle M 2 a deux sites d'énergie :

$$q_e = \frac{n_1 \times N_{m1}}{1 + \frac{c_1}{c_e}} + \frac{n_2 \times N_{m2}}{1 + \frac{c_2}{c_e}} \quad (\text{II.5})$$

Modèle M3 a trois sites d'énergie :

$$q_e = \frac{n \times N_m}{1 + \frac{c_1}{c_e}} + \frac{n_2 \times N_{m2}}{1 + \frac{c_2}{c_e}} + \frac{n_3 \times N_{m3}}{1 + \frac{c_3}{c_e}} \quad (\text{II.6})$$

Avec [80] :

n_1, n_2 et n_3 = est le nombre de molécules adsorbées par site,

c_1, c_2, c_3 (mg/L) = est la concentration à demi-saturation,

N_m (mg/g) = est la densité de sites récepteurs,

q_e (mg/g) = est la quantité adsorbée,

c_e (mg/L) = est la concentration à l'équilibre.

Pour les systèmes solides-liquides, l'énergie d'adsorption qui caractérise les interactions entre les adsorbats et la surface de l'adsorbant peut être exprimée par l'équation suivante [82].

$$C_1 = C_s \exp\left(-\frac{\Delta E^a}{RT}\right) \quad (\text{II.7})$$

Où ΔE_a est l'énergie molaire d'adsorption (J.mol⁻¹), C_s (mg. L⁻¹) est la solubilité du colorant, R est la constante des gaz parfaits (kJ.mol⁻¹. k⁻¹), et T est la température (°K)

En supposant que la surface de l'adsorbant est parallèle aux molécules adsorbées ($n < 1$), on définit le nombre de fixation :

$$n' = \frac{1}{n} \quad (\text{II.8})$$

n' : est le nombre de sites occupés par une molécule.

Il faut noter que l'expression de la quantité adsorbée à saturation N_{sat} peut être directement déduite du modèle et qu'elle dépend de n et N_m [83, 84]:

$$N_{sat} = n \cdot N_m \quad (\text{II.9})$$

II.7. Cinétique d'adsorption

La vitesse d'adsorption est le deuxième critère qui évalue la performance épuratoire d'un adsorbant. Cela revêt une grande importance tout comme les isothermes d'adsorption [85]. On utilise différents modèles de la cinétique d'adsorption pour analyser le mécanisme du processus d'adsorption, tels que le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo second ordre et le modèle de diffusion intra particulaire...La réaction chimique. Les résultats expérimentaux sont souvent analysés en utilisant deux modèles cinétiques [86].

II.7.1 Modèles basés sur la réaction

II.7.1.1 Modèle de pseudo- premier ordre

C'est le plus ancien des modèles cinétiques, il a été proposé par Lagergren en 1898, c'est un modèle cinétique irréversible d'ordre un basé sur la quantité de colorant fixée à la surface de la particule son expression est de pseudo- premier ordre pour l'adsorption en phase liquide [87] :

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

Après intégration de l'équation entre les instants 0 et t on obtient :

$$\text{Ln} \left(\frac{q_e - q_t}{q_e} \right) = k_1 t \quad (\text{II. 11})$$

Avec :

k_1 : Constante de vitesse du pseudo-premier ordre en min^{-1} .

t : Temps de contact en min.

q_e : Capacité d'adsorption du matériau en monocouche (équilibre expérimental) en mg/g.

q_t : Quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'instant t en mg/g.

Les valeurs de k_1 et q_e peuvent être calculées en portant graphiquement $\text{Ln} (q_e - q_t)$ en fonction de t.

II.7.1.2 Modèle de pseudo- seconde ordre

La cinétique d'adsorption est caractérisée par ce modèle qui il a été proposé par (Ho et McKay, 1998) admet une adsorption rapide du soluté sur les sites d'énergie élevée et une adsorption relativement lente sur les sites d'énergie faible.

Le modèle cinétique du pseudo-second ordre est exprimé selon l'équation suivante :

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

Avec ;

K_2 : Constante de vitesse du pseudo-second ordre (g. mg⁻¹. min⁻¹).

Après intégration, l'équation (II. 8) devient :

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{II. 13})$$

Le tracé de $\frac{t}{qt}$ en fonction du temps t donnera une droite de pente égale à $\frac{1}{q_e}$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\frac{1}{k_2 q_e^2}$. Ces valeurs obtenues permettent la détermination de la constante de vitesse apparente K_2 et la capacité d'adsorption du matériau à la saturation (q_e) [88].

II.7.2 Modèles basés sur la diffusion

II.7.2.1 Modèle de la diffusion intra particulaire

L'adsorption peut être régulée par une ou plusieurs étapes qui permettent le transfert du soluté du centre de la solution vers la surface du solide. Dans les environnements très agités, la diffusion par le film (diffusion externe) est plus rapide que la diffusion intra articulaire. On aborde cette question en utilisant le modèle de diffusion intra particulaire de Weber et Morris, qui se présente de la manière suivante [89] :

$$q_t = k_d t^{1/2} + C \quad (\text{II. 14})$$

Avec :

k_d : Constante de vitesse (mg / g. min^{1/2}).

C : Constante liée à l'épaisseur de la couche limite (mg/g).

Plus C est élevé, plus l'influence de la couche limite sur le transfert de matière est significative. Lorsque la représentation de la quantité adsorbée en fonction de $t^{1/2}$ est droite, cela signifie que le processus est régulé par la diffusion intra-particulaire. Cependant, s'il y a plusieurs tronçons de droite, la cinétique est régie par plusieurs étapes. Le transfert de masse par diffusion externe (film) n'a un impact significatif qu'au début du processus, avec une première portion de droite suivie de la diffusion intra particulaire.

II.8 Paramètres thermodynamiques liées au processus d'adsorption

Les concepts de thermodynamique revêtent une grande importance car ils se concentrent sur les résultats énergétiques des réactions. En général, les autres décrivent le phénomène d'adsorption en se basant sur la capacité maximale de rétention et l'affinité. Cela permet de saisir l'état d'équilibre d'adsorption et de déterminer l'énergie nécessaire lors du processus d'adsorption.

En général, une transformation ou une modification d'un système est conditionnée par l'état initial et final, puis par une variation de l'énergie libre de Gibbs (ΔG°).

Si les molécules réagissent à une surface, l'énergie de Gibbs se manifeste sous deux formes : l'enthalpie (ΔH°) (la chaleur d'adsorption) qui représente les énergies d'interaction entre les molécules et la surface adsorbant, et l'entropie (ΔS°) qui représente la variation et l'organisation des molécules dans la phase liquide et sur la surface.

La relative importance de l'enthalpie et de l'entropie varie en fonction du système adsorbat-adsorbant envisagé.

La relation thermodynamique de Gibbs-Helmholtz :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{II.15})$$

ΔH° : variation d'enthalpie standard (KJ.mol^{-1}).

ΔS° : variation d'entropie standard ($\text{J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être endothermique ($\Delta H^\circ > 0$) ou exothermique ($\Delta H^\circ < 0$). La mesure de l'enthalpie standard ΔH° est le critère fondamental qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

La relation thermodynamique (II.6) associée à la relation de Vant'Hoff (II.7) [90] :

$$\Delta G^\circ = -RT \log D \quad (\text{II.16})$$

D est défini comme le rapport entre les quantités fixées par gramme de solide et la quantité restant en solution par volume de solution. L'affinité du soluté à l'adsorbant est définie par le coefficient de distribution, qui peut être exprimé par l'expression suivante :

$$D = \frac{q_e}{c_e} \quad (\text{II.17})$$

Avec :

D : Coefficient de distribution de l'adsorption à l'équilibre.

q_e : Concentration à l'équilibre de l'espèce adsorbée (mg/L).

C_e : Concentration à l'équilibre de l'espèce dans la solution (mg/L).

Nous pouvons déterminer l'enthalpie et l'entropie à partir de l'équation :

$$\mathbf{\ln D = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}} \quad \mathbf{(II. 18)}$$

Le tracé de la droite D en fonction de $1/T$ permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔH et ΔS à partir de l'ordonnée et la pente. Pour que l'adsorption soit effective, il faut que l'énergie libre soit négative [38,39].

Chapitre III : Résultats et discussion

Dans ce dernier chapitre, nous abordons l'étude de l'efficacité des argiles pour épurer une solution aqueuse contenant le colorants vert brillant 'VB'. Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence des différents paramètres sur la capacité d'adsorption : le temps de contact, la concentration de la molécule adsorbée, le pH de la solution, la masse d'adsorbant, et la température de milieu.

Après, nous avons tenté d'appliquer différentes lois cinétiques telles que les équations de vitesse de pseudo premier-ordre, de pseudo second-ordre, et le modèle diffusion intra particulaire pour simuler les données expérimentales de la cinétique d'adsorption du colorant.

En dernière étape, nous avons étudié les isothermes d'adsorption dont les paramètres expriment les propriétés de surface et l'affinité de l'adsorbant. Les isothermes d'adsorption peuvent être générées sur la base de nombreux modèles théoriques, tel que le modèles de Langmuir, Freundlich ainsi que la modélisation de la physique statistique.

