

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

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.



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

*Etude de l'adsorption d'un colorant organique sur support
argileux naturel*

Présenté par :
BELHOUL MANEL

Soutenu le : 12 /06/2025

Jury de soutenance :

Président : M^{me} Farida Bounab MAA Université de Bordj Bou Arréridj
Encadreur : Dr. Meriem Hamla MCA Université de Bordj Bou Arréridj
Examineur : Dr. Hamza Behloul MCB Université de Bordj Bou Arreridj

Année Universitaire 2024/2025

Remerciements

Ce mémoire est le résultat de recherche effectuée au Laboratoire de la Chimie Analytique du département des Sciences de la Matière à l'Université de Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi Bordj Bou arridj.

Avant tout nous remercions « ALLAH » le tout puissant, de nous avoir ouvert les portes du Connaissance et qui sans lui ce travail ne serait jamais réalisé.

*Tout d'abord, je remercie chaleureusement mon encadrante Madame Dr **HAMLA MERIEM**, pour sa disponibilité, ses conseils précieux, son accompagnement et son soutien tout au long de ce projet. Sa rigueur scientifique et sa bienveillance ont été d'un grand soutien.*

*Je remercie également les **membres du jury**, Madame Bounab Farida et monsieur Behloul Hamza, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'évaluer mon travail, ainsi que pour leurs remarques enrichissantes et constructives.*

*Mes remerciements vont aussi à L'ingénieur de laboratoire, **Abdillouahebe** pour m'avoir accueilli(e) et de disposer un bon environnement de travail.*

Enfin, je remercie ma famille et mes amis pour leur soutien moral, leur patience et leurs encouragements constants durant toute cette période.

Dédicace

Du profond de mon cœur, je dédie ce travail à tous qui me sont chers

*À mes très chers parents, source de vie, d'amour et d'affection, Je vous remercie
pour tous le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance.*

À mes frères Hamoudi, HALIM, Islam, source de joie et de bonheur

À ma très chère sœur Mouna, source d'espoir et de motivation.

À toute ma famille, qui m'a soutenue jusqu'au la fin.

*À mes amies, Maïssa, Houda, Dalal, Amira et Ikram, en reconnaissance de
votre soutien inébranlable et de votre amitié précieuse, qui a illuminé même mes
moments de joie les plus simples.*

À tous ceux que j'aime et ceux qui m'aiment.

Sommaire

Liste des figures

Liste Des Tableaux

Liste des Abréviations

Introduction générale1

Chapitre I : Pollution et Colorants

Introduction.....3

I.1. POLLUTION3

I.1.1. Notion de polluant.....3

I.1.2 Pollution de l'eau3

I.1.2.1. Définition3

I.1.2.2. Source de la pollution4

I.1.2.3. Les principaux types de polluants.....6

I.1.2.4. Impact de Pollution sur l'environnement et la santé humaine7

I.2. LES COLORANTS8

I.2.1. Historique des colorants8

I.2.2. Définition des colorant.....8

I.2.3. Couleur et structure chimique9

I.2.4. Classification des colorants10

I.2.4.1. Classification chimique10

I.2.4.2. Classification tinctoriale.....12

I.2.5. Utilisation des colorants.....13

a) Dans l'industrie pharmaceutique14

b) Dans l'industrie alimentaire.....14

c) Dans l'industrie des produits cosmétiques14

I.2.6. Risques des colorants pour l'environnement et la santé14

Chapitre II : Adsorption et adsorbants

Sommaire

Introduction.....	16
II.1. L'adsorption	16
II.1.1. Définition	16
II.1.2. Type de l'adsorption	17
II.1.2.1. L'adsorption physisorption	17
II.1.2.2. L'adsorption chimisorption.....	17
II.1.3. Facteurs influençant de processus d'adsorption	18
II.1.4. Description du mécanisme d'adsorption	18
II.1.4.1. La diffusion externe	18
II.1.4.2. La diffusion interne.....	19
II.1.4.3. La diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule de l'adsorbant	19
II.1.4.4. L'adsorption.....	19
II.1.5. Classification des isothermes d'adsorption	19
II.1.5.1. Classe S (Sigmoïdale)	19
II.1.5.2. Classe L (Langmuir)	20
II.1.5.3. Classe H (Haute affinité).....	20
II.1.5.4. Classe C (partition constante)	20
II.1.6. Modélisation d'absorption	20
II.1.6.1. La cinétique d'adsorption.....	20
a) Modèle de la cinétique du pseudo- premier-ordre	21
b) Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre.....	21
c) Modèle de diffusion intraparticulaire.....	22
II.1.7. Les modèles d'isothermes d'adsorption	22
II.1.7.1. Isothermes d'adsorption	22
II.1.7.2. Modèle d'isotherme de Langmuir	22
II.1.7.3. Modèle de Freundlich	23
II.2. LES ARGILES	25

Sommaire

II.2.1. Les Argile.....	25
II.2.2. LES ARGILES ANIONIQUES	25
II.2.2.1. Généralité.....	25
II.2.2.2. Structure des hydroxydes doubles lamellaires (HDL)	25
II.2.2.3. Propriétés des LDHs	26
II.2.2.4. L'application des argiles anioniques	27
II.2.3. LES ARGILES CATIONIQUES.....	28
II.2.3.1. Généralité	28
II.2.3.2. Structure et classification	28
II.2.3.3. Classification des minéraux argileux.....	29
II.2.3.4. Propriétés physico-chimiques des argiles Cationiques	30
II.2.3.5. Applications des argiles Cationique	32
II.2.4. Les argiles modifiées	33
II.2.4.1. Les argiles actives.....	33
II.2.4.2. Les argiles organophiles	33
II.2.5. Nanomatériaux de Vermiculite.....	34
II.2.5.1. Structure de la vermiculite	34
II.2.5.2. Vermiculite modification	35
II.2.5.3. Applications de la vermiculite	36
II.2.5.4. Application de la vermiculite dans l'adsorption des colorants.....	36
Chapitre III :Méthodes et Résultats	
III.1. Introduction.....	37
III.2. Matériels et méthodes	37
III.2.1. Préparation l'adsorbant.....	37
III.2.2 Caractéristiques du RR141	40
III.3. Appareillage.....	41
III.3.1. Spectrophotométrie UV-visible.....	41

Sommaire

III.4. Résultats et discussions	42
III.4.1. Protocole expérimental pour l'étude cinétique de l'adsorption du colorant RR141	42
III.5. Courbe d'étalonnage	43
III.6. Caractérisation	44
III.6.1. Analyse FTIR des échantillons de vermiculite.....	44
III.6.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	46
III.7. Effet des paramètres opératoires.....	47
III.7.1. Effet du temps de contact	47
III.7.2. L'effet de PH.....	48
III.7.3. Effet de la concentration.....	49
III.7.4. Effet de température.....	50
III.8. Etude de la cinétique de l'adsorption	51
III.9. Modélisation des isothermes d'adsorption	52
Conclusion générale.....	54
Références bibliographiques	55
Résumé	

LISETE DES FIGURES

Liste des figures

Figure I.1. La pollution de l'eau et la dégradation de l'écosystème.....	4
Figure I.2. Structure chimique de l'aniline.....	8
Figure II.1. Termes de base de l'adsorption	16
Figure II.2. Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux.....	19
Figure II.3. Classes des isothermes d'après Gilles et al cité par Nai(2006)	20
Figure II.4. Les mécanismes d'adsorption révélés par le modèle d'isotherme de Langmuir model.....	23
Figure II.5. Représentation schématique d'une Structure des LDH	26
Figure II.6. Schéma montrant les différents domaines d'applications des LDHs.	27
Figure II.7. Structure feuilletée des phyllosilicates	28
Figure II.8. Représentation tridimensionnelle des éléments structuraux des argiles cationiques :(a) feuillet aluminosilicate, (b) l'octaèdre, (c) le tétraèdre	29
Figure II.9. (a) Unités structurales d'argile ; tétraédriques et octaédriques. (b) Structure détaillée du MMT (minéral argileux 2.1). (c) Structure schématique de certains minéraux argileux T.O, T.O.T et T.O.T.O et leur épaisseur	30
Figure II.10. a) Surfaces externes et internes de l'argile (par exemple, la smectite) b) Surfaces spécifiques externes, internes et totales des principales familles d'argiles	31
Figure II.11. Capacités d'échange cationique des principales familles d'argiles	32
Figure II.12. Modèle de la structure de la vermiculite du Brésil	35
Figure III.1 Lavage e séchage de l'argile brute.	38
Figure III.2. Purification de l'argile brute broyage et tamisage.	38
Figure III.3. Préparation de vermiculite sodique.	39
Figure III.4. Modifications de l'argile.....	40
Figure III.5. Structure 2D de RR141.	40
Figure III.6. Schéma principe de fonctionnement du spectrophotomètre UV-Visible.....	41
Figure III.7. Différentes étapes de la manipulation.....	43
Figure III.8. Courbe d'étalonnage du colorante RR (141).....	44
Figure III.9. Spectre infrarouge de la vermiculite brute et modifiée organiquement.....	45
Figure III.10. Microscopie Electronique de Balayages vermiculite.....	47
Figure III.11: Effet du temps de contact du Rouge Réactif (141)	Error! Bookmark not defined.

LISETE DES FIGURES

Figure III.12. Influence du pH sur le rendement d'élimination du RR (141) m d'argile = 0.03 g, t =120 min, T° ambiante.	48
Figure III.13 : Effet de la concentration RR (141) sur le rendement de l'adsorption (pH =7, la masse d'argile = 0.03 g/L, temps =120 min, T° ambiante.....	49
Figure III.14. : Effet de la température sur l'adsorption du RR (141) (pH =7, m d'argile = 0.03 g/L, t =120 min).....	50
Figure III.15: Modélisation de la cinétique d'adsorption. a) modèle-premier ordre. b) modèle- deuxième ordre	51
Figure III.16. Modèle Langmuir	52
Figure III.17. Modèle Freundlich	52

Liste des tableaux

Liste Des Tableaux

Tableau I.1.Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante	9
Tableau I.2.Classification chimique des colorants	10
Tableau I.3.Classification tinctoriale des colorants.....	12
Tableau II.1.Regroupement des caractères de deux types d'adsorption dans le tableau 17	
Tableau II.2.Modèles cinétiques d'adsorption linéaire	22
Tableau II.3.Modèles d'équations Des isotherme	23
Tableau III.1.Principales bandes dans les échantillons Vmt brute, Na-Vmt et Vmt-HDTA des spectres FTIR.	46
Tableau III.2.Résultat de la modélisation de la cinétique d'adsorption de RR(141).....	51
Tableau III.3.Paramètres de Langmuir pour une modélisation dès l'isothermes de RR(141) par vermiculite modifie	Error! Bookmark not defined.

Liste des Abréviations

Liste des Abréviations

A : Absorbance

C_i : Concentration de la solution initiale

C_e : Concentration à l'équilibre (mg. L⁻¹)

FTIR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

HCl : Le chlorure d'hydrogène

HDTA : d'hexadécyltriméthylammonium

K₁ : Constante d'équilibre de l'adsorption du pseudo premier ordre (min⁻¹)

K₂ : 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

OVMT : Organo-modified Vermiculite (Vermiculite organo-modifiée)

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

RR :Rouge Réactif

SEM :Microscopie Électronique à Balayage (Scanning Electron Microscopy)

T : Température (°K)

t : Temps

UV-VIS Spectroscopie ultraviolette-visible

VMT : Vermiculite

XRD : Diffraction des rayons x

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

La pollution de l'eau constitue aujourd'hui l'un des défis environnementaux majeurs auxquels l'humanité est confrontée. En raison du développement industriel, de l'urbanisation croissante et de l'intensification des activités humaines, les ressources hydriques subissent une pression considérable. Parmi les sources les plus préoccupantes de contamination, les rejets industriels occupent une place centrale, notamment ceux issus des industries textiles, alimentaires, pharmaceutiques et cosmétiques. Ces effluents contiennent une grande variété de substances chimiques, dont les colorants synthétiques, largement utilisés pour leurs propriétés tinctoriales mais reconnus pour leur toxicité, leur résistance à la dégradation et leur impact négatif sur les écosystèmes aquatiques [1-2].

Les colorants, en particulier ceux de nature organique, sont souvent non biodégradables, ce qui rend leur élimination difficile par les procédés de traitement conventionnels. Leur présence dans les eaux usées perturbe la photosynthèse aquatique, nuit à la biodiversité et peut présenter des risques pour la santé humaine. Dans ce contexte, il devient impératif de développer des méthodes de traitement efficaces, économiques et écologiquement viables pour la dépollution des eaux contaminées par ces substances [3].

L'adsorption s'impose comme une technique de choix pour le traitement des eaux colorées, en raison de sa simplicité, de son efficacité et de son faible coût. Parmi les matériaux adsorbants étudiés, les argiles naturelles suscitent un intérêt croissant en raison de leur abondance, de leur structure poreuse, de leur surface spécifique élevée et de leurs propriétés d'échange ionique. Ainsi, l'étude de l'adsorption des colorants sur un support argileux représente une voie prometteuse pour le traitement des effluents industriels. Ce mémoire s'inscrit dans cette problématique et vise à évaluer les performances d'un matériau argileux dans l'élimination d'un colorant organique par adsorption [4-5-6].

Le présent mémoire s'inscrit dans cette problématique et vise à évaluer l'efficacité d'une argile naturelle pour l'adsorption du colorant RR141.

Introduction générale

Pour cela, il est structuré en **trois chapitres** :

- **Le premier chapitre** de ce travail est consacré à l'étude bibliographique. Il présente les définitions et concepts fondamentaux liés à la pollution de l'eau, aux colorants, à leur classification, ainsi qu'à leurs effets sur l'environnement et la santé humaine.
- **Le deuxième chapitre** aborde la notion d'adsorption en commençant par sa définition, puis en détaillant les différents types d'adsorption, les aspects cinétiques, les mécanismes impliqués et les isothermes d'adsorption. Il inclut également une approche de modélisation basée sur la physique statistique et la thermodynamique.
- **Le troisième chapitre** est dédié à la partie expérimentale. Il décrit les matériaux et l'appareillage utilisés pour étudier l'adsorption du colorant réactif rouge sur l'argile de type vermiculite. L'étude évalue l'influence de plusieurs paramètres aqueux tels que le pH, le temps de contact, la température et la concentration. Les résultats expérimentaux permettent l'analyse cinétique et l'interprétation des isothermes d'adsorption afin de mieux comprendre le mécanisme du processus.

Ce travail se termine par une conclusion générale qui synthétise les principaux résultats obtenus au cours de l'étude, en mettant en évidence l'efficacité de la vermiculite comme adsorbant, ainsi que les conditions optimales pour le processus d'adsorption.

Chapitre I :

Pollution et Colorants

Introduction

La première partie de ce chapitre traite de la problématique générale de la pollution, en présentant ses principales sources, ses différentes formes, ainsi que ses impacts sur l'environnement. La seconde partie est consacrée aux colorants, considérés comme des polluants spécifiques. Elle examine leur nature chimique, leurs origines, ainsi que les risques qu'ils représentent pour l'environnement et la santé. Ce cadre permet d'introduire l'adsorption comme une technique de traitement à la fois efficace et prometteuse pour l'élimination de ces contaminants.

I.1. POLLUTION**I.1.1. Notion de polluant**

Le terme « polluant » va quant à lui désigner l'agent responsable d'une pollution. La pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme un sous produit de l'action humaine, au travers d'effets directs ou indirects altérant les critères de répartition des flux de l'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. Ces modifications peuvent affecter l'homme directement ou Au travers des ressources agricoles, en eau ou autres produits biologiques. Elles peuvent aussi l'affecter en altérant les objets physiques qu'il possède, les possibilités récréatives du milieu ou encore en enlaidissant la nature [7].

I.1.2 Pollution de l'eau**I.1.2.1. Définition**

La pollution de l'eau est toute altération de la qualité de l'eau qui peut être dommageable pour l'être humain ou les organismes aquatiques ou qui peut interférer avec l'utilisation bénéfique de l'eau ou avec le fonctionnement naturel des écosystèmes. La pollution peut être d'origine naturelle : glissement de terrain ou chute des feuilles, mais elle est le plus souvent due aux rejets de déchets industriels et commerciaux, des pratiques agricoles, des activités humaines et plus particulièrement, des modèles de transport. Ainsi la pollution de l'eau dépend fortement de la quantité de substance polluante libérée et dans quel volume d'eau elle est rejetée [8].



Figure I.1. La pollution de l'eau et la dégradation de l'écosystème[9].

I.1.2.2. Source de la pollution

La pollution de l'eau est essentiellement due aux actions humaines et aux certains événements naturels. L'entrée naturelle de polluants dans les réservoirs d'eau peut se faire par diverses activités, comme :

L'eau de pluie qui est une source naturelle importante de la pollution de l'eau, qui dissout les polluants de l'air et fait descendre la matière particulaire entraînée.

La présence des roches et de volcans souterrains sous les masses d'eau peut également être la source de certains types des métaux toxiques, à l'exemple de l'arsenic, du sélénium et bien d'autres.

La chute de feuilles, de brindilles et d'autres parties de la végétation environnante peut également enrichir les eaux. L'origine anthropique de la pollution de l'eau due directement ou indirectement à l'homme. Elle résulte des actions humaines menées pour améliorer et simplifier la vie à travers les innovations technologiques.

La croissance de la population humaine, les pratiques industrielles et agricoles sont les principales causes de pollution [8].

a) Source chimique

Elle est due aux polluants chimiques de nature organique et minérale générés par les différentes activités anthropiques. Ce type de pollution regroupe les solvants, les métaux (Zn, Pb, Cd,.....), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les polychlorobiphényles (PCB), les produits pharmaceutiques, les pesticides, les sels, etc... [10].

b) Source urbaine

L'origine des eaux résiduaires urbaines est principalement domestique où les populations génèrent les $\frac{3}{4}$ des eaux usées. Ces effluents sont un mélange d'eaux contenant des déjections

humaines telles que les urines, fèces, eaux de toilette et de nettoyage des sols et des aliments (eaux ménagères).

