

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

UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° :



SPECIALITE : CHIMIE

OPTION : CHIMIE DE

L'ENVIRONNEMENT

MEMOIRE

Présenter pour l'obtenir du diplôme de :

MASTER

Par :

BEN AMOR Lakhdar

NASRI Ali

Thème

**Elimination des polluants organiques sur
la vermiculite modifiée**

Soutenu publiquement le : 27/06/2018 (11 :00 h) devant le jury composé de :

Djehiche.M

Université de M'sila

Président

Terchi.S

Université de M'sila

Rapporteur

Seghouani.H

Université de M'sila

Examineur

Année universitaire : 2017/2018

Remerciement

Avant tout, nous remercions Dieu pour tout le courage qu'il nous a donné pour mener à bien et jusqu'au bout ce modeste travail.

Nos remerciements les plus vifs vont à notre encadreur monsieur **TORCHI.SMAIL** pour son encadrement, sa disponibilité et son aide. Nous avons beaucoup appris. Merci encore.

Nous tenons à remercier les ingénieurs de laboratoire **Naziha et Zahra et Noura** pour son aide, et son soutien.

Nos vifs remerciements aux membres de jury qui nous ont fait l'honneur d'accepter de juger mon travail.

Nous n'oublions pas de remercier l'ensemble des enseignants de L'université **MOHAMMED BOUDIAF (M'SILA)** pour toutes les connaissances acquises auprès d'eux et qui ont beaucoup contribué pour la réalisation de ce travail.

nous remercions les personnes qui nous ont aidé de près ou de loin pour leur précieuse aide dans la prise en charge des différentes analyses.

Liste des abréviations

A : La surface spécifique externe ($m^2.g^{-1}$).

Abs : Absorbance (nm).

Am : La surface occupée par N_2 ($0.1627 \text{ nm}^2/\text{molécule d'azote}$).

AR : Acide rouge.

b : Constante dépend de l'énergie de l'adsorption E (mol^2/KJ^2).

BET : Brunauer, Emmet et Teller.

BM : Bleu de méthylène.

C0 : Concentration initiale [mg/l].

Ce : La concentration résiduelle à l'équilibre (mg.L^{-1}).

C.E.C : capacité d'échange cationique.

Ci : La concentration initiale de la solution (mg.L^{-1}).

d : la densité apparente (sans dimension).

HCl : Acide de chlorhydrique.

HDTA : Hexadecyltrimethylammonium Bromide.

I : Intensité de la lumière transmise.

I₀ : Intensité de la lumière incidente.

IRTF : Infrarouge de transformer de Fourier.

Kf : Le coefficient de la diffusion externe (m.min^{-1}).

KL : La constante de Langmuir [l/mg].

l : L'épaisseur de la solution traversée (cm).

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

M : La masse molaire du soluté (g/mole).

n : L'affinité du soluté pour l'adsorbant.

NA : Constante (nombre d'Avogadro).

Na OH : Hydroxyde de sodium.

nm : nanomètre.

pH : Potentiel d'hydrogène.

pHPZC : pH de point de charge nulle.

q : La quantité adsorbée (mg.g-1).

qe : La quantité adsorbée à l'équilibre.

R² : coefficient de corrélation.

SBM : La surface spécifique (m².g-1).

V : Le volume de la solution (L).

VM : Le volume molaire de N₂ à TPN (22414cm³.mole-1).

T : Transmittance, souvent exprimée en (%).

T : O : couches tétraédrique, couche octaédrique.

T : O : T : couches tétraédrique, couche octaédrique, couche octaédrique.

UV : Ultraviolet.

Ver-Bru : Vermucilite Brute.

Ver-Mod : Vermucilite modifiée.

VM(MG) : vert malachite (Malachite Green).

ελ : Le coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde à laquelle on fait la mesure (L.mol-1.cm-1).

λ : La longueur d'onde du rayon lumineux traversant la solution (nm).