III.1 L'adsorbat et l'adsorbant

III.1.1 Caractéristiques du Vert brillant

Le vert brillant (VB) est l'un des colorants cationiques les plus importants, il est également employé en textile et dans l'impression de papier, tache biologique, agent dermatologique et médecine vétérinaire [91]. Le vert brillant cause plusieurs effets sur les êtres humains comprenant l'irritation à l'appareil gastro-intestinal, des brûlures d'œil, nausée et vomissement, irritation à la région respiratoire et irritation à la peau [92]. Le vert brillant peut former aussi des produits dangereux comme les oxydes de carbone, oxydes d'azote, et oxydes de soufre dus à la décomposition sur le chauffage [93].

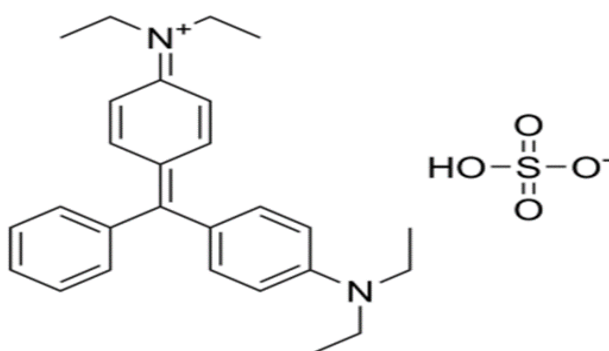


Figure III.10: Structure chimique du vert brillant [94].

L'ensemble des caractéristiques physico-chimiques du vert brillant est récapitulé dans le tableau suivant :

Tableau III.6: Caractéristiques physico-chimiques du Vert Brillant.

Nom Usuel [95]	Vert brillant
	Vert basique 1
Appellation chimique [94]	Sulfate d'anhydride de carbonyle de di-(p-diéthylamino) triphényl
Famille	Colorant basique
Formule chimique [96]	$C_{27}H_{34}N_2O_4S$
Masse molaire [mg/l] [96]	482.63 g.mol ⁻¹
Pureté(%) [96]	99,8
Densité volumique (Kg/m³) [96]	500-600
Solubilité dans l'eau [96]	100 g/l à 20°C
λ_{max} (nm) [8][97]	624
PKa [94]	2.62 - 4.93
pH [98]	6,9

III.1.2 L'adsorbant

Dans le but de la valorisation de déchets médicaux périmés des supports adsorbants efficace comparable à d'autres adsorbants, richesse en composés minérale (silicate de magnésium et d'aluminium). Nous avons été conduits à utiliser un médicament périmé argileux le smecta et de l'applique dans le domaine de l'environnement.

La diosmectite est le composant principal du smecta, a une forme spécifique de smectite ((Na, Ca)_{0,3}(Al, Mg)₂Si₄O₁₀(OH)₂.nH₂O), un groupe d'argiles minérales auquel appartient également la montmorillonite. Elle est particulièrement reconnue pour ses applications médicales, notamment dans le traitement des troubles gastro-intestinaux.

Bien que la montmorillonite et la diosmectite appartiennent au même groupe de smectites et partagent des propriétés similaires, elles sont utilisées différemment en raison de leurs applications spécifiques. La montmorillonite est plus largement utilisée dans des applications industrielles et environnementales, tandis que la diosmectite est principalement utilisée dans le domaine médical pour ses effets bénéfiques sur la santé gastro-intestinale.

III.1.2.1 Préparation

L'argile a été lavée plusieurs fois à l'eau du robinet, puis à l'eau distillée pour éliminer quelque composant de cette argile tel que les aromes ..., puis filtrés et étalés sur plan propre à l'air libre, ensuite séchés à l'étuve à 110°C pendant 24h puis stockés à l'abri de l'air dans des flacons hermétiquement fermés.

III.2 Appareillage

III.2.1 La spectroscopie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-Visible repose sur l'interaction entre la lumière et la matière dans la région proche de l'ultraviolet (UV) à l'infrarouge (IR), offrant ainsi une information structurale minimale mais une analyse quantitative significative. La loi Beer-Lambert constitue le fondement de la colorimétrie [99].

$$A = \log (I / I_0) = \epsilon . C . L \quad (\text{III.1})$$

Où :

A : Absorbance.

I : intensité de lumière sortante.

I₀: Intensité de lumière entrante.

ε : Coefficient d'extinction spécifique du soluté (L/mg.cm) ou (L/mol.cm).

C : La concentration du soluté (mg/L) ou (mol/L).

L : épaisseur de la cellule optique (cm) [43].

- ❖ Les spectres d'adsorption de l'UV-visible du VB ont été obtenus par un balayage spectral, entre 450 et 800 nm, d'une solution de colorant de concentration 100mg.L⁻¹. La longueur d'onde maximale de cette solution a été observé à λ_{max} =625 nm.

III.3 Protocole expérimental

III.3.1 Mode opératoire

Le mode opératoire pour les essais d'adsorption du colorant vert brillant par l'argile en poudre en mode batch est décrit comme suit : Préparer une solution mère du colorant à une concentration de 1 g/L. Diluer cette solution mère pour obtenir des concentrations initiales du colorant variant de 100 à 200 mg/L ensuite prélever des volumes appropriés des solutions mères diluées pour obtenir les concentrations souhaitées du colorant. Ajouter 0,05 g d'argile en poudre à chaque échantillon puis ajuster les valeurs de pH des solutions préparées en utilisant des tampons appropriés pour atteindre des valeurs de pH de 3, 5, 7, 9 et 11. Agiter les solutions à une vitesse de 220 tr/min pendant une durée de 120 minutes à une température ambiante équivalente à 25°C, Prélever des échantillons à des intervalles de temps réguliers, toutes les 10 minutes pendant la période d'agitation après Centrifuger les échantillons prélevés pendant 10 minutes à une vitesse de 4000 tr/min pour séparer l'argile adsorbée du colorant en solution. Analyser les échantillons centrifugés par spectrophotométrie UV-visible à une longueur d'onde de $\lambda_{\max}=625$ nm pour mesurer la concentration du colorant adsorbé à chaque intervalle de temps. Ce mode opératoire assure des conditions standardisées pour chaque essai d'adsorption et permet de quantifier l'efficacité de notre adsorbant dans l'élimination du colorant vert brillant de la solution.

Les équations suivantes sont utilisées pour calculer les rendements et la capacité d'adsorption. Cette dernière est généralement exprimée par la relation suivante [100] :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (\text{III.2})$$

Où :

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

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L) à $t = 0$.

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

V : volume de la solution (L).

m : masse (g).

Le rendement R(%) est exprimé par la relation suivante :

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \quad (\text{III.3})$$

C_t : La concentration de vert brillant en (mg/L) à un instant (t).

III.4 La courbe d'étalonnage

La solution aqueuse du colorant étudié a été préparée en tenant compte de leurs solubilités par dissolution respective de leur poudre dans l'eau distillée. Nous avons utilisé la méthode qui consiste à préparer tous d'abord une solution mère de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées à différents pH. Ces dernières seront, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV-visible.

Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage représentant la densité optique (ou absorbance) relative au maximum d'adsorption en fonction de la concentration des solutions aqueuses du vert brillant obéissant ainsi à la loi de Beer- Lambert et serviront à déterminer les concentrations inconnues des solutions après chaque expérience d'adsorption. A titre d'exemple, nous avons donné la courbe d'étalonnage du vert brillant à pH= 7.

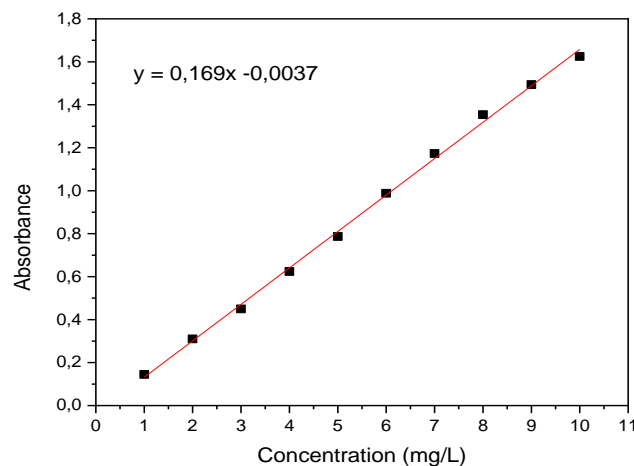


Figure III.11: Courbe d'étalonnage du colorant vert

III.5 Effet du temps de contact

Le but d'étudier le temps de contact est pour déterminer le temps nécessaire d'adsorption pour atteindre l'équilibre.

Le temps de contact est déterminé en dispersant 0,05 g d'argile dans une solution de concentration de (100 mg/L) Vert brillant à un pH 7 et à une température ambiante.