Les eaux usées urbaines peuvent aussi contenir des eaux résiduaires d'origine industrielle, mais normalement, ces dernières doivent avoir subi un prétraitement pour atteindre des caractéristiques comparables à celles des eaux usées domestiques pour permettre un traitement en commun [11].

c) Source microbiologique

La qualité microbiologique de l'eau peut aussi être à l'origine de problèmes, qu'ils soient aigus ou chroniques. Des accidents peuvent avoir lieu lors d'une mauvaise désinfection des canalisations, donnant une eau de mauvaise qualité microbiologique qui peut être un facteur de risque de plusieurs pathologies, surtout digestives [11].

d) Source naturelle

La teneur en substances indésirables n'est pas toujours le fait de l'activité humaine. Certains phénomènes naturels peuvent également y contribuer. Par exemple, le contact de l'eau avec les gisements minéraux peut, par érosion ou dissolution, engendrer des concentrations inhabituelles en métaux lourds, en arsenic, etc. Des irrptions volcaniques, des épanchements sous-marins d'hydrocarbures...etc, peuvent aussi être à l'origine de pollutions [12].

e) Source industrielle

La pollution industrielle est responsable de la moitié des émissions de polluants organiques et de la quasi-totalité des émissions toxiques, notamment de métaux lourds et de polluants organiques persistants. En 1978, le ministère français de l'Environnement estimait que 55 % de la pollution de l'eau était due aux émissions industrielles. Les principales sources de pollution industrielle comprennent les matières en suspension, les matières organiques, les produits azotés ou phosphorés et les produits toxiques provenant de diverses industries..[13].

f) Source domestique

Les eaux domestiques se composent des eaux « ménagères » (cuisine, salle de bain) et des eaux de « vannes ». Elles rejettent des matières organiques (exemple : les graisses) et chimiques (exemple: les détergents) [13].

g) Source agricole

La pollution d'origine agricole provient surtout des engrais et pesticides épanchés dans le sol sur de très grandes surfaces à proximité ou pas de cours d'eau. Ce type de pollution s'est intensifié depuis que l'agriculture est entrée dans un stade d'industrialisation assez avancé. La concentration des élevages entraîne un excédent de déjections animales qui finissent par enrichir les cours d'eau et les nappes souterraines en dérivés azotés, encourageant ainsi une source de pollution bactériologique. L'utilisation massive des engrais chimiques (nitrates et phosphates) altèrent aussi la qualité des nappes souterraines vers lesquelles ils sont entraînés[11].

I.1.2.3. Les principaux types de polluants**a) Matières organiques fermentescibles (MOF)**

Constituent, de loin, la première cause de pollution des ressources en eaux. Ces matières organiques (déjections animales et humaines, graisses, etc.) sont notamment issues des effluents domestiques, mais également des rejets industriels (industries agro-alimentaires Enparticulier). La première conséquence de cette pollution réside dans l'appauvrissement en oxygène des milieux aquatiques, avec des effets bien compréhensibles sur la survie de la faune.

b) Éléments minéraux nutritifs

Nitrates et phosphates, provenant pour l'essentiel de l'agriculture et des effluents domestiques, mobilisent également l'attention des acteurs impliqués dans la gestion de l'eau. Ils posent en effet, tant au niveau de la dégradation de l'environnement résultant d'un envahissement par les végétaux (eutrophisation...), que des complications qu'ils engendrent lors de la production de l'eau potable.

c) Métaux lourds

Mercure, cuivre, cadmium, etc. constituent un problème préoccupant lorsqu'ils sont impliqués dans la pollution des ressources en eau. Non seulement leur toxicité peut être fort dommageable pour le milieu aquatique, mais leur accumulation au fil de la chaîne alimentaire pourrait avoir des effets plus ou moins graves sur la santé humaine.

d) Composés organiques de synthèse

Produits phytosanitaires s'est accrue au cours des dernières décennies, notamment sous l'effet du développement de l'activité agricole. La présence de concentrations trop élevées de pesticides dans certaines ressources complique, comme dans le cas des nitrates, les processus

de production de l'eau potable. Par ailleurs, ces substances peuvent s'accumuler au fil de la chaîne alimentaire.

Les hydrocarbures peuvent contaminer les ressources en eau selon différentes modalités rejets industriels, rejets des garages et stations-service, ruissellement des chaussées, effluents domestiques[14].

e) Les polluants dissous dans l'eau

La pollution est due à la présence de substances organiques et/ou minérales solubles dans l'eau. Ces matières peuvent être organique (pesticides, hydrocarbures, composés phénoliques, colorants...) ou inorganiques (métaux nitrates, nitrites, azote, phosphates, sulfates, chlorures... [15].

I.1.2.4. Impact de Pollution sur l'environnement et la santé humaine

a) Sur l'environnement

Le rejet direct des eaux usées dans les milieux naturels engendre de nombreuses menaces pour les écosystèmes aquatiques et l'équilibre écologique global. Les effluents industriels, souvent chargés en azote et en phosphore, contribuent à l'eutrophisation des plans d'eau. Ce phénomène provoque une croissance excessive des plantes aquatiques, en particulier des algues, réduisant ainsi la concentration d'oxygène dissous et créant des zones mortes où la vie aquatique ne peut survivre. En outre, la présence de métaux lourds tels que le mercure et l'arsenic dans les eaux peut être particulièrement toxique pour les organismes aquatiques, perturbant leurs fonctions biologiques essentielles et pouvant entraîner des troubles physiopathologiques graves.

b) Sur la santé humaine

La pollution des eaux a également des conséquences directes sur la santé humaine. Les métaux lourds et les produits chimiques présents dans les eaux usées peuvent s'accumuler dans la chaîne alimentaire, notamment à travers la consommation de poissons ou d'autres produits aquatiques contaminés. Cette bioaccumulation expose les populations humaines à des risques de maladies chroniques, telles que les troubles neurologiques, les cancers et les dysfonctionnements rénaux. De plus, l'ingestion ou le contact avec des eaux polluées peut provoquer des infections gastro-intestinales, des maladies dermatologiques, voire des troubles respiratoires. La pollution des ressources en eau, en plus de ses effets environnementaux dévastateurs, constitue donc un grave danger pour la santé publique [5,8].

Parmi les différentes formes de pollution abordées précédemment, la pollution par les colorants mérite une attention particulière en raison de leur présence massive dans les effluents industriels, notamment ceux issus des secteurs textiles, alimentaire et pharmaceutique. Ces substances, souvent difficiles à dégrader, représentent une menace sérieuse pour les écosystèmes aquatiques. C'est dans ce contexte que la seconde partie du chapitre s'intéresse plus spécifiquement aux colorants, en tant que polluants organiques persistants, afin de mieux comprendre leur comportement dans l'environnement et les solutions envisageables pour leur élimination.

I.2. LES COLORANTS

I.2.1. Historique des colorants

Depuis l'antiquité, l'homme a utilisé les colorants naturels pour teindre ses différents objets à savoir : ses vêtements, sa nourriture et dans la décoration de son habitation. Il a su extraire les matières colorantes à partir de végétaux comme l'indigo et d'animaux comme le carmin extrait de la Cochenille. Le premier écrit faisant référence à l'utilisation de teintures naturelles est daté de 2600 ans avant J.C. En 1856, William Henry Perkin synthétisa la « mauvéine » (ou bien l'aniline : Fig. I.3) et c'était la naissance de la première matière colorante synthétique où il a été utilisé sur la soie et le coton. Deux ans plus tard, François Verguin découvre par hasard la fuchsine (colorant basique rouge violacé), véritable révolution dans l'industrie des colorants. Cette découverte ouvre la voie à de nombreuses industries chimiques qui sont installés peu à peu dans le monde. Au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels. Aujourd'hui, il y'a plus de 10000 colorants issus de la synthèse organiques dont leurs composition chimique est principalement des cycles aromatiques [16].

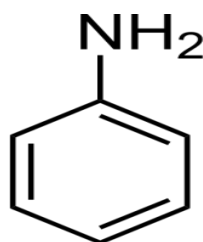


Figure I.2. Structure chimique de l'aniline [16].

I.2.2. Définition des colorant

Les colorants sont des composés généralement organiques, naturels ou synthétiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués (Needles, 1986; Sen,

2005). Ils sont caractérisés par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm). En général, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques (**Tableau I.1**) (Guivacrch, 2004). Ils sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires [17].

Tableau I.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [18]

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo ($-N=N-$)	Amino ($-NH_2$)
Nitroso ($-N-$, $-N-OH$)	Méthylamino ($-NHCH_3$)
Carbonyl ($=C=O$)	Diméthylamino ($-N(CH_3)_2$)
Vinyl ($-C=C-$)	Hydroxyl ($-HO$)
Nitro ($-NO_2$ ou $=NO-OH$)	Alkoxy ($-OR$)
Sulfure ($>C=S$)	Groupements donneurs d'électrons

I.2.3. Couleur et structure chimique

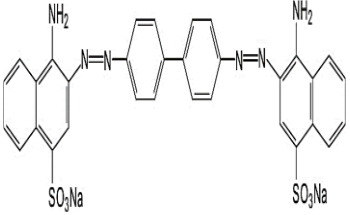
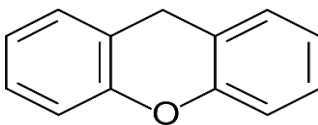
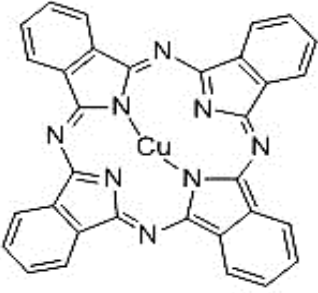
Les matières colorantes sont des composés qui absorbent l'énergie électromagnétique dans le spectre du visible (380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés groupes chromophores (site actif du colorant est le chromophore, il peut se résumer à la localisation spatiale des atomes absorbant l'énergie lumineuse). Ces groupes comportent généralement des hétéroatomes (N, O..). Le groupe responsable de l'interaction avec le substrat à teindre est un auxochrome, qui rehaussant la coloration et dont les doublets libres participent également au système conjugué entraînant ainsi un déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'onde. De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Parmi les groupes auxochromes les plus importants : NH_2 , $-NR_2$, $-NHR$, $-COOH$, $-SO_3H$, $-OH$ et $-OCH_3$. Par conséquent, la coloration et l'intensité de couleur, les propriétés et l'application des colorants sont liées à leur constitution chimique [19].

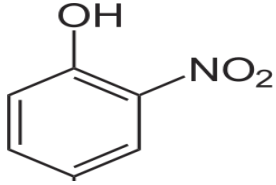
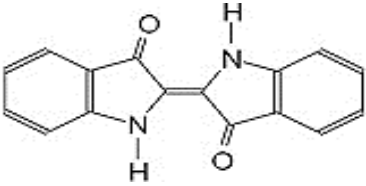
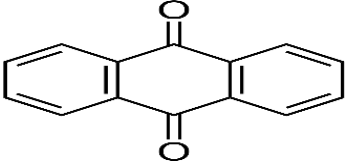
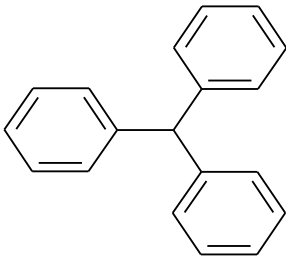
I.2.4. Classification des colorants

Il existe deux modes de classification des colorants. Une classification chimique qui se base sur la constitution chimique des colorants et une classification tinctoriale qui repose sur la méthode d'application des colorants sur les substrats (textile, papier, cuivre). [18]

I.2.4.1. Classification chimique

Tableau I.2: Classification chimique des colorants

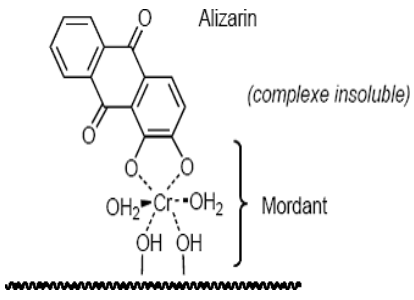
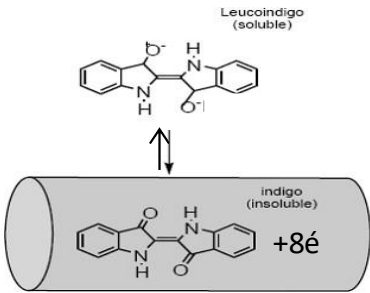
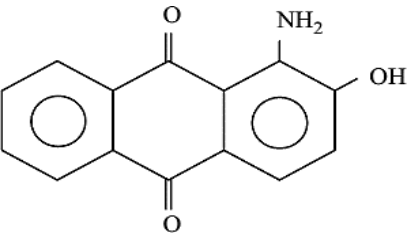
Colorants	Utilisation	structure
<p>Azoïques : Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. [20] [16].</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Dans l'industrie textile - Tenture des fibres 	
<p>Xanthène : Contiennent un noyau xanthylium les xanthènes sont des composés souvent fluorescents. [8]</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Le papier, - les peintures, - les textiles, fongicide 	
<p>Phtalocyanines : Ils ont des structures complexes basées sur des atomes métalliques centraux. Ce groupe de colorants est obtenu en faisant réagir du dicyanobenzène en présence d'halogénures métalliques (cuivre, nickel, cobalt, platine...). [21] [16].</p>	<ul style="list-style-type: none"> - fabrication d'encres - pigments 	

<p>Nitrés et nitrosés : possèdent une structure simple caractérisée par la présence d'un groupement nitro (-NO₂) en position ortho d'un électro donneur hydroxyle ou group amines[20] [8].</p>	<p>- Coloration de papier</p>	
<p>Indigoid : Forme générale dérivée de l'indigo; Résistance remarquable aux traitements de lavage; Faible solidité à la lumière[22] [23].</p>	<p>- Appliquer sur la fibre nylon coton</p>	
<p>anthraquinoniques :leur formule générale dérivée de l'anthracène elle montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou aminés[21] [8].</p>	<p>- Tenture de textile</p>	
<p>Triphénylméthanes : Le méthane est un dérivé du triphénylméthane. Il est constitué de trois cycles associés à un carbone central. Les colorants triphénylméthanes forment les colorants synthétiques [20][24]</p>	<p>- Industries papetiers</p>	

I.2.4.2. Classification tinctoriale

Tableau I.3. Classification tinctoriale des colorants

colorants	Utilisation	structure
<p>Acides ou anioniques :Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates; Affinité élevée aux fibres textiles[25] [23].</p>	<p>- Teinture De la laine et du nylon</p>	
<p>Basiques cationiques : Les colorants cationiques ou basiques sont des composés cationiques (sels d'amine organique) colorés soluble dans l'eau. Ils permettent l'obtention des nuances très vives[16].</p>	<p>- Fibre animal polyster nylon</p>	
<p>Reactifs : Ce type de colorants est caractérisé par la présence des groupements fonctionnels capables de former des liaisons covalentes fortes avec les fibres. Ils sont capables de teindre les fibres cellulosiques, les fibres d'origine animale et les fibres polyamides. [20] [23].</p>	<p>- Teinture du coton</p>	<p>Reactive Blue 5</p>
<p>Directs: Sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres Prix modéré, facilité d'application et faible solidité aux traitements de lavage[15] [23].</p>	<p>- Fibre cellulosique</p>	

<p>Mordants :Présence d'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[22] [16].</p>	<p>- Les fibre cellulosiques</p>	
<p>Cuves :Insolubles dans l'eau Utilisés pour l'application de l'indigo qui nécessite la préparation d'une cuve de bonne résistance aux agents de dégradation[26] [16].</p>	<p>- Les fibre cellulosiques</p>	
<p>Dispersés Ils sont des colorants peu solubles dans l'eau qui, sous leur forme colloïdale dispersée dans le bain de teinture[21] [16].</p>	<p>- Fibre artificielles</p>	

I.2.5. Utilisation des colorants

L'industrie des colorants occupe une place importante dans l'économie mondiale en raison de leur utilisation massive dans de nombreux secteurs industriels.

Les colorants sont principalement employés pour apporter une coloration ou améliorer l'aspect visuel de divers produits. Le secteur textile, y compris le traitement du cuir et de la fourrure, en est le principal consommateur, avec des applications dans les vêtements, les textiles médicaux, ou encore la décoration intérieure. Ils sont également largement utilisés dans l'industrie des matières plastiques sous forme de pigments, ainsi que dans le domaine du bâtiment, notamment pour les peintures, les céramiques et les matériaux de construction. L'imprimerie (encres, papiers), l'industrie pharmaceutique, les cosmétiques en particulier les colorations capillaires, ainsi que le secteur agroalimentaire (colorants et additifs alimentaires) utilisent également ces

substances. Cette diversité d'applications entraîne une production et une consommation importantes de colorants, ce qui contribue à leur présence croissante dans les rejets industriels et, par conséquent, à leur accumulation dans l'environnement [26].

a) Dans l'industrie pharmaceutique

Afin de fournir des couleurs identifiables et attrayantes, de nombreux colorants sont utilisés dans l'industrie pharmaceutique. Par rapport à d'autres industries, de faibles quantités de colorants sont utilisées dans l'industrie pharmaceutique. Les colorants sont des excipients importants dans les formulations pharmaceutiques, qui peuvent être utilisés pour améliorer l'aspect esthétique, la différenciation des produits et, surtout, ils peuvent réduire les erreurs de médication.

b) Dans l'industrie alimentaire

Des colorants attrayants et appétissants sont utilisés dans les aliments. Ils améliorent les couleurs existantes qui sont perdues lors de la fabrication et augmentent la durée de vie. Généralement, ces colorants sont ajoutés aux aliments afin de colorer ceux incolores, d'améliorer les couleurs existantes, d'éviter la perte de couleur due aux éléments environnementaux et d'assurer la cohérence lorsque la couleur des aliments varie. Dans les anciens temps, on utilisait des couleurs naturelles comme les caroténoïdes, les anthocyanes, le curcuma et les caroténoïdes.

c) Dans l'industrie des produits cosmétiques

Les colorants sont largement utilisés par les industries cosmétiques, notamment dans les teintures capillaires, les produits de beauté, les shampooings et autres produits de soins personnels, comme les savons, le dentifrice, le gel douche, les déodorants, les crèmes à raser, et les hydratants. Les colorants tels que le jaune de quinoline, le jaune coucher de soleil, la tartrazine et le bleu brillant FCF sont connus comme étant les principaux colorants synthétiques qui ont été largement utilisés comme additifs dans les produits cosmétiques [23].

