

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

جامعة محمد البشير الابراهيمي - برج بوعريريج

UNIVERSITE MOHAMED EL BACHIR EL IBRAHIMI – BORDJ BOUARRERIDJ

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département des Sciences de la Matière



Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de master

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Analytique

Intitulé

Élimination d'un polluant organique par adsorption

Présenté par :

AMEUR Abderrachid

Le : 22 / 06 / 2024

Jury de soutenance :

Présidente	: Bouzid Abderrazak	Professeur	Université de Bordj Bou Arreridj
Encadreur	: Behloul Hamza	MAB	Université de Bordj Bou Arreridj
Co-Encadreur	: Bounab Farida	MAA	Université de Bordj Bou Arreridj
Examineur	: Tennah Farid	MCB	Université de Bordj Bou Arreridj
Examinatrice	: Assas Nedjma	MAB	Université de Bordj Bou Arreridj

Année universitaire : 2023/2024

Remerciements

Après la réalisation de ce projet ; JE tiens à remercier avant tout le bon DIEU puissant qui j'ai donné le courage et l'aide nécessaires afin de pouvoir réaliser ce travail dans les meilleures conditions.

Un grand remerciement à mon encadreur : Dr **BEHLOUL HAMZA** Maître de assistant à l'Université du Bordj Bou Arreridj, pour avoir dirigé avec beaucoup de dévouement ce travail et pour sa disponibilité, ses orientations et ses remarques fructueuses.

Je remercie vivement aussi à mon Co-encadreur Mme **BOUNAB FARIDA** pour sa disponibilité, sa compétence, son dévouement, son conseil, aides et son grand effort et pour son encouragement durant la réalisation de mon travail.

Je tiens également à exprimer tous mes sincères remerciements à monsieur **BOUZID ABDERRAZAK** Professeur à l'Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury. J'espère qu'il trouvera ici toute ma gratitude et mes sentiments de respect.

Je tiens également à remercier les membres du jury pour avoir accepté d'examiner cette mémoire. À Monsieur **TENNAH FARID** et **ASSAS NEDJMA** pour l'intérêt et temps qu'ils ont consacrés à l'examen de ce travail.

Je tiens à remercier tous mes collègues du laboratoire et très spécialement **R.ZERROUG** et **CH.AKHROUF** pour leur collaboration, leurs conseils et leur bonne humeur.

J'adresse de sincères remerciements à tous les enseignants qui ont contribué à notre formation du primaire jusqu'au cycle universitaire.

Dédicace

*Je dédie ce modeste travail à tous ceux que j'aime, mais
surtout :*

*À mes parents que toujours été les étoiles de mon ciel et ont
illuminé mon chemin depuis ma naissance ;*

*Aux âmes nobles de mon grand-père paternelle et de mon
grand-père maternels, que Dieu leur soit clément ;*

*À ma grand-mère paternelle et ma grand-mère maternels que
Dieu la garde,*

À mes frères Youcef et Rbiai ;

Aussi À Yakoub, Lahcen, Ishak...

À toute ma famille ;

*À mes amis : Youcef, Salem, Djamel, Adel, Ilyes, Sofiane,
Mohamed, Abderrahim, Khaled, Lakhder, Haïthem, Rida,
Ihab, Laid, Walid...*

*À F. MAMECHE pour l'aider et l'encourage à moi tous les
jours. Merci*

À toute ma promotion 2024

*À tous mes collègues plus particulièrement tout le groupe de
chimie analytique ;*

MERCI...

Sommaire

Sommaire

Sommaire.....	I
Liste Des Tableaux.....	V
Liste Des Figures.....	VI
Liste Des Symboles.....	VIII

Introduction Générale.....	1
-----------------------------------	----------

Chapitre I La pollution de l'eau

Introduction.....	3
I. 1 Définition de La pollution.....	3
I. 2 Type de pollution.....	3
I. 2. 1 Pollution de l'air.....	3
I. 2. 2 Pollution du sol.....	3
I. 2. 3 Pollution de l'eau.....	4
I. 3 Les différents types de polluants de l'eau.....	4
I. 3. 1 Les polluants biologiques.....	4
I. 3. 2 Les polluants physiques.....	4
I. 3. 3 Les polluants chimiques.....	5
I. 4 Les colorants.....	5
I. 4. 1 Définition.....	5
I. 4. 2 Historique.....	5
I. 4. 3 Les groupements chromophores et auxochromes.....	6
I. 4. 4 Les types des colorants.....	7
I. 4. 4. 1 Colorants naturels.....	7
I. 4. 4. 2 Colorants synthétiques.....	8
I. 4. 5 Classification des colorants.....	8
I. 4. 5. 1 Classification chimique.....	8
I. 4. 5. 1. 1 Les colorants azoïques.....	8
I. 4. 5. 1. 2 Les colorants anthraquinonique.....	9
I. 4. 5. 1. 3 Les Colorants indigoïdes.....	9

I. 4. 5. 1. 4 Les colorants xanthènes.....	10
I. 4. 5. 1. 5 Les colorants Phtalocyanines.....	10
I. 4. 5. 1. 6 Les colorants nitrés et nitrosés.....	10
I. 4. 5. 1. 7 Colorants du diphenylméthane et du triphenylméthane.....	11
I. 4. 5. 2 Classification tinctoriale.....	11
I. 4. 5. 2. 1 Colorants solubles dans l'eau.....	11
I. 4. 5. 2. 2 Colorants insolubles dans l'eau.....	15
I. 4. 6 Utilisation et application des colorants.....	16
I. 4. 7 La toxicité des colorants.....	17
I. 4. 7. 1 Les dangers évidents des colorants.....	18
I. 4. 7. 1. 1 Eutrophisation.....	18
I. 4. 7. 1. 2 Sous-oxygénation.....	18
I. 4. 7. 1. 3 Couleur, turbidité, odeur.....	18
I. 4. 7. 2 Les dangers à long terme.....	18
I. 4. 7. 2. 1 Persistance.....	18
I. 4. 7. 2. 2 Bioaccumulation.....	19
I. 4. 7. 2. 3 Cancer.....	19
I. 4. 7. 2. 4 Sous-produits de chloration (SPC).....	19
I. 4. 8 Procédés de traitement.....	19
I. 4. 8. 1 Procédés chimiques.....	19
I. 4. 8. 2 Procédés biologiques.....	19
I. 4. 8. 3 Procédés physiques.....	20
I. 4. 8. 4 Procédés physico-chimiques.....	20
I. 5 Les adsorbants	20
I. 5. 1 Définition d'un adsorbant.....	20
I. 5. 2 Les propriétés principales d'un adsorbant.....	20
I. 5. 3 Les différents Types d'adsorbants.....	21
I. 5. 4 Critères de choix d'un adsorbant.....	22
I. 5. 5 Les argiles	22
I. 5. 5. 1 Définition.....	22
I. 5. 5. 2 Structure des argiles.....	23

I.5.5.3 La surface spécifique des argiles.....23
Conclusion.....24

Chapitre II Phénomène d'adsorption

Introduction.....25
II. 1 La définition de l'adsorption.....25
II. 2 Les types d'adsorption.....25
 II. 2. 1 Adsorption physique (Physisorption).....25
 II. 2. 2 Adsorption chimique (Chimisorption).....26
II. 3 Le mécanisme d'adsorption.....28
II. 4 Paramètre influençant le processus d'adsorption.....29
 II. 4. 1 Paramètres liés à l'adsorbant29
 II. 4. 2 Paramètres liés à l'adsorbat.....29
 II. 4. 3 Paramètres liés à la physico-chimie de la solution.....29
II. 5 L'isotherme d'adsorption.....30
 II. 5. 1 Le concept d'isotherme d'adsorption..... 30
 II. 5. 2 Différents types d'isothermes d'adsorption.....30
 II. 5. 3 Les modèles d'isotherme d'adsorption.....33
 II. 5. 3. 1 Le modèle de Langmuir.....33
 II. 5. 3. 2 Le modèle de Freundlich.....34
II. 6 Cinétique d'adsorption.....34
 II. 6. 1 Modèles basés sur la réaction.....35
 II. 6. 1. 1 Modèle cinétique du pseudo-premier ordre.....35
 II. 6. 1. 2 Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre.....35
 II. 6. 2 Modèles basés sur la diffusion.....36
 II. 6. 2. 1 Modèle de diffusion intra-particulaire.....36
II. 7 L'étude physique statistique.....37
II. 8 Étude thermodynamique de l'adsorption.....39
Conclusion.....39

Chapitre III Résultats et discussion

Introduction.....	40
III. 1 L'adsorbat et l'adsorbant	40
III. 1. 1 L'adsorbat.....	40
III. 1. 2 L'adsorbant.....	41
III. 2 Protocoles expérimentaux.....	42
III. 2. 1 Méthodes de dosage par spectroscopie UV-Visible	42
III. 2. 2 La courbe d'étalonnage	43
III. 2. 2. 1 Préparation des solutions.....	43
III. 3 Les essais d'adsorption	44
III. 3. 1 Mode opératoire	44
III. 3. 2 Effet du temps de contact.....	44
III. 3. 3 Effet de pH.....	45
III. 3. 4 Effet de concentration.....	47
III. 3. 5 Effet de température.....	48
III. 4 Isothermes d'adsorption.....	49
III. 4. 1 Modélisation des isothermes d'adsorption.....	50
III. 5 Etude de la cinétique de l'adsorption.....	52
III. 5. 1 Modèles basés sur la réaction	52
III. 5. 2 Modèles basés sur la diffusion.....	54
III. 6 Les paramètres thermodynamiques.....	56
Conclusion Générale.....	58
Références bibliographiques.....	60
Résumé	

Liste Des Tableaux

Liste Des Tableaux

Chapitre I

Tableau I. 1 Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.....	7
Tableau I. 2 Les différents types d'adsorbants.....	21
Tableau I. 3 La surface spécifique de quelques minéraux argileux	24

Chapitre II

Tableau II. 1 Différences principales entre les deux types d'adsorption.....	27
---	----

Chapitre III

Tableau III .1 Quelques caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène.....	41
Tableau III. 2 Valeurs des concentrations et rendements de l'adsorption.....	47
Tableau III. 3 Les valeurs des constants et les équations de Langmuir, Freundlich et de l'analyse physique statistique.....	51
Tableau III. 4 Résultat de la modélisation de la cinétique d'adsorption de BB9.....	53
Tableau III. 5 Résultats de la modélisation de la cinétique de diffusion intra-particulaire.....	55
Tableau III. 6 Les paramètres thermodynamiques ΔG° , ΔH° et ΔS° relatif à l'adsorption du BB9 sur l'argile SM.....	57

Liste Des Figures

Liste Des Figures

Chapitre I

Figure I. 1 Structure chimique d'Azobenzène.....	9
Figure I. 2 Groupe des anthraquinones.....	9
Figure I. 3 Structure chimique d'Indigo.....	10
Figure I. 4 Structure chimique de xanthène.....	10
Figure I. 5 Formule chimique de pigment synthétique.....	10
Figure I. 6 Structure chimique de Ortho nitro phénol.....	11
Figure I. 7 Structure chimique de Colorants du diphenylméthane et du triphenylméthane.....	11
Figure I. 8 Structure chimique du rouge Congo.....	12
Figure I. 9 Structure chimique du Bleu Capri.....	13
Figure I. 10 Structure chimique des colorants directs.....	13
Figure I. 11 Structure chimique des colorants à mordants.....	13
Figure I. 12 Structure chimique des colorants développés.....	14
Figure I. 13 Structure chimique des colorants dispersés.....	15
Figure I. 14 Structure chimique des colorants de cuve.....	15
Figure I. 15 Structure chimique de colorant au soufre.....	16
Figure I. 16 Représentation schématique des effets des effluents de l'industrie textile sur l'environnement.....	17
Figure I. 17 Structure générale d'une l'argile.....	23

Chapitre II

Figure II. 1 Représentation schématique de phénomène d'adsorption.....	25
Figure II. 2 Schéma de l'adsorption physique.....	26
Figure II. 3 Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide liquide.....	27
Figure II. 4 Schéma du mécanisme d'adsorption.....	28
Figure II. 5 Classement des isothermes d'adsorption d'après GILES.....	31

Chapitre III

Figure III. 1. a. Structure chimique du Bleu de méthylène, **b.** Structure 3D du Bleu de méthylène.....40

Figure III. 2 La spectroscopie UV-Visible UVmini-1240 shimadzu.....42

Figure III. 3 Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène pH neutre.....43

Figure III. 4 Effet du temps de contact du BB9 Concentration = 100 mg/L, la masse d'argile SM=0,05g/L, temps=120min, T° ambiante).....45

Figure III. 5 Influence du pH sur le rendement d'élimination du BB9 (C = 100 mg/L, la masse d'argile SM= 0,05 g/L, temps =120 min, T° ambiante).....46

Figure III. 6 Effet de la concentration BB9 sur le rendement de l'adsorption (pH =7, la masse d'argile SM= 0,05 g/L, temps =120 min, T° ambiante).....47

Figure III. 7 Effet de la température sur l'adsorption du BB9 (pH =7, la masse d'argile SM = 0,05 g/L, temps =120 min).....48

Figure III. 8 Type d'isotherme d'adsorption.....49

Figure III. 9 Le modelé 2 de physique statistique.....50

Figure III. 10 Modélisation de la cinétique d'adsorption. a) modèle-premier ordre. b) modèle-deuxième ordre.....53

Figure III. 11 Modèle cinétique de diffusion intra particulaire.....54

Figure III. 12 Représentation de l'équation de Van't Hoff pour le BB9 sur l'argile SM.....56

Liste Des Symbole

Liste des Symboles

A : Absorbance.

Argile SM : L'argile smectique.

BB9 : Bleu Basique 9 Bleu de méthylène.

C.I : Couleur index.

DO : Densité optique.

HCl : Le chlorure d'hydrogène.

IUPAC : Union internationale de chimie pure et appliquée.

IR : Infrarouge.

g/L : Gramme Par Litre.

J : Joule.

kJ : Kilo Joule.

m : masse d'adsorbant utilisé (g).

mg/L : Milligramme par litre.

NaOH : Hydroxyde de sodium.

nm : nanomètre.

UV : Ultraviolet.

pH : Potentiel d'hydrogène.

R : Constante des gaz parfaits ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

SPC : Sous-produits de chloration.

T : Température.

THM : Trihalométhanes.

tr.min-1 : Tour par minute.

λ_{max} : Longueur d'onde maximale.

μm : Micromètre.

Introduction générale

Introduction générale

L'eau est une ressource indispensable à tout être vivant sur terre (humains, animaux, plantes et microorganismes). L'eau entre dans différents usages, du plus élémentaire comme la consommation ou l'agriculture au plus avancé comme les différentes industries. Sa répartition étant non homogène à la surface du globe, elle représente à la fois un enjeu politique, économique et stratégique. Lors de son utilisation dans les différentes industries ou lors de son utilisation domestique, ses rejets ne sont pas contrôlés [1].

Les principaux polluants de l'eau proviennent essentiellement de l'activité humaine rejets de produits chimiques, de matières radioactives, de métaux, d'hydrocarbures, de pesticides, d'engrais chimiques, de produits phytosanitaires, de détergents, de matières organiques, de substances médicamenteuses et cosmétiques. Les zones urbaines sont à l'origine d'une part importantes de la pollution de l'eau, causée par ses habitations et ses activités. Certains de ces composés polluants sont reconnus pour causer des effets cancérogènes et mutagènes, Parmi les polluants les plus importants les colorants et leurs sous-produits de dégradation [2], qui sont largement utilisés dans diverses industries, telles que le textile, papier, nourriture, produits de beauté, pharmaceutiques, et d'autres [3].

Le bleu de méthylène est l'un des colorants le plus utilisé. Leur métabolites sont cancérogènes et possèdent un risque sanitaire potentiel à toutes les formes de la vie. Donc sans traitement correct, ces composés peuvent être stabilisés et restés dans l'eau à long temps. Pour ces raisons, pour l'éliminer, il est nécessaire d'appliquer des techniques d'efficacité sévère et à moindre coût. On trouve plusieurs méthodes de traitement, parmi les meilleure méthodes utilise dans le domaine de dépollution l'adsorption [3].

Le procédé d'adsorption est actuellement le plus utilisé dans la purification des eaux. C'est un procédé très simple et très efficace. Le principe de l'adsorption est de fixer les molécules polluantes sur un matériau solide dit adsorbant. Dans la littérature, il existe beaucoup de matériaux solides qui peuvent être utilisés pour la décoloration des eaux ; permis le meilleure absorbant qui sera au centre de notre étude c'est l'argile.

L'adsorption sur l'argile est l'une des techniques les plus utilisées pour l'élimination de différents polluants, à cause de sa grande capacité de rétention due à sa grande surface spécifique [4].

Dans notre travail, dans le but de la valorisation de déchets médicaux périmés argileux le **smecta®** et de l'appliqué comme un adsorbant pour l'élimination du colorant bleu de méthylène [5].

Notre travail effectué dans ce cadre est présenté en trois chapitres principaux :

Le premier chapitre j'ai présentons une synthèse bibliographique sur la pollution (définition, types, principaux polluants, les types de polluant dans l'eau), et aux notions sur les colorants textiles (définition, historique, leurs classifications, les toxicités et les méthodes de traitement des colorants). Et aussi présentons les différents types des adsorbants.

Le deuxième chapitre donne une description générale sur le phénomène d'adsorption ; définitions, théorie du mécanisme d'adsorption et isothermes et cinétiques décrivant ce processus.

Le troisième chapitre présente les résultats expérimentaux d'adsorption de colorant de bleu de méthylène sur l'argile avec une interprétation de ces résultats.

Ce mémoire se termine par une conclusion générale qui regroupe les principaux résultats obtenus de l'étude effectuée. Divers modèles sont appliqués dans le but de préciser la validité et surtout de montrer les conditions optimale de leur utilisation.

Chapitre I

La pollution de l'eau

Introduction

La pollution est un changement soudain ou à long terme des niveaux de composants dans l'air, l'eau ou le sol, causé par l'activité humaine (industrie, agriculture, etc.), entraînant une dégradation de l'environnement.

Donc la pollution peut avoir de graves conséquences sur la santé des organismes vivants et sur l'écosystème dans son ensemble [6].

I. 1 Définition de La pollution

La pollution désigne la présence d'une ou plusieurs substances chimiques à des niveaux supérieurs à la normale [7].

Et aussi définie par la Directive européenne 2000/60/CE du 23 octobre 2000 : "Introduction directe ou indirecte, par suite de l'activité humaine, de substances dans l'air, l'eau ou le sol, susceptibles de porter atteinte à la santé humaine ou à la qualité des écosystèmes aquatiques ou des écosystèmes terrestres, qui entraînent des détériorations aux biens matériels, une détérioration ou une entrave à l'agrément de l'environnement ou à d'autres utilisations légitimes de ce dernier" [8].