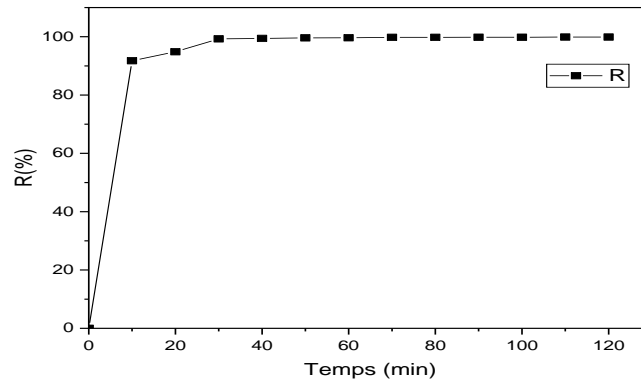


Figure III.12: Effet du temps de contact du vert brillant $[C]= 100 \text{ mg/L}$ (m) d'argile $=0.05\text{g/L}$, $t =120 \text{ min}$, T° ambiante).

On peut décomposer la courbe de la figure III.12 en trois zones distinctes.

La première zone (0-10 min) : on observe une adsorption rapide, probablement en raison de la disponibilité élevée des sites d'adsorption [101].

La deuxième zone (10-70 min) : l'adsorption augmente légèrement, indiquant une adsorption lente, ce qui peut être attribué à la réduction de la disponibilité des sites d'adsorption.

La troisième zone Après 70 minutes : un équilibre est atteint, où le phénomène d'adsorption se stabilise avec un rendement de 99,78 %. Ce résultat suggère que le taux d'adsorption est équivalent au taux de désorption [101].

III.6 Effet de pH

Le pH joue un rôle essentiel et a une influence considérable sur le processus d'adsorption. Afin de mieux comprendre ce phénomène, il est primordial d'établir le pH idéal qui favorise l'adsorption du colorant. Les essais d'adsorption ont été réalisés sur un intervalle de pH compris entre [3 et 11] avec une concentration initiale de colorant vert brillant de 100 mg/L à température ambiante. On a utilisé de l'acide chlorhydrique (HCl) et de la soude (NaOH) pour ajuster le pH des solutions. La Figure III.4. Présente les résultats des expériences.

Tableau III.7: Valeurs de pH et les rendements de l'adsorption

pH	Rendement (%)	Quantité adsorbé (mg.g ⁻¹)
3	99,17	198,331
5	99,70	199,408
7	99,78	199,550
9	98,82	197,633
11	98,82	197,633

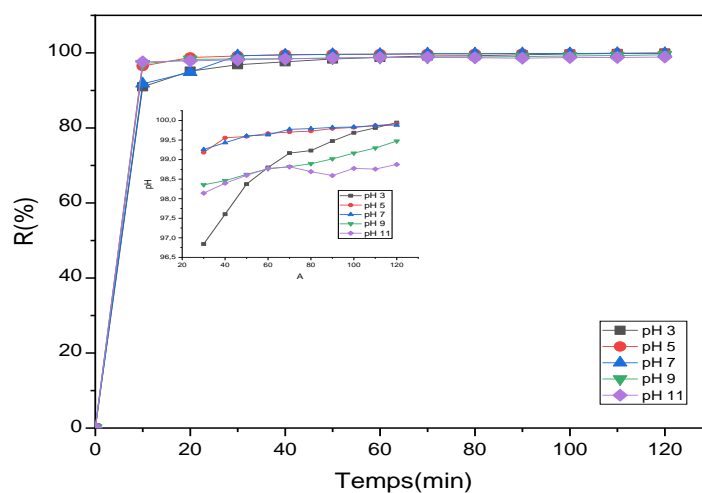


Figure III.13: Influence du pH sur le rendement d'élimination du vert brillant ($[C] = 100$ mg/L, 1 m d'argile = 0.05 g, $t = 120$ min, T° ambiante).

La figure III.13 montre que la vitesse d'adsorption est rapide au début du processus et devient progressivement lente pendant le temps d'agitation jusqu'à atteindre l'équilibre pour tous les pH.

Les résultats obtenus indiquent que Le rendement d'élimination augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale 99.16 % à pH = 3 ; 99.70 % à pH = 5 ; 99.78% à pH = 7 ; 98.82 à pH = 9 et 98.82 à pH = 11 soulignant l'impact positif de l'augmentation du pH sur le rendement.

Traitants l'adsorption de colorants cationiques VB par l'argile, montrent que L'augmentation du pH augmente légèrement la capacité d'adsorption du vert brillant. En effet les capacités d'adsorption à l'équilibre sont respectivement 198,331 mg. g⁻¹ pour un pH=3, et 199,550

mg. g⁻¹ pour un pH=7. L'explication réside dans la nature de charge de surface de l'adsorbant et son interaction avec l'adsorbat [102].

III.7 Effet de concentration :

Pour étudier l'influence de ce paramètre, des expériences ont été réalisées à un pH de 7. Les essais ont été effectués avec des concentrations de colorant variant de 100 mg/L à 200 mg/L, tandis que tous les autres paramètres étaient maintenus constants. Les résultats de ces expériences sont présentés dans la Figure III.14.

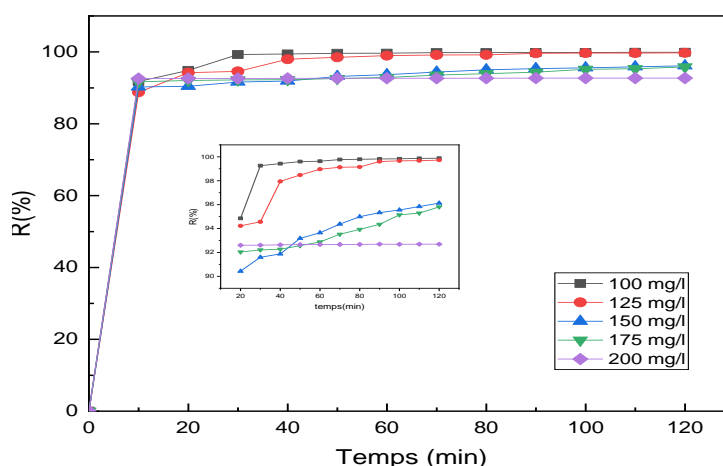


Figure III.14: Effet de la concentration vert brillant sur le rendement de l'adsorption (pH =7, la masse d'argile = 0.05 g/L, temps =120 min, T° ambiante).

Tableau III.8: Valeurs des concentrations et rendements de l'adsorption

Concentrations	Rendement (%)	Quantité adsorbé (mg. g ⁻¹)
100 mg/l	99,78	199,550
125 mg/l	99,13	247,822
150 mg/l	94,37	283,112
175 mg/l	93,52	327,325
200 mg/l	92,66	370,674

La figure III.14 représentent les courbes d'évolution de la quantité du colorant adsorbée par gramme d'argile en fonction du temps de contact à différentes concentrations initiales (100-

200 mg. L⁻¹) en colorant pour l'argile. Illustration d'une tendance où la vitesse d'adsorption est initialement rapide (0-10) min avant de diminuer progressivement au fur et à mesure de la durée d'agitation jusqu'à atteindre un état d'équilibre après 70 minutes, quelle que soit la concentration. Lorsque la concentration initiale est de 100 mg/l, le taux d'élimination atteint 99.78%, tandis que pour une concentration de 200 mg/l, le taux d'élimination est de 92.66%. On peut conclure qu'à des concentrations faibles, la quantité adsorbée diminue, tandis qu'à des concentrations plus élevées, la quantité adsorbée augmente davantage des molécules de vert brillant sont disponibles pour interagir avec la surface de l'argile en poudre.

On remarque que le temps d'équilibre est indépendant de la concentration et que la quantité adsorbée à l'équilibre augmente avec la concentration. On remarque également que la vitesse initiale d'adsorption augmente avec la concentration, ceci est dû au fait que la diffusion des molécules du colorant de la solution à la surface de l'adsorbant est accélérée par l'augmentation de la concentration en colorant [103].

III.8 Effet de température

Pour analyser l'impact de la température sur l'adsorption du vert brillant, les expériences ont été réalisées à un pH 7. On a réalisé des essais en utilisant des concentrations de colorant de 100 mg/L, en fluctuant la température entre 20 et 50 °C. Les résultats sont exploités dans la Figure III-15.

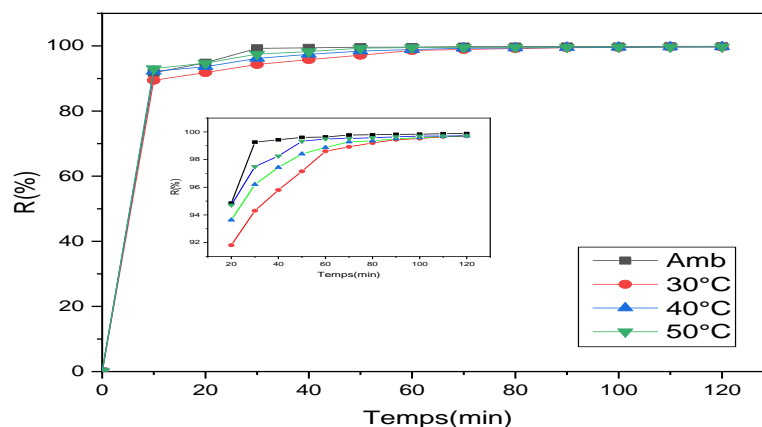


Figure III.15: Effet de la température sur l'adsorption du vert brillant (pH =7, m d'argile = 0.05 g/L, t =120 min).