I.2.6. Risques des colorants pour l'environnement et la santé

Les colorants, largement utilisés dans divers secteurs industriels tels que le textile, l'agroalimentaire, la cosmétique ou encore la pharmaceutique, représentent un risque majeur pour l'environnement et la santé humaine, en raison de leur persistance dans les milieux aquatiques. Une fois rejetés dans l'environnement, ces colorants, qui sont souvent non biodégradables, altèrent la qualité de l'eau et peuvent entraîner une contamination prolongée des ressources en

eau. En se dégradant lentement, ils perturbent les écosystèmes aquatiques en modifiant la composition chimique de l'eau, affectant ainsi la faune et la flore aquatiques. De plus, certains colorants contiennent des métaux lourds ou des substances toxiques, qui peuvent s'accumuler dans les chaînes alimentaires, posant un risque à long terme pour la biodiversité.

Sur le plan de la santé humaine, l'exposition prolongée aux colorants, que ce soit par ingestion d'eau contaminée, contact avec la peau ou inhalation, peut entraîner des effets nocifs. Certains colorants, notamment ceux utilisés dans les secteurs alimentaire et cosmétique, peuvent provoquer des réactions allergiques, des irritations cutanées, voire des troubles respiratoires. De plus, certaines substances chimiques contenues dans ces colorants sont considérées comme carcinogènes, mutagènes ou toxiques pour la reproduction, ce qui pose des risques importants, notamment pour les travailleurs exposés dans les usines ou les consommateurs réguliers de produits contenant ces substances.

Ainsi, la gestion et l'élimination des colorants dans les eaux usées sont essentielles pour limiter leur impact environnemental et protéger la santé publique.

Chapitre II :

Adsorption et adsorbants

Introduction

Dans un contexte de pollution croissante des eaux, notamment par les colorants industriels, l'adsorption apparaît comme une méthode de traitement simple, efficace et économique. Ce procédé consiste à fixer des substances en solution sur un solide, permettant ainsi d'éliminer divers polluants. Parmi les matériaux adsorbants naturels, les argiles se démarquent par leur abondance, leur faible coût et leurs excellentes propriétés adsorbantes [27].

Ce chapitre décrit donc autour de deux axes : une première partie dédiée aux principes de l'adsorption, suivie d'une seconde consacrée aux caractéristiques des argiles et à leur utilisation dans le traitement des eaux contaminées.

II.1. L'adsorption

II.1.1. Définition

L'adsorption est une interaction entre une molécule (adsorbate) et la surface d'un solide (adsorbant). C'est donc un processus qui se produit à l'interface solide/gaz et ou liquide, conduisant à un changement de phase du soluté ou à la transformation d'une surface solide. L'adsorption implique des phénomènes de diffusion et d'interactions entre la surface de l'adsorbant et les molécules adsorbables. Elle sera favorisée sur des matériaux ayant d'importante surface spécifique et une forte densité de groupements fonctionnels en surface. Il existe deux modes d'adsorption, la physisorption et la chimisorption [28].

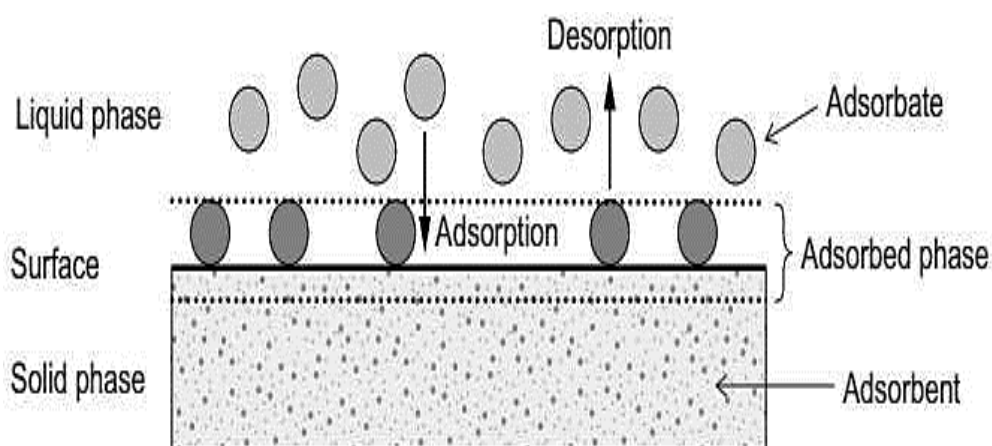


Figure II.1. Termes de base de l'adsorption [27].

II.1.2. Type de l'adsorption

II.1.2.1. L'adsorption physisorption

La physisorption résulte d'une interaction physique électrostatique entre l'adsorbat et l'adsorbant. Les liaisons molécule-surface sont de type « Van der Waals » de faible énergie, en généralement inférieure $< 40 \text{ kJ/mol}$).

II.1.2.2. L'adsorption chimisorption

La chimisorption résulte de l'établissement d'une liaison chimique entre l'adsorbat et l'adsorbant dont l'énergie de liaison est supérieure à 40 kJ/mol . Il y a formation de liaison de type covalente via les sites spécifiques de la surface [28].

Tableau II.1. Regroupement des caractères de deux types d'adsorption dans le tableau [29].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Température du processus	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbât	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbât
Individualité des Molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 kcal/mole	Supérieur à 10 kcal/mole
Energie mis en jeu	Faible	Elevée
Type de formation	Formation en multicouche et monocouche	Formation en monocouche

II.1.3. Facteurs influençant de processus d'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés peuvent affecter l'adsorption des substances sur les supports, les plus importants sont :

- **Influence de la Température** : Affecte à la fois le taux d'adsorption et la concentration.
- **pH de la solution** : dépend principalement des interactions électrostatiques entre les ions présents dans la solution et la surface de l'adsorbant. Le pH de la solution affecte la chimie aqueuse et les sites de liaison de surface du adsorbant..
- **Type de solvant** type de substance dissoute (adsorbat).
- **Surface BET**, la structure et la distribution de la taille des pores. Il est important de noter qu'il existe différents types de pores. Les plus courants sont les cylindres et les cônes en carbone minéral. Si le volume poreux est le même, le type conique est avantageux car, il peut adsorber simultanément les grosses et les petites molécules. La géométrie cylindrique est souvent inefficace lorsque de grosses molécules ou des particules colloïdales bloquent l'entrée des pores
- **Polarité**, taille et solubilité des molécules adsorbées.
- **La nature des groupements fonctionnels** à la surface de l'adsorbant [30].
- **La durée du contact** : la durée du contact détermine le taux d'élément adsorbé, La longue durée de contact favorise la sorption et renforce la liaison entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant, Les rendements d'adsorption maximaux sont toutefois généralement atteints après un temps de contact assez court.
- **Concentration** des substances à adsorber L'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la concentration dans la phase solide et la phase liquide dépend en premier lieu de la concentration initiale des substances adsorbables [31].

II.1.4. Description du mécanisme d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert des molécules organiques ou inorganiques a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant représenté par la figure II.2, ce processus s'opère en quatre étapes

II.1.4.1. La diffusion externe : le transfert des molécules de l'adsorbat de la phase liquide externe vers la phase liquide au voisinage de la surface de l'adsorbant (par diffusion et par convection).

II.1.4.2. La diffusion interne : le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant (caractérisé par le coefficient de transfert K_f).

II.1.4.3. La diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule de l'adsorbant : transfert intra granulaire de la matière d'un site d'adsorption à un autre soit à l'état libre (après désorption) dans la phase liquide intraparticulaire (migration caractérisée par un coefficient de diffusion D_f), soit à l'état adsorbé, d'un site d'adsorption vers un site adjacent (migration de surface caractérisée par un coefficient de diffusion).

II.1.4.4. L'adsorption : elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile. [31].

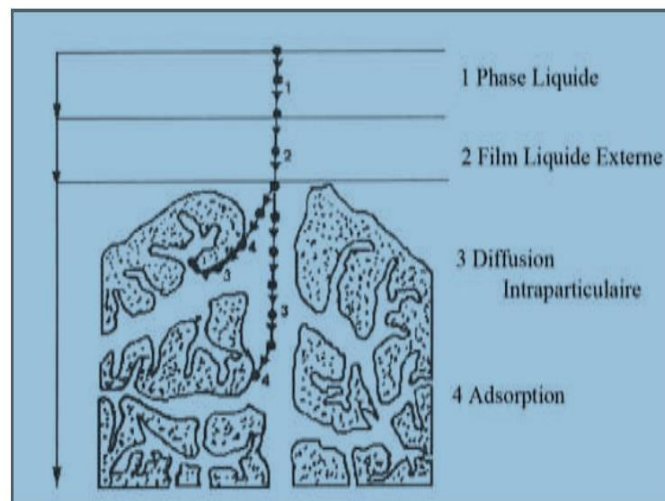


Figure II.2. Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux [31].

II.1.5. Classification des isothermes d'adsorption

Il est bien connu que les isothermes d'adsorption représentent la relation existante entre la quantité de soluté adsorbé et la concentration de soluté restant en solution après le phénomène d'adsorption. Ceci est représenté par des courbes obtenues à partir des essais effectués à température constante. La figure II.3 montre la classification des isothermes d'adsorption selon Giles (Giles et al., 1960).

II.1.5.1. Classe S (Sigmoidale)

Ces courbes sont observées lorsque les molécules du soluté (adsorbat) sont liées au solide (adsorbant) par un seul groupe. Cette isotherme est caractérisée par l'adsorption de la première couche de soluté suivie d'une superposition de plusieurs couches supplémentaires.

II.1.5.2. Classe L (Langmuir)

Les isothermes de classe L ont une forme concave (figure II.3) vers le bas correspondant à de faibles concentrations de solutés (adsorbats) en solution. Ce phénomène se produit lorsque la force d'attraction entre les molécules adsorbées est faible ou lorsque ces molécules sont orientées à plat, plutôt que verticalement.

II.1.5.3. Classe H (Haute affinité)

Les isothermes de classe H sont presque identiques aux isothermes de classe L. Ce phénomène se produit lorsqu'il y a une très forte interaction entre les molécules du soluté. Elle se caractérise par la chimisorption des solutés.

II.1.5.4. Classe C (partition constante)

Les courbes de cette classe sont des lignes droites passant par zéro. Cela signifie que le nombre de sites vacants reste constant pendant l'adsorption. Si non, la répartition entre la solution et le substrat est constante jusqu'à un plateau [30].

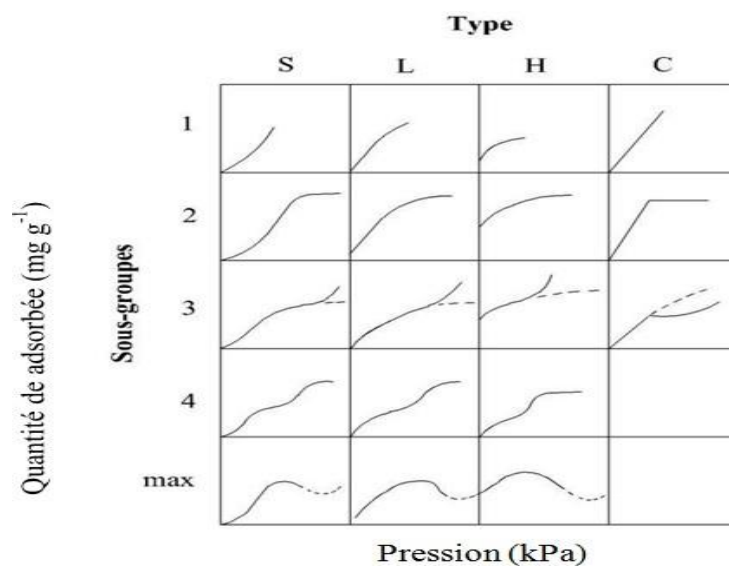


Figure II.3. Classes des isothermes d'après Gilles et al cité par Nai(2006)[29].

II.1.6. Modélisation d'absorption

II.1.6.1. La cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption, exprimée en capacité de rétention de soluté en fonction du temps de contact, est l'une des caractéristiques les plus importantes définissant l'efficacité d'adsorption (Baret et al., 1968). Les études de la cinétique d'adsorption jouent un rôle important dans

l'identification du temps d'équilibre étant le temps de contact optimal pour un processus d'adsorption. Dans l'adsorption en phase aqueuse, deux modèles de réaction cinétique (c'est-à-dire les équations du pseudo-premier-ordre et du pseudo-second-ordre), le modèle d'Elovich et le modèle de diffusion intraparticule ont été largement appliqués pour décrire mathématiquement les constantes de la cinétique d'adsorption [32].

a) Modèle de la cinétique du pseudo- premier-ordre

Modèle de pseudo-premier ordre Ce modèle a été proposé vers la fin du 19eme siècle par Lagergren. Il est basé sur l'adsorption liquide-solide et il est considéré comme le modèle le plus utilisé pour les systèmes à forte concentration initiale d'adsorbat dans des solutions aqueuses. . Il est exprimé comme suit:

$$q_t = q_e \times (1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.3)$$

Où q_t et q_e sont les quantités de soluté adsorbées par masse d'adsorbant (mg/g) à un temps t et à l'équilibre, respectivement, k_1 est la constante cinétique d'adsorption de premier ordre (min^{-1}). Alternativement l'équation (2.3) peut être réécrite comme suit :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.4)$$

L'équation (2.4) est celle d'une droite de pente $-k_1$ et d'ordonnée à l'origine $\ln q_e$ et donc elle permet de calculer ces deux paramètres à partir de données expérimentales [33].

b) Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre

Ce modèle a été introduit au milieu des années 80 et avec le temps il est devenu le plus utilisé pour ajuster les données expérimentales de la cinétique d'adsorption. Il est basé sur le mode de rétention du soluté et sa fixation à la surface solide qui peut assez rapide ou lente, selon le niveau énergétique des sites d'adsorption. Il suppose aussi que le processus est contrôlé par la chimisorption où l'élimination de l'adsorbat est due aux interactions physico-chimiques. Ce modèle est décrit par l'équation différentielle suivante :

$$dq_t / dt = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (2.5)$$

L'intégration de cette équation (2.5) donne l'équation finale décrivant une cinétique du pseudo-second ordre qui est exprimée comme suit :

$$t / q_t = 1 / k_2 q_e^2 + (1 / q_e) t \quad (2.6)$$

Avec k_2 la constante cinétique d'adsorption (g/ mg min).

Le tracé de t/q_t en fonction de t donnera une droite de pente $1/q_e$ et d'ordonnée à l'origine $1/k_2q_e^2$, ce qui permettra la détermination de ces deux paramètres [33].

c) Modèle de diffusion intraparticulaire

La diffusion intraparticulaire décrit le mécanisme de diffusion contrôlée sous la forme d'une équation linéaire présentée dans le tableau 1 [34]. Le processus limitant la vitesse est déterminé par la diffusion de l'adsorbat vers l'adsorbant poreux [35].

Tableau II.2. Modèles cinétiques d'adsorption linéaire [34].

Modèle de cinétique Adsorption	Forme linéaire
Pseudo Première-order	$\ln(C_i/C_t) = k_1 t$
Pseudo seconde -order	$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e$
Modèle de diffusion intraparticule	$q_t = k_{id} t^{0.5} + C$

II.1.7. Les modèles d'isothermes d'adsorption

II.1.7.1. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption aident à prédire le mécanisme d'adsorption et les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant pendant le processus d'adsorption, à une température constante et à un pH de solution spécifique.

En fonction de la concentration initiale (C_0), de la concentration restante (C_t) à l'instant t et de la concentration restante à l'équilibre (C_e) du colorant dans la solution, les valeurs sont placées dans les équations mathématiques respectives et le modèle le mieux ajusté fournit des informations sur le mécanisme d'adsorption et les propriétés de surface du matériau adsorbant.

Parmi les modèles d'adsorption figurent les courbes de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin, Henry, Redlich-Peterson, Koble-Corrigan, Jovanovic et Halsey [36].

II.1.7.2. Modèle d'isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir est un modèle d'adsorption fondamental, qui suppose qu'une substance adsorbée forme une monocouche avec des sites actifs constants, des centres identiques et une affinité égale pour l'adsorbat. Ainsi, chaque molécule a une énergie d'activation de sorption et

une enthalpie constantes. De plus, ni les centres actifs eux-mêmes ni les molécules adsorbées n'interagissent les uns avec les autres et la quantité maximale de molécules adsorbées est égale au nombre de sites actifs. L'équation [37][38].

On déterminée du modèle de Langmuir est présentée dans le tableau II.3

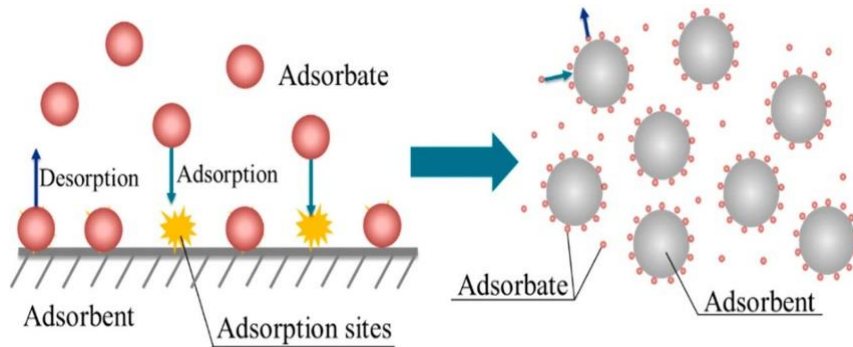


Figure II.4. Les mécanismes d'adsorption révélés par le modèle d'isotherme de Langmuir model[39].

II.1.7.3. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes. D'après Van Bemmelen (1888) et Freundlich (1909), le premier modèle est empirique et basé sur la relation suivante (Freundlich, 1906).

D'où : K_F (mg/g) (L/g)^{1/n} est la constante de Freundlich qui est relative à la capacité maximale d'adsorption (q_m). La constante adimensionnelle (n) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis que de faibles valeurs de n ($0,1 < n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < n < 1$) [40].

Tableau II.3. Modèles d'équations Des isotherme[41] [37] [42].