I. 2 Type de pollution

I. 2. 1 Pollution de l'air

La pollution de l'air signifie l'ensemble des rejets de composés toxiques libérés par l'homme dans l'atmosphère, mais aussi les substances malodorantes qui sans être vraiment dangereuses dans l'immédiat pour les organismes vivants exercent tout de même une action perturbatrice sur l'environnement [9].

I. 2. 2 Pollution du sol

La dégradation des sols est considérée comme une accumulation de nombreux effets et facteurs causés par des polluants anthropiques résultant de diverses transformations physiques, chimiques et biologiques survenant dans le sol. Comme de nombreuses substances sont absorbées par les plantes, dans certaines conditions, elles s'accumulent à un point tel qu'elles peuvent causer des dommages aux animaux et aux humains tout au long de la chaîne alimentaire [10].

I. 2. 3 Pollution de l'eau

La pollution ou la contamination de l'eau peut être définie comme sa dégradation en modifiant ses propriétés physiques, chimiques et biologiques grâce à des déversements directs ou indirects de substances étrangères ou indésirables telles que des micro-organismes, des produits toxiques et des déchets industriels [10].

Les sources de ces substances polluantes peuvent être différentes : urbanisation (activités ménagères ; eaux usées et eaux de cuisine...) Agriculture (engrais et pesticides) industrie (Chimie-pharmacie, pétrochimie, raffinage...), car il peut contaminer les eaux usées de manière minérale ou organique, ainsi que de manière microbiologique [11].

I. 3 Les différents types de polluants de l'eau

Les différentes formes de polluants de l'eau sont regroupées en trois catégories : les polluants biologiques, physiques et chimiques.

I. 3. 1 Les polluants biologiques

Les polluants biologiques de la planète sont principalement produits par les êtres humains : les polluants fécaux font partie des polluants biologiques présents dans les sources d'eau potable, d'où la contamination des personnes et des animaux domestiques par des microbes pathogènes [12].

Les bactéries présentes dans la matière organique peuvent avoir des effets néfastes sur la santé humaine et animale [13].

I. 3. 2 Les polluants physiques

La principale cause de la pollution physique réside dans les substances en suspension (matières solides) [14]. Elle peut également inclure divers autres éléments : La couleur, la transparence et le pH peuvent être mentionnés :

-La notion de matières en suspension englobe toutes les substances minérales ou organiques qui ne se dissocient pas dans l'eau.

-Les différents déchets solides (objets provenant de différentes origines) entraînent des problèmes esthétiques.

-Les substances colorantes altèrent la transparence de l'environnement.

-Le rejet des eaux utilisées pour le refroidissement de différentes installations industrielles entraîne une pollution thermique [15].

I. 3. 3 Les polluants chimiques

La pollution chimique de l'eau est devenue un problème de santé publique, qui prend des formes de pollution chimique qui échappent souvent aux méthodes normales de traitement de l'eau et qui posent donc des problèmes de pollution complexes, tant au niveau des eaux de surface (rivières) qu'au niveau des eaux souterraines, parmi les principaux polluants chimiques sont :

- les substances inorganiques (métaux lourds, nitrates...),
- les composés organiques tels que les alcanes, les aromatiques polycycliques (HAP) et les aromatiques monocycliques surtout BTEX (Benzène, Toluène, éthylbenzène et xylène).
- Produits pharmaceutiques,
- Polluants émergents,
- Fluorure,
- Les colorants [16].

I. 4 Les colorants

I. 4. 1 Définition

Un colorant est une substance chimique colorée capable de transmettre sa coloration à d'autre corps, est un composé organique insaturé et aromatique.

Les colorants sont couramment utilisés dans les secteurs de l'imprimerie, de l'alimentation, des cosmétiques et industries textiles [17].

I. 4. 2 Historique

Le développement de l'industrie de la teinture a été étroitement associé à la découverte de la Movin (aniline, le pigment de base) par William Henry Perkin en 1856 et de la fuchsine par Virgin en 1858; Aujourd'hui, il existe plus de 10 000 colorants, et un si grand nombre a nécessité la création d'un système de classification, un indice de colorants en anglais a été développé par la "Society of dyes and colorists" (Royaume-Uni) et l'"American Association of textile chemists

and colorists" (indice de couleur C), qui décrit les propriétés de base de chaque colorant telles que: sa composition chimique, sa couleur, ses nuances, sa résistance codée à la lumière, aux solvants, à la chaleur et à divers agents chimiques, ainsi qu'une description des principaux domaines d'utilisation [18]. Les colorants sont largement utilisés dans de nombreux secteurs tels que l'industrie textile, l'industrie alimentaire, l'industrie cosmétique, l'industrie pharmaceutique, etc. Leur utilisation permet de donner de la couleur, de la brillance et de l'esthétique aux produits finis. Cependant, au cours de notre étude, il convient de noter que les méthodes de traitement des déchets provenant du colorant sont difficiles [19].

I. 4. 3 Les groupements chromophores et auxochromes

Un colorant est défini comme un produit qui permet de colorer durablement une substance. Les groupements qui lui donnent la couleur sont appelés chromophores, tandis que les groupements qui lui permettent de se fixer sont appelés auxochromes.

Les pigments se distinguent par leur aptitude à capter les rayonnements lumineux dans le domaine visible (de 380 à 750 nm). La lumière blanche se transforme en lumière colorée par réflexion sur un corps ou par transmission ou diffusion, puisque certains groupes d'atomes, appelés chromophores, absorbent sélectivement de l'énergie. Le chromogène est une molécule colorante. La couleur devient plus intense lorsque le groupement chromophore donne facilement un électron [20].

Les groupements chromophores présentés dans le tableau ci-dessous, classés par intensité décroissante. Les groupements auxochromes sont d'autres groupes d'atomes du chromogène qui peuvent accentuer ou altérer la couleur causée par le chromophore. Les chromophores désignent des systèmes conjugués de liaisons π ou des complexes de métaux de transition. Les colorants se distinguent entre eux par des ensembles d'orbitales moléculaires.

La coloration désigne les différentes transitions qui peuvent survenir après l'absorption du rayonnement lumineux entre ces différents niveaux d'énergie spécifiques à chaque mélange [21].

Le tableau suivant présente principaux groupements chromophores et auxochromes.

Tableau I. 1 Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

Groupements chromophores	Groupement auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -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)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

I. 4. 4 Les types des colorants

Les colorants sont des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques, en général organiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions. La terminologie industrielle moderne définit un colorant comme un produit contenant le colorant organique pur avec différents additifs et agents de coupage, qui facilitent son utilisation.

Donc il existe deux types de colorants : naturels et synthétiques [22].

I. 4. 4. 1 Colorants naturels

Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, alors que l'on compte des milliers de colorants synthétiques. Les colorants naturels sont extraits des plantes, des arbres, des lichens ou insectes et des mollusques. Les colorants jaunes sont les plus nombreux.

On rencontre deux catégories de colorants naturels : les colorants à mordant et les colorants de cuve. Seuls les premiers sont peu solubles dans l'eau [23].

a - Colorants à mordant

Un grand nombre de colorants naturels ne peut se fixer sur les fibres textiles qu'après traitement préalable de ces dernières. Ce traitement, dénommé mordantage, consistait à précipiter dans les fibres textiles des oxydes de certains métaux tels que Al, Fe, Co, Cr avec

lesquels les colorants pouvaient ensuite former une laque insoluble solidement fixée à la matière textile.

b - Colorants de cuve

Parmi les colorants naturels, l'indigo se distinguait par son mode d'application nécessitant la préparation d'une cuve, solution obtenue par réduction alcaline. L'expression cuve a été conservée pour désigner toute une série de colorants ayant caractéristique commune d'être insoluble dans l'eau, mais de se solubiliser par réduction en leuco-dérivé possédant de l'affinité pour les fibres [24].

I. 4. 4. 2 Colorants synthétiques

Les matières premières des colorants synthétiques sont des composés tels que le benzène, issu de la distillation de la houille. C'est pour cette raison que les colorants de synthèses sont communément appelés colorants de goudron de houille. A partir de ces matières premières, les intermédiaires sont fabriqués par une série de procédés chimiques, qui en générale, correspondent au remplacement d'un ou de plusieurs atomes d'hydrogènes du produit de départ, par des éléments ou des radicaux particuliers [25].

I. 4. 5 Classification des colorants

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application sur différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

On peut classer les colorants en deux catégories :

I. 4. 5. 1 Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore.

I. 4. 5. 1. 1 Les colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque ($-N=N-$) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [26].

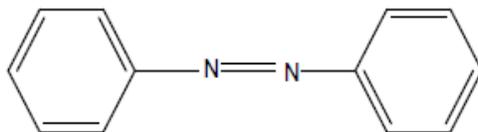


Figure I. 1 Structure chimique d'Azobenzène.

I. 4. 5. 1. 2 Les colorants anthraquinoniques

Ces colorants sont du point de vue commercial, les plus importants, après les colorants azoïques. Leur formule générale, dérivée de l'antracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino [27].

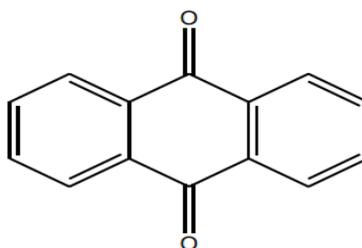


Figure I. 2 Groupe des anthraquinones.

Les colorants anthraquinoniques, après les colorants azoïques, forment le groupe le plus important de matières colorantes. Leurs teintes bleues et turquoise complètent les colorants azoïques jaunes et rouges. Malgré leur synthèse complexe, ces colorants sont largement utilisés, notamment pour leur stabilité de coloration supérieure à celle des colorants azoïques de prix similaire. Ils sont connus pour offrir une excellente stabilité à la lumière et aux agents chimiques. La molécule de base de ce groupe est l'antraquinone (**Figure I. 2**) qui possède un groupe chromophore carbonyle $>C=O$ sur un noyau quinonique, le chromogène, responsable de la couleur observée [28].

I. 4. 5. 1. 3 Les Colorants indigoïdes

Ils tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénisés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise [26].

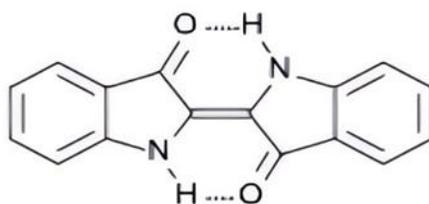


Figure I. 3 Structure chimique d'Indigo.

I. 4. 5. 1. 4 Les colorants xanthènes

Le composé le plus connu est la fluorescéine. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie [26].

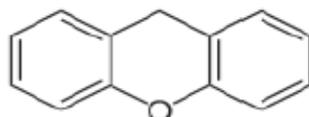


Figure I. 4 Structure chimique de xanthène.

I. 4. 5. 1. 5 Les colorants Phtalocyanines

Ces colorants ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [26].

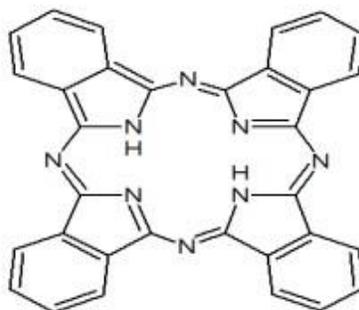


Figure I. 5 Formule chimique de pigment synthétique.

I. 4. 5. 1. 6 Les colorants nitrés et nitrosés

Ces colorants forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité

de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [27].

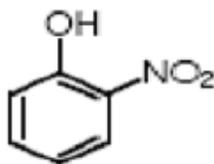


Figure I. 6 Structure chimique de Ortho nitro phénol.

I. 4. 5. 1. 7 Colorants du diphenylméthane et du triphenylméthane

Ces colorants représentent une catégorie beaucoup moins importante que celle des composés azoïques et anthraquinoniques. La principale application est la coloration du papier pour laquelle le caractère du résultat obtenu n'est pas un handicap majeur [29].

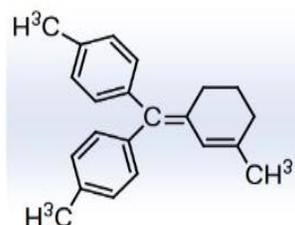


Figure I. 7 Structure chimique de Colorants du diphenylméthane et du triphenylméthane.

I. 4. 5. 2 Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [30].

I. 4. 5. 2. 1 Colorants solubles dans l'eau

a - Les colorants acides ou anioniques

Les colorants acides sont des molécules organiques qui présentent des groupes sulfonates NaSO₃⁻ ou carboxylates NaCOO⁻. Ces colorants sont vendus sous forme de sels de sodium ou de

potassium de ces acides. La fonction acide joue le rôle d'élément solubilisant, car elle facilite l'ionisation de la molécule de colorant au sein du solvant. Ils appartiennent, en outre, aux deux plus grandes classes chimiques de colorants : azoïques et anthraquinoniques. Ils teignent la laine et la soie à 100°C à partir de solutions acides en donnant des colorations vives et solides [31].

Ces colorants présentent une bonne affinité pour certains textiles synthétiques, comme les polyamides. Comme élément représentatif de cette famille, on peut citer le rouge Congo (**Figure I. 8**) [28].

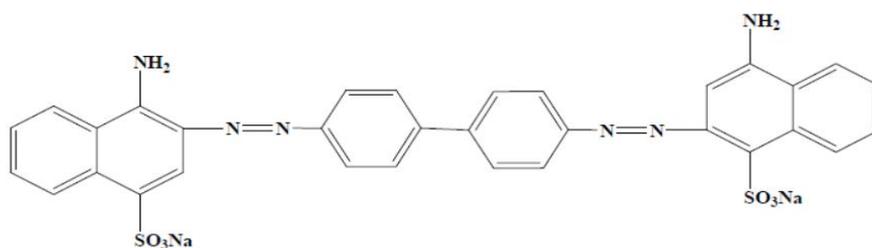


Figure I. 8 Structure chimique du rouge Congo.

b - Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques sont des sels de composés présentant des groupes amino -NH₂ ou imino =NH, salifiés par un acide pour donner un sulfate ou un oxalate soluble dans l'eau. En solution, la dissociation fournit donc une partie organique présentant une charge électrique positive, d'où le nom de colorant cationique qui est donné à cette classe. Ils appartiennent à des classes chimiques très différentes telles que les azoïques, les dérivés du di et triphénylméthane [27]. La soie teinte avec de telles substances présente des couleurs très variées mais peu solides.

Toujours utilisés pour le cuir et le papier, ces colorants ont trouvé des débouchés importants dans le domaine de la teinture des fibres acryliques.

Du fait de la solidité insuffisante des teintures, l'emploi des colorants basiques était en forte régression, mais une fixation satisfaisante a été obtenue sur les fibres acryliques. Ceci a conduit à créer d'autres colorants appartenant à ce même groupe, contenant tous une fonction azotée, mais présentant des structures différentes. La solidité des coloris a été ainsi améliorée.

Comme exemple de colorant basique fournissant des teintures très brillantes, nous citerons le Bleu Capri (**Figure I. 9**) [28].

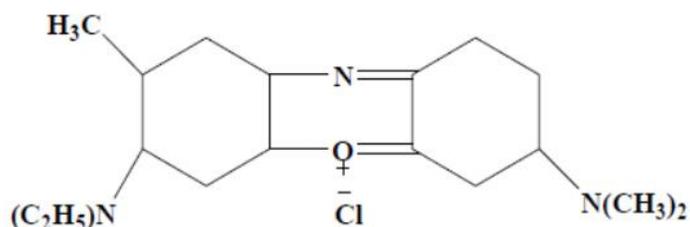


Figure I. 9 Structure chimique du Bleu Capri.

c - Les colorants directs

Ils sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule [26].

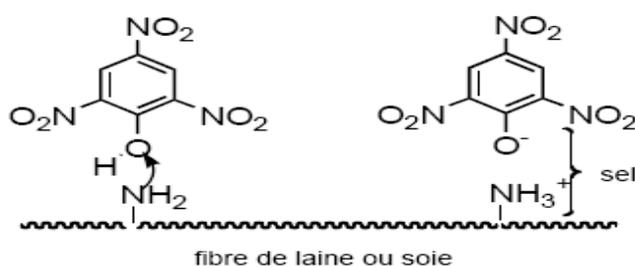


Figure I. 10 Structure chimique des colorants directs.

d - Les colorants à mordants

Ils contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile [26].

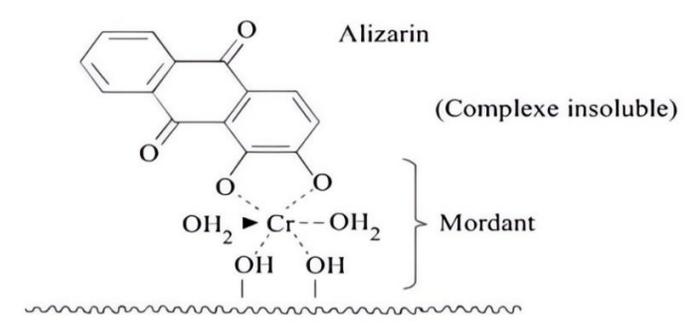


Figure I. 11 Structure chimique des colorants à mordants.

e - Les colorants réactifs

Ces colorants contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Ils sont Solubles dans l'eau et entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [27].

f - Les colorants développés ou azoïques

Ces colorants sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol ou copulant. Les précurseurs de la molécule, suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres, sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui par réaction de copulation, entraîne le développement immédiat du colorant azoïque [26].

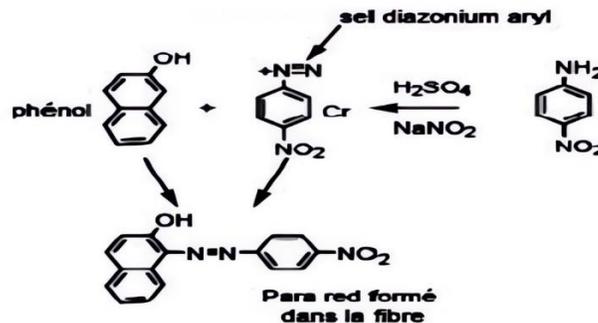


Figure I. 12 Structure chimique des colorants développés.

g - Les colorants dispersés

Ces colorants sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de se diffuser dans les fibres synthétiques et de s'y fixer [27].

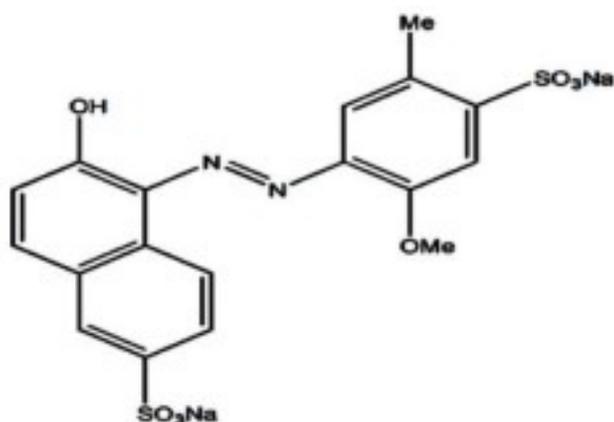


Figure I. 13 Structure chimique des colorants dispersés.