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
I.1. Les colorants	3
I.1.1. Introduction.....	3
I.1.2. Généralités.....	3
I.1.3. Classification des colorants	4
I.1.4. Le danger et toxicité des rejets textiles	9
I.1.5. Actions curatives : Traitements des colorants	11
I.2. Adsorption	12
I.2.1. Généralités sur l'adsorption.....	12
I.2.2. Définition et la nature de l'adsorption	12
I.2.3. Type d'adsorption	13
I.2.4. Les facteurs influençant l'adsorption	15
I.2.5. Cinétique d'adsorption	16
I.2.6. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	19
I.3. Les argiles.....	21
I.3.1. Introduction.....	21
I.3.2. Définition.....	21
I.3.3. Argiles et environnement	22
I.3.4. Formation des argiles	23
I.3.5. Structure cristalline des minéraux argileux	23
I.3.6. Classification des argiles	25

I .3.7. Propriétés des minéraux argileux.....	27
I .3.8. Groupe des vermiculites	29
I-3.9. Les argiles modifiées.....	29
I .3.10. Domaine d'utilisation	30
II.1.Le matériau utilisé.....	32
II.1.1.Vermiculite.....	32
II.2.Méthodes d'analyse.....	34
II.2.1.Spectroscopie UV-Visible.....	34
II.2.2.pH mètre.....	36
II.3.Méthode de caractérisation.....	37
II.3.1.Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge IRTF.....	37
II.3.2.Caractérisation par adsorption du colorant bleu de méthylène (mesure du Surface spécifique).....	40
II.3.3.Les valeurs de pH du point de charge zéro (PH PZC) des Ver-bru et Ver mod:.....	46
III.1. Choix des colorants.....	47
III.2.1. Caractéristiques physicochimiques du colorant Vert de Malachite.....	47
III.2.2. Spectre d'absorption en UV-visible.....	48
III.2.3. Caractéristiques physicochimiques du colorant Acide rouge.....	49
III.2.4. Spectre d'absorption en UV-visible.....	49
III.3. Protocoles expérimentaux	50
III.3.1. Préparation des solutions du colorant Vert de Malachite et Acide Rouge.....	50
III.3.2. Protocole expérimental d'adsorption en « batch »	53
III.4.Adsorption de vert malachite et Acide Rouge sur vermiculite brute	54
III.4.1.Cinétique d'adsorption	54
III.4.2.Modélisation (Ordre cinétique de l'adsorption).....	56
III.4.3.Effet du pH sur l'adsorption de colorant Vert de Malachite et Acide Rouge	60

III.4.4.Effet de la quantité d'adsorbant.....	61
III.4.5. Effet de la salinité.....	62
III.4.6.Effet de la SDS (dodecycl sulfate de sodium)	63
III.4.7.Isothermes d'adsorption du Vert de malachite et Acide Rouge sur ver-brute.....	64
III.5.Adsorption de vert malachite et Acide Rouge sur vermiculite modifiée	66
III.5.1.Cinétique d'adsorption	67
III.5.2.Modélisation (Ordre cinétique de l'adsorption).....	67
III.5.3.Effet du pH sur l'adsorption de colorant Vert de Malachite et Acide Rouge sur vermiculite modifiée.....	70
III.5.4.Effet de la quantité d'adsorbant:.....	72
III.5.5.Effet de la salinité.....	73
III.5.6.Effet de la SDS (dodecyclsulfate de sodium)	74
III.5.7.Isothermes d'adsorption du Vert de malachite et Acide Rouge sur vermiculite modifiée.....	75
III.6. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	75
III.6.1.Langmuir Acide rouge sur ver- bru et ver-mod.....	75
III.6. 2.Freundlich acide rouge sur ver-bru et ver-mod :.....	76
III.6.3.Langmuir vert malachite sur ver- bru et ver-mod.....	77
III.6.4.Freundlich vert malachite sur ver-bru et ver-mod :.....	78
Conclusion générale	79
Référence bibliographique :.....	81
Résumé	