Isotherm	Form Non linières	Form Linear	plot
Langmuir	$q_e = K_L Q_m C_e / (1 + K_L C_e)$	$C_e / q_e = C_e / Q_m + 1 / K_L Q_m,$ $R_L = 1 / (1 + K_L C_0)$	$1/q_e$ vs $1/C_e$
Freundlich	$q_e = K_f C_e^{1/n}$	$\ln(q_e) = \ln(K_f) + 1/n \ln(C_e)$	$\ln(q_e)$ vs $\ln(C_e)$

Où C_e est la concentration d'équilibre (mg/L), Q_m est l'adsorption la plus élevée à couverture monocouche (mg/g), K_L est l'intensité d'adsorption (L/mg), R_L est le facteur de séparation sans dimensions, et C_0 est la concentration initiale (mg/L), K_f est la constante d'adsorption de Freundlich, $1/n$ est l'indice d'adsorption [41].

II.2. LES ARGILES

II.2.1. Les Argile

Les argiles sont des composés constitués par des particules fines du sol ayant moins de 2 μm de diamètre il existe deux grandes familles d'argiles selon l'échange ionique : les argiles anioniques et les argiles cationiques. Dans cette partie nous allons présenter une mise bibliographique sur les propriétés structurales et texturales des argiles cationiques et anioniques.

II.2.2. LES ARGILES ANIONIQUES

II.2.2.1. Généralité

Les argiles anioniques appelées aussi hydroxydes doubles lamellaires (HDLs) font d'objet d'un intérêt croissant depuis quelques années en raison de leurs multiples applications comme des échangeurs d'ions, catalyseurs, stabilisants, synthèse des produits pharmaceutiques, adsorbants, etc. Il faut signaler à ce stade que les premiers travaux sur la préparation, la synthèse et les propriétés texturales de ces matériaux ont été étudiés par Feitknecht en (1942) et Reichle en (1968) [43].

II.2.2.2. Structure des hydroxydes doubles lamellaires (HDL)

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) sont, en majorité, des matériaux synthétiques appelés aussi argiles anioniques. Dans la nature ces argiles sont très rares, on y trouve les hydrotalcites ayant une composition chimique : $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{OH}_6\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. L'hydrotalcite est constituée d'une couche de brucite chargée positivement. La neutralité des feuillets brucitiques est assurée par un anion placée dans l'espace interlamellaire, comme les carbonates.

Les feuillets des HDL sont constitués de cations métalliques entourés des six atomes d'oxygène des groupes hydroxyles, formant des octaèdres $\text{M}(\text{OH})_6$. Ces octaèdres s'assemblent par leurs arêtes de façon coplanaire et constituent alors un feuillet. La substitution des cations métalliques divalents par des cations trivalents génère une charge positive variable dans le feuillet. Pour compenser l'excès de charge positif, des anions et des molécules d'eau s'insèrent entre les feuillets et permettent l'électroneutralité de l'édifice. La formule générale des hydroxydes doubles lamellaires est $[\text{MII}_{1-x}\text{Mx III}(\text{OH})_2]_{x+} [\text{X}_{m-x/m-n}\text{H}_2\text{O}]_{x-}$ où MII et MIII sont respectivement les cations divalents et trivalents et X est l'anion assurant la neutralité de l'édifice. **Dans la figure II.5.** nous donnons un schéma de la structure des HDL [44].

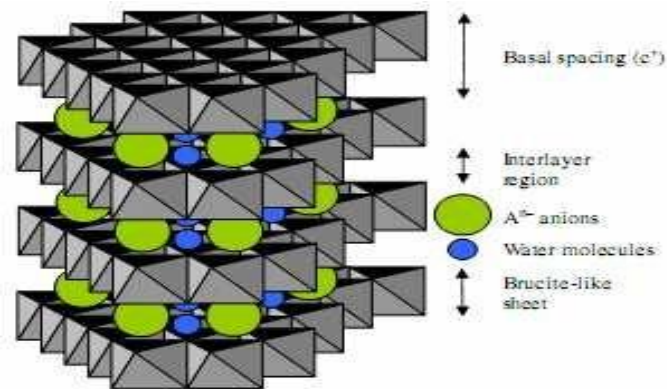


Figure II.5. Représentation schématique d'une Structure des LDH[45].

II.2.2.3. Propriétés des LDHs

a) Capacité d'échange anionique

Elle est définie comme étant le nombre de la quantité totale d'anions échangeables monovalents (équivalent chimique) qu'il est possible de substituer aux anions compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 grammes d'argiles exprimée en (meq /100g) elle est comprise généralement entre 200 et 500 cmol / kg (2 à 5 meq /g) et varie en fonction de la valeur du rapport molaire x .

b) Surface spécifique

La surface spécifique des HDLs est un paramètre très important, elle est égale 50-80m²/ g pour les hydrotalcites non calcinés Alors que cette valeur augmente considérablement pour les phases d'hydrotalcites calcinées [43].

c) Les Propriétés physico-chimiques

Les propriétés d'échange anionique des HDLs, sont liées à la structure bidimensionnelle des HDLs et à la nature des interactions entre l'espace lamellaire et la charge de l'anion compensateur. Ces matériaux ont présenté un grand intérêt au cours de ces dernières décennies dans différents domaines en raison de leurs propriétés spécifiques [46].

II.2.2.4. L'application des argiles anioniques

Les argiles anioniques, trouvent plusieurs applications industrielles, :

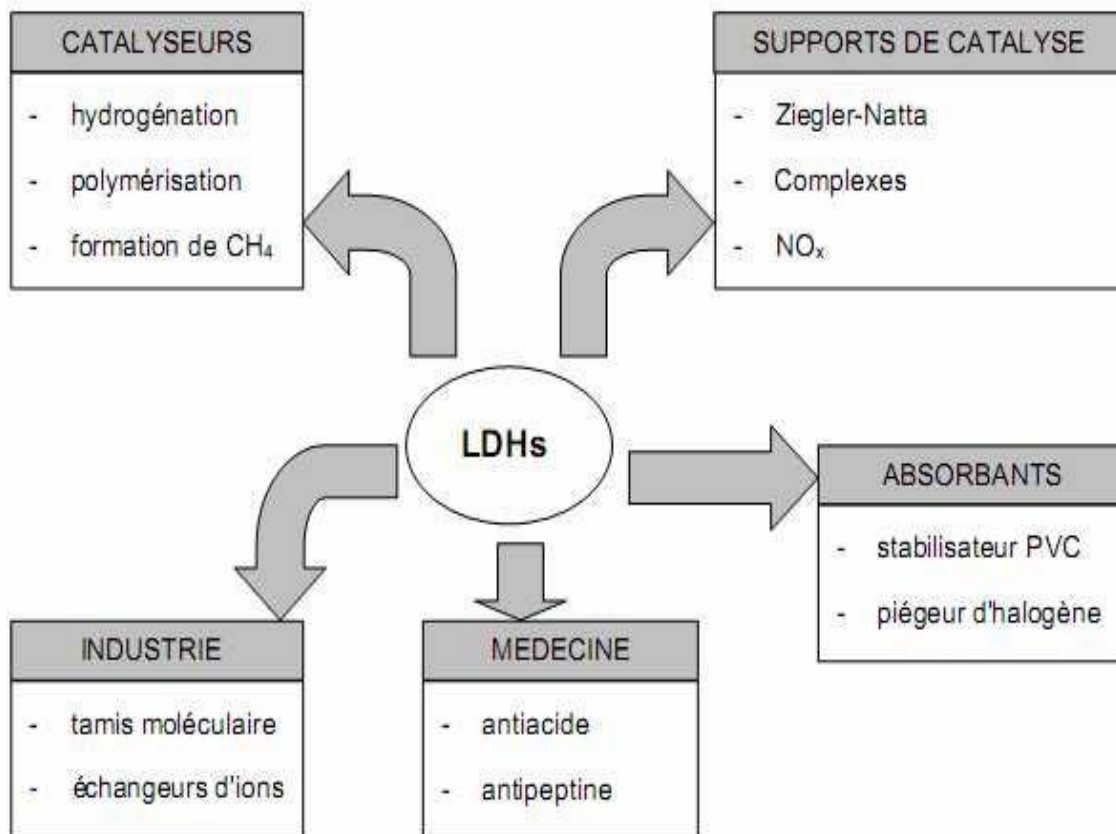


Figure II.6. Schéma montrant les différents domaines d'applications des LDHs.

Les LDHs calcinés présentent des propriétés catalytiques ayant possiblement des applications dans plusieurs conversions organiques comme la déshydratation, la dismutation et l'alkylation. Les LDHs possèdent aussi des propriétés d'échange anionique qui permettent l'intercalation d'une grande variété d'anions organiques et inorganiques [45].

II.2.3. LES ARGILES CATIONIQUES

II.2.3.1. Généralité

Les argiles cationiques naturelles sont constituées de mélanges de différents minéraux, elles peuvent aussi être composées de différentes argiles, caractérisées par leurs tailles de particules qui sont de l'ordre de $0.2 \mu\text{m}$. Ces argiles cationiques ont plusieurs propriétés intéressantes telles que la capacité d'échange cationiques, le pouvoir d'adsorption, la plasticité, et l'hydratation. Ces minéraux argileux appartiennent majoritairement au groupe des phyllosilicates, qui sont des silicates en feuillets, formés en couches tétraédriques et octaédriques bidimensionnels. Ces deux types de couches sont constitués de polyèdres élémentaires comportant des oxygènes ou des hydroxyles à leur sommet et divers cations en leur centre[27].

II.2.3.2. Structure et classification

L'argile désigne un matériau naturel composé principalement de minéraux de cristallite très fines (en général inférieur à $2\mu\text{m}$), résultant de la dégradation des roches volcaniques dues à des phénomènes d'érosion et d'altération chimique sous l'action des agents atmosphériques. Les argiles cationiques sont des matériaux naturels caractérisés par une structure lamellaire (figure II.7). Elles appartiennent à la famille des phyllosilicates (silicates en feuillets).

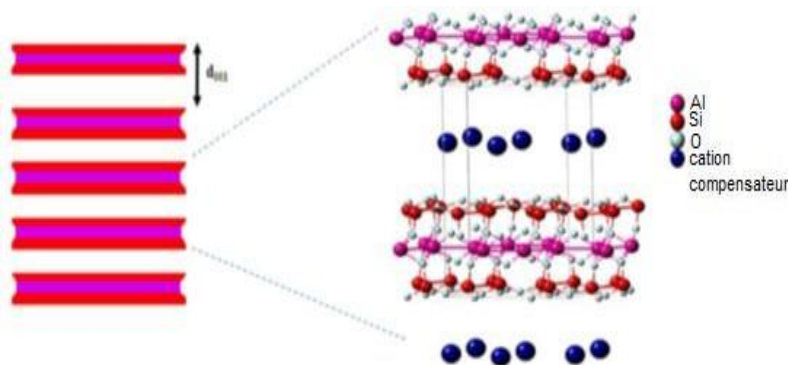


Figure II.7. Structure feuilletée des phyllosilicates[46].

Ces phyllosilicates sont composés d'une succession de feuillets composés eux même d'un empilement d'une couche octaédrique et tétraédrique. Chaque tétraèdre contient un cation Si^{4+} entouré de quatre anions O^{2-} aux sommets, et lié à des tétraèdres adjacents en partageant trois sommets pour former un réseau hexagonal bidimensionnel infini qui forme la base de la couche. Tandis que l'octaèdre se compose soit des atomes d'aluminium ou de magnésium quisont

entourés par des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles (figure I.2). Chaque couche octaédrique est connectée aux autres octaèdres voisins en partageant uniquement les arêtes entre eux.

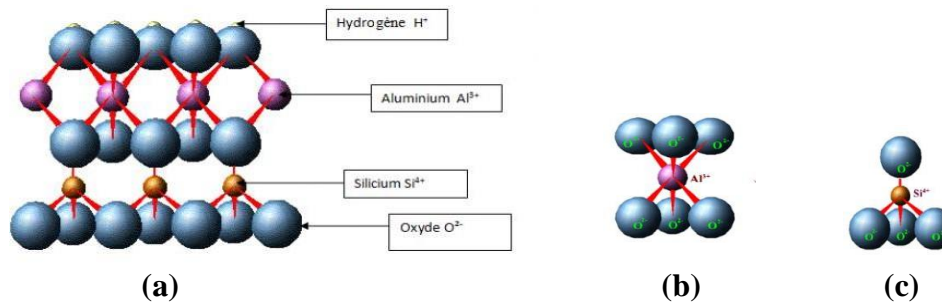


Figure II.8. Représentation tridimensionnelle des éléments structuraux des argiles cationiques : (a) feuillet aluminosilicate, (b) l'octaèdre, (c) le tétraèdre[46].

II.2.3.3. Classification des minéraux argileux

Classification des argiles Les travaux de l'A.I.P.E.A (1966-1972) et plus tard, ceux de Pédro (1994), ont permis d'aboutir à une classification qui repose sur l'utilisation des critères suivants - Type de feuillets 2:1 ou 1:1; - Charge globale du feuillet - Nature des cations interfoliaires .

La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi 3 groupes :

a) minéraux à 7 Å : le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å. Dans ce groupe d'argiles figurent les minéraux de type Kaolinite et les familles voisines dickite, nacrite et halloysite. Dans la Kaolinite les espaces interfoliaires sont vides. Les feuillets sont liés directement entre eux par des liaisons de type hydroxyle.

b) minéraux à 10 Å : le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å. Dans ce groupe d'argiles figurent les minéraux de type smectites et les familles voisines talcs, vermiculites et micas.

c) minéraux à 14 Å : Ce troisième type de feuillet est constitué par deux couches tétraédriques et deux couches octaédriques. La structure consiste en couches alternées de feuillets T:O:T et d'une couche octaédriques liée (couche de brucite, Mg(OH)₂ avec substitution Mg-Al) ou de

type 2:1:2. Cette couche octaédrique interfoliaire neutralise les charges portées par les feuillets T:O:T. Le minéral type de ces phyllosilicates est la chlorite [18].

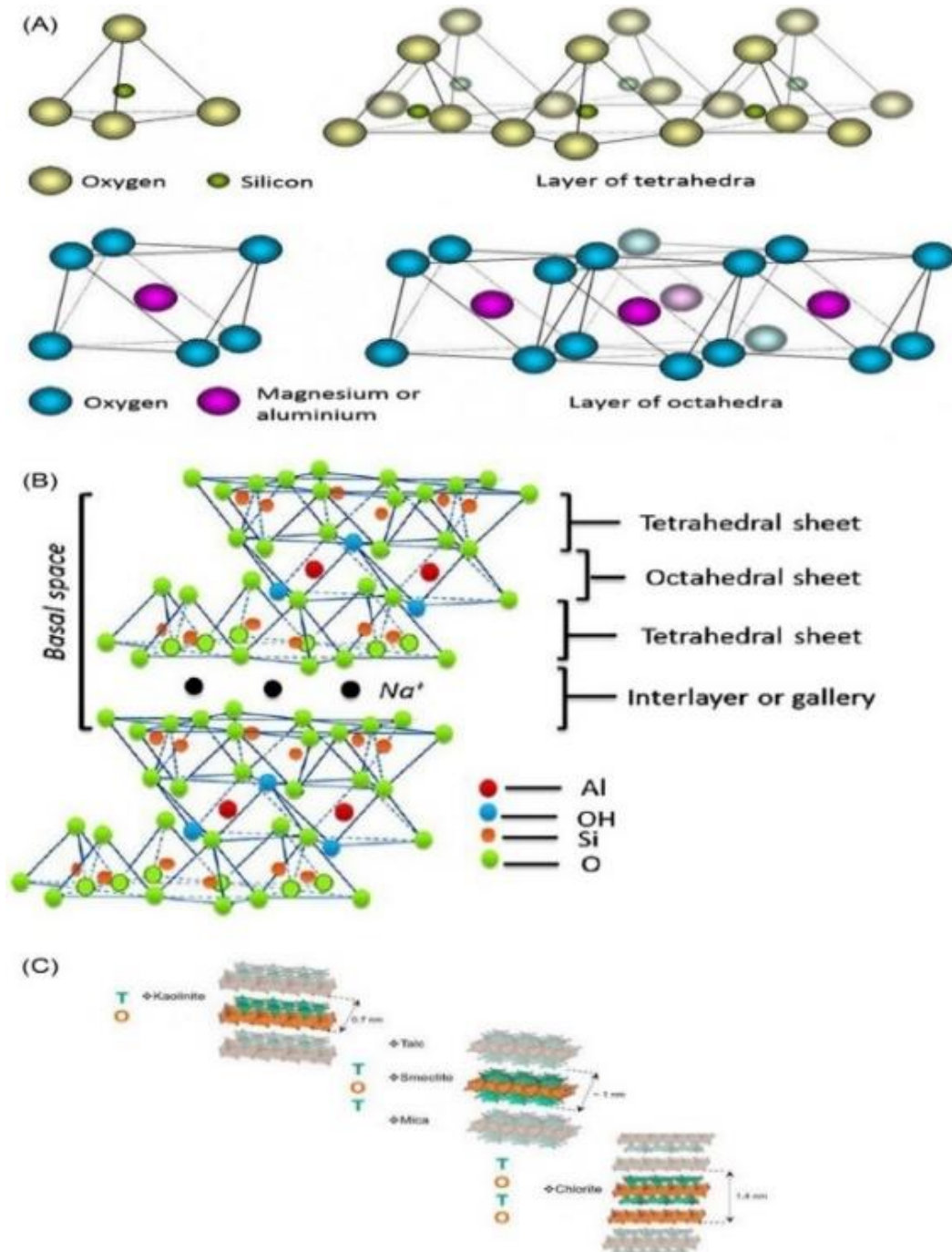


Figure II.9. (a) Unités structurales d'argile ; tétraédriques et octaédriques. (b) Structure détaillée du MMT (minéral argileux 2:1). (c) Structure schématique de certains minéraux argileux T.O, T.O.T et T.O.T.O et leur épaisseur[47].