I. 4. 5. 2. 2 Colorants insolubles dans l'eau

Ils sont désignés par le terme de colorants plastosolubles. Ces colorants ont été créés après les difficultés rencontrées avec la teinture des acétates de cellulose. Il existe d'ailleurs plusieurs classes de colorants insolubles dans l'eau, exemple : colorants de cuve et colorants au soufre... [29].

a - Les colorants de cuve

Ils sont insolubles et doivent être transformés en leucodérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés à l'image de l'indigo [32].

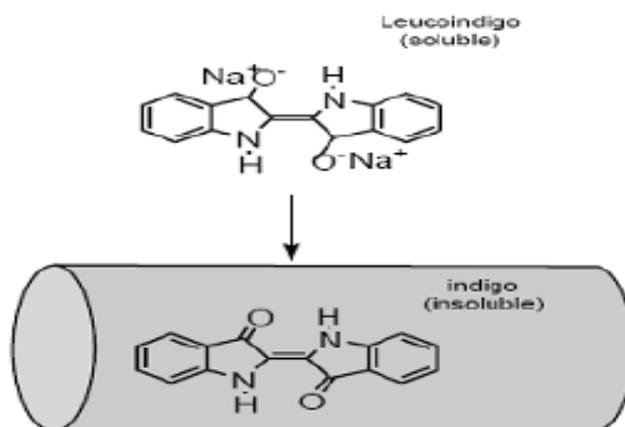


Figure I. 14 Structure chimique des colorants de cuve.

b - Colorant au Soufre

Insolubles dans l'eau, dont la formule chimique n'est pas toujours connue avec précision, Ils conviennent parfaitement aux coloris ternes et foncés. Cette classe de colorants se caractérise par une faible solidité à la lumière dans le cas des nuances claires. Ils présentent l'avantage d'être très peu onéreux par rapport aux autres classes de colorants [33].

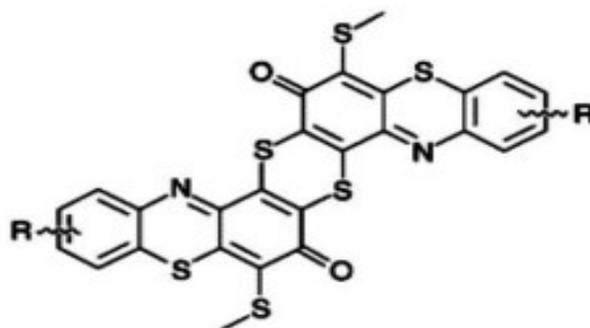


Figure I. 15 Structure chimique de colorant au soufre.

I. 4. 6 Utilisation et application des colorants

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement l'industrie textile.

- l'industrie de matières plastiques (pigments),
- l'industrie du bâtiment : peintures (pigments),
- matériaux de construction, céramiques,
- l'industrie pharmaceutique (colorants),
- colorants et conservateurs,
- l'industrie des cosmétiques,
- l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires),
- Dans l'imprimerie (encre, papier) [34],
- colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport,
- colorants textiles à usage médical etc [35].

I. 4. 7 La toxicité des colorants

La toxicité des colorants vient de l'ignorance des chercheurs ou des utilisateurs de leurs structures chimiques qui diffèrent d'un type à un autre. Ainsi que du mode de l'emploi lors de l'utilisation.

Beaucoup d'études ont montré les effets toxiques et/ou carcinogéniques des colorants azoïques, ce qui signifie que les effluents contenant ces colorants doivent être traités avant d'être rejetés en milieu naturel. Miller s'est intéressé particulièrement à la toxicité des colorants azoïques, lesquels sont caractérisés par la présence de groupe azo ($-N=N-$). La rupture des liaisons azoïques de ces dernières entraîne la formation d'amines primaires qui causent la méthémoglobinémie, caractérisée par un empêchement du transport d'oxygène dans le sang.

L'allergie respiratoire aux colorants réactifs a été rapportée pour la première fois en 1978 par Alanko chez des sujets employés à la pesée et au mélange de ces colorants en poudre depuis deux ans et présentant un asthme et / ou rhinite d'origine professionnelle [36].

Le schéma ci-dessous résume les effets des rejets de l'industrie textile sur l'environnement.

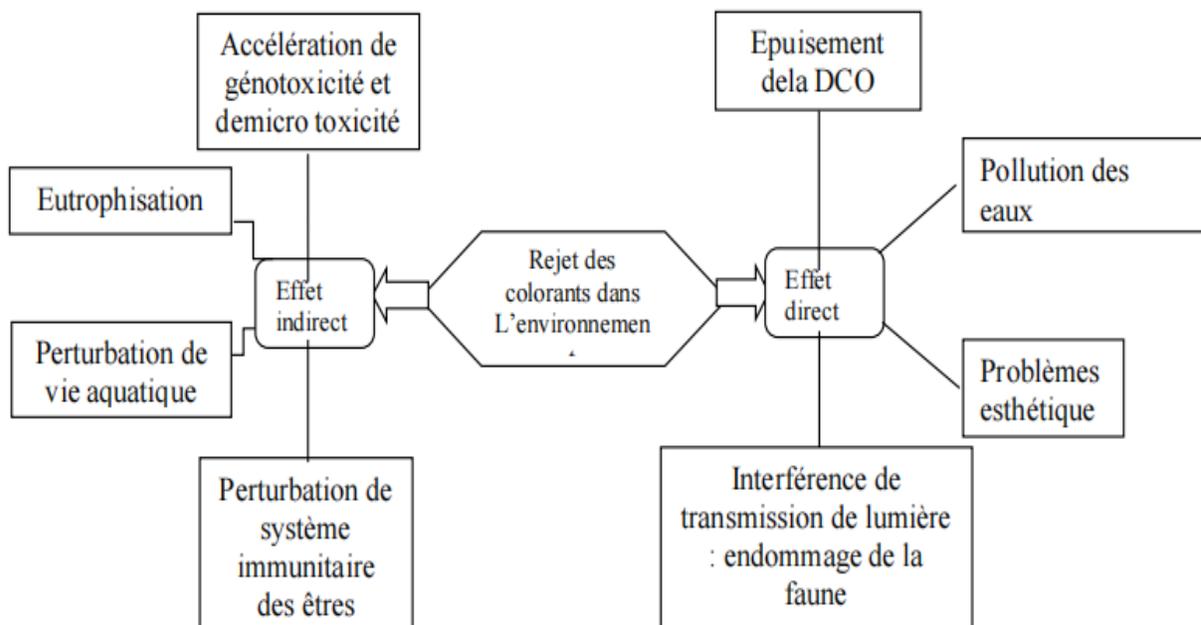


Figure I. 16 Représentation schématique des effets des effluents de l'industrie textile sur l'environnement [37].

I. 4. 7. 1 Les dangers évidents des colorants

I. 4. 7. 1. 1 Eutrophisation

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes [34].

I. 4. 7. 1. 2 Sous-oxygénation

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu aqueux via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. La dégradation de 7 à 8 mg de matière organique, par des micro-organismes, suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau [38].

I. 4. 7. 1. 3 Couleur, turbidité, odeur [39]

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et des colorations anormales sachant qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5×10^{-6} g/L.

En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques

I. 4. 7. 2 Les dangers à long terme

I. 4. 7. 2. 1 Persistance

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique. Ainsi :

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés,
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques,
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants,
- Les substituants halogènes augmentent la persistance des colorants plus que les groupements alkyles [40].

I. 4. 7. 2. 2 Bioaccumulation

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau [41].

I. 4. 7. 2. 3 Cancer

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanés [26].

I. 4. 7. 2. 4 Sous-produits de chloration (SPC)

Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanés (THM) pouvant atteindre plusieurs centaines de **mg/L**. Les sous-produits de chloration sont responsables du développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [41].

I. 4. 8 Procédés de traitement

De nombreuses techniques de dépollution des effluents chargés en colorants sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques on peut citer quelques procédés chimiques, biologiques et physico chimique [42] :

I. 4. 8. 1 Procédés chimiques

Tels que :

- les procédés d'oxydation classique,
- la réduction par ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$),
- la méthode compleximétrique,
- résine l'échangeuse d'ions.

I. 4. 8. 2 Procédés biologiques

- le traitement aérobie,
- le traitement anaérobie.

I. 4. 8. 3 Procédés physiques

- les méthodes de précipitation (sédimentation...),
- l'osmose inverse,
- filtration,
- l'incinération.

I. 4. 8. 4 Procédés physico-chimiques [43]

- coagulation/floculation,
- filtration membranaire,
- l'échange d'ions,
- adsorption : qui est un phénomène physico-chimique de transfert de matière d'un fluide vers la surface d'un solide. Ce phénomène spontané provient de l'existence de forces non compensées à la surface de l'adsorbant [44].

Il se traduit en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles (liquide/solide).

I. 5 Les adsorbants

I. 5. 1 Définition d'un adsorbant

Tous les solides agissant comme adsorbants sont caractérisés par la structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale.

Ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité [45].

I. 5. 2 Les propriétés principales d'un adsorbant

La structure et la nature des adsorbants jouent un rôle déterminant dans la fixation des différents composés organique et inorganique. La taille des particules, la surface spécifique et la porosité sont les principales propriétés qui affectent l'affinité d'un adsorbant vis-à-vis du soluté [46].

I. 5. 3 Les différents Types d'adsorbants

Plusieurs matériaux sont utilisés en traitement des eaux pour les techniques d'adsorption. Il s'agit de produits naturels employés tels que (terre ou foulon). Certains adsorbants ont une origine minérale : argile, bauxite, alumine et gel de silice. Les autres sont d'origine organique (noir animal, charbons végétaux, résine synthétique).

En outre on distingue cinq grands types d'adsorbants « physiques » : les charbons actifs, les zéolithes, les aluminés, les gels de silice et les argiles activées, Le tableau suivant présente ces groupes [47].

Tableau I. 2 Les différents types d'adsorbants.

Types d'adsorbants	Caractéristiques	
	Origine (précurseur)	Méthode d'obtention et principales caractéristiques
Les charbons actifs	- Charbon ou matériau végétal	- préparés par pyrolyse. - plusieurs centaines de qualités suivant le précurseur et les conditions de traitement.
Les zéolithes	- Aluminosilicates cristallisés microporeux de formule globale $(AlO_2 M, n SiO_2)$. (M est un métal ou alcalino-terreux, $n \geq 1$).	- cristaux de synthèse. - plus de 100 espèces différentes par la valeur de n et la structure cristallographique.
Les aluminés activés	$Al_2O_3, 0,5 H_2O$.	- produit de synthèse. - surface couverte de groupements Al OH - adsorption préférentielle par liaison hydrogène. - adsorbants amorphes, moyennement polaire et hydrophiles. - surface spécifique 150 à 300 m^2/g .

Les gels de silice	$(\text{SiO}_2)_n, (\text{H}_2\text{O})_x$	<ul style="list-style-type: none"> - procédé hydrothermal. (formation du $[\text{Si}(\text{OH})_4]$ puis polycondensation progressive) - surface couverte de groupements Si OH. - adsorption préférentielle par liaison hydrogène. - surface spécifique 350 à 800 m^2/g.
Le noir animal	Os d'animaux	<ul style="list-style-type: none"> - carbonisation en absence d'air - surface spécifique de l'ordre de 120 m^2/g.
Les argiles activées	Des aluminosilicates de formule brute proche des zéolithes.	<ul style="list-style-type: none"> - produit naturels, utilisés surtout pour le séchage. - structure cristalline différente de celle des zéolithes.

I. 5. 4 Critères de choix d'un adsorbant [48]

Les adsorbants utilisés dans le domaine de traitement des eaux doivent avoir les qualités suivantes :

- Haute capacité d'adsorption,
- Grande efficacité pour adsorber des substances de faible concentration,
- Sélectivité élevée,
- Aptitude à être facilement régénérés,
- Prix peu élevé.

I. 5. 5 Les argiles

I. 5. 5. 1 Définition

L'argile est un produit naturel, utilisé dans de nombreux domaines d'application ; il est considéré comme l'un des plus importants adsorbant naturel [49].

I. 5. 5. 2 Structure des argiles [50]

Les argiles sont des phyllo silicates d'aluminium hydratés. Ils ont une organisation complexe, la description suivante va donner la structure de base et la texture des argiles. Elle contient :

- Couches,
- Feuilletts,
- Particules élémentaires,
- Cristallites.

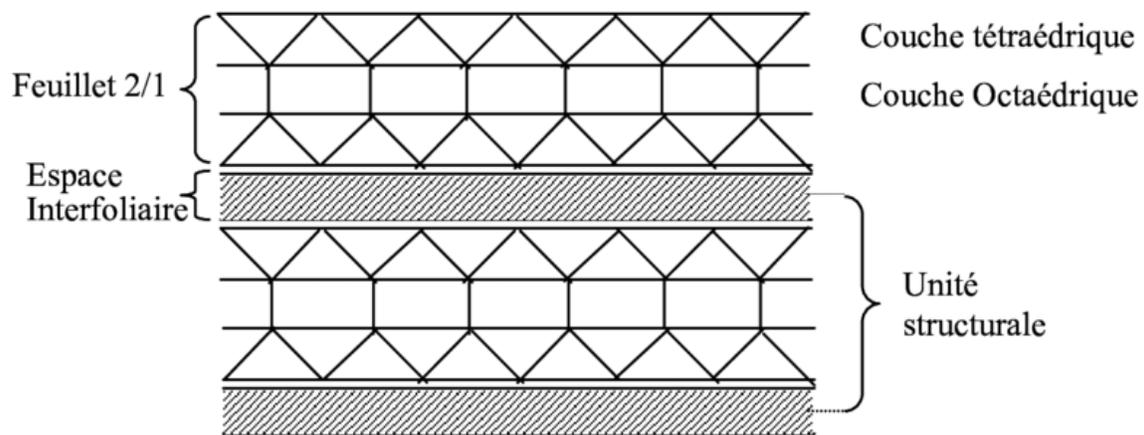


Figure I. 17 Structure générale d'une argile.

I.5.5.3 La surface spécifique des argiles

Les argiles sont largement utilisées comme des adsorbants à cause de leur grande surface spécifique [51], qui comprend la somme de deux surfaces, l'une externe comprise entre les particules et l'autre interne correspondant à l'espace inter foliaire [52]. Elle est exprimée en m^2 par gramme d'argile, l'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de gonflement plus élevé.

La surface spécifique semble être un paramètre très important dans la caractérisation précise de l'argile.

En effet, plus le matériau est fin plus la surface spécifique est élevée. Les surfaces spécifiques des différentes classes des argiles sont données dans le tableau ci-dessous :

Tableau I. 3 La surface spécifique de quelques minéraux argileux [53].

Les minéraux argileux	Surface interne (m²/g)	Surface externe (m²/g)	Surface totale (m²/g)
Kaolinite	0	10-30	10-30
Illite	20-55	80-120	100-175
Imectites	600-700	80	700-800
Vermiculite	700	40-70	760
Chlorite	-	100-175	100-175

Conclusion

Le contenu de ce chapitre a été mis en évidence par une étude bibliographique sur la pollution (définition, les types, principaux polluants, types de polluants dans l'eau), ainsi que les concepts des colorants textiles. Dans la dernière partie du chapitre, il est nécessaire de situer les adsorbants et leurs différents types.

Chapitre II

Phénomène d'adsorption

Introduction

Les techniques de dépollution des effluents varient selon les substances ciblées, (cations métalliques, molécules organiques, particules de taille nanométrique ou micrométrique), le traitement des effluents, en continu ou en batch et la nature finale des déchets, (boues solides, solutions très concentrées, particules saturées en polluants).

L'adsorption est la technique la plus répandue pour séparer les eaux de ces déchets, particulièrement les matières organiques et inorganique. Donc l'adsorption consiste à extraire les polluants solubles en utilisant les propriétés adsorbants [54].

II. 1 La définition de l'adsorption

L'adsorption est un processus physico-chimique de transfert de matière dans lequel une ou plusieurs composantes d'un fluide désignée(s) par adsorbat(s) se fixent sur la surface d'un solide nommé adsorbant d'une manière plus ou moins réversible par des interactions physiques et/ou chimiques. Selon qu'il s'agit d'un liquide ou d'un gaz en contact avec l'adsorbant on distingue : l'adsorption solide-gaz et l'adsorption solide liquide (cas de notre étude) [55].

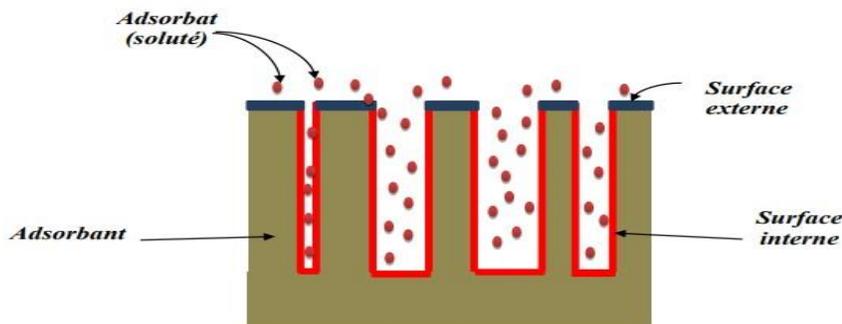


Figure II. 1 Représentation schématique de phénomène d'adsorption.

II. 2 Les types d'adsorption

Il existe deux modes de processus en fonction de la nature des liaisons entre les molécules d'adsorbat et le solide : adsorption physique et adsorption chimique.

II. 2. 1 Adsorption physique (Physisorption)

Dite physi-sorption, est un phénomène réversible et rapide due à l'existence des forces d'attractions intermoléculaires entre les solides et la substance adsorbée d'origine électrostatique de type "VAN DER-WAALS". L'énergie mise en jeu dans ce cas est faible, elle est de l'ordre de

0 à 40 **K J / mol**. L'adsorption physique ne permet pas d'expliquer la totalité des phénomènes de fixation [56].

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide,
- Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé,
- Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité [57].

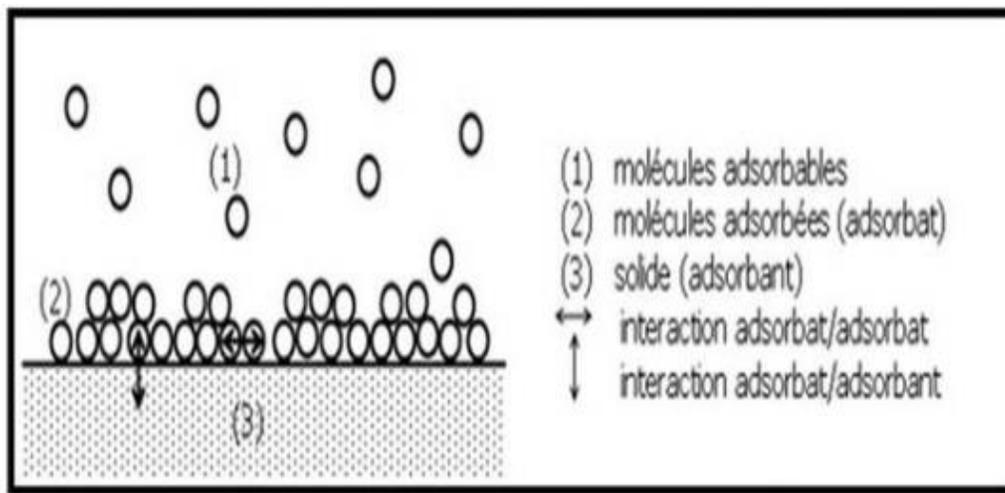


Figure II. 2 Schéma de l'adsorption physique.