Liste des figures

Figure I.1 : Exemple les colorant azoïques.....	5
Figure I.2 : Exemple les colorants triphénylméthanés.....	5
Figure I.3 : Exemple les colorant indigoïdes.....	5
FigureI.4 : Exemple les colorants xanthènes.....	6
FigureI.6 : Exemple les colorants anthraquinoniques.....	6
FigureI.7 : Exemple les colorants phtalocyanines.....	6
FigureI.8 : Exemple les colorants nitrés et nitrosés.....	6
FigureI.9 : Exemple les colorants développés ou azoïques insolubles.....	7
Figure I.10 : Exemple les colorants de cuve.....	8
FigureI.11 : Exemple les colorants Directs.....	8
Figure I. 12 : Exemple les colorants dispersés.....	8
FigureI.13 : Le phénomène d'adsorption.....	13
FigureI.14 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles.....	19
FigureI.15 : Rôle des argiles dans l'environnement.....	22
FigureI.16 : Structure générale des phyllosilicates.....	23
FigureI.17 : Eléments structuraux : les tétraèdres.....	24
FigureI.18 : Eléments structuraux : les octaèdres.....	24
FigureI.19 : Agencements des tétraèdres et des octaèdres.....	25
FigureI.20 : Agencements des tétraèdres et des octaèdres en feuillets 1/1.....	25
FigureI.21 : représentation d'une vermiculite.....	29
Figure.II.1 : Purification de la vermiculite brute.....	32
Figure.II.2 :Principe d'intercalation de la vermiculite.....	33
Figure.II.3 : structure de Hexadecyltrimethylammonium Bromide.....	33
Figure.II.4 :L'appareil d'UV/Visible (SHIMADZU UV-2401PC).....	34
Figure.II.5 : pH-mètre (HANNA instrument 211).....	37
Figure.II.6 : Spectroscopie de l'Infra Roug.....	37
Figure.II.7 : Spectre infrarouge de la vermiculite brute.....	39
Figure.II.8 : Spectre infrarouge de la vermiculite modifiée organiquement.....	39
Figure.II.9 : Formule chimique du bleu de méthylène.....	40
Figure.II.10 : Spectre d'absorption en UV-visible du colorant bleu de méthylène.....	41
Figure.II.11 : courbe d'étalonnage de Bleu Méthylène.....	42

Figure.II.12: Isothermes expérimentales d'adsorption à pH = 6 et à 20 °C du bleu de Méthylène (BM) sur Ver-bru	42
Figure.II.13 : Isothermes expérimentales d'adsorption à pH = 6 et à 20 °C du bleu de Méthylène (BM) sur Ver-mod.....	43
Figure.II.14: L'linéarisation de l'équation de Langmuir pour l'adsorption de bleu Méthylène sur ver-bru à T= 20° C	45
Figure.II.15: L'linéarisation de l'équation de Langmuir pour l'adsorption de bleu Méthylène sur ver-mod à T= 20° C	45
Figure II.16 : Les variations de pH _f en fonction de pH _i des échantillons de Ver-bru et Ver-mod.....	46
Figure III.1 : vert de malachite.....	48
Figure III.2 : Spectre d'absorption en UV-visible du colorant Vert de malachite.....	49
Figure III.3 : Spectre d'absorption en UV-visible du colorant d'acide rouge.....	50
Figure III.4 : solution du colorant Vert de malachite.....	50
Figure III.5 : Courbe d'étalonnage de Vert de Malachite.....	51
Figure III .6 : solution du colorant Acide Rouge.....	52
Figure III .7 : Courbe d'étalonnage d'Acide Rouge.....	53
Figure III.8 : Cinétique d'adsorption du Vert de Malachite sur ver-brut avec C ₀ =25, 50 ,100 (mg/l), dose d'adsorbant 2 g/L, T=20 °C.....	55
Figure III.9 : Cinétique d'adsorption de l'Acide rouge sur ver-bru avec C ₀ =25, 50, 100 (mg/l). Condition : C ₀ =100 mg/l(AR), dose d'adsorbant 2 g/L, T=20 °C.....	55
Figure III.10: Cinétiques d'adsorption de Malachite Green par ver-brute : modèle du pseudo-premier ordre.....	57
Figure III.11: Cinétiques d'adsorption acide rouge par ver-bru : modèle du pseudo-premier ordre.....	57
Figure III.12: Cinétiques d'adsorption de vert malachite par ver-bru : modèle de pseudo-deuxième ordre.....	58
Figure III.13: Cinétiques d'adsorption de Acide Rouge par ver-bru : modèle de pseudo-deuxième ordre.....	58