II.2.3.4. Propriétés physico-chimiques des argiles Cationiques

Les minéraux argileux sont caractérisés par plusieurs propriétés qui sont liées à leur composition chimique, leur structure et leur morphologie, ainsi qu'aux conditions physiques et

chimiques dans lesquelles ils se trouvent. Ces propriétés peuvent être physiques ou chimiques, elles sont nombreuses et largement utilisées pour la caractérisation des minéraux argileux. Les propriétés les plus fondamentales et importantes dans les processus d'adsorption sont la surface spécifique et la capacité d'échange cationique (CEC).

a) Surface spécifique

Les argiles et les minéraux argileux ont une petite taille de particules et une structure poreuse complexe avec une grande surface spécifique par rapport au volume des particules, ce qui permet de fortes interactions physiques et chimiques avec les espèces dissoutes. Ces interactions sont dues à la répulsion électrostatique, à la cristallinité et aux réactions spécifiques d'adsorption ou d'échange de cations. La surface très poreuse qui a une force attractive suggère que le pouvoir de liaison sera également élevé. La surface totale comprend la surface externe, comprise entre les particules d'argile, et la surface interne correspondant à l'espace interfoliaire, à l'exception du groupe kaolinite, qui n'a qu'une surface externe (Fig. 2a). Les valeurs typiques des surfaces des principales familles d'argiles sont fournies dans la Fig. 2b. [48].

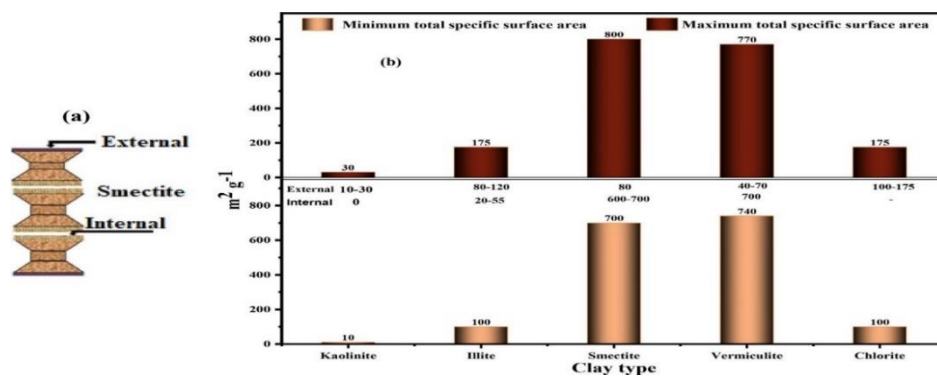


Figure II.10. a) Surfaces externes et internes de l'argile (par exemple, la smectite) b) Surfaces spécifiques externes, internes et totales des principales familles d'argiles [48].

b) Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) est définie comme la quantité de cations à la surface d'un minéral argileux qui peut être échangée contre d'autres cations. Elle est symbolisée en cmol(+)/kg, ce qui équivaut à meq/100 g, où mol(+) représente les moles de charge électrique. La CEC est le principal facteur de l'altération organique de l'argile [49].

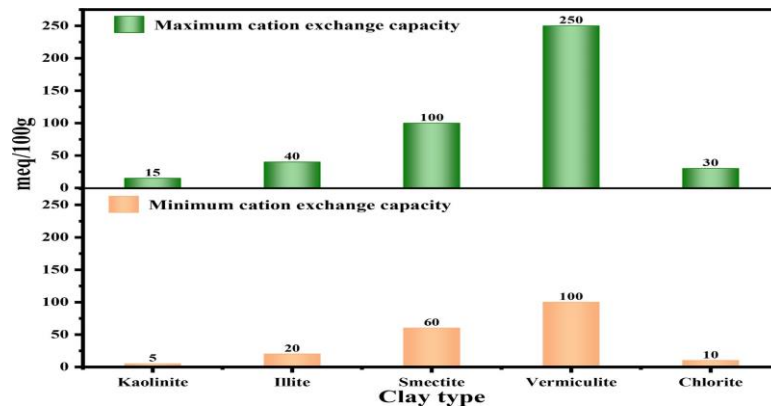


Figure 0-1 Figure II.11. Capacités d'échange cationique des principales familles d'argiles

Figure II.11. Capacités d'échange cationique des principales familles d'argiles[48].

c) Capacité de gonflement

Le gonflement est l'augmentation spontanée de l'espacement entre les couches des particules minérales argileuses, résultant de l'adsorption des molécules dans l'espace intercouche. Ce mécanisme est contrôlé par le type de molécule ou d'ion adsorbant, le type de cation intercouche et la charge de la couche[50] [51].

d) Plasticité

On parle de la capacité de l'argile à prendre une forme spécifique de sorte qu'elle ne se déchire pas ou ne change pas de forme pendant et après l'application d'une pression[50].

II.2.3.5. Applications des argiles Cationique

a) Application environnementale

Argile Cationique sont importants minéraux utilisés pour des applications industrielles et environnementales, en raison de leur abondance et faible coût, Ils sont également utilisés comme adsorbants pour remédiation des sols et des sédiments.

b) Application biomédicale

Aujourd'hui, les argiles cationiques sont utilisées dans des systèmes pharmaceutiques en tant que principes actifs, excipients ou comme supports pour la libération des médicaments [46].

c) Application pharmaceutique

Ils sont également utilisés comme principes actifs contenus dans les produits cosmétiques en raison de leur haute capacité d'adsorption de substances telles que les graisses, les toxines,

protecteurs dermatologiques à protéger la peau contre les agents externes et peuvent être appliqués aussi comme un agent anti-inflammatoire. Ils permettent d'améliorer la solubilité.

II.2.4. Les argiles modifiées

Dans le but de valoriser les matériaux naturels, les minéraux argileux peuvent être modifiés afin d'améliorer leurs propriétés adsorbantes, ces modifications qui sont de types physicochimiques basées essentiellement sur l'échange ionique, conduisent généralement, selon la nature de la modification, non seulement à l'obtention d'adsorbants hydrophobes, mais aussi des catalyseurs hétérogènes. On peut citer l'échange d'ions avec des cations organiques ou inorganiques, le greffage de composés organiques, l'activation à l'acide, la calcination...etc.

II.2.4.1. Les argiles actives

L'attaque acide est une méthode utile pour le comportement des matériaux argileux en tant que catalyseurs, il commence par l'adsorption de l'acide sur la surface de solide pour conduire à la substitution des ions échangeables par des protons qui sont diffusés ensuite vers les sites actifs du solide activé où les réactions chimiques se produisent (remplacement des cations structuraux Al^{+3} , Mg^{+2} , Fe^{+3} par les H^+). Ce traitement crée une mésoporosité avec d'importants changements de texture et de structure. [58] Plusieurs travaux ont été publiés sur l'application de ces nouvelles générations de matériaux adsorbants, ils ne sont pas utilisés seulement dans la dépollution des eaux mais elles trouvent aussi leur application dans l'industrie comme catalyseurs ou support catalytiques.

II.2.4.2. Les argiles organophiles

Le traitement organophile est un échange cationique, les cations compensateurs inorganiques naturellement présents dans l'espace interfoliaire de l'argile sont remplacés par des cations organiques porteurs de chaînes alkyles (des surfactants), les surfactants les plus couramment utilisés sont les ions alkylamines. Lors de la réaction d'échange, la tête polaire du tensioactif remplace le cation et le surfactant se loge dans l'espace interfoliaire rendant ainsi l'argile organophile et augmente la distance interfoliaire et l'affinité d'adsorption des molécules organiques. La littérature montre qu'il y a une grande tendance à utiliser les argiles organophiles, leur première application (55%) est le domaine des nanocomposites, leur deuxième application est les procédés d'adsorption [52].

II.2.5. Nanomatériaux de Vermiculite

Appartenant au groupe des smectites-vermiculites, la vermiculite est principalement formée par l'élimination du potassium de la biotite, de la phlogopite ou de la muscovite. Elle a été découverte pour la première fois par l'Américain H. Webb dans une mine de Vinsted, dans le Massachusetts, en 1824. Elle a été nommée vermiculite en 1861, ce qui signifie « semblable à un ver » en anglais en raison de ses performances de dilatation thermique. Les ressources naturelles de vermiculite sont principalement réparties aux États-Unis, en Afrique du Sud, en Russie, en Chine, en Australie et au Zimbabwe. Parmi elles, les réserves de vermiculite en Chine représentent un sixième des réserves totales mondiales, dont 95 % sont réparties dans la province du Xinjiang, en Chine, avec une réserve prospective de plus de 100 millions de tonnes, ce qui constitue un gisement rare de très grande taille, classé deuxième au monde (le premier étant en Afrique du Sud) [53].

II.2.5.1. Structure de la vermiculite

La vermiculite est un minéral argileux silicate trioctaédrique de type mica avec une structure feuilletée 2:1 comme la montmorillonite bien connue. Chaque couche est composée de cations à coordination octaédrique, c'est-à-dire Mg(II), Al(III) et Fe(II) pris en sandwich par des cations à coordination tétraédrique, c'est-à-dire Si(IV) et Al(III). Selon le Comité de nomenclature de l'AIPEA, la feuille tétraédrique est composée de tétraèdres bidimensionnels continus à partage d'angle $[TO_4]^{4-}$ impliquant trois oxygènes basaux et l'oxygène apical. [53][54].

La formule générale peut s'écrire comme suit : $X_4(Y_{2-3})O_{10}(OH)_2M \cdot nH_2O$, où M représente les cations échangeables, c'est-à-dire Mg(II), Ca(II), Ba(II), Na(I), K(I) situés dans l'espace intercouche, utilisés pour compenser la charge négative des couches ; Y est un Mg(II), Fe(II) ou Fe(III) octaédrique, Al(III), et X est un Si, Al tétraédrique.

La vermiculite a les compositions chimiques suivantes : SiO₂ 37%–42%, Al₂O₃ 9%–17%, Fe₂O₃ 5%–18%, MgO 11%–23%, and H₂O 5%–11%. Des traces de Li, Ti, Cr et Ni sont également présentes.

Une charge de surface négative nette (> 0,6 par unité de formule) résulte du remplacement isomorphe de Al(III) par Si(IV). Les cations hydratés échangeables intercalaires, tels que Ca(II), Mg(II), Cu(II), Na(I) et H(I), peuvent compenser les charges structurelles négatives, conférant à la vermiculite une capacité d'échange de cations (CEC) plus élevée (100–150 cmol/kg). [53][55][56].

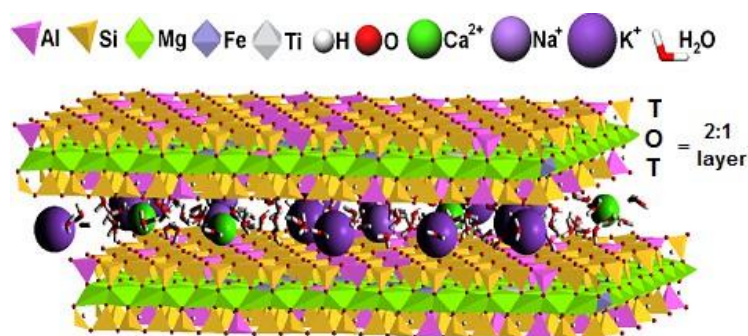


Figure II.12. Modèle de la structure de la vermiculite du Brésil[55].

II.2.5.2. Vermiculite modification

La vermiculite (Vt), un matériau argileux classique composé d'aluminosilicates poreux, a suscité une grande attention en raison de sa capacité d'échange de cations élevée, de sa structure en couches extensible, de sa source riche et de son faible coût. Cependant, la vermiculite Na (Na-Vt) est un adsorbant inefficace pour éliminer les polluants organiques en raison de son hydrophilie et de son espacement intercouche étroit. Par conséquent, il est nécessaire d'introduire un tensioactif approprié pour modifier la Na-Vt.[57].

a) Modification par des tensioactifs (alkylammonium)

Étant donné que la vermiculite possède des charges de surface négatives et des cations échangeables, on s'attend à ce que les molécules organiques telles que les tensioactifs dilatent ses couches pour faciliter leur intercalation ou leur exfoliation, ou transforment la vermiculite hydrophile en une vermiculite hydrophobe. La vermiculite peut également être modifiée par le silane, des composés organiques et un échange d'ions[53].

b) Influence du type d'ion alkylammonium

L'échange de cations est influencé par le type d'ion alkylammonium et en particulier par la longueur de la chaîne alkyle, la taille et la forme de la tête polaire et les groupes organiques portés par l'ion. Des recherches antérieures indiquent que l'intercalation d'alkylammonium avec des chaînes alkyles de huit atomes de carbone ne dépasse pas la CEC de l'argile, mais au-dessus de huit, la capacité d'adsorption augmente et dépasse la CEC de l'argile. Les tensioactifs ayant un ou deux groupes méthyles peuvent se loger dans les cavités hexagonales de l'argile et ainsi limiter leur désorption[49].

II.2.5.3. Applications de la vermiculite

La vermiculite possède une structure de couche bidimensionnelle spéciale, une capacité d'échange de cations, un groupe de surface actif, une stabilité thermique, des propriétés de dilatation thermique et des avantages écologiques. Par conséquent, elle a été largement utilisée dans les domaines de l'adsorption, du substrat de culture en agriculture, du support de catalyseur, du matériau de résistance thermique, du matériau de friction et de nombreuses autres industries connexes. Avec le développement des nanosciences et des nanotechnologies, l'application de la vermiculite en tant que nanomatériau bidimensionnel naturel pour la fabrication de matériaux fonctionnels a reçu de plus en plus d'attention, et ses domaines d'application potentiels ont également évolué des applications agricoles, environnementales et de support traditionnelles vers l'énergie, la biomédecine, les matériaux de protection spéciaux, les matériaux antibactériens, les matériaux composites polymères et d'autres domaines qui exigent ses propriétés spéciales[58] [53].

II.2.5.4. Application de la vermiculite dans l'adsorption des colorants

La vermiculite est un minéral argileux lamellaire qui présente des propriétés physico-chimiques uniques, la rendant particulièrement efficace pour l'adsorption des colorants présents dans les eaux usées industrielles. Sa capacité d'échange cationique élevée, sa structure en feuillets avec un espacement interlamellaire modulable, sa porosité importante ainsi que la présence de groupes fonctionnels actifs sur sa surface contribuent à renforcer ses interactions avec les molécules de colorant.

Ces caractéristiques permettent à la vermiculite de former des liaisons électrostatiques, des interactions hydrogène et parfois même des complexes de surface avec les colorants, facilitant leur capture et leur rétention. Grâce à ces affinités, elle peut efficacement éliminer divers types de colorants, y compris les colorants cationiques (tels que le bleu de méthylène) et anioniques (comme les colorants azoïques), rendant cette argile naturelle prometteuse pour des applications en traitement d'eau.

Chapitre III :

Méthodes et Résultats

III.1. Introduction

Dans le troisième chapitre, nous avons exploré l'efficacité de l'argile en tant qu'adsorbant pour l'élimination des colorants. Ce chapitre présente les différentes méthodes expérimentales mises en œuvre pour caractériser le matériau utilisé, ainsi que les protocoles d'adsorption appliqués. Les paramètres influençant le processus, tels que la concentration initiale du colorant, le pH de la solution, la température et le temps de contact, ont été systématiquement étudiés. Les résultats obtenus sont analysés afin de mieux comprendre les mécanismes d'interaction entre les molécules de colorant et la surface de l'argile.

III.2. Matériels et méthodes

III.2.1. Préparation l'adsorbant

a) Protocoles expérimentaux utilisés pour le développement des matériaux

Le protocole expérimental a débuté par la purification de l'argile brute, suivie de sa transformation en argile sodique par échange des cations naturels avec des ions sodium. Cette argile sodique a ensuite été modifiée par intercalation de l'hexadécyltriméthylammonium (HDTA), procédé consistant à remplacer les ions Na^+ par des cations organiques HDTA.

L'argile utilisée dans cette étude a été fournie par la société CMMP (Paris, France) et présente une capacité d'échange cationique (CEC) de 130 mmol/100 g. Le sel d'ammonium quaternaire utilisé pour la modification est le bromure d'hexadécyltriméthylammonium (HDTA), de formule chimique $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$, et de masse molaire $364,45 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, fourni par Sigma-Aldrich.

b) Purification de l'argile brute

La vermiculite brute a été lavée à plusieurs reprises à l'eau distillée afin d'éliminer les impuretés. La fraction flottante a été récupérée, puis séchée à $70 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 72 heures. Le matériau sec a ensuite été broyé à l'aide d'un broyeur à boulets (modèle PM 100, Retsch GmbH, Allee 1, 542781 Hahn, Allemagne), puis tamisé pour obtenir des particules de taille inférieure à $90 \text{ }\mu\text{m}$. L'échantillon obtenu, désigné sous le nom Vmt, a été soumis à différentes techniques de caractérisation, notamment la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB).



Figure III.1 Lavage e séchage de l'argile brute.



Figure III.2. Purification de l'argile brute broyage et tamisage.

c) Préparation de vermiculite sodique

Un échantillon de vermiculite pure (20 g) a été soumis à un traitement d'échange ionique en étant immergé dans une solution de chlorure de sodium à 0,5 M, sous agitation et chauffage à 70 °C pendant 8 heures. Après traitement, la suspension a été centrifugée à 4000 tr/min pendant 10 minutes. L'élimination complète des ions chlorure a été vérifiée à l'aide du test au nitrate d'argent (AgNO_3 à 0,1 M), l'absence de précipité blanc confirmant l'absence d'anions chlorure résiduels. Le solide récupéré a été séché à 80 °C pendant 24 heures dans une étuve à vide, puis broyé et tamisé afin d'obtenir une granulométrie inférieure à 90 μm . Le matériau ainsi obtenu,

désigné sous le nom de Na-Vmt, a ensuite fait l'objet d'une caractérisation pour déterminer ses propriétés physico-chimiques.