II. 2. 2 Adsorption chimique (Chimisorption)

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules sont directement liées au solide [58].

La chimisorption se caractérise par :

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide,
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température,
- Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 **kJ/mol**), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique [59],
- La non-réversibilité,

- Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats.

Quand les conditions s'y prêtent, l'adsorption chimique peut assez souvent se superposer à l'adsorption physique.

La figure suivant illustre les principales interactions entre un atome et un solide.

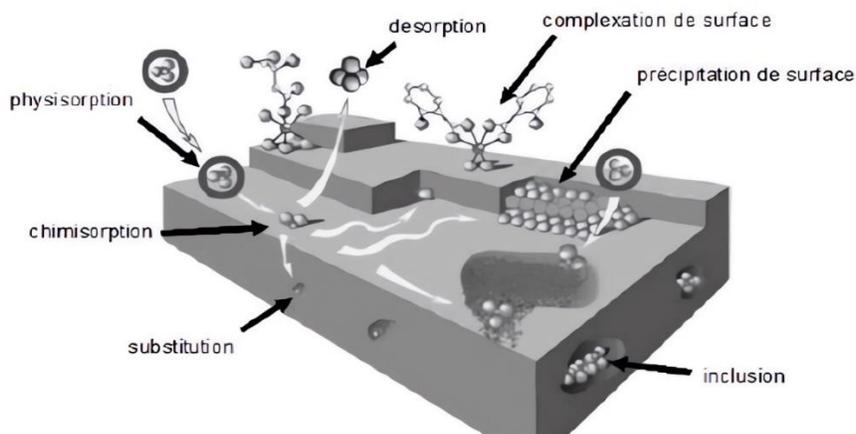


Figure II. 3 Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide liquide [60].

Tableau II. 1 Différences principales entre les deux types d'adsorption [61].

Propriété	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Chaleur d'adsorption	≤ 80 [KJ/mol].	> 80 [KJ/mol].
Individualité des Molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
La désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
Cinétique	Très rapide	Lente
Type de formation	Formation en multicouche et monocouche	Formation en monocouche
La distance entre les molécules et la surface	Grande	petite
Température du processus	Favorisée par un abaissement de la température.	Favorisée par accroissement de la température.

II. 3 Le mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en trois étapes. La figure (II.4) Représente un matériau (Adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide. Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes [62] :

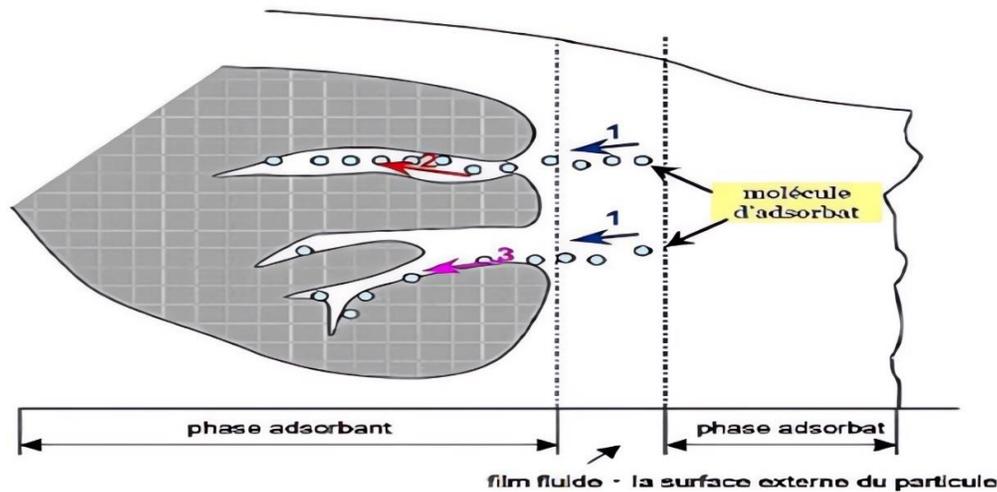


Figure II. 4 Schéma du mécanisme d'adsorption : 1- diffusion externe, 2- diffusion interne (dans les pores), 3- diffusion de surface.

- **Étape 01** : Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules.
- **Étape 02** : Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.
- **Étape 03** : Diffusion de surface pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant [62].

Sur la base de ces liaisons, trois mécanismes principaux peuvent être distingués [63] :

- L'adsorption par liaison ionique ou échange d'ions,
- L'adsorption par liaison hydrogène,
- L'adsorption par les forces de Van der Waals.

II. 4 Paramètre influençant le processus d'adsorption

II. 4. 1 Paramètres liés à l'adsorbant

La capacité d'adsorption croît en sens direct avec la surface spécifique de l'adsorbant. La cinétique du processus est influencée par la taille des pores, leurs formes et leurs distributions.

II. 4. 2 Paramètres liés à l'adsorbat

L'effet de la nature de l'adsorbat sur le processus d'adsorption est décrit par les règles suivantes :

- Règle de **Lune Delius** : moins une substance est soluble dans un solvant, mieux elle est adsorbée
- Un adsorbat polaire aura plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant selon lequel est plus polaire.
- De façon générale, un adsorbat non dissocié (ou neutre) est mieux adsorbé qu'un adsorbat ionisé [62].

II. 4. 3 Paramètres liés à la physico-chimie de la solution

Le phénomène d'adsorption est influencé par les paramètres physico-chimiques ci-dessous [64]:

a- Température

L'adsorption physique est exothermique, de ce fait le taux d'adsorption est meilleur à basse température. Lorsque la chimie-sorption est endothermique, une température élevée est favorable pour le déroulement du processus.

b- pH

Toute variation de pH en faveur d'une diminution de la solubilité l'adsorbat.

c- Concentration

L'adsorption d'une substance croît avec l'augmentation de sa concentration dans la solution. Toutefois, cet accroissement n'est pas proportionnel car il se produit lentement.

d- Porosité

Il faut que la taille de la molécule soit inférieure au diamètre du pore d'adsorbant pour que celle-ci puisse diffuser rapidement dans le volume poreux et atteindre le site d'adsorption.

e- Surface spécifique

La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un adsorbant cette surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une portion d'une minime de la surface disponible d'adsorption.

f- Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solution aqueuse (hydrocarbure, dérivés chlorés, phénol, autres dérivés benzénique), est importante avec les adsorbats hydrophobes (charbon actif, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbats polaire très hydrophiles (gel de silice, alumine).

II. 5 L'isotherme d'adsorption

II. 5. 1 Le concept d'isotherme d'adsorption

On appelle isotherme d'adsorption la loi de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en phase fluide à température constante. Dont lesquelles sont obtenues à partir des expériences [65].

Elles permettent essentiellement :

- De déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat.
- D'identifier le type d'adsorption pouvant se produire.
- De choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat.

Cependant, les isothermes d'adsorption n'expliquent pas les mécanismes d'adsorption. Ils conduisent seulement à une comparaison de différents systèmes entre eux.

II. 5. 2 Différents types d'isothermes d'adsorption

Gilles et Coll ont proposé les modèles d'adsorption, dont quatre types particuliers sont maintenant considérées comme les quatre formes principales d'isothermes généralement observées (**Figure II.5**) [66].

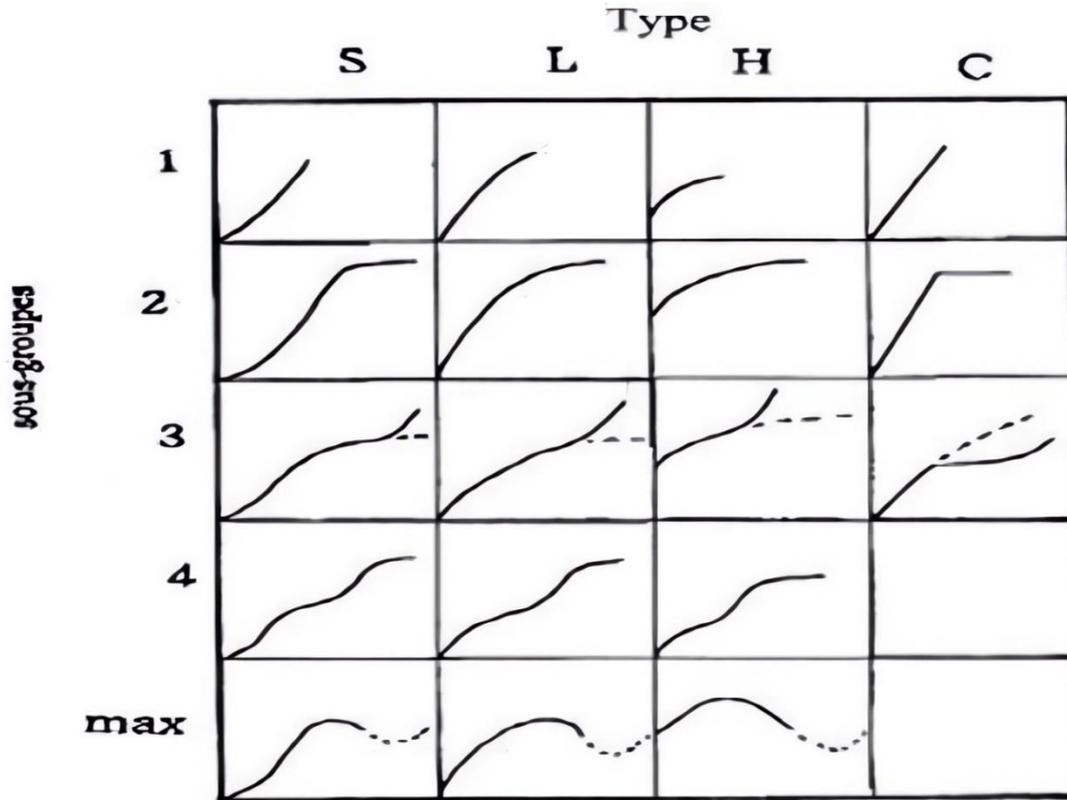


Figure II. 5 Classement des isothermes d'adsorption d'après GILES.

a - Les isothermes de type C dite de « partition constante »

Les courbes sont sous formes de ligne droite avec le zéro comme origine [66].

Ce qui signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites avec un partage constant jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. En effet, les sites sont créés au cours de l'adsorption ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenus quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'ont pas été ouverts préalablement par le solvant. Ce type concerne surtout les molécules flexibles pouvant pénétrer dans les pores pour y déplacer le solvant [67].

b - Les isothermes de type L dite de «Langmuir»

Le modèle de Langmuir « standard », indique une adsorption à plat de molécules bi-fonctionnelles.

Les isothermes relatives à ce type présentent à faible concentrations une concavité tournée vers le bas, ce qui suggère une saturation progressive du solide, l'adsorption devient plus

difficile lorsque le degré de recouvrement augmente. Ce comportement se rencontre lorsque l'adsorption du solvant est faible et les molécules sont adsorbées horizontalement ce qui minimise leurs attractions latérales [65,66].

Le type L, est distingué des autres parce que le soluté montre parfois une affinité si élevée pour le solide que la pente initiale ne peut pas être distinguée de l'infini, même si cela n'a pas de sens du point de vue thermodynamique.

c - Les isothermes de Type H dite de « haute affinité »

C'est un cas particulier de l'isotherme de type L. Ce cas est distingué des autres parce que le soluté montre parfois une affinité si élevée pour le solide que la pente initiale ne peut pas être distinguée de l'infini, même si cela n'a pas de sens du point de vue thermodynamique [66].

Les isothermes de cette classe ne commencent pas à l'origine, mais à une valeur positive et la pente initiale, est dans ce cas, très élevée en raison de la haute affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat. Ces isothermes s'obtiennent lors de l'adsorption de micelles ou polymères ou lorsqu'il y a chimisorption du soluté. Ce mécanisme n'est probable que si l'affinité pour le solvant est beaucoup moindre que celle du soluté. Ainsi dans ce type d'adsorption, il n'y a pas de compétition entre le solvant et le soluté sur les sites adsorbés. L'adsorption du soluté dans les pores du solide produit vraisemblablement une dilatation de ceux-ci, ce qui permet à d'autres molécules de pénétrer. De nouveaux sites d'adsorption sont exposés au fur et à mesure que l'adsorption s'effectue [67].

d - Les isothermes de type S dit de « sigmoïdale »

La courbe est sigmoïdale et elle présente un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés [66].

Les isothermes de cette classe présentent, à faibles concentrations, une cavité tournée vers le haut. Ce type se rencontre lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement, et l'adsorption du solvant est appréciable, du fait que l'adsorption devient progressivement plus facile lorsque la quantité adsorbée croît, il existe un effet de synergie coopératif ; les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des autres molécules à cause de l'attraction latérale, ceci donne une couche adsorbée dans laquelle les molécules sont orientées verticalement. Cet arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption [67].

II. 5. 3 Les modèles d'isotherme d'adsorption

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant et à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées.

II. 5. 3. 1 Le modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir est basé sur les hypothèses suivantes :

- Formation d'une seule couche d'adsorbat.
- Existence de sites bien définis.
- Une surface uniforme sans interactions entre les molécules adsorbées.

La forme linéaire de l'équation de Langmuir est [67,68] :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{(K_L \cdot q_{max})} + \left(\frac{1}{q_e}\right) \cdot C_e \quad (II.1)$$

Où' :

C_e : est la concentration à l'équilibre de l'adsorbat dans la solution exprimée en (mg/L).

q_e : est la quantité d'adsorbat fixée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre exprimée en (mg/g).

q_{max} : Capacité maximale d'adsorption pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant de la monocouche moléculaire de soluté, exprimé en (mg/g).

K_L : Paramètre de Langmuir (l/mg). (Constante correspond à l'énergie d'adsorption)

Une constante sans dimension, communément appelée « facteur de séparation » (R_L) définie par Webber et Chakkravorti [71] peut être représentée comme suit :

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_e)} \quad (II.2)$$

C_e : concentration initiale

Selon la valeur de R_L on peut dire que :

- l'isotherme est irréversible ($R_L=0$)
- l'isotherme est favorable ($0 < R_L < 1$)
- l'isotherme est linéaire ($R_L=1$)
- l'isotherme est défavorable ($R_L > 1$)

II. 5. 3. 2 Le modèle de Freundlich

En 1926, Freundlich a établi une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption des gaz, mais qui a été principalement utilisée pour l'adsorption en solution dilués. Il a constaté que le mécanisme de ce processus est assez complexe, du fait de l'hétérogénéité de la surface, ce qui rend la chaleur d'adsorption variable. L'équation de Freundlich s'écrit comme suit [72] :

$$q_e = K_f C_{eq}^{1/n} \quad (\text{II.3})$$

Avec :

q_e : la quantité d'entités adsorbées par gramme d'adsorbant à l'équilibre (**mg/g**).

C_{ep} : la concentration de l'adsorbat dans la solution à l'équilibre (**mg/L**).

K_f : la constante de Freundlich.

n : paramètre énergétique de Freundlich.

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{II.4})$$

Où :

Est la pente du droit $\log q_e = f(\log C_e)$ et $\ln K_f$ est l'ordonnée à l'origine. La Constante donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Elle est favorable quand est compris entre 2 et 10, modérée pour compris entre 2 et 1, faible pour inférieur à 1 et linéaire quand cette constante tend vers 1 [73].

II. 6 Cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable dans la mise en œuvre optimale d'un adsorbant au cours d'une opération industrielle, et dans la connaissance des facteurs à optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible [74].

La vitesse d'adsorption des molécules à la surface d'un adsorbant est généralement si élevée que la cinétique globale d'adsorption sur un grain est contrôlée par la résistance au transfert de matière plutôt que par la cinétique d'adsorption intrinsèque.

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière à lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant, ce processus s'opère en trois étapes [75]:

- Le transfert de matière externe : les molécules traversent la couche limite de fluide autour des grains d'adsorbant afin d'accéder à la surface de ceux-ci ;
- Le transfert de matière interne macroporeux : les molécules migrent à l'intérieur des macropores et des mésopores de l'adsorbant, de la surface vers l'intérieur du grain ;
- Le transfert de matière interne microporeux : les molécules diffusent dans les micropores.

II. 6. 1 Modèles basés sur la réaction

II. 6. 1. 1 Modèle cinétique du pseudo-premier ordre (Modèle Lagergren) [76]

En 1898, Lagergren a proposé un modèle cinétique de pseudo premier ordre exprimé par la relation (II.5).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad \text{(II.5)}$$

q_e et q_t représentent respectivement la capacité d'adsorption en (mg/g) à l'équilibre et au temps t. k_1 est la constante de vitesse d'adsorption (mn^{-1}) ;

Après intégration de l'équation (II.5) et application des conditions aux limites, on obtient la forme intégrée suivante, applicable aux données expérimentales.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - q_e \frac{K_1}{2.302} t \quad \text{(II.6)}$$

Avec :

q_t : Quantité adsorbée à l'instant t en (mg/g). q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g).

K_1 : Constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}).

La quantité adsorbée à l'équilibre q_e et la constante de vitesse K_1 peuvent être obtenues à partir de la pente et de l'ordonné à l'origine [77].

II. 6. 1. 2 Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre (Modèle de Ho et McKay)

Dans le souci d'approcher le plus possible le mécanisme réactionnel réel, Ho et McKay [78] ont opté plutôt pour un modèle cinétique d'ordre deux. Ces deux modèles mathématiques ont été choisis d'une part pour leur simplicité et d'autre part pour leur application dans le

domaine d'adsorption des composés minéraux et organiques sur les différents adsorbants. Le modèle de pseudo-second ordre suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre molécules d'adsorbât et l'adsorbant solide. Il est donné par la formule suivant :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{II.7})$$

Avec :

q_e et q_t représentent la capacité d'adsorption en (mg/g) à l'équilibre et au temps t respectivement.

K_2 est la constante de vitesse d'adsorption (g/mg.mn). Après intégration de l'équation (II.7) et application des conditions aux limites, on obtient la forme intégrée suivante [79] :

$$\frac{1}{qt} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{II.8})$$

La quantité adsorbée q_e et la constante de vitesse K_2 peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la courbe t/q en fonction de t [80].