Figure III.14: Les variations des quantités de colorant adsorbé à l'équilibre en fonction du pH. Condition : $C_0=100$ mg/l(VM) et (AR), dose d'adsorbant 2 g/L, $T=20$ °C.....	61
Figure III.15: La dose d'adsorbant de ver-bru en fonction de pourcentage d'adsorption dose d'adsorbant 1-4 g/L($C_0=100$ mg.L ⁻¹ , pH=6(VM) pH=4(AR), à 20°C).....	62
Figure III.16: Influence des salinités de NaCl et KCl sur l'adsorption du VM et AR sur ver-bru. dose d'adsorbant 2 g/L, ($C_0=100$ mg.L ⁻¹ , pH=6(VM), pH=4(AR), à 20°C).....	63
Figure III.17: Influence de l'ajout SDS sur l'adsorption du VM et AR sur de ver-bru, dose d'adsorbant 2 g/L ($C_0=100$ mg.L ⁻¹ , pH=6(VM), pH=4(AR), à 20°C).....	64
Figure III.18: Isotherme d'adsorption du VM sur Ver-bru, dose d'adsorbant 2 g/L, ($C_0= 50-800$ mg/l pH=6(VM), $T=20$ °C).....	66
Figure III.19: Isotherme d'adsorption du AR sur Ver-bru, dose d'adsorbant 2 g/L, ($C_0= 50$ mg/l jusqu'à 800 mg/l pH=4, à $T=20$ °C).....	66
Figure.III.20 : Cinétique d'adsorption du VM sur ver-mod, conditions : $C_0=25, 50, 100, 200$ et 300 mg/l, dose d'adsorbant 2 g/L, $T=20$ °C, pH=6.....	67
Figure III.21 : Cinétique d'adsorption de AR sur ver-mod, conditions : $C_0=25, 50, 100, 200$ et 300 mg/l, dose d'adsorbant 2 g/L, $T=20$ °C, pH=4.....	67
Figure III.22: Cinétiques d'adsorption de vert de malachite par ver-mod: modèle du pseudo-premier ordre.....	68
Figure III.23: Cinétiques d'adsorption de acide rouge par ver-mod : modèle du pseudo-premier ordre.....	68
Figure III.24 : Cinétiques d'adsorption de vert malachite par ver-mod: modèle de pseudo-deuxième ordre.....	69
Figure III.25 : Cinétiques d'adsorption de Acide Rouge par ver-mod : modèle de pseudo-deuxième ordre.....	69
Figure III.26: Les variations des quantités de colorant vert malachite adsorbé à l'équilibre en fonction du pH. Condition : $C_0=100$ mg/l(VM), dose d'adsorbant 2 g/L, $T=20$ °C.....	71
Figure III.27 : Les variations des quantités de colorant acide rouge adsorbé à l'équilibre en fonction du pH. Condition : $C_0=100$ mg/l(AR), dose d'adsorbant 2 g/L, $T=20$ °C,.....	72
Figure III.28 : La dose d'adsorbant de ver-mod en fonction de pourcentage d'adsorption du pH. condition : $C_0=100$ mg/l, dose d'adsorbant 1-4 g/L, $T=20$ °C, pH=6(VM) pH=4(AR).....	72
Figure.III.29 : Influence des salinités de NaCl et KCl sur l'adsorption du VM et AR Sur vermiculite modifiée. Dose d'adsorbant 2 g/L, ($C_0=100$ mg. L ⁻¹ , pH=6(VM), pH=4(AR),	