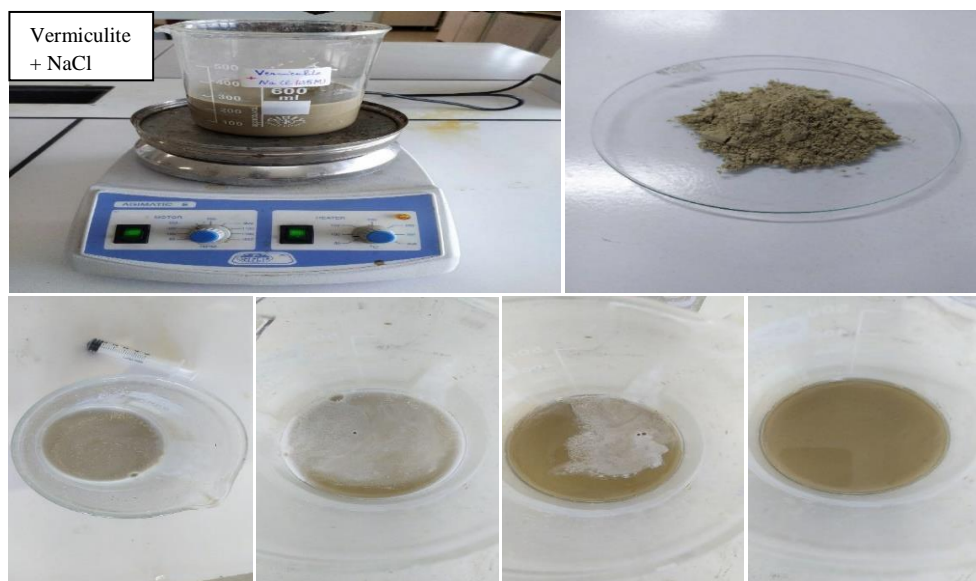


Figure III.3. Préparation de vermiculite sodique.

d) Modification de la vermiculite par un alkyl ammonium

Les matériaux organo-modifiés, désignés Org-Vmt, ont été préparés par échange cationique entre la vermiculite sodique (Na-Vmt) et le bromure d'hexadécyltriméthylammonium (HDTA) en solution aqueuse. Pour ce faire, 10 g de Na-Vmt ont été dispersés dans 100 mL d'eau distillée chauffée à 80 °C, puis agités pendant 1 heure (mélange A). Parallèlement, une quantité de HDTA équivalente à une capacité d'échange cationique (1 CEC) a été dissoute lentement dans 250 mL d'eau distillée contenant de l'HCl (36 %) à 80 °C, sous agitation continue durant 3 heures (mélange B).

Les deux mélanges ont ensuite été combinés, puis agités à 80 °C pendant 5 heures, avant d'être laissés au repos pendant 24 heures à température ambiante. Le solide obtenu a été lavé à plusieurs reprises avec de l'eau distillée chaude (80 °C) afin d'éliminer les anions chlorure, vérifié à l'aide du test au nitrate d'argent (AgNO_3). Le précipité a ensuite été centrifugé à 4000 tr/min pendant 20 minutes, puis séché dans une étuve à 80 °C pendant 24 heures. Le matériau final, obtenu après modification organique, est désigné Vmt-ODA. Le schéma du processus d'intercalation est présenté à la figure III.3.



Figure III.4. Modifications de l'argile

III.2.2 Caractéristiques du RR141

Le colorant réactif rouge Red 141 (Bezactive RR, $MM = 1773,8$ g/mol), représenté à la figure III.5, a été fourni par la société textile algérienne MED-IFIL (Algérie). Les concentrations initiales en RR141 utilisées dans les expériences varient de 5 à 50 mg/L, tandis que le pH est ajusté entre 3 et 11. Les essais ont été réalisés à différentes températures comprises entre 20 et 50 °C.

Les solutions de travail ont été préparées par dilution d'une solution mère de concentration 1 g/L. La concentration du colorant en solution après chaque expérience est déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau, à une longueur d'onde d'absorption maximale de 544 nm. La concentration résiduelle en colorant à un temps donné t est notée C_t (mg/L).

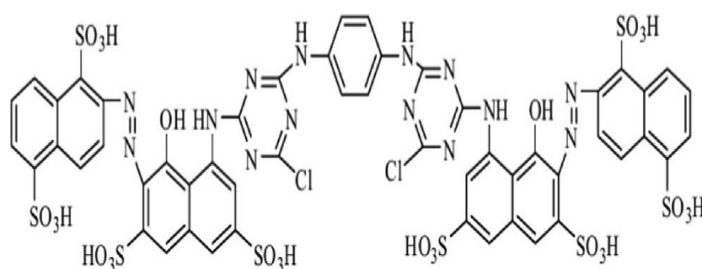


Figure III.5. Structure 2D de RR141.

III.3. Appareillage

III.3.1. Spectrophotométrie UV-visible

Spectrophotométrie UV-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (100 nm - 400 nm), du visible (400 nm - 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm - 1400 nm). Cette technique est utilisée pour analyser des solutions de métaux de transition et des composés organiques. Le spectre correspondant à cette technique est plus souvent présenté comme une fonction de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. La loi de Beer-Lambert indique que l'absorbance d'une solution à la longueur d'onde maximale λ_{\max} (établi à partir le spectre), est proportionnelle à sa concentration et la distance parcouru par la lumière dans celle-ci :

$$A = \log (I / I_0) = \epsilon.L.C$$

où I/I_0 est la transmittance de la solution (sans unité), A est l'absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ (sans unité), $\epsilon\lambda$ est le coefficient d'extinction molaire (en $L.mol^{-1} .cm^{-1}$). [59]

Le spectre d'adsorption de l'UV visible du RR ont été obtenue par un balayage spectral entre 450 et 800 nm d'une solution de colorante de concentration $100 mg.L^{-1}$

La longure donde maximale de cette sollution a été observee a 554nm.

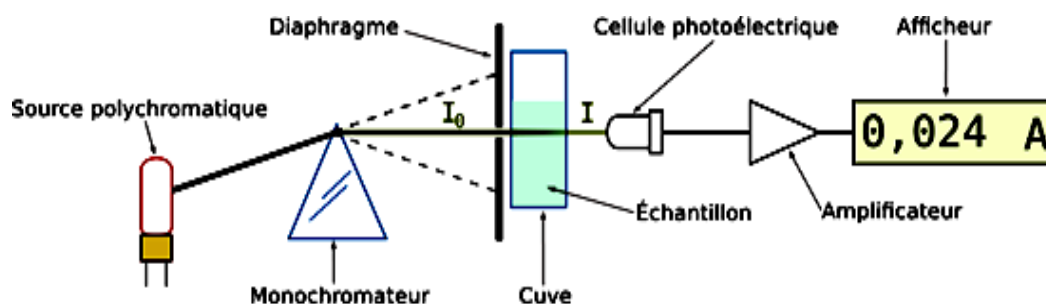


Figure III.6. Schéma principe de fonctionnement du spectrophotomètre UV-Visible [59].

III.4. Résultats et discussions

III.4.1. Protocole expérimental pour l'étude cinétique de l'adsorption du colorant

RR141

▪ **Préparation des solutions :**

Une solution mère du colorant Rouge Réactif 141 (RR141) a été préparée à une concentration de 1 g/L. Des dilutions successives de cette solution ont permis d'obtenir des concentrations initiales comprises entre 100 et 150 mg/L. Les volumes nécessaires ont été prélevés pour ajuster les concentrations selon les besoins expérimentaux.

▪ **Préparation des échantillons :**

Pour chaque solution préparée, 0,03 g d'argile en poudre ont été ajoutés. Le pH des solutions a été ajusté à l'aide de solutions tampons appropriées pour atteindre les valeurs souhaitées : pH 3, 5, 7, 9 et 11.

▪ **Agitation et durée de contact :**

Les échantillons ont été agités à une vitesse constante de 220 tr/min, pendant une durée de 120 minutes, à une température ambiante stable d'environ 25 °C.

▪ **Prélèvement et centrifugation :**

Des prélèvements ont été effectués à des intervalles réguliers de 10 minutes durant toute la période d'agitation. Les échantillons prélevés ont ensuite été centrifugés pendant 10 minutes à 4000 tr/min afin de séparer la phase solide (argile) de la solution colorée.

▪ **Analyse spectrophotométrique :**

Les échantillons obtenus après centrifugation ont été analysés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible à la longueur d'onde maximale $\lambda_{\max} = 554$ nm, correspondant au pic d'absorption du RR141. Cela a permis de déterminer la concentration résiduelle du colorant dans chaque échantillon.

Ce protocole assure des conditions expérimentales standardisées pour chaque essai d'adsorption et permet de quantifier l'efficacité de l'argile utilisée en tant qu'adsorbant pour l'élimination du colorant RR141 en solution aqueuse.

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

- Ce et Co indiquent respectivement les concentrations d'équilibre et de départ en RR141, exprimées en milligrammes par litre.
- La masse (m) et le volume (V) d'un biosorbant sont mesurés.

Cette relation permet de calculer la proportion de RR141 (R %) pouvant être éliminée

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0}$$

- C_t : La concentration du RR(141) en (mg/L) à un instant (t) [60].



Figure III.7. Différentes étapes de la manipulation.

III.5. Courbe d'étalonnage

Une courbe d'étalonnage a été réalisée dans une plage de concentrations allant de 1 à 10 mg/L, obtenues par dilution d'une solution mère de concentration 1 g/L. Les analyses ont été effectuées à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible. Les mesures d'absorbance du colorant RR141, dans tous les cas, le spectre d'absorption présente un maximum à une longueur d'onde $\lambda_{\text{max}} = 554 \text{ nm}$.

Les résultats sont présentés dans la **figure III.8**. L'analyse de la courbe montre une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration, ce qui confirme que la **loi de Beer-Lambert** est Vérifié.

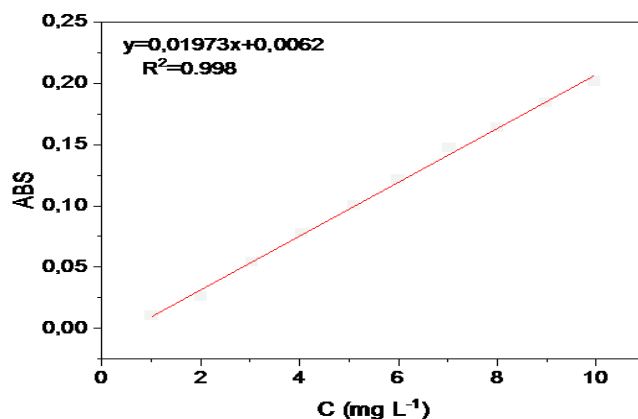


Figure III.8. Courbe d'étalonnage du colorante RR (141)

III.6. Caractérisation

III.6.1. Analyse FTIR des échantillons de vermiculite

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique très utilisée pour identifier les espèces présentes à la surface des matériaux solides. Le domaine infrarouge moyen ($4000 > \nu > 200 \text{ cm}^{-1}$) correspond au domaine d'énergie vibrationnel des molécules. Elle repose sur l'absorption d'un rayonnement électromagnétique dans la région infrarouge du spectre [61].

La **figure III.9.** Présente les spectres infrarouges (FTIR) obtenus pour différents échantillons de vermiculite : **vermiculite brute (Vmt brut)**, **vermiculite sodique (Vmt-Na)**, et **vermiculite modifiée par le HDTA à 1CEC (Vmt-HDTA)**, dans la plage spectrale caractéristique de 400 à 4000 cm^{-1} .

Une bande marquée à 3650 cm^{-1} est attribuée aux **groupes hydroxyles structuraux** présents dans la structure lamellaire de la vermiculite. Les bandes situées à 3420 cm^{-1} et 1653 cm^{-1} correspondent respectivement aux **vibrations d'élongation et de déformation des molécules d'eau** [62]. Après modification par échange ionique avec le sodium, un **déplacement de la bande d'élongation à 3436 cm^{-1}** est observé, en raison de l'interaction des cations sodium Na^+ , ce qui donne une surface plus hydrophile [63].

La présence du tensioactif **hexadécyltriméthylammonium (HDTA)** dans l'échantillon Vmt-HDTA est confirmée par l'apparition de **bandes supplémentaires** situées à **2918, 2850, 1487 et 1473 cm^{-1}** , correspondant aux **vibrations caractéristiques des chaînes alkyles** du

tensioactif [54,55]. Ces bandes sont absentes dans la vermiculite brute, ce qui atteste d'un échange cationique effectif, où les ions Na^+ ont été remplacés par les cations HDTA^+ , entraînant une transformation de la surface de l'argile de l'état hydrophile vers un état hydrophobe [65]. Le mécanisme est le suivant : $\text{Na}^+\text{-Vermiculite} + (\text{HDTA}, \text{Br}) \rightarrow \text{HDTA}^+\text{-Vermiculite} + \text{NaBr}$ [66].

Le pic large observé à 996 cm^{-1} est attribué aux vibrations d'étirement asymétrique des liaisons Si-O [57]. Après modification, un léger décalage à 998 cm^{-1} est noté, suggérant la formation de liaisons hydrogène faibles entre les molécules de HDTA et les liaisons Si-O , ce qui confirme une interaction effective entre le tensioactif et les feuillets d'argile.

Par ailleurs, le pic à 670 cm^{-1} est associé aux vibrations d'étirement asymétriques du réseau Si-O-Si , tandis que les bandes à 439 cm^{-1} sont attribuées aux modes d'étirement et de déformation symétriques de ces mêmes liaisons. Enfin, une bande à environ 723 cm^{-1} indique la présence de liaisons Al-O , caractéristiques de la structure aluminée de la vermiculite [37].

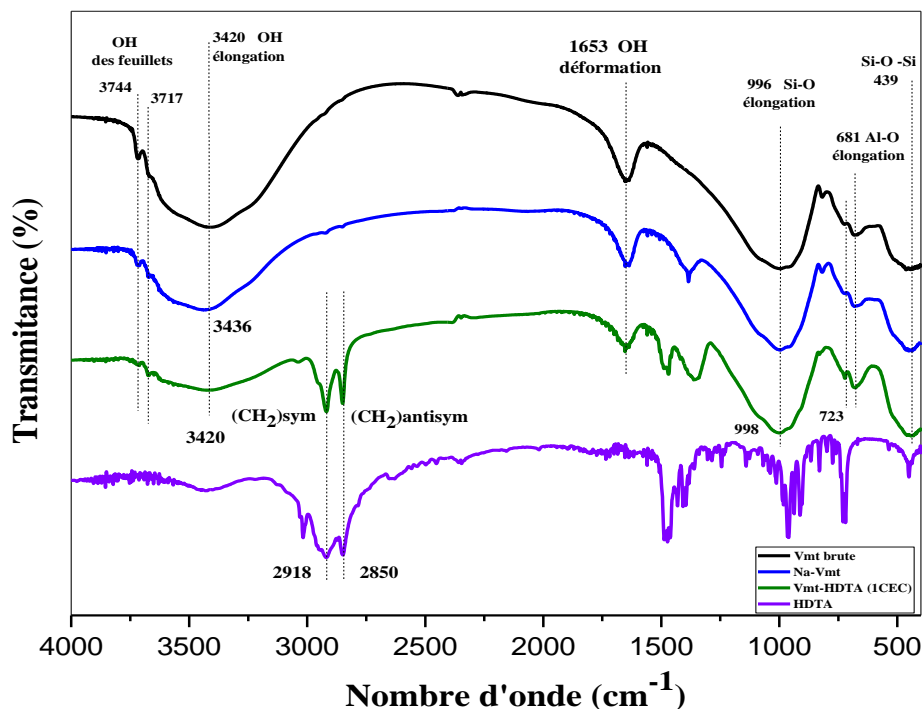


Figure III.9. Spectre infrarouge de la vermiculite brute et modifiée organiquement..

Tableau III.1. Principales bandes dans les échantillons Vmt brute, Na-Vmt et Vmt-HDTA des spectres FTIR.

Bande	Position (cm ⁻¹)	Attribution
~3600 – 3700	OH de structure (hydroxyles internes)	Présent dans la vermiculite native
~3400	OH – élongation	Groupes hydroxyles (H ₂ O)
~1640	OH – déformation (H–O–H)	Eau adsorbée
~2920 – 2850	C–H (asymétrique et symétrique)	Présence du surfactant organique (groupes alkyles)
~1460 – 1380	CH ₂ – déformation	Confirme la présence d'un agent organique
~1040 – 1000	Si–O – élongation	Structure silicatée du réseau
~520 – 470	Si–O–Al ou Si–O–Mg – déformation	Structure de la vermiculite

III.6.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'imagerie basée sur les interactions électrons-matière, permettant d'obtenir des images à haute résolution de la surface d'un échantillon. Le principe de cette méthode repose sur l'utilisation d'un faisceau d'électrons focalisé qui balaie la surface de l'échantillon. En réponse à ce bombardement, l'échantillon émet différentes particules (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, rayons X, etc.) qui sont collectées par divers détecteurs. Ces signaux permettent alors de reconstruire une image tridimensionnelle de la morphologie de la surface analysée.

L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'observer directement les variations de la texture et de la morphologie de surface de VMT et de OVMT (organovermiculites).

Les images MEB correspondantes sont présentées à la **Figure III.10**. La morphologie des VMT se caractérise par une structure typique en plaquettes de silicate, avec la présence de paillettes et de fragments adhérents à la surface. Après l'intercalation du surfactant (HDTA), l'image de OVMT révèle un délaminage des structures lamellaires ainsi qu'une surface notablement plus rugueuse.

Cette modification structurelle s'accompagne d'une augmentation de la surface spécifique et de la porosité du matériau. La présence de rides, de fissures et d'irrégularités sur la surface des OVMT est susceptible de favoriser l'adsorption du colorant RR141, en offrant davantage de sites actifs accessibles. **[67] [68]**.