II. 6. 2 Modèles basés sur la diffusion

II. 6. 2. 1 Modèle de diffusion intra-particulaire

Le modèle de diffusion intra particule est proposé par Weber et Morris [81]. Il est supposé migrer par diffusion dans le liquide, et pénétrer dans les pores selon l'axe de ceux-ci. Au cours de la route elle s'équilibre localement au long de la paroi du pore par adsorption. Il est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = K_{int} t^{\frac{1}{2}} + C \quad (\text{II.9})$$

Avec :

q_t est la capacité d'adsorption à l'instant t (mg.g⁻¹) d'adsorbant.

K_{int} est la constante de la diffusion intra-particule (mg.g⁻¹) unité de temps-1/2 à un instant t donné et C est un paramètre de l'équation de Weber et Morris (mg. g⁻¹)

II. 7 L'étude physique statistique

Théorie de la Physique Statistique. Les valeurs estimées des paramètres du modèle physique représentent la clé pour comprendre le mécanisme d'adsorption. Les progrès de ce traitement physique sont d'abord vus à l'aune du modèle bien connu de Langmuir (modèle empirique) [82]. Le modèle de Langmuir est développé en considérant qu'une particule peut interagir avec un seul site adsorbant sans tenir compte des facteurs externes. En général, cette hypothèse a conduit à des conclusions scientifiques erronées. Au contraire, nos modèles de physique statistique corrigent cette hypothèse en introduisant un paramètre défini par le nombre de particules adsorbées par site d'adsorption ; il est noté en général par "n". Cette correction peut simplement fournir des interprétations utiles concernant le mécanisme d'adsorption.

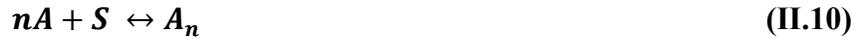
Sur la base des profils isothermes d'adsorption, nos modèles de physique statistique peuvent suggérer diverses énergies qui sont liées à différents groupes fonctionnels de la surface adsorbant contrairement aux équations traditionnelles de Langmuir [82] ou Freundlich [83]. Dans le même sens, les modèles de physique statistique sont capables d'estimer le nombre total de la couche formée à toutes les températures de réaction. Notez également que l'adsorption multicouche d'ions chargés ne peut être réalisée que par un procédé couche par couche (LBL) [84].

Le domaine de la physique statistique repose sur la théorie des probabilités et des statistiques. Elle établit un lien entre les caractéristiques microscopiques des atomes et des molécules et les caractéristiques macroscopiques des matériaux. Il est crucial de connaître les valeurs estimées des paramètres du modèle physique afin de saisir le mécanisme d'adsorption.

De nouveaux modèles d'adsorption fondés sur la théorie de la physique statistique sont basés sur les hypothèses suivantes [85] :

- les interactions mutuelles entre les molécules et le solvant (c'est-à-dire l'eau) étaient négligées,
- les adsorbats dissous étaient présents dans une solution diluée considérée comme une solution idéale du point de vue thermodynamique.
- le phénomène d'adsorption est un processus d'échange de particule de l'état libre à l'état adsorbé par le fait qu'un nombre variable de molécules interagissent avec N_m sites récepteurs situés sur une unité de masse de l'adsorbant, on l'étudie donc en utilisant l'ensemble grand

canonique. La réaction ci-dessous résume l'équilibre atteint pour chaque mesure expérimentale de la quantité adsorbée entre la phase adsorbée et non adsorbée.



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

Les équations suivantes expriment l'utilisation de modèle monocouche du physique statistique pour réaliser et estimer certains paramètres physicochimiques et pour ajuster les données d'équilibre :

- Modèle M 1 à un site d'énergie :

$$q_e = \frac{n \times N_m}{1 + \frac{c_1}{c_e}} \quad (\text{II.11})$$

- Modèle M 2 à deux sites d'énergie :

$$q_e = \frac{n_1 \times N_{m1}}{1 + \frac{c_1}{c_e}} + \frac{n_2 \times N_{m2}}{1 + \frac{c_2}{c_e}} \quad (\text{II.12})$$

- Modèle M3 à trois sites d'énergie :

$$q_e = \frac{n \times N_m}{1 + \frac{c_1}{c_e}} + \frac{n_2 \times N_{m2}}{1 + \frac{c_2}{c_e}} + \frac{n_3 \times N_{m3}}{1 + \frac{c_3}{c_e}} \quad (\text{II.13})$$

Avec :

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

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

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

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

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

$$c_1 = C_s \exp\left(-\frac{\Delta E^a}{RT}\right) \quad (\text{II.14})$$

Où ΔE^a est l'énergie molaire d'adsorption (J.mol^{-1}), C_s (mg.L^{-1}) est la solubilité du colorant, R est la constante des gaz parfaits ($\text{kJ.mol}^{-1} .\text{K}^{-1}$), et T est la température ($^{\circ}\text{K}$).

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

$$n' = \frac{1}{n} \quad (\text{II.15})$$

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

Il faut noter que l'expression de la quantité adsorbée à saturation N_{sat} peut être directement déduite du modèle et qu'elle dépend de n et N_M [86] :

$$N_{sat} = nN_M \quad (\text{II.16})$$

II. 8 Étude thermodynamique de l'adsorption [87]

L'étude thermodynamique joue un rôle indispensable dans la prédiction des mécanismes d'adsorption (physique ou chimique). Les paramètres thermodynamiques peuvent être calculés selon les lois thermodynamiques par les équations suivantes :

$$\Delta G^\circ = -R \times T \times \ln K_c \quad (\text{II.17})$$

$$K_c = \frac{C_{ads}}{C_e} \quad (\text{II.18})$$

La relation entre ΔG° , ΔH° et ΔS° est décrite comme suit :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{II.19})$$

Avec ; ΔH° : Variation d'enthalpie (kJ mol^{-1}) et ΔS° : Variation d'entropie ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

L'équation bien connue de van't Hoff s'obtient comme suit :

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (\text{II.20})$$

Où ; R est une constante de gaz universelle ($8,314 \text{ J / mol} \times \text{K}$), et T est la température absolue en Kelvin ($\text{K} = 273 + ^\circ\text{C}$).

K_c : constante de distribution de sorption à l'équilibre (sans unité). C_{ads} et C_e sont, respectivement, les concentrations en (mg/L) de colorant adsorbé et dans la solution. La valeur (C_{ads}) est calculée comme la différence initiale et la concentration restante (C_e) de colorant en solution dans des conditions d'équilibre.

Conclusion

Le but principal de ce chapitre était de décrire la théorie du processus d'adsorption. Afin d'atteindre cet objectif, j'ai rapporté une étude bibliographique sur le processus d'adsorption, j'ai clairement défini le phénomène d'adsorption ainsi que ses principaux mécanismes à travers l'adsorption cinétique et isotherme en utilisant deux paramètres (Langmuir et Freundlich), ainsi que les études physiques statistiques et thermodynamiques.

CHAPITRE III

Résultats et discussion

Introduction

L'objectif principal de cette étude consiste à évaluer la capacité d'adsorption d'une argile sur le colorant de bleu de méthylène (**BB9**) à condition d'étude l'effet de divers paramètres sur l'efficacité de l'adsorption tels que le temps de contact, la concentration initiale du colorant, le pH de solution, la température.

Est ensuite une étudier la modélisation des isothermes du processus, la cinétique, et l'étude physique statistique et thermodynamique qui sont associées.

III. 1 L'adsorbat et l'adsorbant

III. 1. 1 L'adsorbat

- Dans ce travail, L'adsorbat (le colorant) utilisé est le bleu de méthylène,
- Le bleu de méthylène ou le bleu basique 9 (BB9) ou chlorhydrate de tétraméthylthionine est un colorant cationique dérivé de la phénothiazine pris comme polluant modelé est utilisé sans aucune purification préalable.
- Le BB9 est utilisé intensivement dans différents domaines tel que : la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants [88]...
- Il existe comme une poudre verte foncée [89],
- C'est un composé sulfuré dans lequel deux noyaux benzéniques sont unis par un cycle constitué d'un atome d'azote, d'un atome de soufre et de 4 atomes de carbone [89] (**figureIII.1**).

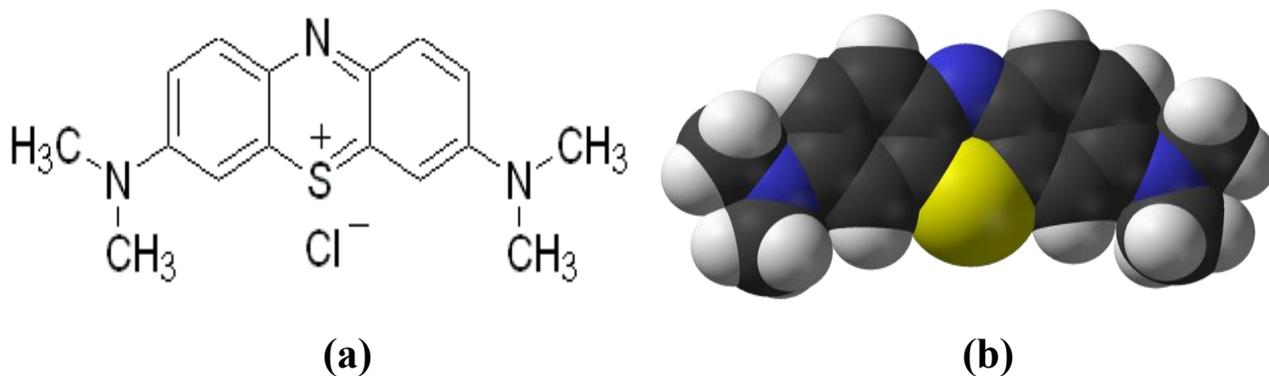


Figure III. 1. a. Structure chimique du Bleu de méthylène, b. Structure 3D du Bleu de méthylène

Tableau III .1 Quelques caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène [90].

Nom usuel	Bleu de méthylène
Formule chimique	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Dénomination	Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine, Basic blue 9 (C.I.)
Appellation chimique	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) Phénazathonium
Famille	Colorant basique
Masse Molaire (g/mol)	319,85 g/mol
Solubilité dans l'eau	50 g/l à 20 C°
Longueur d'onde Maximale λ_{max} (nm)	664
pH	5,9
pKa	3,8
Point de fusion (°C)	180
Couleur	Bleu foncé

III. 1. 2 L'adsorbant

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

La diosmectite est le composer principal du smecta®, a une forme spécifique de smectite $((Na,Ca)_{0,3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2.nH_2O)$, un groupe d'argiles minérales auquel appartient également la montmorillonite. Elle est particulièrement reconnue pour ses applications médicales, notamment dans le traitement des troubles gastro-intestinaux.

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

- Préparation

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

III. 2 Protocoles expérimentaux

III. 2 .1 Méthodes de dosage par spectroscopie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-Visible est basée sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine de l'ultraviolet (UV) au très proche infrarouge (IR), soit entre 180 et 1100 nm. Cette partie du spectre apporte peu d'informations structurelles, mais a beaucoup d'importance en analyse quantitative. Les calculs d'absorbance des composés dans le proche UV et le visible par application de la loi de Beer-Lambert constituent la base de la méthode connue sous le terme général de colorimétrie pour tout spectre enregistré dans le visible [91].

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \log \left(\frac{1}{T} \right) = \varepsilon \times L \times C \quad (\text{III.1})$$

Avec :

A : Absorbance,

I : Intensité du faisceau émergent,

I₀ : Intensité du faisceau incident,

ε : Coefficient d'extinction,

C : Concentration massique du composé dosé (g/L),

L : Epaisseur de la cuve (cm).

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre **UVmini-1240 shimadzu**.



Figure III. 2 La spectroscopie UV-Visible **UVmini-1240 shimadzu**.

III. 2. 2 La courbe d'étalonnage

III. 2. 2. 1 Préparation des solutions

La solution mère de bleu de méthylène est préparée à une concentration de **1 g/L**, que. On détermine la courbe d'étalonnage : absorbance (A) = f (concentrations en BB9) à partir des dilutions successives de la solution mère.

La courbe d'étalonnage a été obtenue en mesurant par spectrophotométrie UV-visible les densités optiques (**DO**) en fonction des concentrations des solutions aqueuses de BB9. Les concentrations étudiées ont été choisies dans le domaine entre 1 et 10 **mg/L**. Ces concentrations ont été obtenues en diluant une solution mère à une concentration de 1 **g/L**.

En solution aqueuse, le BB9 absorbe dans le domaine visible avec longueur d'onde maximale $\lambda_{\max} = 664 \text{ nm}$. La mesure de l'absorbance de plusieurs solutions du bleu de méthylène à des concentrations connues.

Cette courbe permet de calculer la concentration à l'instant **t** par l'application de la loi de Beer-Lambert [92].

La courbe obtenue est linéaire donc la loi de Beer-Lambert est vérifiée.

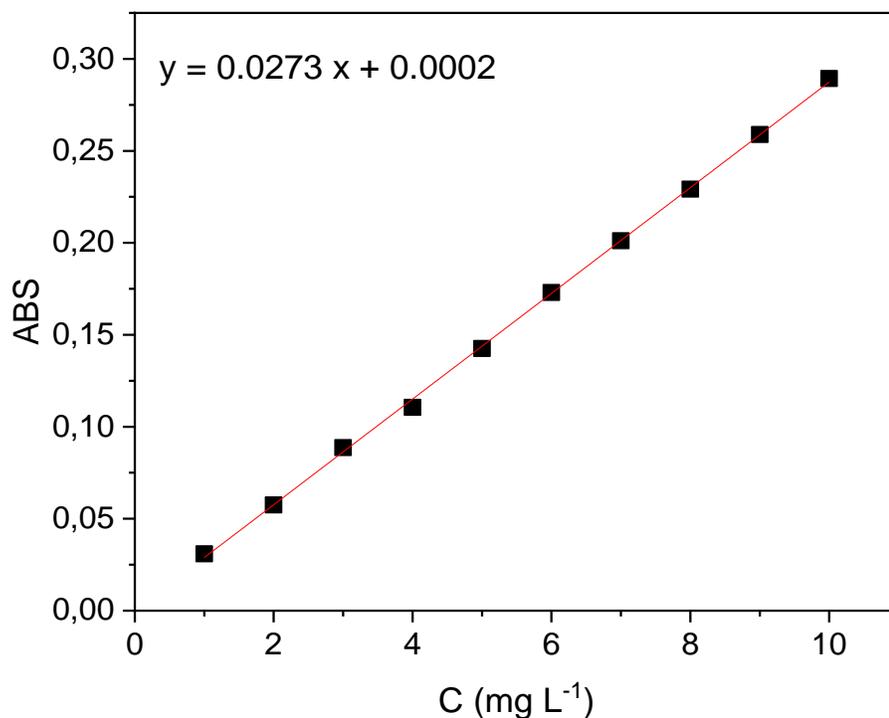


Figure III. 3 Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène pH neutre.

III. 3 Les essais d'adsorption

III. 3. 1 Mode opératoire

Tous les essais d'adsorption du colorant **BB9** sur l'argile SM ont été réalisés en système batch. Les concentrations initiales de notre colorant varient entre 100 et 200 (**mg/L**) préparé à partir d'une solution mère de **1 (g/L)**, les valeurs de pH sont 3, 5, 7, 9 et 11 à température ambiante.

On ajoutant une masse de 0.05 **g** d'argile SM dans chaque échantillon. Les solutions sont agitées à 220 (**tr/min**) pendant 120 **min**, les prélèvements d'échantillon ont été faite chaque 10 **min** et après centrifugation pendant 10 **min** ; à une vitesse de 4000 (**tr/min**) ensuite analysé à l'aide d'un spectrophotomètre UV- visible à $\lambda_{max}= 664$ **nm**.

Pour calculer la capacité d'adsorption et les rendements on utilise les équations suivantes :

La capacité d'adsorption est exprimée généralement par la relation suivante [93] :

$$q_e = \left(\frac{(C_0 - C_{eq}) \times V}{m} \right) \quad (\text{III.2})$$

Où :

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

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

C_{eq} : Concentration à l'équilibre (**mg/L**).

V : volume de la solution (**L**).

m : masse (**g**).

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

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

C_t : La concentration de bleu de méthylène en (**mg/L**) à un instant (**t**).

III. 3. 2 Effet du temps de contact

Le temps de contact est déterminé en dispersant 0,05 **g** d'argile SM dans 100 **ml** de solution de BB9 de concentration 100 **mg/L** à un pH neutre et à une température ambiante.

La figure suivante représente l'évolution du rendement d'élimination du colorant de BB9 par l'argile SM en fonction du temps.

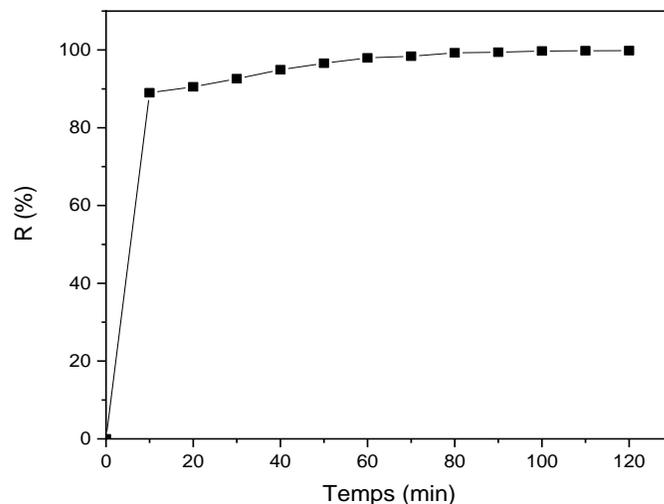


Figure III. 4 Effet du temps de contact du BB9 Concentration = 100 mg/L, la masse d'argile SM= 0,05 g/L, temps =120 min, T° ambiante).

Les résultats obtenus montrent clairement que l'adsorption du BB9 est rapide (donné une grande valeur de rendement par rapport le temps).

La courbe de **la figure III. 4** peut être divisée en trois zones distinctes :

Zone 1 : 0-10 minutes), Le résultat obtenus montrent que l'adsorption du BB9 est rapide, ce qui expliqué par la disponibilité des sites vacants sur la surface de l'argile SM.

Zone 2 : (10 à 70 minutes) montre une augmentation légère de valeur de rendement ; indiquant une adsorption plus lente, ce qui pourrait s'expliquer par une diminution de la disponibilité des sites d'adsorption (l'occupation de la majorité des sites par les ions de BB9).

Zone 3 : Au-delà de 70 minutes, un équilibre est atteint, marqué par une stabilisation du phénomène d'adsorption avec un rendement de 99,39 %. Ce résultat suggère que les sites vacants à la surface de l'argile seront plus difficiles à occuper car les forces de répulsion entre les molécules de BB9 sur la surface de l'adsorbant seront plus importantes. Aussi dit que le taux d'adsorption est égal au taux de désorption [94].

III. 3. 3 Effet de pH

Le pH est un paramètre important qui influence significativement le processus d'adsorption. Pour mieux comprendre ce phénomène, il est essentiel de déterminer le pH optimal favorisant l'adsorption du colorant.