Comme le montre la figure (III.15), la température a un effet important et significatif sur le processus d'adsorption [104]. Cette influence sur la capacité d'adsorption du Vert brillant est illustrée par l'aspect de la figure. Entre 20 C° et 50 C°, on observe une légère baisse de 99,78 à 99,53%, ce qui suggère que ce processus d'adsorption est exothermique [105]. Étant donné que la désorption du VB par l'argile peut se produire à des températures plus élevées, la meilleure efficacité d'élimination a été trouvée à 20 C° [105].

III.9 Modélisation des isothermes d'adsorption

III.9.1 Type des isothermes d'adsorption

Pour déterminer le type d'isotherme d'adsorption, on a tracé Q_e en fonction de C_e , et l'aspect de la courbe est illustré dans la figure III.16

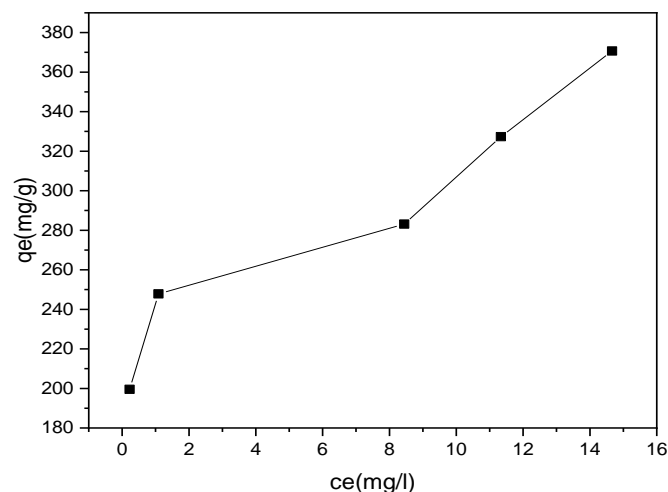


Figure III.16: Isotherme d'adsorption du VB par l'argile SM

Cette allure montre que ce type d'adsorption est de Type L-3 [106].

III.9.2 Modèle d'isotherme

Les isothermes d'adsorption sont extrêmement pratiques pour comprendre le processus d'adsorption [93]. On les obtient tout d'abord en connaissant le temps de contact, puis en représentant graphiquement $Q_e = f(C_e)$ où Q_e et C_e sont respectivement la quantité de colorant adsorbé par gramme d'adsorbant et la concentration à l'équilibre du VB. Les isothermes d'adsorption offrent également des renseignements concernant l'adsorption

monocouche ou multicouche, ainsi que l'existence d'interactions latérales entre les molécules ou non.

La nature d'équilibre de l'adsorption a été décrite en utilisant des modèles d'isothermes non linéaires tels que Langmuir, Freundlich et la physique statistique.

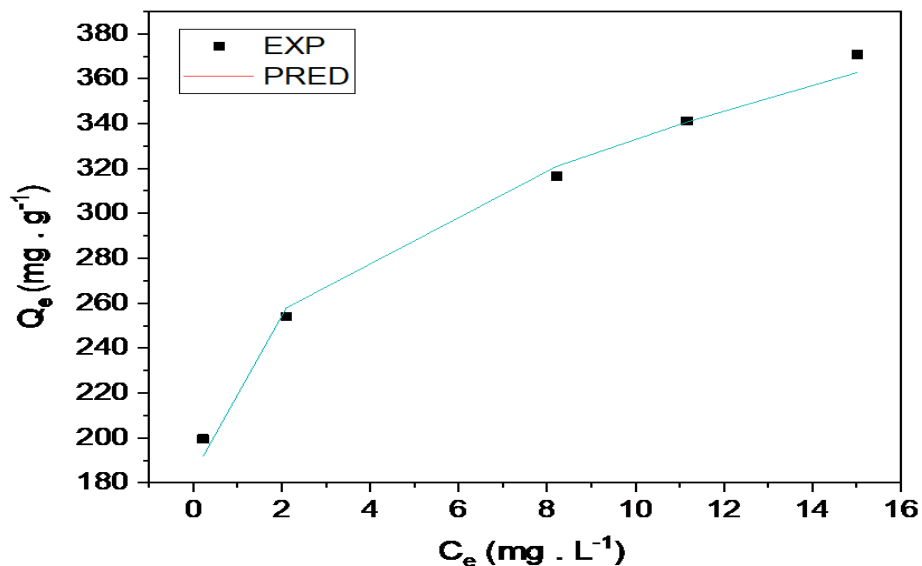


Figure III.17: La modélisation de l'isotherme non linéaire physique statistique.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau III.9

Tableau III.9: Les valeurs des constants de l'analyse physique statistique.

	Modèle 2	Modèle 1	Modèle 3	Langmuir	Freundlich
R^2	0,998	0.9809	0.9758	0.9792	0.9850
n_1	1,14				
n_2	0,82				
N_{m1}	315,50				
N_{m2}	86,96				
n'_1	0,88				
n'_2	1,23				

C_1 (mg/g)	1,96
C_2 (mg/g)	3,26
$N_{\text{asat } 1}$	360,08
$N_{\text{asat } 2}$	70,89
ΔE_1 (kJ/mol)	26,41
ΔE_2 (kJ/mol)	25,17

Les valeurs de R^2 obtenues indiquent que le modèle M2 décrit d'une manière satisfaisante les données expérimentales. Sur la base de ces résultats, nous pouvons conclure que l'adsorption du colorant cationique (VB) sur l'argile peut se produire sur des sites de deux niveaux d'énergie d'adsorption.

De plus, les critères de choix du modèle ne se limitent pas au coefficient de corrélation R^2 , mais ils sont également basés sur la signification physique des paramètres obtenus.

Le paramètre stérique n présente le nombre ou la fraction de molécule (s) adsorbée (s) par site. En effet, lorsque ce paramètre est supérieur à l'unité, l'adsorption est multimoléculaire et les molécules peuvent interagir avec une position verticale sur la surface de l'adsorbant. Par contre, la molécule est multi-ancrée sur la surface solide avec une position horizontale où le paramètre n est inférieur à l'unité [107].

Dans notre cas, il est observé pour les deux niveaux d'énergie que la valeur de n_1 est supérieure à 1, le nombre d'ancrage n' , représente le nombre de sites occupés par une molécule ($n_1'=0,88$), indiquant que dans ce cas la fixation du VB sur l'argile SM est perpendiculaire à la surface, ce qui fait que la molécule n'interagit qu'avec un seul site récepteur [108]. Cela peut donner une agglomération préférentielle et ensuite une adsorption multimoléculaire. Par contre Dans le cas de deuxième niveau d'énergie, la valeur de $n_2 = 0,82 < 1$ ($n_2'=1,23$). On suggère que les molécules du colorant est multi-ancrée avec une position parallèle sur la surface de l'adsorbant. Le nombre d'ancrage, noté n' est égale à 1,23 indiquant qu'une molécule est adsorbée sur un site et un fragment d'un deuxième site.

Les sites récepteurs occupés par les molécules de colorant présentent une densité N_{m1} élevée sur le support tout au long du processus d'adsorption jusqu'à la saturation ($N_{m1} = 315,50$, $N_{m2} = 86,96$). La performance d'adsorption à saturation de $N_{\text{sat}1}$ et $N_{\text{sat}2}$ sont influencées par les paramètres n et N_m , qui sont le résultat de la division du nombre de molécules par site par la densité des sites récepteurs.

L'analyse énergétique est essentielle pour approfondir la compréhension du phénomène étudiée. Concernant les paramètres énergétiques, C_i est lié à l'énergie d'adsorption de la molécule du colorant sur l'adsorbant. Les valeurs de l'énergie d'adsorption du VB ($\Delta E_1 = 26,41 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta E_2 = 25,17 \text{ kJ.mol}^{-1}$) sont positives et inférieure à 80 kJ.mol^{-1} , indiquant ainsi une physisorption.

III.10 Etude de la cinétique de l'adsorption

Pour étudier la cinétique d'adsorption du colorant vert brillant à des concentrations de 100 à 200 mg/L et à un pH de 7, on a examiné trois modèles cinétiques : le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-deuxième ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire.

Les essais d'adsorption du colorant vert brillant à différentes concentrations initiales sur l'argile ont été menés pendant 120 min. L'adsorption du colorant VB par l'argile fait rapidement pendant les dix premières minutes, puis évolue lentement et se stabilise au bout de 40 min.