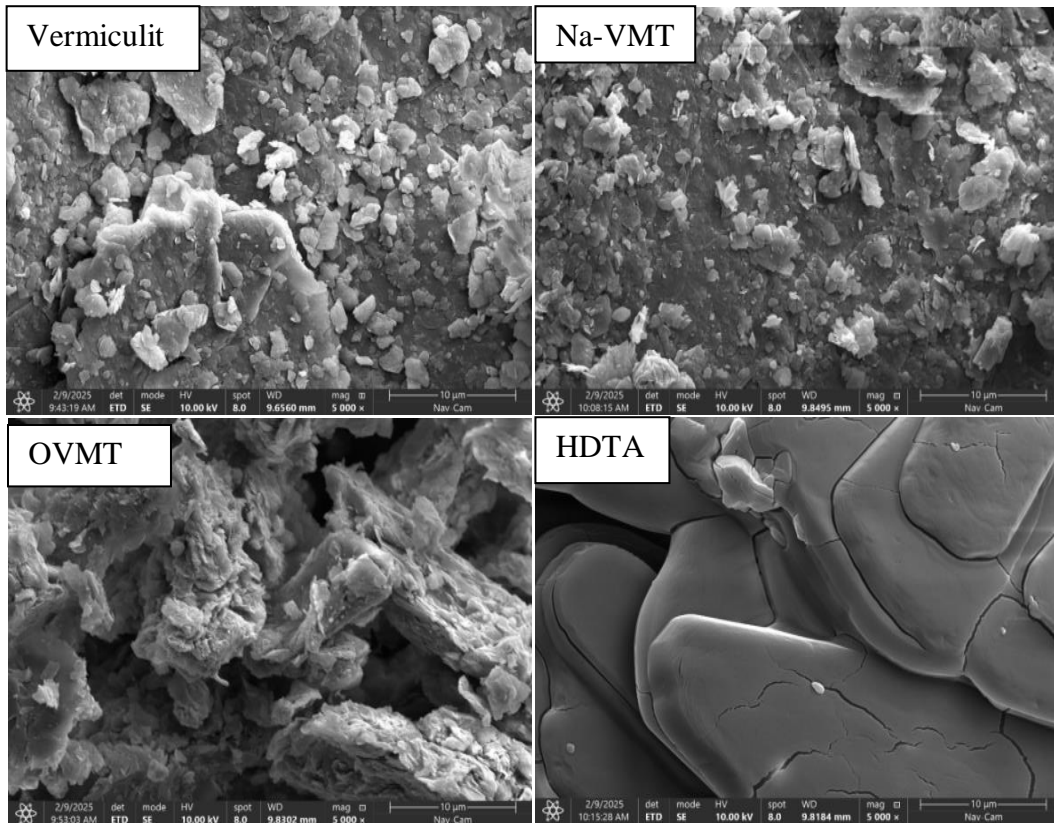


Figure III.10. Microscopie Electronique de Balayages vermiculite.

III.7. Effet des paramètres opératoires

III.7.1. 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 0,03g d'argile dans une solution de concentration de (100-150 mg/L) RR à un pH 7 et à une température ambiante.

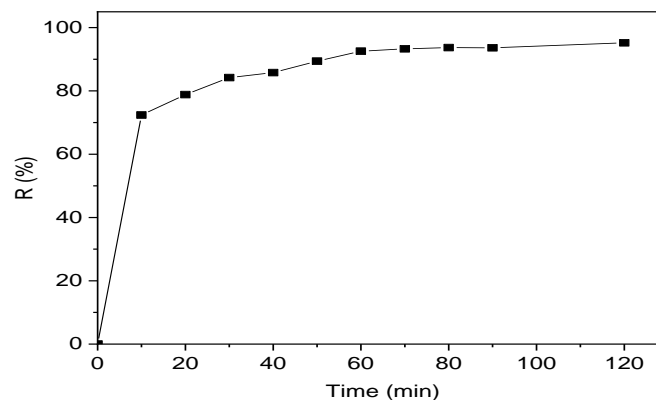


Figure III.11: Effet du temps de contact du Rouge Réactif (141).

On peut décomposer la courbe de la figure III.11 en trois zones distinctes :

1. **La première zone (0-10 min)** : on observe une adsorption rapide, probablement en raison de la disponibilité élevée des sites d'adsorption
2. **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.
3. **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 [24].

III.7.2. L'effet de PH

Le pH de la solution est un paramètre très important pour comprendre le phénomène d'adsorption donc il est nécessaire de déterminer le pH qui favorise l'adsorption du RR (141) sur VMT. Dans cette expérience nous avons suivi l'effet du pH à des différentes valeurs (3, 5, 7, 9,11) avec une concentration de 10 mg /L et à une température ambiante.

Les valeurs de pH sont ajustées par des solutions de NaOH , HCl (0.1 M) les résultats obtenus sont illustrés sur la (Figure III.12)

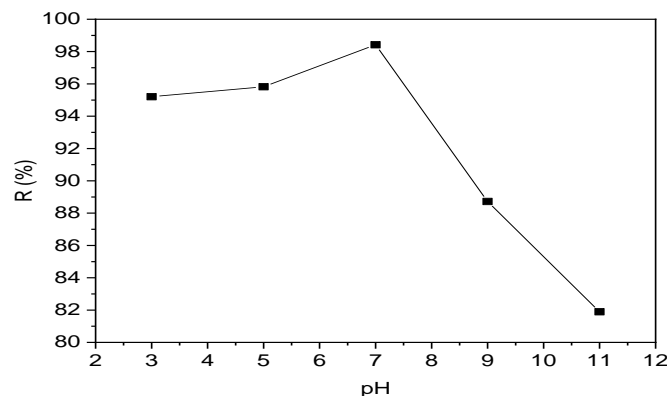


Figure III.12. Influence du pH sur le rendement d'élimination du RR (141) m d'argile = 0.03 g, t =120 min, T° ambiante.

- **Milieu acide (pH < 7)** : La surface est positivement chargée, favorisant l'adsorption du colorant anionique par attraction électrostatique. Toutefois, un excès de H⁺ peut entrer en compétition avec le colorant, réduisant l'efficacité.

- **Milieu basique (pH > 7)** : La surface devient négative, entraînant une répulsion avec le colorant anionique, ce qui diminue l'adsorption.
- **Milieu neutre (pH ~ 6–7)** : La surface est faiblement chargée favorisant une bonne adsorption sans forte répulsion ni compétition des ions H⁺. La porosité élevée peut également améliorer l'efficacité.

III.7.3. Effet de la 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 150 mg/L, tandis que tous les autres paramètres étaient maintenus constants. Les résultats de ces expériences sont présentés dans la **Figure III.13**.

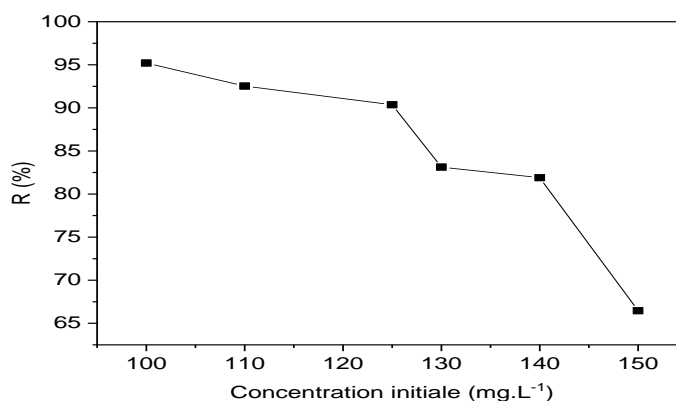


Figure III.13 : Effet de la concentration RR (141) sur le rendement de l'adsorption (pH =7, la masse d'argile = 0.03 g/L, temps =120 min, T° ambiante).

La **figure III.13** illustre l'évolution de la quantité de colorant RR141 adsorbée par l'argile en fonction de différentes concentrations initiales. On observe que l'adsorption est rapide au début du processus, mais ralentit progressivement avec l'augmentation du temps de contact, jusqu'à atteindre un état d'équilibre. L'adsorption de RR141 est particulièrement rapide, ce qui s'explique par la disponibilité immédiate des sites actifs sur la surface de l'argile. Au-delà de cette période, l'équilibre est atteint, suggérant une saturation progressive des sites d'adsorption. La concentration initiale du colorant joue un rôle déterminant dans le processus d'adsorption, en influençant notamment la résistance au transfert de masse entre la phase aqueuse et la surface solide. On observe que l'efficacité d'adsorption varie entre **69,99 % et 95,9 %** selon la concentration initiale. À faible concentration, une plus grande proportion de colorant est

adsorbée, tandis qu'à des concentrations plus élevées, l'efficacité d'élimination diminue, probablement en raison de la saturation des sites disponibles[60].

En conclusion, à faible concentration initiale, la quantité adsorbée augmente en raison de la disponibilité des sites actifs. En revanche, à des concentrations plus élevées, ces sites deviennent insuffisants, ce qui entraîne une diminution de l'efficacité globale d'adsorption.

III.7.4. Effet de température

Pour analyser l'impact de la température sur l'adsorption du Rouge Réactif (141), les expériences ont été réalisées à un pH 7. On a réalisé des essais en utilisant des concentrations de colorant de (100-150 mg/L), en fluctuant la température entre 20 et 60 °C. Les résultats sont exploités dans la **Figure III.14**.

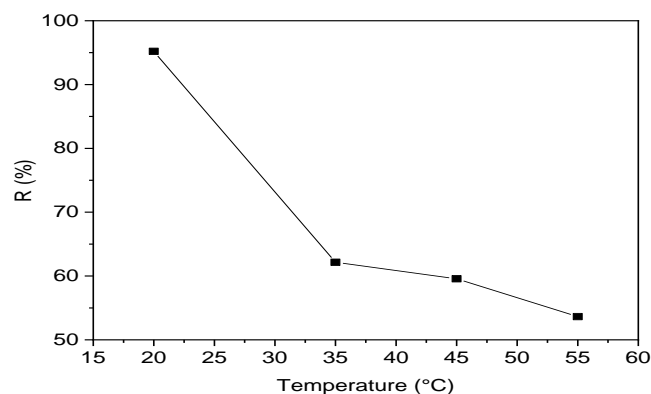


Figure III.14. : Effet de la température sur l'adsorption du RR (141) (pH =7, m d'argile = 0.03 g/L, t =120 min)

La quantité de colorant RR141 adsorbée est élevée à basse température (20 °C) et diminue de manière significative avec l'augmentation de la température, atteignant moins de 60 % à 55 °C. Cette diminution de la capacité d'adsorption avec la température suggère que le processus est de nature exothermique.

En effet, dans un processus exothermique, l'élévation de la température défavorise l'adsorption. Cela indique également que l'interaction entre le colorant et le support adsorbant est probablement dominée par des forces physiques (physisorption), telles que les forces de Van der Waals, plutôt que par des liaisons chimiques fortes.

III.8. Etude de la cinétique de l'adsorption

La cinétique d'adsorption du Rouge Réactifs (100–150) mg/L, pH 7) a été étudiée à l'aide des 2 modèles : pseudo-premier ordre, et pseudo-deuxième ordre.

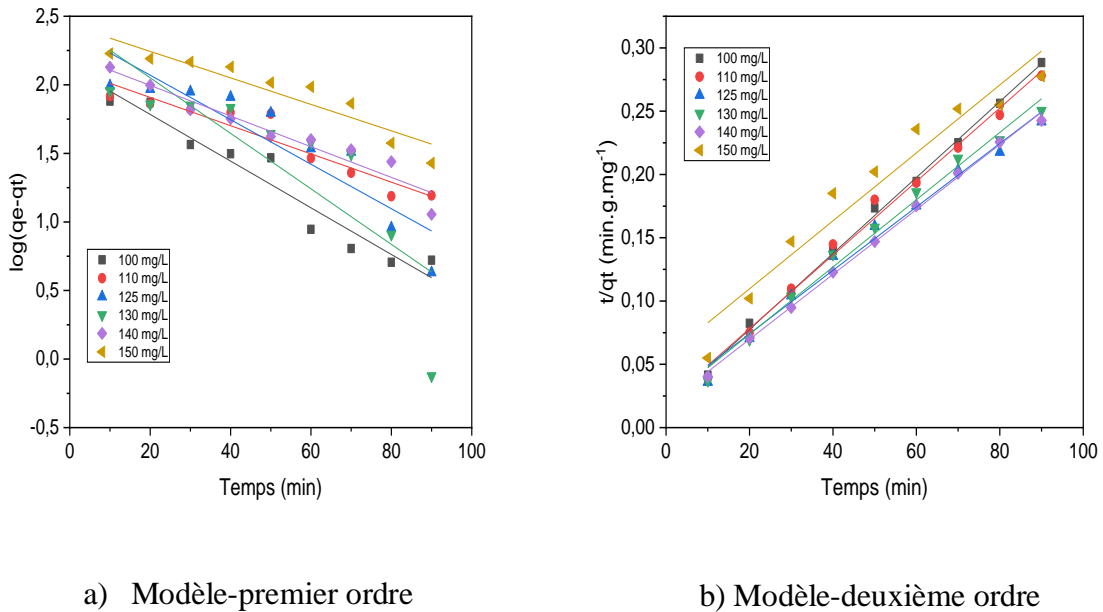


Figure III.15: Modélisation de la cinétique d'adsorption. a) modèle-premier ordre. b) modèle-deuxième ordre

Tableau III.2: Résultat de la modélisation de la cinétique d'adsorption de RR (141)

C ₀ (mg/L)	Pseudo-Premier ordre			Pseudo-Deuxième ordre		
	q _{e cal} (mg/g)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²	q _{e cal} (mg/g)	K ₂ (g/mg.min) ()	R ²
100	133,150	0,039	0,937	333,333	0,000512	0,998
115	129,987	0,024	0,902	343,643	0,000422	0,991
125	248,125	0,037	0,828	400	0,000260	0,985
130	285,503	0,047	0,828	375,940	0,000342	0,989
140	165,634	0,026	0,931	390,625	0,000354	0,998
150	273,451	0,022	0,875	373,134	0,000128	0,943

Les résultats de la comparaison entre les deux modèles cinétiques indiquent que le modèle de pseudo-deuxième ordre décrit avec précision les données expérimentales présentées dans le **tableau III.2**. Ce modèle s'avère le plus fiable pour déterminer l'ordre de la cinétique d'adsorption du Rouge Réactif sur l'argile, avec un coefficient de corrélation ($R^2 > 99\%$).

En outre, la quantité de colorant adsorbée calculée à partir de ce modèle est très proche de la valeur expérimentale, ce qui confirme sa fiabilité dans l'interprétation du mécanisme d'adsorption.

III.9. Modélisation des isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbé qui est une étape très importante dans la détermination du type d'adsorption et de la capacité d'adsorption maximale de notre adsorbant.

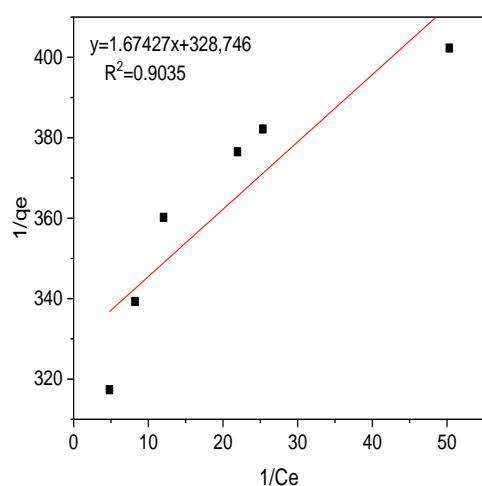


Figure III.16. Modèle Langmuir

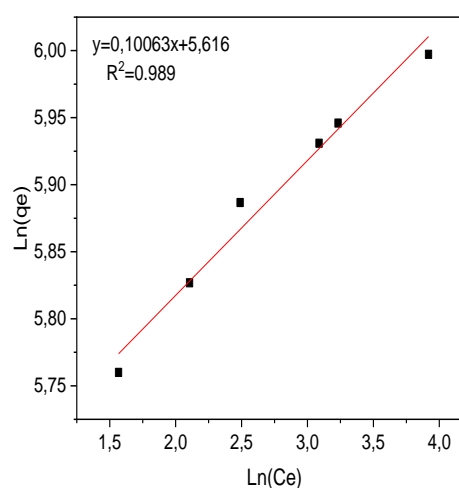


Figure III.17. Modèle Freundlich

Tableau III.3. Paramètres de Langmuir pour une modélisation des isothermes de Rouge Réactif (141) par vermiculite modifiée

Langmuir			Freundlich		
$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m k_L}$			$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e$		
R ²	q _m (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²	K _f (mg/g)	1/n
0,972	196,352	0,005092889	0,994	274,840	0,10063

- **D'après la modélisation de Langmuir et Freundlich**

L'étude des isothermes d'adsorption du colorant RR(141) à l'aide des modèles de Langmuir et Freundlich montre que le modèle de Freundlich est le plus approprié pour représenter l'adsorption sur la vermiculite modifiée. Ce résultat suggère que l'adsorption se fait sur une surface hétérogène, avec des sites actifs de différentes énergies. Contrairement au modèle de Langmuir, qui suppose une adsorption en monocouche sur une surface homogène, le modèle de Freundlich reflète mieux la complexité des interactions entre le colorant et le matériau modifié.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail a permis d'évaluer l'efficacité d'une argile naturelle comme matériau adsorbant pour l'élimination du colorant Rouge Réactif 141 (RR141) à partir de solutions aqueuses. Dans un contexte où la pollution des eaux par les colorants synthétiques constitue un enjeu environnemental majeur, l'utilisation de matériaux naturels, abondants et peu coûteux représente une alternative durable aux procédés de traitement classiques.

Une première étape a consisté en la caractérisation physico-chimique de l'argile par différentes techniques (MEB, spectroscopie IR), confirmant sa structure lamellaire, sa porosité et la présence de groupes fonctionnels susceptibles d'interagir avec les molécules de colorant.

Les essais d'adsorption menés dans des conditions variées (pH, concentration initiale, température, temps de contact) ont mis en évidence une capacité d'adsorption notable, influencée principalement par le pH et la concentration du colorant. L'adsorption s'est avérée plus efficace en milieu acide à neutre, avec une forte rétention du colorant au cours des premières minutes du processus.

L'analyse des données expérimentales a montré que le modèle d'isotherme de Freundlich était le plus adapté, suggérant un processus d'adsorption hétérogène. Par ailleurs, la modélisation cinétique a révélé que le modèle du pseudo-deuxième ordre décrit le mieux la dynamique d'adsorption, indiquant une interaction potentielle de type chimique. L'étude thermodynamique a, quant à elle, permis de conclure que l'adsorption du RR141 est un processus spontané et exothermique.