Les tests d'adsorption ont été menés sur une plage de pH allant de 3 à 11, avec une concentration initiale de colorant BB9 de 100 mg/L à température ambiante. Le pH des solutions a été ajusté à l'aide d'acide chlorhydrique (HCl 1N) et de soude (NaOH 1N). Les résultats sont présentés dans la **Figure III.5**.

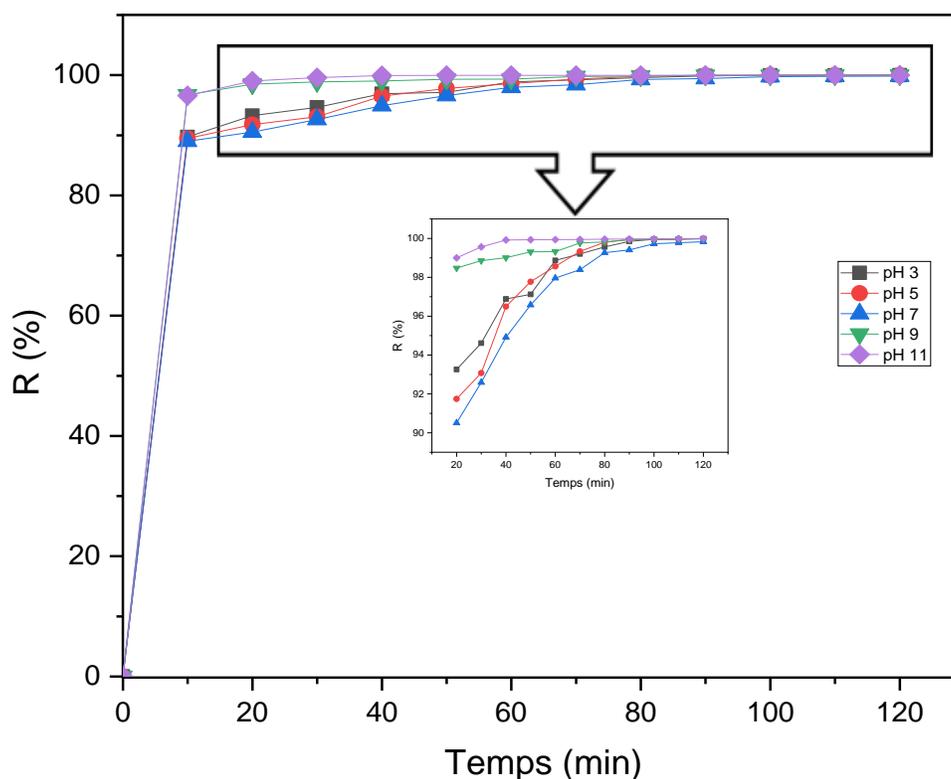


Figure III. 5 Influence du pH sur le rendement d'élimination du BB9 ($C = 100$ mg/L, la masse d'argile SM= 0,05 g/L, temps =120 min, T° ambiante).

La vitesse d'adsorption est initialement rapide dans la zone (0-10 **min**) puis diminue progressivement avec la durée de l'agitation jusqu'à un état d'équilibre à $t = 70$ **min** pour tous les domaines de pH comme illustré dans la **figure III.5**.

Les données montrent qu'une grande efficacité d'élimination (98,87 % à pH = 3 ; 98,56 % à pH = 5 ; 99,39 % à pH = 7 ; 99,32 à pH = 9 et 99,95 à pH = 11). Par rapport les résultats montrent que les valeurs de rendement sont toutes proches tout le long de l'intervalle de pH, à la lumière de ces résultats, tous les essais ont été effectués à pH neutre [95].

III. 3. 4 Effet de concentration

Afin d'étudier l'influence de ce paramètre, les expériences ont été menées à un pH neutre. Les essais ont été effectués en utilisant des concentrations de colorant allant de 100 mg/L à 200 mg/L, en maintenant tous les autres paramètres constants qui ont déjà été mentionnés. Les résultats des expériences sont illustrés dans la Figure III.6.

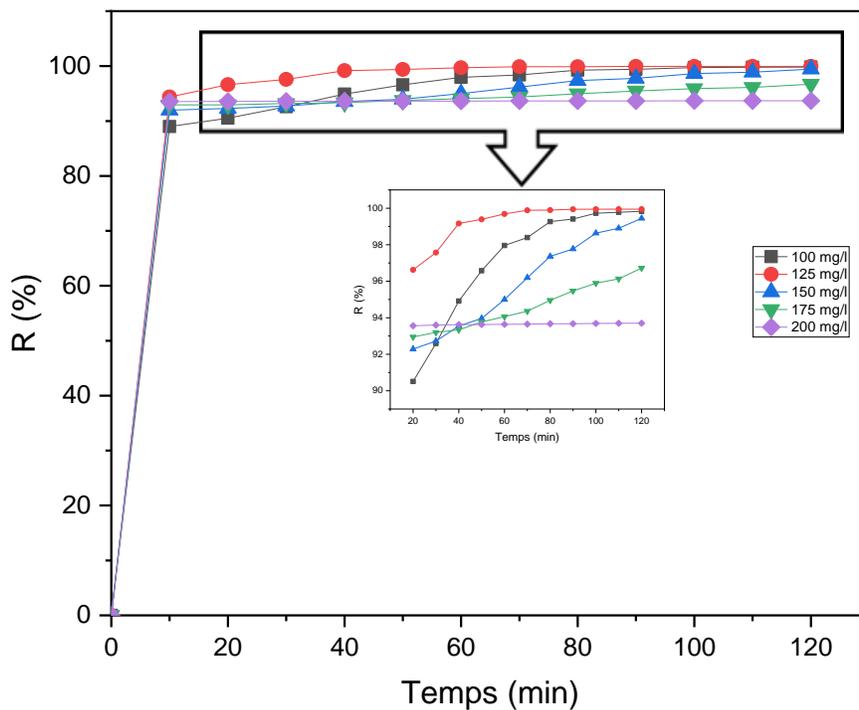


Figure III. 6 Effet de la concentration BB9 sur le rendement de l'adsorption (pH =7, la masse d'argile SM= 0,05 g/L, temps =120 min, T° ambiante).

Tableau III. 2 Valeurs des concentrations et rendements de l'adsorption.

Concentration	Rendement (%)	Quantité adsorbé (mg.g ⁻¹)
100 mg/l	99,39	196,786
125 mg/l	98,89	249,713
150 mg/l	96,19	288,571
175 mg/l	94,35	330,257
200 mg/l	93,64	374,592

La figure III.6 illustre une tendance où la vitesse d'adsorption est initialement rapide dans la zone (0-10 min) avant de diminuer progressivement au fur et à mesure de la durée d'agitation jusqu'à atteindre un état d'équilibre à 70 minutes à tous les concentrations. Lorsque la concentration initiale est de 100 mg/l, le taux d'élimination atteint 99,39 % Comme indiqué dans le tableau III.2, tandis que pour une concentration de 200 mg/l, le taux d'élimination est de 93,64 %.

L'augmentation de la concentration entraîne une compétition accrue entre les molécules, ce qui crée une force motrice, donc ce phénomène expliqué par le fait que l'augmentation de la concentration initiale de la solution engendre l'accroissement de la force motrice de la diffusion moléculaire [96].

On doit noter que la concentration 100 mg/l c'est la concentration optimal que donne le meilleur rendement.

III. 3. 5 Effet de température

Afin d'étudier l'influence de la température sur l'adsorption du BB9, les expériences ont été menées à un pH 7. Les essais ont été effectués en utilisant des concentrations de BB9 de 100 mg/L, l'influence de la température entre 20-50 °C. Les résultats des cinétiques d'adsorption du BB9 sur l'argile SM sont présents dans la figure suivante :

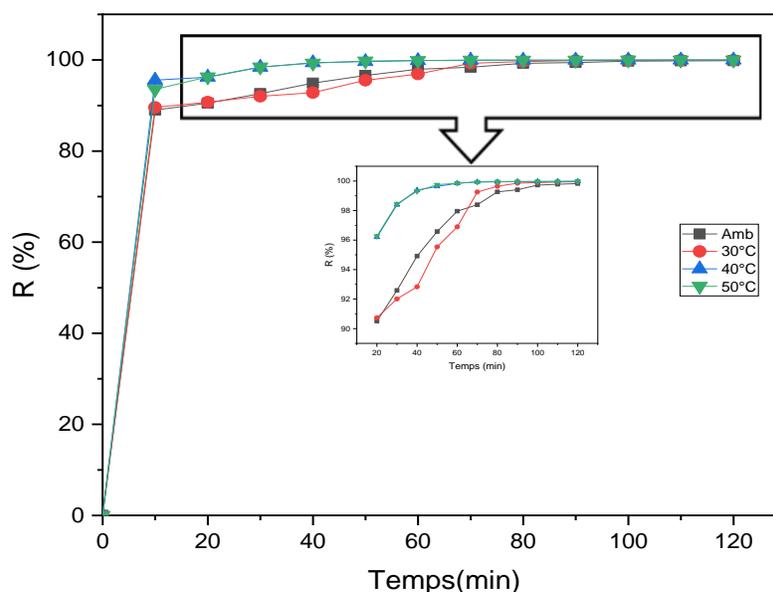


Figure III. 7 Effet de la température sur l'adsorption du BB9 (pH =7, la masse d'argile SM = 0,05 g/L, temps =120 min).

La vitesse d'adsorption croît progressivement pendant l'agitation jusqu'à atteindre un état d'équilibre à $t = 70$ minutes pour tous les températures, comme le montre la figure III.7. Les données indiquent une amélioration de l'efficacité de l'élimination, avec des taux de 98,39 % à température ambiante, 99,25 % à $T = 30^{\circ}\text{C}$, 99,94 % à $T = 40^{\circ}\text{C}$, 99,96 % à $T = 50^{\circ}\text{C}$, soulignant ainsi l'effet positif de l'augmentation de la température sur le rendement.

Et ces données indiquent que l'adsorption du BB9 sur l'argile SM est favorisée à haute température [97].

III. 4 Isothermes d'adsorption

La modélisation de l'isotherme d'adsorption a été réalisée par régression **non linéaire**. Cette régression qui nous permet d'étudier le phénomène d'adsorption de manière plus réaliste par rapport le modelé linéaire [98].

Selon Gilles et Coll existe quatre types principales d'isothermes (figure II.5), pour déterminer le type d'isotherme appropriée dans notre cas à été étudiée la variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration.

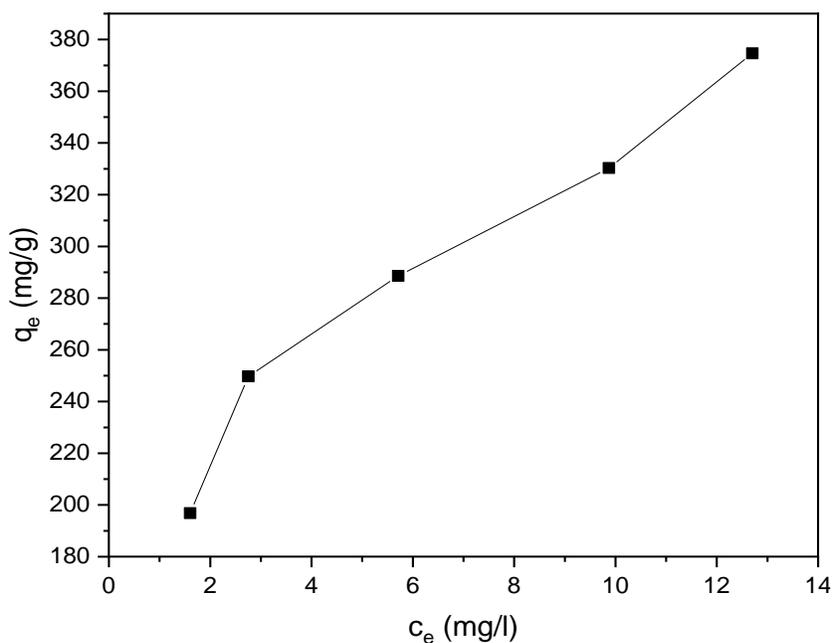


Figure III. 8 Type d'isotherme d'adsorption.

Cette représentation graphique montre que l'allure de ces isothermes d'adsorption s'approche beaucoup plus du type L-3.

III. 4. 1 Modélisation des isothermes d'adsorption

Pour comprendre le mécanisme de l'adsorption, il est nécessaire d'utiliser et d'appliquer les modèles d'isothermes d'adsorption pour obtenir plusieurs informations sur le phénomène.

Les modèles d'isotherme sont : Langmuir, Freundlich, physique statistique.

Les isothermes d'adsorption permettent de donner des informations suivantes :

- la connaissance du temps de contact,
- utilisés pour décrire la nature d'équilibre de l'adsorption,
- la représentation graphique de $Q_e = f(C_e)$ où Q_e et C_e respectivement la quantité de colorant adsorbé par g d'adsorbant et la concentration à l'équilibre du BB9,
- donner des informations sur l'adsorption monocouche ou multicouche,
- l'existence des interactions latérales entre molécules ou non,
- Les modèles d'isotherme non linéaire [99].

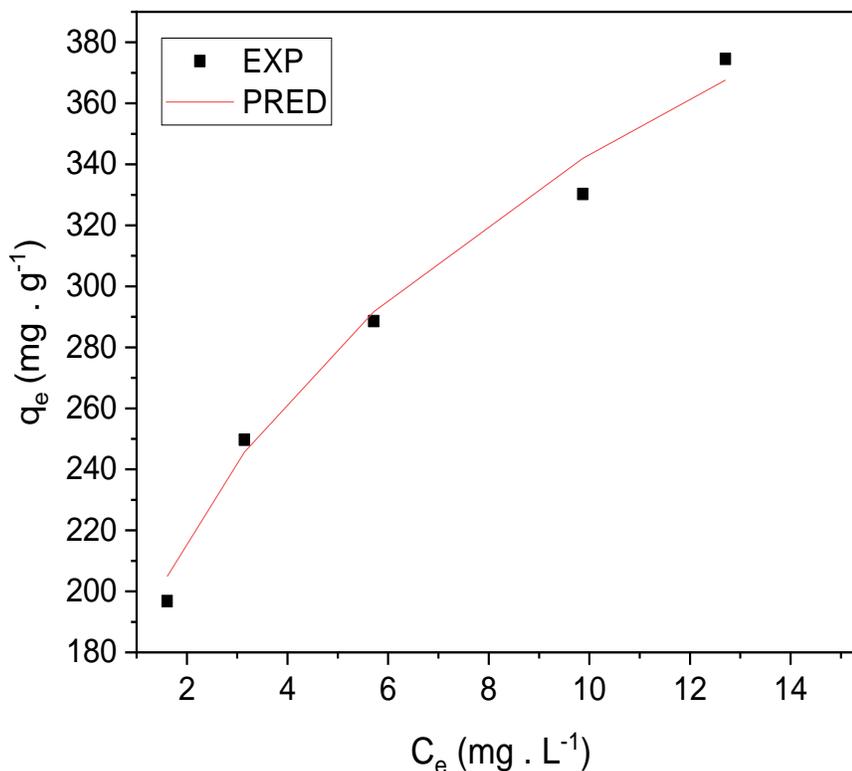


Figure III. 9 Le modelé 2 de physique statistique.

Les résultats obtenus sont résumé dans le tableau suivant :

Tableau III. 3. Les valeurs des constants et les équations de Langmuir, Freundlich et de l'analyse physique statistique.

Modèles Paramètres	Modèle 2	Modèle 1	Modèle 3	Langmuir	Freundlich
R²	0,998	0,96	0,957	0,868	0,875
n₁	1,11				
n₂	0,58				
N_{m1}	234,95				
N_{m2}	99,27				
n'₁	0,90				
n'₂	1,73				
C₁ (mg/g)	9,35				
C₂ (mg/g)	5,35				
N_{sat 1}	260,49				
N_{sat 2}	57,22				
ΔE₁ (kJ/mol)	20,37				
ΔE₂ (kJ/mol)	21,73				

L'ajustement a été évalué par la détermination statistique des critères concernant le coefficient de corrélation **R²**, donc après la comparaison entre les valeurs de **R²** (valeur le plus proche à 1) obtient que les données correspondent mieux au modèle 2 de physique statistique avec (**R² = 0,998**) [96].

La valeur de **n** est un coefficient stéréographique donne une information sur le nombre des molécules du colorant BB9 adsorbées par site de la surface de l'argile SM, Ce paramètre fourni des informations sur la géométrie d'adsorption des molécules en indiquant la position de la molécule d'adsorbant sur la surface de l'adsorbant. Et **n'** appelé le nombre d'ancrage qui représente le nombre de sites occupés par une molécule (donne d'information sur l'absorbance de chaque molécule sur les sites) [96], Par les données dans le tableau (III.3) nous remarquons que la valeur de **n₁** est supérieure à l'unité est égale à **1,11** avec (**n'₁=0.9**). Ce résultat indique que dans ce cas une agglomération dans la fixation des molécules de colorant BB9 avec une position perpendiculaire à la surface de l'argile SM et chaque molécule sera adsorbée sur un site.

Par contre n_2 est inférieure à l'unité est égale **0.58** ($n_2'=1.73$), dans ce cas la fixation des molécules sont multi-ancrée avec une position parallèle sur la surface d'adsorbant, et chaque molécule sera adsorbée presque sur 2 site [100].

$N_{m1}=234,95$ et $N_{m2}=99,27$ représente les deux valeurs de la densité du nombre de sites récepteurs de l'argile SM occupés par les molécules du BB9 tout au long du processus d'adsorption jusqu'à il atteint la saturation dans les deux niveaux énergétique, Il apparaît que le support présentent une densité de sites récepteurs très élevée dans le niveau énergétique1 par rapporte le niveau 2. N_{asat} c'est la capacité d'adsorption à la saturation, dépend des paramètres n et N_m , c'est le produit du nombre de molécules par site par la densité de sites récepteurs [96], Il apparaît que la capacité dans le niveau énergétique 1 $N_{asat1}=260,49$ mg/g très élevée par rapporte le niveau 2 $N_{asat}=57,22$ mg/g.

$C_1=9,35$ et $C_2=5,35$ sont lié à l'énergie d'adsorption des colorants les adsorbants et ΔE est la valeur d'énergie d'adsorption du BB9 indiquent le type d'adsorption (physisorption ou bien chimisorption), donc ; les deux valeurs ΔE dans les deux sites d'énergie ($\Delta E_1= 20,37$ kJ.mol⁻¹ et $\Delta E_2= 21,73$ kJ.mol⁻¹) sont inférieures à **80 kJ.mol⁻¹** indiquent qu'il s'agit donc une physisorption (interactions de Van der Waals, ou liaison hydrogène) [101].

III. 5 Etude de la cinétique de l'adsorption

Pour bien décrire le processus d'adsorption du colorant BB9 sur l'argile SM à des concentrations de 100 à 200 mg/L et à un pH de 7, on a examiné trois modèles cinétiques : le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-deuxième ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire.