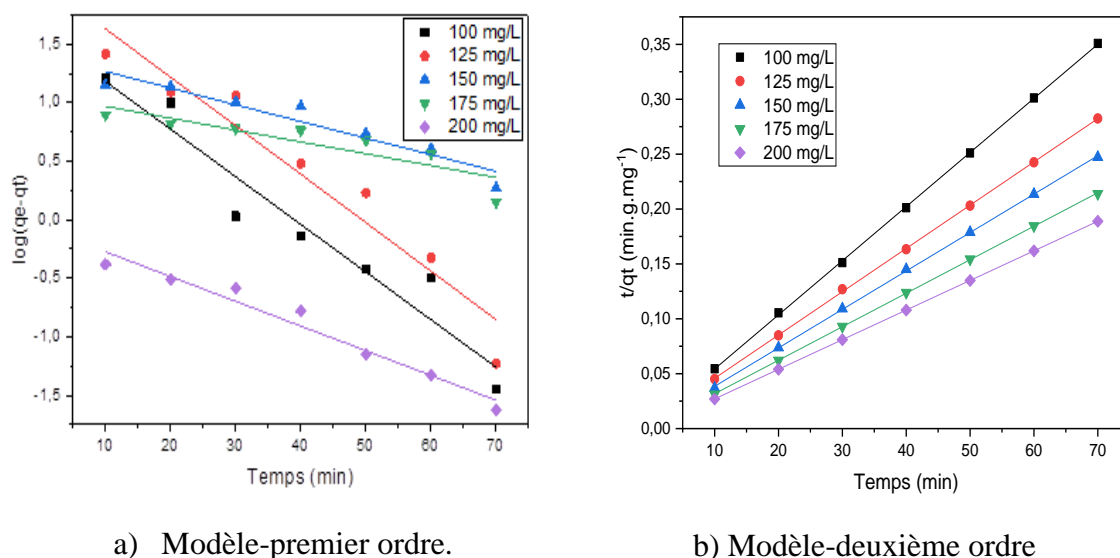


Figure III.18: Modélisation de la cinétique d'adsorption. a) modèle-premier ordre. b) modèle-deuxième ordre

Tableau III.10: Résultat de la modélisation de la cinétique d'adsorption vert brillant

Ordre		Pseudo-premier-ordre			Pseudo-deuxième-ordre		
Résultats expérimentales		$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t$			$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$		
C_0 (mg/L)	$q_{e \text{ exp}}$ (mg/g)	$q_{e \text{ cal}}$ (mg/g)	k_1 (min ⁻¹)	R^2	$q_{e \text{ cal}}$ (mg/g)	k_2 (mg/g.min)	R^2
100	199,550	4,891	0,040	0,931	202,839	0,004	0,999
125	241.230	7,728	0,041	0,931	253,807	0,002	0,999
150	275.467	4,093	0,014	0,911	285,714	0,003	0,999
175	331.289	2,917	0,010	0,773	327,868	0,007	0,999
200	370.331	0,939	0,021	0,962	370,370	0,137	1

D'après les résultats obtenus à partir de la comparaison des deux modèles montrent que le modèle pseudo deuxième ordre représente de manière précise les données cinétiques indiqués sur le tableau 10, on remarque que le modèle de pseudo second ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre de la cinétiques d'adsorption du vert brillant par l'argile ayant un coefficient de corrélation dépassant 99%, car la valeur calculée par le modèle de pseudo-second ordre est très proche à celle déterminée expérimentalement [89].

La constante de vitesse de réaction de second ordre d'adsorption K_2 , augmente d'une façon générale lorsque la concentration de colorant augmente. Cela signifie une concurrence accrue sur les sites actifs d'adsorption [109].

III.11 Diffusion intra-particulaire

Les graphiques de diffusion intra-particulaire illustrent la variation de la quantité de colorant adsorbé (q_t) en fonction du temps ($t^{1/2}$) (la figure III.19). On obtient ces courbes en appliquant le modèle de la diffusion intra-particulaire aux données expérimentales d'adsorption.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau III.11.

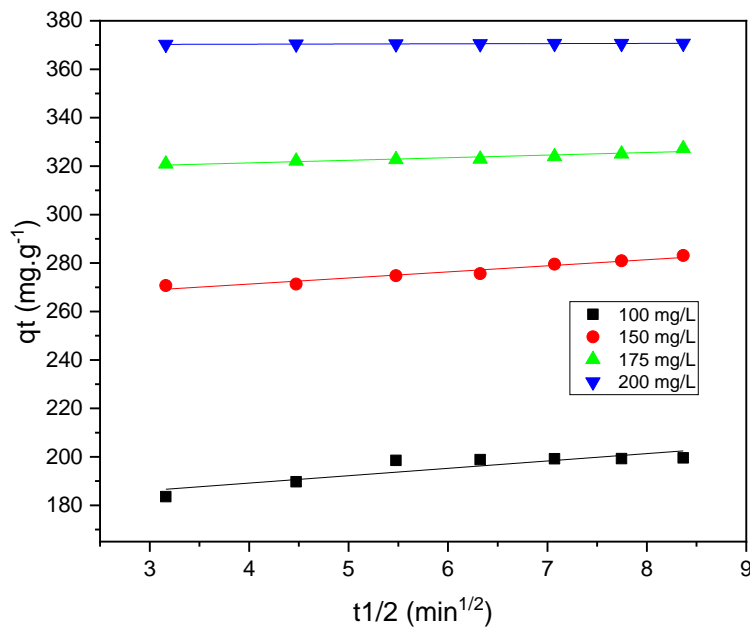


Figure III.19: Modèle cinétique de diffusion intra particulaire.

Tableau III.11: Résultats de la modélisation de la cinétique de diffusion intra-particulaire

$q_t = k_i \cdot t^{1/2} + C$			
C_{colorant} (mg/L)	k_i (mg.g ⁻¹ min ^{-1/2})	C (mg/g)	R ²
100	3,0426	176,998	0,787
150	2,513	261,265	0,947
175	1,072	317,052	0,876
200	0,079	370,036	0,981

Le modèle de Weber et Morris est appliqué pour étudier la diffusion des molécules à travers les particules de l'argile [15]. Les constantes K_{id} et C sont déduites à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine des courbes $q_t = f(t^{1/2})$ respectivement. Les constantes du modèle de diffusion intra-particulaire K_{id} , C et le coefficient de corrélation ($0,78722 < R^2 < 0,98122$) sont représentés dans le tableau III.11 les valeurs de la constante C donne des informations relatives à l'épaisseur de la couche limite. Plus l'intercepte est élevé, plus l'effet de

la couche limite est important. La constante de vitesse de la diffusion intra particulaire k_{ia} diminue et la constante C augmentent avec l'augmentation de la concentration initiale [17]

Si les courbes de la concentration adsorbée en fonction de $(t^{1/2})$ sont des droites passant par l'origine, cela indique que cette étape est limitative. Dans ce cas, les droites de ce modèle ne passent pas par l'origine, ce qui montre que l'étape de la diffusion intra particulaire n'est pas la seule étape limitant de la cinétique d'adsorption [18].

L'applicabilité des deux modèles a montré que le processus d'adsorption est complexe et implique plus d'un mécanisme.

III.12 Les paramètres thermodynamiques

Dans le but d'identifier la nature du processus d'adsorption du VB sur l'argile, nous avons suggéré d'évaluer les paramètres thermodynamiques tels que l'énergie libre, la chaleur d'adsorption (enthalpie) et l'entropie, les résultats des paramètres thermodynamiques obtenus sont regroupés dans la figure III.20 et dans le tableau III.12

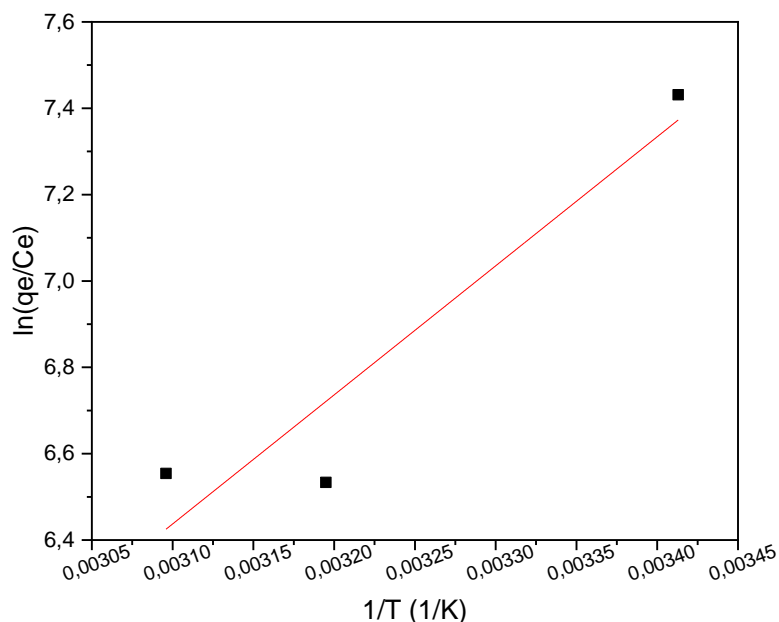


Figure III.20 : Variation de $\ln(q_e/C_e)$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du VB sur l'argile.