En conclusion, l'argile étudiée s'est révélée être un adsorbant efficace et prometteur pour le traitement des eaux colorées. Ces résultats ouvrent la voie à des applications à plus grande échelle, notamment dans le traitement des effluents industriels. Des perspectives de valorisation de l'argile ou d'optimisation du matériau (modification chimique ou thermique) pourraient être envisagées pour améliorer encore ses performances

Référence bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, and P. Nigam, “Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative,” *Bioresource Technology*, vol. 77, no. 3, pp. 247–255, 2001, doi: 10.1016/S0960-8524(00)00080-8.
- [2] E. Forgacs, T. Cserhádi, and G. Oros, “Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review,” *Environment International*, vol. 30, no. 7, pp. 953–971, 2004, doi: 10.1016/j.envint.2004.02.001.
- [3] P. A. Carneiro, G. A. Umbuzeiro, D. P. Oliveira, and M. V. B. Zanoni, “Assessment of water contamination caused by a mutagenic textile effluent/dyehouse effluent bearing disperse dyes,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 174, no. 1–3, pp. 694–699, 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.09.106.
- [4] S. Babel and T. A. Kurniawan, “Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: A review,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 97, no. 1–3, pp. 219–243, 2003, doi: 10.1016/S0304-3894(02)00263-7.
- [5] A. Kausar *et al.*, “Accepted Manuscript,” 2018.
- [6] K. G. Bhattacharyya and S. Sen Gupta, “Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review,” *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 140, no. 2, pp. 114–131, 2008, doi: 10.1016/j.cis.2007.12.008.
- [7] “Samar, A Nouad . “ Synthèse et caractérisation d ’ argile de Tissemsilt modifiée : Application à l ’ adsorption des polluants organiques,” pp. 2019–2020, 2020.
- [8] D. De, “These de doctorat,” no. 212, 2007.
- [9] P. Minist *et al.*, “Mémoire de Projet de Fin d ’ Etude Élimination des polluants organiques des eaux usées par un bio-adsorbant Remerciements,” 2023.
- [10] B. Benkaddour, “Contribution à l ’ étude de la contamination des eaux et des sédiments de l ’ Oued Chélif (Algérie) To cite this version : HAL Id : tel-01955103 Délivré par Spécialité : Contribution à l ’ étude de la contamination des eaux et des sédiments de l ’ Oued,” vol. 193, p. 16/193, 2018.
- [11] M. M. Asma, “Diplôme de Doctorat en Sciences Présenté et Soutenu par : A mes deux adorables et agréables parents , mon,” 2016.

Référence bibliographiques

- [12] B. Souheila, “Éliminations des polluants spécifiques par adsorption TThème sur charbon actif et argile traitée et non traitée,” *MEMOIRE de Magister, Université Mohamed Chérif Messaadia –Souk-Ahras Faculté*, pp. 2012–2013, 2012.
- [13] U. D. P. Sud- and J. Thomas, “Contribution a L’Etude De L’Elimination De Quelques Polluants Minéraux Et Organiques Par Adsorption Et Photocatalyse,” *Sciences-New York*, 2010.
- [14] M. K. Bechki, “Préparation et caractérisation du charbon actif à partir des noyaux du palmier dattier et des coquilles des noix,” *These De Doctorat*, no. UNIVERSITE KASDI MERBAH – OUARGLA, pp. 1–134, 2018.
- [15] Z. Marzougui, “Élaboration de Latex magnétique fonctionnalisée pour le traitement des eaux usées par adsorption Zied Marzougui To cite this version : HAL Id : tel-01526787 Elaboration de Latex magnétique fonctionnalisée pour le traitement des eaux usées par adsorption .,” 2017.
- [16] B. HASSIBA, “Synthèses, Caractérisations Et Applications D’Argiles Anioniques Du Type Hydrotalcite a La Dépollution Des Eaux,” p. 186.
- [17] N. Abidi, “Interactions argiles naturelles-effluents teinturiers : influence des propriétés de surface des argiles et mécanismes d’adsorption des colorants Nejib Abidi To cite this version : HAL Id : tel-01222041 Présentée par , QWHUDFWLRQV DUJLOHV QDWfile:///C:/U,” 2015.
- [18] F. D. E. Genie and D. E. S. Procedes, “Remerciements,” 2013.
- [19] N. BOUCHERIT, “Traitement des colorants textiles par procédés de couplage : Fenton-enzyme,” *Memoire master.*, pp. 21–195, 2016.
- [20] Y. Bentahar, “Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l’adsorption de l’arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse Yassine Bentahar To cite this version : HAL Id : tel-01452518 Docteur en Sciences application à l’adso,” *These Doctorat , Université Abdelmalek Essaad*, p. 171, 2017.
- [21] F. Aida, FEKAOUNI Aida, “Elaboration et application de nouveau matériau végétal local pour l’élimination des colorants textiles par : Adsorption-Oxydation Avancée” 2024.
- [22] “Thèse Doctorat “ Etude et Modélisation de la sorption des colorants contenu dans les effluents industriels,” p. 142, 2023.

Référence bibliographiques

- [23] A. TALHI, “Elimination d’un Colorant Industriel par des Méthodes Physico-Chimiques Cas du Noir Acide 210,” *Thèse de Doctorat de l’Université Mentouri-Constantine (Algérie)*, 2021.
- [24] B. Aya and B. Rima, “Dépollution d’une eau usée par adsorption sur un déchet naturel,” 2023.
- [25] HABACHE Naima, “Modélisation et optimisation de la dégradation d’un colorant toxique par les procédés d’oxydation chimique : thermique et catalytique Présentée par : Habache Naima Bac en Sciences Exactes,” p. 162, 2022.
- [26] L. Wahiba, “Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d’oxydation et de co-précipitation,” *Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou*, p. 117, 2012.
- [27] R. Algerienne and D. Et, “À Mes Parents ; À Toute Ma Famille ; À Tous Ceux Qui Me Sont Chers .,” pp. 2021–2022, 2022.
- [28] H. BENABDERRAHMANE, “Etude de la variation spatio-temporelle des paramètres de qualité des eaux de la nappe phréatique de la région d’oued M’Zab. Elimination des phosphates par les graines d’olive activé .,” p. 148, 2022.
- [29] S. Zen, “Option : Etude des propriétés physico-chimiques des argiles de l’Est - Algérien . Application à l’adsorption des colorants de tannerie,” *Thèse de Doctorat en Chimie Physique et Analytique, Chimie Appliquée Université de Guelma*, p. 199, 2016.
- [30] H. Sp, “Effets synergiques et pouvoir adsorbant du charbon actif dans l’élimination de deux colorants azoïques Benammar Halima Setti Devant le jury composé de :”.
- [31] MEDJDOUB Aicha, “Utilisation des Matériaux Synthétisés à base de la Biomasse Marine dans L’adsorption des Métaux Lourds,” pp. 50–62, 2022.
- [32] M. G. BOUAZIZ, “Etude de la rétention du cuivre en solutions aqueuses par une bentonite de Mostaganem modifiée,” 2023.
- [33] S. B. Facult, T. Pr, C. Par, and D. Belkharchouche, “Elaboration d’un biosorbant à base de la gousse de fève en vue de l’élimination des produits pharmaceutiques (Métoprolol) des eaux usées,” 2023.
- [34] R. Mrosso, A. C. Mecha, and J. Kiplagat, “Performance evaluation of calcined eggshell waste (Sorbent) for biogas upgrading: Adsorption isotherms, adsorption kinetics, and

Référence bibliographiques

- fixed bed studies,” *Environmental Challenges*, vol. 16, no. May, p. 100961, 2024, doi: 10.1016/j.envc.2024.100961.
- [35] R. Kecili and C. M. Hussain, *Mechanism of adsorption on nanomaterials*. Elsevier Inc., 2018. doi: 10.1016/B978-0-12-812792-6.00004-2.
- [36] S. S. Ray, R. Gusain, and N. Kumar, “Adsorption equilibrium isotherms, kinetics and thermodynamics,” *Carbon Nanomaterial-Based Adsorbents for Water Purification*, pp. 101–118, 2020, doi: 10.1016/b978-0-12-821959-1.00005-2.
- [37] O. Długosz and M. Banach, “Kinetic, isotherm and thermodynamic investigations of the adsorption of Ag⁺ and Cu²⁺ on vermiculite,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 258, no. 2017, pp. 295–309, 2018, doi: 10.1016/j.molliq.2018.03.041.
- [38] A. M. Awad *et al.*, “Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: A comprehensive review,” *Separation and Purification Technology*, vol. 228. Elsevier B.V., Dec. 01, 2019. doi: 10.1016/j.seppur.2019.115719.
- [39] J. Wang and X. Guo, “Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method,” *Chemosphere*, vol. 258, p. 127279, 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.127279.
- [40] O. KHELIFI, “Etude de l’adsorption du nickel et du cuivre sur un charbon actif préparé à partir des boues de station d’épuration,” 2018.
- [41] C. Fu, X. Zhu, X. Dong, P. Zhao, and Z. Wang, “Study of adsorption property and mechanism of lead(II) and cadmium(II) onto sulfhydryl modified attapulgite,” *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 14, no. 2, p. 102960, 2021, doi: 10.1016/j.arabjc.2020.102960.
- [42] L. Anako Opotu, I. Mohammed Inuwa, S. Wong, N. Ngadi, and F. Amirah Razmi, “Errors and inconsistencies in scientific reporting of aqueous phase adsorption of contaminants: A bibliometric study,” *Cleaner Materials*, vol. 5, no. January, p. 100100, 2022, doi: 10.1016/j.clema.2022.100100.
- [43] M. Boutahala, B. Djellouli, and A. Maiza, “Présenté par,” 2009.
- [44] M. Christine *et al.*, “Biocapteurs et Argiles,” 2010.
- [45] M. D. E. L. Enseignement, S. Et, R. Scientifique, and U. F. A.- Setif-, “Synthèses et caractérisations d’argiles cationiques et anioniques organophiles . Elimination des,”

Référence bibliographiques

- 2010.
- [46] L. Zerroual, M. Boutahala, K. Rida, F. Bouremad, and A. Raffes, “Doctorat en sciences Remerciements,” 2018.
- [47] S. Arabmofrad, M. Bagheri, H. Rajabi, and S. M. Jafari, “Nanoadsorbents and nanoporous materials for the food industry,” in *Handbook of Food Nanotechnology*, Elsevier, 2020, pp. 107–159. doi: 10.1016/b978-0-12-815866-1.00004-2.
- [48] M. El-habacha *et al.*, “General overview to understand the adsorption mechanism of textile dyes and heavy metals on the surface of different clay materials,” *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 16, no. 11, p. 105248, 2023, doi: 10.1016/j.arabjc.2023.105248.
- [49] K. Jlassi, I. Krupa, and M. M. Chehimi, “Overview: Clay Preparation, Properties, Modification,” in *Clay-Polymer Nanocomposites*, Elsevier Inc., 2017, pp. 1–28. doi: 10.1016/B978-0-323-46153-5.00001-X.
- [50] E. Pavón and M. D. Alba, “Swelling layered minerals applications: A solid state NMR overview,” *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, vol. 124–125, pp. 99–128, 2021, doi: 10.1016/j.pnmrs.2021.04.001.
- [51] R. A. Schoonheydt, C. T. Johnston, and F. Bergaya, “Clay minerals and their surfaces,” *Developments in Clay Science*, vol. 9, pp. 1–21, 2018, doi: 10.1016/B978-0-08-102432-4.00001-9.
- [52] G. DERAFA, “Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l’adsorption des colorants cationiques,” p. 126, 2014.
- [53] A. Wang and W. Wang, “Vermiculite nanomaterials: Structure, properties, and potential applications,” in *Nanomaterials from Clay Minerals: A New Approach to Green Functional Materials*, Elsevier, 2019, pp. 415–484. doi: 10.1016/B978-0-12-814533-3.00009-0.
- [54] M. Samlíková, S. Holešová, M. Hundáková, E. Pazdziora, L. Jankovič, and M. Valášková, “Preparation of antibacterial chlorhexidine/vermiculite and release study,” *International Journal of Mineral Processing*, vol. 159, pp. 1–6, 2017, doi: 10.1016/j.minpro.2016.12.002.
- [55] M. Valkov and G. Simha, “Vermiculite: Structural Properties and Examples of the Use,” *Clay Minerals in Nature - Their Characterization, Modification and Application*,

Référence bibliographiques

- 2012, doi: 10.5772/51237.
- [56] M. Valášková *et al.*, “Vermiculites from Brazil and Palabora: Structural changes upon heat treatment and influence on the depolymerization of polystyrene,” *Applied Clay Science*, vol. 192, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.clay.2020.105639.
- [57] X. Jin, F. Ding, Q. Zhao, T. Shen, S. Mao, and M. Gao, “Organo-vermiculites modified by zwitterionic gemini surfactants as efficient adsorbents for Congo red,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 10, no. 5, p. 108442, 2022, doi: 10.1016/j.jece.2022.108442.
- [58] C. Marcos, A. Lahchich, and P. Álvarez-Lloret, “Hydrothermally treated vermiculites: Ability to support products for CO₂ adsorption and geological implications,” *Applied Clay Science*, vol. 232, no. November 2022, 2023, doi: 10.1016/j.clay.2022.106791.
- [59] A. El Gaidoumi, “Étude De L’Élimination Du Phénol En Milieu Aqueux Par Procédés D’Adsorption Et Oxydation Catalytique,” *THESE de DOCTORAT, Université Sidi Mohammed Ben Abdellah Faculté*, pp. 2016–2017, 2017.
- [60] H. Behloul *et al.*, “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*, vol. 364, p. 119956, 2022, doi: 10.1016/j.molliq.2022.119956.
- [61] S. M. Lamine, “Étude des propriétés adsorbantes des charbons activés issus des noyaux de dattes. Application au traitement d’effluent aqueux,” p. 98, 2013.
- [62] M. Tuchowska, M. Wołowiec, A. Solińska, A. Kościelniak, and T. Bajda, “Organo-modified vermiculite: Preparation, characterization, and sorption of arsenic compounds,” *Minerals*, vol. 9, no. 8, Aug. 2019, doi: 10.3390/min9080483.
- [63] R. R. De Chimie, S. Terchi, N. Ladjal, and K. Bachari, “ADSORPTION PERFORMANCE OF ANIONIC TEXTILE DYE (NYLOSAN RED N-2RBL) ONTO RAW , SODIC AND FRACTIONATED SODIC INORGANIC CLAY MATERIAL,” 2020, doi: 10.33224/rrech.2020.65.10.02.
- [64] S. Mao, T. Shen, T. Han, F. Ding, Q. Zhao, and M. Gao, “Adsorption and co-adsorption of chlorophenols and Cr(VI) by functional organo-vermiculite: Experiment and theoretical calculation,” *Separation and Purification Technology*, vol. 277, no. August, p. 119638, 2021, doi: 10.1016/j.seppur.2021.119638.

Référence bibliographiques

- [65] A. Melouki, S. Terchi, and D. Ouali, "Grafting of 3 mercaptopropyl triethoxysilane onto dodecylammonium intercalated Algerian montmorillonite ; characterizations and application for synthesis of polystyrene / organoclay hybrid material by radical polymerization," vol. 11, pp. 10–18, 2021.
- [66] T. Peng, H. Sun, J. Sun, and H. Liu, "Chemical reaction characteristics of HDTMA⁺ cations in interlayer space of vermiculite crystal layers," *Advanced Materials Research*, vol. 96, pp. 15–20, 2010, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.96.15.
- [67] W. Zang, M. Gao, T. Shen, F. Ding, and J. Wang, "Facile modification of homoionic-vermiculites by a gemini surfactant: Comparative adsorption exemplified by methyl orange," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 533, pp. 99–108, 2017, doi: 10.1016/j.colsurfa.2017.08.005.
- [68] L. F. A. Batista *et al.*, "Vermiculite modified with alkylammonium salts: characterization and sorption of ibuprofen and paracetamol," *Chemical Papers*, vol. 75, no. 8, pp. 4199–4216, 2021, doi: 10.1007/s11696-021-01643-6.

Résumé

Résumé

L'objectif principal est d'évaluer l'efficacité d'une argile naturelle comme adsorbant pour le traitement des eaux contaminées par le colorant Rouge Réactif 141. Une caractérisation physico-chimique du matériau a été réalisée à l'aide de techniques telles que la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie infrarouge (IR). Des essais d'adsorption ont été menés en faisant varier plusieurs paramètres (pH, concentration initiale, temps de contact, température) afin d'optimiser les conditions opératoires. Les résultats ont montré une bonne capacité d'adsorption, influencée principalement par le pH et la concentration du colorant. L'analyse des isothermes a révélé que le modèle de Freundlich décrit le mieux le comportement d'adsorption, indiquant une adsorption de type hétérogène. Les études cinétiques ont confirmé que le modèle du pseudo-deuxième ordre s'ajuste le mieux aux données expérimentales. Enfin, l'étude thermodynamique a démontré que le processus est spontané et exothermique.

Mots clés : Adsorption, Colorants, Argile, Eau, Isotherme, Cinétique.

Abstract

This study aims to evaluate the efficiency of a natural clay as an adsorbent for the removal of Reactive Red 141 dye from contaminated water. The physicochemical characterization of the material was performed using scanning electron microscopy (SEM) and infrared spectroscopy (IR). Adsorption experiments were conducted by varying parameters such as pH, initial dye concentration, contact time, and temperature to optimize the operational conditions. The results showed good adsorption capacity, mainly influenced by pH and dye concentration. The Freundlich isotherm model best described the adsorption behavior, indicating a heterogeneous process, while the kinetics followed a pseudo-second-order model. Finally, thermodynamic studies confirmed that the adsorption process is spontaneous and exothermic.

Keywords : Adsorption, Dyes, Clay, Water , Adsorption isotherme, Cinétique.

الملخص:

تهدف هذه الدراسة إلى تقييم فعالية طين طبيعي كمادة ممتزة لإزالة صبغة الأحمر التفاعلي 141 من المياه الملوثة. تم إجراء التوصيف الفيزيائي-الكيميائي للمادة باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (IR). أُجريت تجارب الامتزاز مع تغيير عدة عوامل مثل الرقم الهيدروجيني (pH)، تركيز الصبغة الابتدائي، زمن التلامس، ودرجة الحرارة من أجل تحسين ظروف التشغيل. أظهرت النتائج قدرة امتزاز جيدة تتأثر بشكل رئيسي بالـ pH وتركيز الصبغة. نماذج إيزوترم فروندليش وصفت سلوك الامتزاز بشكل أفضل، مما يشير إلى عملية غير متجانسة، بينما اتبعت الديناميات النموذج من الرتبة الثانية الزائفة. وأخيرًا، أكدت الدراسات الديناميكية الحرارية أن عملية الامتزاز تحدث تلقائيًا وتطلق حرارة (عملية طاردة للحرارة).

الكلمات المفتاحية: الإدمصاص، الصبغة، الطين، المياه، السينيما الحركي