III. 5. 1 Modèles basés sur la réaction

Représente par les deux modèles cinétiques : le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-deuxième ordre.

Les résultats des différents modèles sont illustré sur les figures **III.10** suivantes. Les résultats des paramètres cinétiques d'adsorptions du BB9 sont représentés sur le Tableau (**III.4**) :

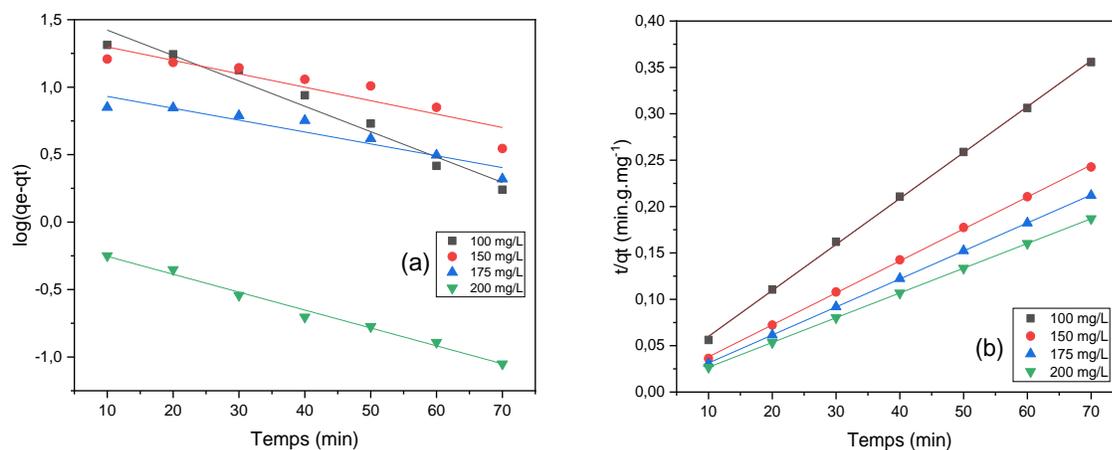


Figure III. 10 Modélisation de la cinétique d'adsorption. a) modèle-premier ordre. b) modèle-deuxième ordre.

Tableau III. 4 Résultat de la modélisation de la cinétique d'adsorption de BB9.

Modèles		pseudo-premier-ordre			pseudo-deuxième-ordre		
C_0 (mg/L)	$q_{e \text{ exp}}$ (mg/g)	$q_{e \text{ cal}}$ (mg/g)	k_1 (min^{-1})	R^2	$q_{e \text{ cal}}$ (mg/g)	k_2 (mg/g.min)	R^2
100	196,786	5,006	0,018	0,965	202,020	0,0023	0,99952
150	288,571	4,047	0,009	0,841	289,855	0,0034	0,99962
175	330,257	2,772	0,008	0,901	331,125	0,0083	0,99996
200	374,592	0,885	0,0132	0,989	374,531	0,1291	1

L'équation de pseudo-ordre 2 est le modèle utilisé pour rendre compte des données expérimentales de cinétique d'adsorption [102]. Ce modèle considère que la réaction d'adsorption sur les sites est l'étape contrôlant la vitesse. Nous avons appliqué ce modèle dont les équations sont rappelées dans la partie théorique.

Après la comparaison de R^2 entre les deux modèles indique que le modèle pseudo deuxième ordre décrit parfaitement les données cinétiques $R^2 > 0,99$ (En comparant les valeurs de R pour toutes les concentrations entre les deux modèles).

En outre les valeurs de la capacité d'adsorption calculées ($q_{e\text{ cal}}$) par le modèle pseudo second ordre sont proche à celle trouvées expérimentalement ($q_{e\text{ exp}}$) [98].

On se basant sur la constante de vitesse de réaction de second ordre d'adsorption K_2 elle augmente lorsque la concentration de colorant augmente. Ceci revient à une augmentation de la compétition sur les sites actifs d'adsorption [103].

III. 5. 2 Modèles basés sur la diffusion (modèle de diffusion intra-particulaire)

Les courbes de diffusion intra-particulaire étudié la variation de la quantité de colorant adsorbé q_t en fonction du temps $t^{1/2}$ (voir Figure III.11). Ces courbes sont générées en utilisant le modèle de la diffusion intra-particulaire pour analyser les données d'adsorption expérimentales. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau III.5.

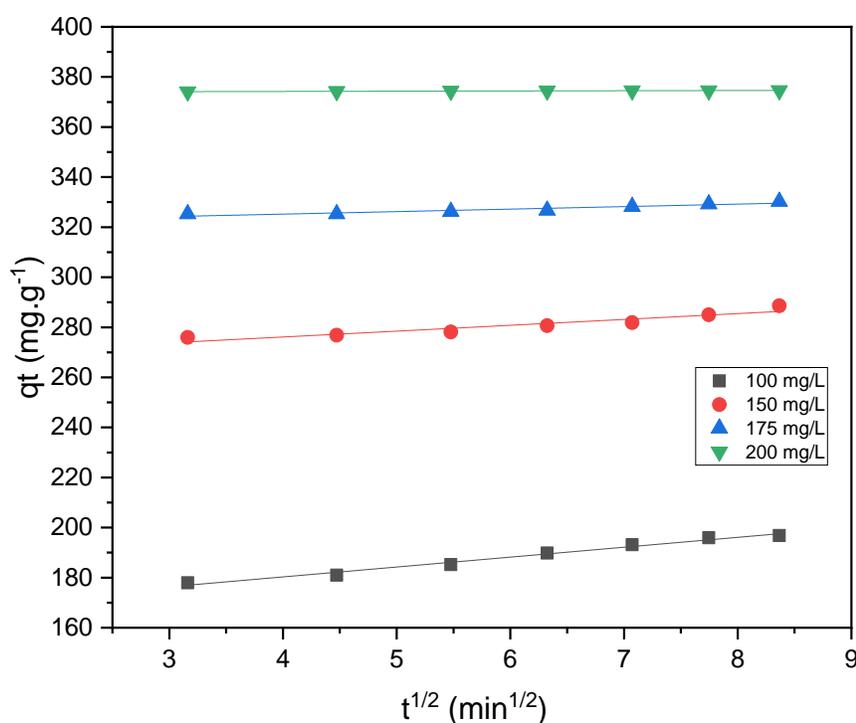


Figure III. 11 Modèle cinétique de diffusion intra particulaire.

Tableau III. 5 Résultats de la modélisation de la cinétique de diffusion intra-particulaire.

$q_t = k_i \cdot t^{1/2} + C$			
C_{colorant} (mg/L)	k_i (mg. g ⁻¹ min ^{-1/2})	C (mg/g)	R ²
100	3,951	164,487	0,984
150	2,337	266,773	0,894
175	0,998	321,218	0,892
200	0,093	373,840	0,965

Le modèle de Weber et Morris a été appliqué en étudiant la diffusion des molécules à travers les particules d'argile SM. Les constantes k_i et C ont été déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine des courbes $q_t = f(t^{1/2})$. Les constantes du modèle de diffusion intra-particulaire k_i , C ainsi que le coefficient de corrélation R^2 sont présentés dans le tableau (III.5).

Les valeurs de la constante C donnent des informations relatives à l'épaisseur de la couche limite. Plus l'intercepte est élevé, plus l'effet de la couche limite est important. La constante de vitesse de la diffusion intra-particulaire k_i diminue par contre et la constante C augmentent avec l'augmentation de la concentration initiale.

Si les courbes de la concentration adsorbée en fonction de $(t^{1/2})$ sont des droites passant par l'origine, cela indique que cette étape est limitative. Dans ce cas, les droites de ce modèle ne passent pas par l'origine, ce qui montre que l'étape de la diffusion intra-particulaire n'est pas la seule étape limitant de la cinétique d'adsorption [104].

L'applicabilité des deux modèles a montré que le processus d'adsorption est complexe et implique plus d'un mécanisme [105].

III. 6 Les paramètres thermodynamiques

L'étude thermodynamique est une composante indispensable de la prédiction de la nature des mécanismes d'adsorption (par exemple, physique et chimique). Les paramètres thermodynamiques peuvent être calculés selon les lois de la thermodynamique qui a déjà été mentionnée dans chapitre II.

Les graphiques des paramètres thermodynamiques étudie la variation du logarithme népérien du coefficient de distribution $\ln(K_d)$ en fonction du $\frac{1}{T}$ (Figure III.12). Ces courbes sont générées pour analyser la thermodynamique d'adsorption expérimentale [106].

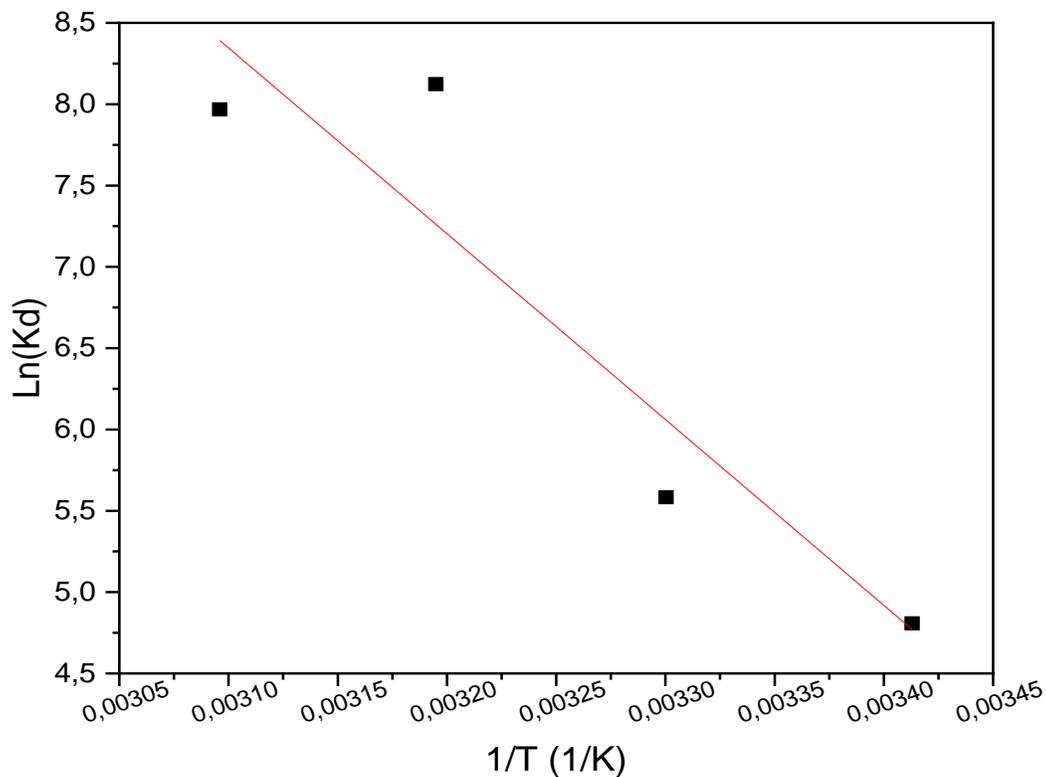


Figure III. 12 Représentation de l'équation de Van't Hoff pour le BB9 sur l'argile SM.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau III.6.

Tableau III. 6 Les paramètres thermodynamiques ΔG° , ΔH° et ΔS° relatif à l'adsorption du BB9 sur l'argile SM.

T (°C)	ΔG (kJ/mole)	ΔS (J/mole)	ΔH (kJ/mole)
20	-16,742	12,893	-12,965
30	-16,871		
40	-17,0006		
50	-17,129		

Selon les résultats obtenus présente dans le tableau précédent on peut les interprètes comme suit ;

- Les valeurs de l'énergie libre ΔG° est négative pour toutes les températures donc l'adsorption du BB9 sur l'argile SM est **spontanée**.
- Pour le deuxième paramètre la variation d'enthalpie $\Delta H^\circ = -12,965$ **kJ/mole** ; la valeur est **négative** ; indique que l'adsorption est un processus **exothermique** dans ce cas l'adsorption est favorise à des températures plus élevées, et de nature de **physisorption**.
- Pour la valeur d'entropie $\Delta S^\circ = 12,893$ **J/mole**, la valeur est **positive**, signifie que les molécules du bleu de méthylène est en phase **désordonnées** à l'interface (adsorbant/adsorbat) pendant le processus d'adsorption [107].

Conclusion générale

Conclusion générale

L'industrie textile consomme de très grandes quantités d'eau. Celles-ci une fois rejetées provoquent des altérations du milieu aquatique à cause de leurs charges en colorants stables, très toxiques et faiblement biodégradables ; qui nécessite des solutions efficaces de traitement. Parmi ces traitements, l'adsorption qui est largement utilisée en raison de son efficacité et de sa simplicité.

Mon travail a eu pour objectif de l'utilisation de l'argile SM comme adsorbant de colorant textile BB9. L'utilisation de L'argile SM a montré une très bonne efficacité vis-à-vis de l'élimination du BB9. J'ai conclu cela par l'étude des paramètres réactionnels (le temps de contact, le pH de la solution, la concentration initiale du BB9, la température, la modélisation cinétique, l'isotherme, l'étude de la physique statistique et thermodynamique).

On a trouvé que :

Le temps de contact pour une absorption maximale est de 70 min avec $R=99\%$. Facteur de pH affecte légèrement sur le phénomène d'adsorption de BB9 sur notre argile. Concentration idéale du BB9 pour une meilleure adsorption est de 100 mg/L avec un taux d'élimination de (99.39 %). Nous avons constaté que l'augmentation de la température de la solution entraîne une élévation de la capacité d'adsorption, confirme que l'adsorption du BB9 sur l'argile SM est favorisée à haute température.

Le processus d'adsorption est parfaitement décrit par un modèle de pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intra particulaire.

Les résultats de la modélisation d'isotherme montrent que la modélé 2 de physique statistique est le modèle parfait de cette adsorption, avec une énergie $-\Delta E_1 = 20,37$ kJ/mol et $-\Delta E_2 = 21,73$ kJ/mol, avec d'ordre physisorption et une capacité d'adsorption maximale $N_{\text{asat}1}$ égale 260,49 mg/g et $N_{\text{asat}2}$ égale 57,22 mg/g.

Les résultats de l'étude thermodynamique et montrent que l'adsorption du BB9 sur l'argile SM est spontanée. Avec un la variation d'enthalpie ΔH° égale -12,965 kJ/mole indique que l'adsorption est un processus exothermique dans ce cas. Et avec une valeur d'entropie $\Delta S^\circ = 12,893$ J/mole signifie que les molécules du BB9 est en phase désordonnées à l'interface (adsorbant/adsorbat) pendant le processus d'adsorption.

Cette étude ouvre de nouvelles pistes pour l'exploitation et développement de l'utilisation des déchets médicaux périmés dans le traitement des colorants par adsorption.

Conclusion générale

Il existe plusieurs autres paramètres importants pour l'étude de l'adsorption comme l'effet de la masse et la vitesse d'agitation qui peut influencer la capacité d'adsorption.

Il est à noter que cette étude doit être suivie et approfondie par d'autres travaux concernant la caractérisation par d'autre technique tel que l'analyse chimique élémentaire et le microscope électronique à balayage (MEB).

Références bibliographiques

Références bibliographiques

1. Berkane, O., Berchen, S.: Etude Expérimentale De La Décontamination Des Eaux polluées Par Un Polluant Organique Utilisant Un Adsorbant Naturel. (2015).
2. Rana, T., Gupta, S., Kumar, D., Sharma, S., Rana, M., Rathore, V.S., Pereira, B.M : Toxic effects of pulp and paper-mill effluents on male reproductive organs and some systemic parameters in rats. *Environmental Toxicology and Pharmacology*. 18, 1–7 (2004).
3. Ali, M., Sreekrishnan, T.R.: Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: a review. *Advances in environmental research*. 5, 175–196 (2001).
4. Bouras, O : Propriétés adsorbantes d’argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation, (2003).
5. Reffas, A.: Etude de l’adsorption de colorants organiques (Rouge Nylosan et Bleu de Méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, (2010).
6. Danger pollutions - Introduction - Presses Universitaires de Bordeaux, <https://books.openedition.org/pub/1329?lang=fr>, last accessed 2024/06/14.
7. Sofiane, G : Le rôle des biofilm d'algues dans les traitements biologiques des eaux. Mémoire de magister en biologie végétale option Valorisation des ressources végétales, université de Sétif. (2010).
8. Définition : Pollution, <https://www.toupie.org/Dictionnaire/Pollution.htm>, last accessed 2024/06/14.
9. Bouterfas, I.: Identification et Caractérisation des déchets ménagers solides de la ville de Tlemcen. Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie et Sciences de la Terre et de l’univers, mémoire de master en écologie. (2017).
10. Hayashi, K., Tateno, S., Matsuyama, H.: Optimization of maintenance management of industrial water heat exchangers and water treatment. *Journal of Chemical Engineering of Japan*. 52, 121–129 (2019).
11. Chocat, B., Bertrand-Krajewski, J.-L., Barraud, S.: Eaux pluviales urbaines et rejets urbains par temps de pluie. (2007).
12. McCarthy, E.: International regulation of underwater sound: establishing rules and standards to address ocean noise pollution. Springer Science & Business Media (2004).

13. Ammou, H., Arab, A., Chergui, Y., Tehami, W.: Étude Expérimentale de L'élimination du Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels, (2021).
14. Mitcham, C.: Encyclopedia of Science, Technology, and Ethics. Macmillan Reference USA (2005).
15. Koller, E.: Traitement des pollutions industrielles: eau, air, déchets, sols, boues. Dunod (2004).
16. Espelt, A., Borrell, C., Rodriguez-Sanz, M., Muntaner, C., Pasarín, M.I., Benach, J., Schaap, M., Kunst, A.E., Navarro, V.: Answer to the commentary: Politics and public health—some conceptual considerations concerning welfare state characteristics and public health outcomes. *International journal of epidemiology*. 39, 630–632 (2010).
17. Mansour, H.B.: Colorants Textiles: Biodégradation and Toxicité. Editions universitaires européennes (2012).
18. Christie, R.: Colour chemistry. Royal society of chemistry (2014).
19. Herbert Freundlich, 1880-1941. *Obit. Not. Fell. R. Soc.* 4, 27–50 (1942). <https://doi.org/10.1098/rsbm.1942.0004>.
20. Alaounia, N.: Dégradation photocatalytique de polluants organiques << Méthyle orange. Pentachlorophénol et Acide benzoïque >> en présence du dioxyde de titane nanocristallin élaboré par la méthode sol-gel. (2009).
21. Capon, M., Courilleau-Haverlant, V., Valette, C.: Chimie des couleurs et des odeurs. Cultures et techniques (1993).
22. Boukaous, N.: Extraction du colorant noir bleu naphthol et du médicament ibuprofène en milieu aqueux par membrane liquide émulsionnée, <https://www.pnst.cerist.dz/detail.php?id=875388>, (2014).
23. Lacheheb, M., Sadoudi, R.: Etude d'adsorption de violet de gentiane sur la sciure de bois, (2018).
24. Suzuki, M., Suzuki, M.: Adsorption engineering. Kodansha Tokyo (1990).
25. Kabir Yakubu, M., Sani Gumel, M., Bala Ibrahim, M., Kumar, R.: Synthesis and Characterisation of Colorants Derived from 1,4-Diamino Anthraquinone Polyamides. *ACES*. 02, 300–308 (2012).
26. Abdessemed, A.L.A.: Etude de l'élimination de l'éthyle violet par adsorption sur la kaolinite et le charbon actif et par des méthodes photochimiques en milieu aqueux, (2009).