Tableau III.12 : les paramètres thermodynamiques ΔG° , ΔH° et ΔS° relatif à l'adsorption du vert brillant sur l'argile

T(°k)	ΔG (kJ/mole)	ΔS (J/mole)	ΔH (kJ/mole)
293	-17,960	-23,524	-24,852
313	-17,489		
323	-17,254		

D'après ces résultats on constate que l'énergie libre ΔG° est toujours négative, ce qui montre que l'adsorption du vert brillant sur l'argile est spontanée, indépendamment [110]. En outre, l'adsorption du vert brillant sur l'argile peut être considérée comme une physisorption, car les valeurs de ΔH sont inférieures à 40 KJ/mol. L'enthalpie ΔH° est négative, ce qui suggère que l'adsorption est un processus exothermique et que des températures plus élevées défavorisent cette adsorption. Finalement, ΔS° est négative, ce qui indique que les molécules de vert brillant restent ordonnées à l'interface solide/solution lors de l'adsorption [111].

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif du présent travail était de valoriser un résidu argileux disponible, peu coûteux, en contribuant à l'extension de son emploi dans le domaine de traitement des eaux polluées par un colorant textile. Les procédés utilisant l'adsorption ont constitué souvent une technique de choix, complémentaire à la filière de base. Consiste à utiliser des matériaux tels que l'argile. Dans notre cas on a utilisé l'argile SM qui est un médicament périmé récupéré au sent du centre d'incinération comme adsorbant de colorant textile le VB.

L'étude de l'effet de certains paramètres tels que le temps d'adsorption, le pH de la solution, la concentration initiale du colorant, la modélisation cinétique et celle de l'isotherme ainsi la thermodynamique est nécessaire pour évaluer la capacité d'adsorption de notre adsorbant.

D'après l'ensemble des résultats obtenus, nous pouvons conclure à ce qui suit :

- Le temps de contact pour une adsorption maximale est de 70 min avec $R=99.78\%$.
- Le pH est un facteur très important dans le processus d'adsorption, le travail à $pH=7$ en milieu neutre meilleure que les autres, il favorise l'adsorption de VB sur notre matériau argileux.
- La concentration optimale du VB pour une adsorption optimale est de 100mg/L , avec un taux d'élimination de $(99,78\%)$.
- Le modèle de pseudo-second ordre et un modèle de diffusion intra particulaire sont parfaitement adaptés pour décrire le processus d'adsorption.
- Les résultats de la modélisation d'isotherme indiquent que la physique statistique est le modèle idéal pour cette adsorption, qui a suggéré que l'adsorbant a deux différent énergétique.
- L'adsorption des colorants VB sur l'adsorbant SM a été étudiée en utilisant des modèles de physique statistique. Le modèle à deux sites d'adsorption (M2) donne des résultats satisfaisants. Cependant, le modèle M2 a été adopté car leurs paramètres ajustés sont physiquement plus significatifs.
- Le processus d'adsorption est de nature exothermique puisque l'élimination du colorant VB est favorisé à une température ambiante 20°C .

Conclusion générale

- Le système d'adsorption présente un processus de physisorption.
- Globalement, dans la présente étude, il a été montré que le matériau argileux obtenue à partir d'un médicament périmé est un adsorbant approprié et efficace pour éliminer les colorants des solutions aqueuses. Donc, il serait intéressant d'utiliser ce matériau pour le traitement des effluents industriels chargés en colorants.

Notre étude ouvre la voie à des recherches ultérieures sur la mise en valeur à d'autres médicaments périmés ou à des autres polluants tel le phénol, chloro phénol, les polluants émergent dans le domaine de l'épuration des eaux usées grâce à l'adsorption. Différents autres paramètres sont essentiels pour l'analyse de l'adsorption telle la caractérisation des adsorbants, le changement de conditions de travail qui peut avoir un impact sur la capacité d'adsorption. On peut aussi utiliser des systèmes binaires au lieu des mono systèmes dans les adsorbants et les polluants.

Ils nécessaire de compléter ce travail par une étude économiques grâce à sa grande rentabilité et l'efficacité importante qui peut mener dans la dépollution de ces eaux usées.



Références

Références

1. Gupta, V.K.: Application of low-cost adsorbents for dye removal—a review. *Journal of environmental management*. 90, 2313–2342 (2009).
2. Guivarch, E., Trevin, S., Lahitte, C., Oturan, M.A.: Degradation of azo dyes in water by Electro-Fenton process. *Environmental Chemistry Letters*. 1, 38–44 (2003). <https://doi.org/10.1007/s10311-002-0017-0>.
3. Nigam, P., Armour, G., Banat, I.M., Singh, D., Marchant, R.: Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues. *Bioresource technology*. 72, 219–226 (2000).
4. Ahmed, M.J., Dhedan, S.K.: Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. *Fluid phase equilibria*. 317, 9–14 (2012).
5. Philander, S.: *Encyclopedia of Global Warming and Climate Change*. SAGE Publications, Inc., 2455 Teller Road, Thousand Oaks California 91320 United States (2008). <https://doi.org/10.4135/9781412963893>.
6. Allaby, M., Park, C.: *A dictionary of environment and conservation*. OUP Oxford (2013).
7. Abadi, S.R.H., Sebzari, M.R., Hemati, M., Rekabdar, F., Mohammadi, T.: Ceramic membrane performance in microfiltration of oily wastewater. *Desalination*. 265, 222–228 (2011).
8. Agenson, K.O., Oh, J.-I., Urase, T.: Retention of a wide variety of organic pollutants by different nanofiltration/reverse osmosis membranes: controlling parameters of process. *Journal of Membrane Science*. 225, 91–103 (2003).
9. Gaujous, D.: *La pollution des milieux aquatiques: aide-mémoire*. Tec & Doc Lavoisier (1995).
10. POPULAIRE, R.A.D.E.T.: *Eliminations des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée*.
11. Miquel, G.: *Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé*. Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques (2001).

12. Sancey, B., Morin-Crini, N., Lucas, L.-F., Degiorgi, F., Minary, J.-F., Badot, P.-M., Crini, G.: La bioadsorption sur amidon réticulé pour enlever des métaux des effluents industriels. *Revue des sciences de l'eau*. 23, 275–287 (2010).
13. Bahroun, S., Bousnoubra, H.K.: Évaluation de l'indice de pollution organique dans les eaux naturelles cas de la région d'El Tarf (Nord-Est Algérien). *LARHYSS Journal* P-ISSN 1112-3680/E-ISSN 2521-9782. (2011).
14. Trevors, J.T., Saier, M.H.: Regulation of pollution. *Water, Air, and Soil Pollution*. 205, 19–20 (2010).
15. MANSOURI, A.: Contribution à l'étude éco biologie des macro-algues des zones humides côtières d'Oran: taxonomie, distribution spatial diversité génétique et exploitation. (2016).
16. Aguilera, A., Souza-Egipsy, V., San Martín-Úriz, P., Amils, R.: Extraction of extracellular polymeric substances from extreme acidic microbial biofilms. *Applied microbiology and biotechnology*. 78, 1079–1088 (2008).
17. Roberts, S.M., Munson, J.W., Lowney, Y.W., Ruby, M.V.: Relative oral bioavailability of arsenic from contaminated soils measured in the cynomolgus monkey. *Toxicological sciences*. 95, 281–288 (2007).
18. Fawell, J., Nieuwenhuijsen, M.J.: Contaminants in drinking water: Environmental pollution and health. *British medical bulletin*. 68, 199–208 (2003).
19. Boyd, C.E.: Chemical analyses of some vascular aquatic plants. *Archiv fur Hydrobiologie*. (1970).
20. Messemeche, F.: Etude qualitative et quantitative de l'adsorption d'un colorant organique sur le charbon actif. (2014).
21. Hammami, S.: Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. (2008).
22. Anliker, R., Butler, G.C., Clarke, E.A., Förstner, U., Funke, W., Hyslop, C., Kaiser, G., Rappe, C., Russow, J., Tölg, G.: Organic dyes and pigments. *Anthropogenic compounds*. 181–215 (1980).