27. Barka, N.: L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. Université Ibn Zohr Faculté des Sciences d'Agadir, Maroc. (2008).
28. Perrin, R., Scharff, J.P.: Chimie industrielle 1 MASSON, (1993).
29. Whittaker, M., Grindstaff, L.: Production of activated carbon from rubber and a carbonaceous binder, (1974).
30. Acemioğlu, B.: Adsorption of Congo red from aqueous solution onto calcium-rich fly ash. *J Colloid Interface Sci.* 274, 371–379 (2004).
31. Malik, P.K.: Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36. *Dyes and pigments.* 56, 239–249 (2003).
32. Ys, H., Mckay, G., Ys, H., Mckay, G.: Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 34, 451–465 (1999).
33. Hammami, S.: Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, (2008).
34. Errais, E.: Réactivité de surface d'argiles naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques, (2011).
35. Lemlikchi, W : Elimination de la pollution des eaux industrielles par differents procedes d'oxydation et de co-precipitation, (2012).
36. Belegald, J : Les colorants industriels, Encyclopédie médico-chirurgicale pathologie du travail, intoxications maladies par agents physiques 16082 à paris. Editions techniques. 5, (1987).
37. Babuponnusami, A., Muthukumar, K.: A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering.* 2, 557–572 (2014).
38. Manahan, S.E.: Environmental Chemistry. Lewis publishers, Boca Raton, Fla. (1994).
39. Willmott, N., Guthrie, J., Nelson, G.: The biotechnology approach to colour removal from textile effluent. *Journal of the Society of Dyers and Colourists.* 114, 38–41 (1998).
40. Pagga, U., Brown, D.: The degradation of dyestuffs: Part II Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere.* 15, 479–491 (1986).

41. Guivarch, E : Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée" Electro-Fenton": application à la minéralisation des colorants synthétiques, (2004).
42. Crini, G., Badot, P.-M., Morin-Crini, N., Torri, G : Les principales techniques d'épuration des eaux industrielles polluées: une revue récente des méthodes proposées dans la littérature. Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique. 15–62 (2007).
43. Avlonitis, S.A., Poullos, I., Sotiriou, D., Pappas, M., Moutesidis, K.: Simulated cotton dye effluents treatment and reuse by nanofiltration. Desalination. 221, 259–267 (2008).
44. Toth, J : Adsorption. CRC Press (2002).
45. Betgen, B.: Comportement d'un absorbant actif en écoulement: étude théorique et expérimentale, (2010).
46. Chedri Mammam, A : Couplage des procédés d'adsorption sur charbon actif et de la photocatalyse TiO₂/UV pour l'élimination du phénol et du chlorophénol.
47. L'adsorption et l'environnement, <https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-physique/thermodynamique-chimique/l-adsorption-et-l-environnement>, last accessed 2024/06/14.
48. Benhamed, I : Amélioration par ajout d'un métal de transition de la régénération in situ d'un charbon actif par oxydation catalytique, (2015).
49. Benazouaou Karima, S.-H.R.: Caractérisation physico-chimique et minéralogique d'un adsorbant (matériau à base d'argile) utilisé dans la dépollution organique ou minérale. (2017).
50. Domenech, T.: Structure et propriétés de nanocomposites polypropylène/argile lamellaire préparés par mélange à l'état fondu /, (2012).
51. Demirbas, A.: Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review. Journal of hazardous materials. 167, 1–9 (2009).
52. Ma, Y., Zhu, J., He, H., Yuan, P., Shen, W., Liu, D.: Infrared investigation of organo-montmorillonites prepared from different surfactants. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 76, 122–129 (2010).
53. Arias, M., Barral, M.T., Mejuto, J.C.: Enhancement of copper and cadmium adsorption on kaolin by the presence of humic acids. Chemosphere. 48, 1081–1088 (2002).

54. Djebbar, M.: Argile de Maghnia: purification et adsorption de polluants. Doctorat en science, Option: Chimie des Matériaux, Université d'Oran. 16 (2014).
55. Ramade, F.: Dictionnaire encyclopédique de l'écologie et des sciences de l'environnement. (1993).
56. Moumenine, S.: Elimination de polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant. (2011).
57. Coulomb, J.P., Vilches, O.E.: Adsorption physique de molécules simples sur une surface homogène de symétrie carrée. I. Préparation et caractérisation du substrat d'oxyde de magnésium. *Journal de Physique*. 45, 1381–1389 (1984).
58. Namane, A., Mekarzia, A., Benrachedi, K., Belhaneche-Bensemra, N., Hellal, A.: Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with $ZnCl_2$ and H_3PO_4 . *Journal of hazardous materials*. 119, 189–194 (2005).
59. Yagmur, E., Ozmak, M., Aktas, Z.: A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave energy. *Fuel*. 87, 3278–3285 (2008).
60. Manceau, A., Marcus, M.A., Tamura, N.: Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. *Reviews in mineralogy and geochemistry*. 49, 341–428 (2002).
61. Bouaziz, A.: Biosorption du nickel par la biomasse *Pleurotus mutilus*. Ecole Nationale polytechnique. (2009).
62. Creanga, C.M.: Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables: par adsorption puis oxydation catalytique, (2007).
63. Bouziane, N., Zertal, A.: Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre. (2007).
64. Duran-Jimenez, G., Hernandez-Montoya, V., Montes-Moran, M.A., Bonilla-Petriciolet, A., Rangel-Vázquez, N.A.: Adsorption of dyes with different molecular properties on activated carbons prepared from lignocellulosic wastes by Taguchi method. *Microporous and Mesoporous Materials*. 199, 99–107 (2014).
65. Leinekugel-Le-Cocq, D.: Contribution à la modélisation dynamique simplifiée d'un procédé d'adsorption modulée en pression (PSA), (2004).

66. Errais, E.: Réactivité de surface d'argiles naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques, (2011).
67. Edeline, F.: L'épuration physico-chimique des eaux. Théorie et technologie. Cebedoc Editeur. 183–250 (1992).
68. Physico-chimie des surfaces Office des publications universitaires, <https://opu.dz/fr/livre/chimie/physico-chimie-des-surfaces>, last accessed 2024/06/15.
69. Langmuir, I.: The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *J. Am. Chem. Soc.* 38, 2221–2295 (1916).
70. Duong, D.D.: Adsorption analysis: equilibria and kinetics. (1998).
71. Weber, T.W., Chakravorti, R.K.: Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. *AIChE Journal*. 20, 228–238 (1974).
72. Amirouche, L : Etude du pouvoir de sorption du cuivre (II), du Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes, (2011).
73. Hamdaoui, O., Naffrechoux, E : Particules réactives dans un réacteur fermé, parfaitement agité et thermostaté. *Lebanese Science Journal*. 6, 59 (2005).
74. Koller, E.: Aide-mémoire Génie chimique, 2ème Edition Dunod. (2005).
75. Robert, L.: Techniques de l'ingénieur «Génie des procédés». Adsorption. (1999).
76. Lagergren, S.: About the theory of so-called adsorption of soluble substances. (1898).
77. Anderson, M.S., Mattson, S.: Properties of the colloidal soil material. US Department of Agriculture (1926).
78. Ho, Y.S., McKay, G.: The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water research*. 34, 735–742 (2000).
79. Laabd, M., El Jaouhari, A., Chafai, H., Aarab, N., Bazzaoui, M., Albourine, A.: Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monoazoïques sur la polyaniline. *J. Mater. Environ. Sci.* 6, 1049–1059 (2015).
80. Aziri, S: Etude de l'adsorption du Nickel par des biosorbants, (2012).
81. Weber, W.J., Morris, J.C.: Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *J. Sanit. Engrg. Div.* 89, 31–59 (1963).
82. Langmuir, I: The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361–1403 (1918).
83. Freundlich, H.M.F.: Over the adsorption in solution. *J. Phys. chem.* 57, 1100–1107 (1906).

84. Aouaini, F., Yahia, M.B., Alanazi, M.M.: Phenomenological statistical physics modeling of metalloporphyrins adsorption at the molecular level. *Journal of Molecular Liquids*. 340, 117108 (2021).
85. Bentahar, Y.: Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, (2016).
86. Alyousef, H., Yahia, M.B., Aouaini, F.: Statistical physics modeling of water vapor adsorption isotherm into kernels of dates: Experiments, microscopic interpretation and thermodynamic functions evaluation. *Arabian Journal of Chemistry*. 13, 4691–4702 (2020).
87. Mme Aziri, S : Utilisation des déchets agro-industriels pour l'élimination du chrome hexavalent en solution aqueuse, (2018).
88. Pyne, S., Sahoo, G.P., Bhui, D.K., Bar, H., Sarkar, P., Samanta, S., Maity, A.: *Spectrochimica acta part A: molecular and biomolecular spectroscopy*. (2012).
89. Beer, R., Baumann, M.A., Kielbassa, A.M.: *Pocket atlas of endodontics*. (2006).
90. From, A.S.O.B.P., Stones, A.D: Etude de l'adsorption du Bleu de Méthylène (BM) à partir des solutions aqueuses sur un biosorbant préparé a partir des noyaux de datte Algérienne. *Larhyss Journal*. 135–148 (2016).
91. Merikhi, C., Guendouz, L., Mechouche, N.E : Etude de la stabilité et validation d'une méthode de dosage du phloroglucinol et Kétoprofène par UV-visible, (2022).
92. Piard, J., Doré, C., Placial, J.-P.: Discussion sur les limites de loi de Beer-Lambert. *Le Bulletin de l'Union des Professeurs de Physique et de Chimie*. (2022).
93. Bouziane, N., Zertal, A.: Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre. (2007).
94. Dbik, A., El Messaoudi, N., Lacherai, A.: Valorisation du bois des noyaux des dattes d'une variété de palmier de la région de Tinghir (Maroc): Application à l'élimination de bleu de méthylène (Valorisation of wood dates stones of a variety of palm tree of Tinghir region (Morocco): Application to eliminate methylene blue). *Journal of Materials and Environmental Science*. 5, 2510–2514 (2014).
95. Malik, P.K : Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36. *Dyes and pigments*. 56, 239–249 (2003).
96. Behloul, H., Ferkous, H., Bougdah, N., Djellali, S., Alam, M., Djilani, C., Sedik, A., Lerari, D., Jeon, B.-H., Benguerba, Y.: New insights on the adsorption of CI-Reactive Red 141 dye

- using activated carbon prepared from the ZnCl₂-treated waste cotton fibers: Statistical physics, DFT, COSMO-RS, and AIM studies. *Journal of Molecular Liquids*. 364, 119956 (2022).
97. Amira, A.M., Moubarak, F., Ouzidan, F., EL Mokhtari, K., M'hamed EL Kouali, M.T.: Adsorption du Blue de méthylène sur une roche naturelle d'origine marocaine.
 98. Weber, W.J., Morris, J.C.: Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *J. Sanit. Engrg. Div.* 89, 31–59 (1963).
 99. Adsorption-des-polluants-organiques-par-des-arqiles-modifiees-bar-la-cellulose.pdf.crdownload.
 100. Vieira, Y., Schnorr, C., Piazzzi, A.C., Netto, M.S., Piccini, W.M., Franco, D.S., Mallmann, E.S., Georjgin, J., Silva, L.F., Dotto, G.L.: An advanced combination of density functional theory simulations and statistical physics modeling in the unveiling and prediction of adsorption mechanisms of 2, 4-D pesticide to activated carbon. *Journal of Molecular Liquids*. 361, 119639 (2022).
 101. Khalfaoui, M., Nakhli, A., Aguir, C., Omri, A., M'henni, M.F., Lamine, A.B.: Study of equilibrium isotherms of biosorption of lead ions onto *Posidonica oceanica* biomass: estimation of steric and energetic parameters using a statistical mechanics approach. *Can. J. Phys.* 92, 1185–1195 (2014).
 102. Patil, Y., Attarde, S., Dhake, R., Fegade, U., Alaghaz, A.M.A.: Adsorption of Congo red dye using metal oxide nano-adsorbents: Past, present, and future perspective. *Int J of Chemical Kinetics*. 55, 579–605 (2023).
 103. Dawood, S., Sen, T.K.: Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. *Water research*. 46, 1933–1946 (2012).
 104. Ahmad, M.A., Puad, N.A.A., Bello, O.S.: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of synthetic dye removal using pomegranate peel activated carbon prepared by microwave-induced KOH activation. *Water Resources and industry*. 6, 18–35 (2014).
 105. Uğurlu, M., Gürses, A., Açıkyıldız, M: Comparison of textile dyeing effluent adsorption on commercial activated carbon and activated carbon prepared from olive stone by ZnCl₂ activation. *Microporous and Mesoporous Materials*. 111, 228–235 (2008).

106. Bergaoui, M., Nakhli, A., Benguerba, Y., Khalfaoui, M., Erto, A., Soetaredjo, F.E., Ismadji, S., Ernst, B.: Novel insights into the adsorption mechanism of methylene blue onto organo-bentonite: Adsorption isotherms modeling and molecular simulation. *Journal of molecular liquids*. 272, 697–707 (2018).
107. Tran, H.N., You, S.-J., Nguyen, T.V., Chao, H.-P.: Insight into the adsorption mechanism of cationic dye onto biosorbents derived from agricultural wastes. *Chemical Engineering Communications*. 204, 1020–1036 (2017).

Résumé :

Les colorants textiles sont les polluants de l'eau les plus difficiles à traiter, l'adsorption c'est la méthode la plus efficace pour éliminer ces polluants. Ce travail a pour objectif principal de l'utilisation la méthode d'adsorption de colorant textile BB9 sur l'argile SM.

L'élimination du BB9 par cette argile est étudiée en variant les paramètres, les résultats obtenus sont les suivants ; un temps de contact 70 min avec $R=99.39\%$, un pH affecte légèrement à l'adsorption et une concentration idéale de 100 mg/L. Les modèles cinétiques ont montré que l'adsorption rapide est les résultats expérimentaux sont bien présentés par le modèle pseudo-second ordre, tandis que l'étude de la diffusion intra-particulaire a montré que d'autres mécanismes étaient également impliqués. La modélisation des isothermes indique le modèle d'adsorption correspond à modèle 2 de physique statistique avec une énergie $-\Delta E_1 = 20,37$ kJ/mol et $-\Delta E_2 = 21,73$ kJ/mol, d'ordre physisorption et une capacité d'adsorption maximale $N_{\text{asat}1}$ égale 260,49 mg/g et $N_{\text{asat}2}$ égale 57,22 mg/g, l'étude thermodynamique et montrent que l'adsorption du BB9 sur l'argile SM est spontanée. Avec une variation d'enthalpie ΔH° égale -12,965 kJ/mole indique que l'adsorption est un processus exothermique dans ce cas, valeur d'entropie $\Delta S^\circ = 12,893$ J/mole signifie que les molécules du BB9 sont en phase désordonnées à l'interface (adsorbant/adsorbé).

Les mots clé : Adsorption, BB9, Argile SM, cinétiques, isothermes, thermodynamique.

Abstract :

Textile dyes are the most difficult water pollutants to treat; adsorption is the most effective method to eliminate these pollutants. The main objective of this work is to use the method of adsorption of textile dye BB9 on SM clay.

The elimination of BB9 by this clay is studied by varying the parameters, the results obtained are as follows; a contact time of 70 min with $R = 99.39\%$, a pH slightly affects adsorption and an ideal concentration of 100 mg/L. The kinetic models showed that rapid adsorption is the experimental results are well presented by the pseudo-second-order model, while the study of intra-particulate diffusion showed that other mechanisms were also involved. Isotherm modeling indicates the adsorption model corresponds to model 2 of statistical physics with an energy $-\Delta E_1 = 20.37$ kJ/mol and $-\Delta E_2 = 21.73$ kJ/mol, of physisorption order and a

maximum adsorption capacity $N_{\text{asat 1}}$ equal to 260.49 mg /g and $N_{\text{asat 2}}$ equal to 57.22 mg /g, the thermodynamic study and show that the adsorption of BB9 on SM clay is spontaneous. With an enthalpy variation ΔH° equal to -12.965 kJ/mol indicates that adsorption is an exothermic process in this case, entropy value $\Delta S^\circ=12.893$ J/mol means that the molecules of BB9 is in disordered phase at the interface (adsorbent/ adsorbate).

Key words : Adsorption, BB9, SM Clay, kinetics, isotherm, thermodynamics.

ملخص :

أصبغ النسيج هي أصعب ملوثات المياه في المعالجة، والامتزاز هو الطريقة الأكثر فعالية للقضاء على هذه الملوثات. الهدف الرئيسي من هذا العمل هو استخدام طريقة امتصاص صبغة النسيج BB9 على الطين SM. يتم دراسة القضاء على BB9 بواسطة هذا الطين من خلال تغيير المعلمات، والنتائج التي تم الحصول عليها هي كما يلي؛ وقت تلامس مدته 70 دقيقة مع $R=99,39\%$ ، ودرجة الحموضة تؤثر بشكل طفيف على الامتزاز وتركيز مثالي 100 ملغ / لتر، وأظهرت النماذج الحركية أن الامتزاز سريع و النتائج التجريبية يتم تقديمها بشكل جيد من قبل نموذج الزائفة من الدرجة الثانية ، في حين انه قد أظهرت دراسة الانتشار داخل الجسيمات أن آليات أخرى مسيبة لهذه المشكلة. تشير نمذجة متساوي الحرارة إلى أن نموذج ان الامتزاز يتوافق مع النموذج 2 للفيزياء الإحصائية مع طاقة $\Delta E1= 20.37$ كيلو جول/مول و $\Delta E2= 21.73$ كيلو جول/مول ، واستطاعة امتصاص تصل الى أقصاها و تساوي $N_{\text{asat 1}}= 260.49$ مجم /جم و $N_{\text{asat 2}}= 57.22$ مجم /جم ، دراسة الديناميك الحرارية تبين أن امتزاز BB9 على طين SM عفوي. مع متغير المحتوى الحراري ΔH° يساوي -12.965 كيلوجول / مول يشير إلى أن الامتزاز هو عملية طاردة للحرارة في هذه الحالة ، وقيمة $\Delta S^\circ=12.893$ جول/مول يعني أن جزيئات BB9 في مرحلة مضطربة في الواجهة (المزازات/ الممتزات) .

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، BB9، الطين SM، حركية، متساوي الحرارة، الديناميك الحرارية.