23. Guivarch, E.: Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée" Electro-Fenton": application à la minéralisation des colorants synthétiques. (2004).
24. Miocque, M., Farnoux, C.C., Moskowitz, H.: Abrégé de chimie organique: t. 2. Fonctions complexes. Molécules d'intérêt biologique. Masson (1982).
25. Zollinger, H.: Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments. John Wiley & Sons (2003).
26. Bansal, P., Sud, D.: Photodegradation of commercial dye, CI Reactive Blue 160 using ZnO nanopowder: Degradation pathway and identification of intermediates by GC/MS. Separation and purification technology. 85, 112–119 (2012).
27. Nestmann, E.R., Douglas, G.R., Matula, T.I., Grant, C.E., Kowbel, D.J.: Mutagenic activity of rhodamine dyes and their impurities as detected by mutation induction in Salmonella and DNA damage in Chinese hamster ovary cells. Cancer research. 39, 4412–4417 (1979).
28. Benstaali, B., Moussa, D., Addou, A., Brisset, J.-L.: Plasma treatment of aqueous solutes: some chemical properties of a gliding arc in humid air. The European Physical Journal- Applied Physics. 4, 171–179 (1998).
29. MOUMENINE, S.: Elimination de polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant. Mémoire d'ingénieur en chimie, Université de Tlemcen. (2011).
30. Solozhenko, E.G., Soboleva, N.M., Goncharuk, V.V.: Decolourization of azodye solutions by Fenton's oxidation. Water Research. 29, 2206–2210 (1995).
31. Chung, K.-T., Cerniglia, C.E.: Mutagenicity of azo dyes: structure-activity relationships. Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology. 277, 201–220 (1992).
32. Chetioui, S., Bouchoul, A.: Structures et propriétés physico-chimiques de substances colorantes de synthèse. (2010).
33. Errais, E.: Réactivité de surface d'argiles naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques. (2011).

34. Barka, N.: L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. Université Ibn Zohr Faculté des Sciences d'Agadir, Maroc. (2008).
35. Winnacker, K., Küchler, L.: *Traité de chimie appliquée*. Eyrolles (1960).
36. Babuponnusami, A., Muthukumar, K.: A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2, 557–572 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.011>.
37. Crini, G., Badot, P.-M., Morin-Crini, N., Torri, G.: Les principales techniques d'épuration des eaux industrielles polluées: une revue récente des méthodes proposées dans la littérature. *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique*. 15–62 (2007).
38. Cheremisinoff, P.N.: *Handbook of water and wastewater treatment technology*. Routledge (2019).
39. Avlonitis, S.A., Poullos, I., Sotiriou, D., Pappas, M., Moutesidis, K.: Simulated cotton dye effluents treatment and reuse by nanofiltration. *Desalination*. 221, 259–267 (2008).
40. Kabdasli, I., Gürel, M., Tünay, O.: Characterization and treatment of textile printing wastewaters. *Environmental Technology*. 21, 1147–1155 (2000).
41. Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P.: Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource technology*. 77, 247–255 (2001).
42. Kurniawan, T.A., Chan, G.Y., Lo, W., Babel, S.: Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. *Science of the total environment*. 366, 409–426 (2006).
43. Sun, L.-M., Meunier, F.: *Adsorption: aspects théoriques*. *Techniques de l'ingénieur. Technologies de l'eau*. 2, (2003).
44. Krou, N.J.: *Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques*. (2010).
45. Petit, N.: *Couplage des procédés d'adsorption sur charbon actif et de photocatalyse TiO₂/UV pour l'élimination de composés organiques volatils*. (2007).

46. Obeid, L.G.: Synthèse et caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présents dans les eaux. (2014).
47. Fettouche, S., Tahiri, M., Madhouni, R., Cherkaoui, O.: Removal of reactive dyes from aqueous solution by adsorption onto alfa fibers powder. *J. Mater. Environ. Sci.* 6, 129–137 (2015).
48. Adeolu, A.T., Okareh, O.T., Dada, A.O.: Adsorption of chromium ion from industrial effluent using activated carbon derived from plantain (*Musa paradisiaca*) wastes. *Am J Environ Prot [Internet]*. 4, 7–20 (2016).
49. Khattri, S.D., Singh, M.K.: Colour removal from synthetic dye wastewater using a bioadsorbent. *Water, Air, and Soil Pollution*. 120, 283–294 (2000).
50. KADDAM, K.: Elimination des composés azotés par adsorption sur une argile locale (Blidet Omar).
51. Manole Creanga, C.: Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables: par adsorption puis oxydation catalytique. (2007).
52. Pédro, G.: Les minéraux argileux, Constituants et propriétés du sol. Edition Masson. Michel D.(2003). *Annuaire des minéraux du Canada*. (1994).
53. DAHOU, S., ZEHANE, A.: Déchloration d'une eau à l'aide d'un mélange Argile-Charbon actif. (2021).
54. Jozja, N.: Étude de matériaux argileux albanais. Caractérisation" multi-échelle" d'une bentonite magnésienne. (2003).
55. Caillère, S., Hénin, S., Rautureau, M.: *Minéralogie des argiles: Classification et nomenclature*. Masson (1982).
56. Luckham, P.F., Rossi, S.: The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Advances in colloid and interface science*. 82, 43–92 (1999).
57. VELHO, J., ROMARIZ, C.: *Minerais Industriais: Geologia, Propriedades, Tratamentos, Aplicações e Especificações*. Coimbra: Gráfica de Coimbra. (1998).
58. Le Pluart, L.: Nanocomposites, epoxyde, amine, montmorillonite: rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux. (2002).

59. Sposito, G., Grasso, D.: Electrical double layer structure, forces, and fields at the clay-water interface. *Surfactant science series*. 85, 207–249 (1999).
60. Derafa, G.: Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée: Application à l'adsorption des colorants cationiques. (2018).
61. Sedira, N.: Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. *MAGISTER En chimie physique et analytique, Option: Environnement et traitement des eaux, université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras*. 45–45 (2013).
62. Montgomery, J.M.: Consulting Engineers, Inc. *Water Treatment Principles and Design*. 0–2 (1985).
63. Abramian, L., El-Rassy, H.: Adsorption kinetics and thermodynamics of azo-dye Orange II onto highly porous titania aerogel. *Chemical Engineering Journal*. 150, 403–410 (2009).
64. Karim, A.B., Mounir, B., Hachkar, M., Bakasse, M., Yaacoubi, A.: Removal of Basic Red 46 dye from aqueous solution by adsorption onto Moroccan clay. *Journal of Hazardous Materials*. 168, 304–309 (2009).
65. Chitour, S.E.: *Physico-chimie des surfaces, volume II*, éd OPU. (1992).
66. Belmouden, M.: *Faculté des Sciences d'Agadir*. 2000.
67. Bentahar, Y.: *Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse*. (2016).
68. Belaid, O.: *UTILISATION D'UN CHARBON ACTIF PREPARE A PARTIR DES NOYAUX DE DATTES LOCALES DANS L'EPURATION DES EAUX USEES URBAINES. INFLUENCE DE LA VARIETE DE DATTES*. (2017).
69. Gridi-Bennadji, F.: *Matériaux de mullite à microstructure organisée composés d'assemblage muscovite-kaolinite*. (2007).
70. Franca, A.S., Oliveira, L.S., Ferreira, M.E.: Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds. *Desalination*. 249, 267–272 (2009).
71. Salam, I.I., Bandoz, T.J.: Roll of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*. 264, 37–312 (2005).

72. Bouzidi, N.: Influence des impuretés des kaolins sur les propriétés des produits de cuisson. (2012).
73. Khenniche, L.: Adsorption de composés aromatiques sur un charbon actif commercial et un charbon actif préparé à partir de marc de café. (2008).
74. Giles, C.H., Smith, D., Huitson, A.: A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of colloid and interface science.* 47, 755–765 (1974).
75. Dłobowski, A., Podkościelny, P., Hubicki, Z., Barczak, M.: Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review. *Chemosphere.* 58, 1049–1070 (2005).
76. Langmuir, I.: The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *Journal of the American chemical society.* 38, 2221–2295 (1916).
77. Benderdouche, N., Bestani, B., Hamzaoui, M.: The use of linear and nonlinear methods for adsorption isotherm optimization of basic green 4-dye onto sawdust-based activated carbon. *J. Mater. Environ. Sci.* 9, 1110–1118 (2018).
78. Freundlich, H., Hatfield, H.S.: *Colloid & capillary chemistry.* (No Title). (1926).
79. Khalfaoui, M., Knani, S., Hachicha, M.A., Lamine, A.B.: New theoretical expressions for the five adsorption type isotherms classified by BET based on statistical physics treatment. *Journal of colloid and interface science.* 263, 350–356 (2003).
80. Sellaoui, L., Depci, T., Kul, A.R., Knani, S., Lamine, A.B.: A new statistical physics model to interpret the binary adsorption isotherms of lead and zinc on activated carbon. *Journal of Molecular Liquids.* 214, 220–230 (2016).
81. Toumi, K.-H.: Valorisation des déchets agricoles des tourteaux d'olives algériens par adsorption de polluants organiques: étude expérimentale et modélisation. (2021).
82. Sellaoui, L., Soetaredjo, F.E., Ismadji, S., Bonilla-Petriciolet, A., Belver, C., Bedia, J., Lamine, A.B., Erto, A.: Insights on the statistical physics modeling of the adsorption of Cd²⁺ and Pb²⁺ ions on bentonite-chitosan composite in single and binary systems. *Chemical Engineering Journal.* 354, 569–576 (2018).
83. Ben Yahia, M., Yahya Saeed AlZahrani, H., Ben Yahia, M.: Application of advanced statistical physics modeling for the physicochemical analysis of adsorption isotherms of

manganese (II) on porphyrins H₂ TPP and H₂ TTP. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 38, 373–388 (2021).

84. Alyousef, H., Yahia, M.B., Aouaini, F.: Statistical physics modeling of water vapor adsorption isotherm into kernels of dates: Experiments, microscopic interpretation and thermodynamic functions evaluation. *Arabian Journal of Chemistry*. 13, 4691–4702 (2020).

85. Belaid, K.D., Kacha, S., Kameche, M., Derriche, Z.: Adsorption kinetics of some textile dyes onto granular activated carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 1, 496–503 (2013).

86. Koyuncu, M.: Removal of maxilon red GRL from aqueous solutions by adsorption onto silica. *Oriental Journal of Chemistry*. 25, 35 (2009).

87. Ghaedi, M., Hajati, S., Barazesh, B., Karimi, F., Ghezlbash, G.: *Saccharomyces cerevisiae* for the biosorption of basic dyes from binary component systems and the high order derivative spectrophotometric method for simultaneous analysis of Brilliant green and Methylene blue. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 19, 227–233 (2013).

88. Ho, Y.-S., McKay, G.: Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*. 34, 451–465 (1999).

89. Weber Jr, W.J., Morris, J.C.: Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the sanitary engineering division*. 89, 31–59 (1963).

90. Liu, Y.: Is the free energy change of adsorption correctly calculated? *Journal of Chemical & Engineering Data*. 54, 1981–1985 (2009).

91. Nandi, B.K., Goswami, A., Purkait, M.K.: Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin. *Journal of hazardous materials*. 161, 387–395 (2009).

92. Mittal, A., Kaur, D., Mittal, J.: Applicability of waste materials—bottom ash and deoiled soya—as adsorbents for the removal and recovery of a hazardous dye, brilliant green. *Journal of colloid and interface science*. 326, 8–17 (2008).

93. Mane, V.S., Mall, I.D., Srivastava, V.C.: Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash. *Journal of environmental management*. 84, 390–400 (2007).

94. Tavlieva, M.P., Genieva, S.D., Georgieva, V.G., Vlaev, L.T.: Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash. *Journal of Colloid and Interface Science*. 409, 112–122 (2013).
95. Mane, V.S., Babu, P.V.V.: Studies on the adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto low-cost NaOH treated saw dust. *Desalination*. 273, 321–329 (2011).
96. Rehman, M.S.U., Munir, M., Ashfaq, M., Rashid, N., Nazar, M.F., Danish, M., Han, J.-I.: Adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto red clay. *Chemical engineering journal*. 228, 54–62 (2013).
97. Kismir, Y., Aroguz, A.Z.: Adsorption characteristics of the hazardous dye Brilliant Green on Saklıkent mud. *Chemical Engineering Journal*. 172, 199–206 (2011).
98. Ghaedi, M., Hossainian, H., Montazerzohori, M., Shokrollahi, A., Shojaipour, F., Soylak, M., Purkait, M.K.: A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green. *Desalination*. 281, 226–233 (2011).
99. He, H., Frost, R.L., Bostrom, T., Yuan, P., Duong, L., Yang, D., Xi, Y., Kloprogge, J.T.: Changes in the morphology of organoclays with HDTMA⁺ surfactant loading. *Applied Clay Science*. 31, 262–271 (2006).
100. Bouziane, N., Zertal, A.: Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre. (2007).
101. Boumaza, S., Yenounne, A., Hachi, W., Kaouah, F., Bouhamidi, Y., Trari, M.: Application of *Typha angustifolia* (L.) dead leaves waste as biomaterial for the removal of cationic dye from aqueous solution. *International Journal of Environmental Research*. 12, 561–573 (2018).
102. Baliti, J., Asnaoui, A., Abouarnadasse, S.: l'élimination du bleu de méthylène par une argile naturelle de Taza en milieu aqueux. *International Journal of Innovative Research in Advanced Engineering (IJIRAE)*. 1, 313–321 (2014).
103. Karim, A.B., Mounir, B., Hachkar, M., Bakasse, M., Yaacoubi, A.: Removal of basic dye “methylene blue” in aqueous solution by Safi clay. *Revue des Sciences de l'Eau*. 23, 375–388 (2010). <https://doi.org/10.7202/045099ar>.

104. Wang, L.: Application of activated carbon derived from 'waste'bamboo culms for the adsorption of azo disperse dye: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Journal of environmental management*. 102, 79–87 (2012).
105. Behloul, H., Ferkous, H., Bougdah, N., Djellali, S., Alam, M., Djilani, C., Sedik, A., Lerari, D., Jeon, B.-H., Benguerba, Y.: New insights on the adsorption of CI-Reactive Red 141 dye using activated carbon prepared from the ZnCl₂-treated waste cotton fibers: Statistical physics, DFT, COSMO-RS, and AIM studies. *Journal of Molecular Liquids*. 364, 119956 (2022).
106. Bergaoui, M., Nakhli, A., Benguerba, Y., Khalfaoui, M., Erto, A., Soetaredjo, F.E., Ismadji, S., Ernst, B.: Novel insights into the adsorption mechanism of methylene blue onto organo-bentonite: Adsorption isotherms modeling and molecular simulation. *Journal of molecular liquids*. 272, 697–707 (2018).
107. Khalfaoui, M., Nakhli, A., Aguir, C., Omri, A., M'henni, M.F., Lamine, A.B.: Study of equilibrium isotherms of biosorption of lead ions onto *Posidonica oceanica* biomass: estimation of steric and energetic parameters using a statistical mechanics approach. *Canadian Journal of Physics*. 92, 1185–1195 (2014).
108. Vieira, Y., Schnorr, C., Piazzzi, A.C., Netto, M.S., Piccini, W.M., Franco, D.S.P., Mallmann, E.S., Georgin, J., Silva, L.F.O., Dotto, G.L.: An advanced combination of density functional theory simulations and statistical physics modeling in the unveiling and prediction of adsorption mechanisms of 2, 4-D pesticide to activated carbon. *Journal of Molecular Liquids*. 361, 119639 (2022).
109. Yildirim, A.: Kinetic, equilibrium and thermodynamic investigations for the biosorption of dyes onto crosslinked *Pleurotus ostreatus*-based bio-composite. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 102, 5664–5679 (2022).
110. Belaid, K.D., Kacha, S.: Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois. *Revue des Sciences de l'eau*. 24, 131–144 (2011).
111. Fayoud, N., Younssi, S.A., Tahiri, S., Albizane, A.: Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of methylene blue on wood ashes). *Environ. Sci.* 6, 3295–3306 (2015).

Résumé

L'objectif de cette étude est de mettre en valeur un déchet industriel médical afin de purifier des eaux contenant des colorants textiles. On a mis en œuvre une argile "Smecta" afin d'adsorber le colorant (VB). Le temps de contact, le pH, la concentration initiale des colorants, la concentration en adsorbant et la température ont été ajustés pour optimiser les conditions de travail. Les données d'équilibre de la modélisation des isothermes et le mécanisme de processus d'adsorption sont correctement représentés par le modèle de la physique statistique. La cinétique d'adsorption est décrite par le modèle pseudo-second ordre et la diffusion intra particulaire. Lors de l'étude de la gamme de température, les valeurs thermodynamiques ΔG° et ΔH° révèlent que les processus d'adsorption étudiés sont physisorption, spontanée, exothermique.

Mots clés : Adsorption, Colorants, Argile, Eau, Valorisation des déchets.

Abstract

The objective of this study is to use industrial medical waste in order to purify water-containing textile dyes. A clay "Smecta" was used to adsorb the dye (VB). Contact time, pH, initial dye concentration, adsorbent concentration and temperature were adjusted to optimize working conditions. The equilibrium data of isotherm modeling and the mechanism of adsorption process are correctly represented by the statistical physics model. The adsorption kinetics are described by the pseudo-second order model and intraparticle diffusion. When studying the temperature range, the thermodynamic values ΔG° and ΔH° reveal that the adsorption processes studied are physisorption, spontaneous, exothermic.

Keywords: Adsorption, Dyes, Clay, Water, Waste valorization.

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو تـمـيـن النفايات الصناعية الطبية من أجل تنقية المياه التي تحتوي على أصباغ النسيج. استخدام الطين لا دمصاص الصبغة (VB) تم تعديل وقت الاتصال، ودرجة الحموضة، وتركيز الصبغة الأولي، وتركيز ودرجة الحرارة لتحسين ظروف العمل. يتم تمثيل بيانات التوازن لنموذج الأيسوثرم وآلية عملية الادمصاص بشكل صحيح من خلال النموذج الفيزيائي الإحصائي وكذلك وصف حركية الادمصاص بشكل صحيح من خلال نموذج الرتبة الثانية الزائفة والانتشار داخل الجسيمات. عند دراسة نطاق درجات الحرارة، تكشف القيم الديناميكية الحرارية ΔG° و ΔH° أن عمليات الادمصاص التي تمت دراستها هي عملية ادمصاص فيزيائي، عفوية، طاردة للحرارة.

الكلمات المفتاحية: الادمصاص، الصبغة، الطين، المياه، تـمـيـن النفايات.