à 20°C).....	73
Figure III.30 : effet de SDS sur l'adsorption du VM et AR sur de ver- mod($C_0=400$ mg.L1, pH=6(VM), pH=4(AR), à 20°C)	74
Figure III.31 : Isotherme d'adsorption du Malachite Green sur Ver-mod, ($C_0=100-1000$ mg/L) pH=6(VM),.....	74
Figure III.32 : Isotherme d'adsorption de l'Acide Rouge sur Ver-mod($C_0=100-1000$ mg/L), pH=6(VM), pH=4(AR), à 20°C).....	75
Figure III.33 : Linéarisation de l'équation de Langmuir pour l'adsorption d'acide rouge sur vermiculute température 20 °C.....	75
Figure III.34 : Linéarisation de l'équation de freundlich pour l'adsorption d'acide rouge sur vermiculite brute et modifié température 20 °C.....	76
Figure III.35 : Linéarisation de l'équation de Langmuir pour l'adsorption de vert malachite sur vermiculite brute et modifié température 20 °C.....	77
Figure III.36 : Linéarisation de l'équation de freundlich pour l'adsorption de vert malachite sur vermiculite brute et modifié température 20 °C.....	77

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.....	4
Tableau I.2 : les principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	14
Tableau I.3 : la capacité d'échange cationique des principales espèces minéralogiques.....	28
Tableau I.4 : La surface spécifique de quelques minéraux argileux	28
Tableau II.1 : variation de l'absorbance en fonction de concentration de BM.....	41
Tableau II.2 : La surface spécifique de Ver-bru et Ver-mod.....	44
Tableau II.3 : Le point de charges nulles pH _{PZC} du Ver-bru et Ver-mod.....	46
Tableau III.1: Caractéristiques physico-chimiques du vert de malachite.....	47
Tableau III.2: Caractéristiques physico-chimiques d'Acide Rouge.....	49
Tableau III.3 : Résultats d'application du modèle de pseudo premier-ordre, pseudo second-ordre de vermiculite brute et modifié utilisées dans l'adsorption d'acide rouge	59
Tableau III.4: Résultats d'application du modèle de pseudo premier-ordre, pseudo second-ordre de vermiculite brute dans l'adsorption de vert malachite	60
Tableau III.5: Résultats d'application du modèle de pseudo premier-ordre, pseudo second-ordre de vermiculite modifié utilisées dans l'adsorption de vert malachite	70
Tableau III.6 : Résultats d'application du modèle de pseudo premier-ordre, pseudo second-ordre de vermiculite modifié utilisées dans l'adsorption d'Acide rouge.....	71
Tableau III.7 : Paramètres de Langmuir pour une modélisation dès l'isothermes d'acide rouge par vermiculite brute et modifie.....	76
Tableau III.8: Paramètres de Langmuir pour une modélisation dès l'isothermes de vert malachite par vermiculite brute et modifie	78

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

Les colorants synthétiques organiques sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que le domaine automobile, chimique, biologique... Il n'est pas rare de constater qu'au cours des processus de teinture 15 à 20 % des colorants et parfois jusqu'à 40% pour les colorants soufrés et réactifs, sont évacués avec les effluents liquides qui sont la plupart du temps directement rejetés vers les cours d'eau sans traitement préalable. Ces rejets colorés posent un problème esthétique, mais également sanitaire car un grand nombre de ces colorants est toxique. Comme tous les composés organiques dangereux pour l'homme, les colorants synthétiques réclament des traitements spécifiques.

Cependant les procédés classiques utilisés par les usines de traitements des eaux usées sont mal et parfois même pas adaptés à la dépollution de ces polluants biocides.

Une technique de traitement adaptée aux rejets de l'industrie doit avant tout atteindre des performances équivalentes lorsqu'on doit traiter un effluent mélangé. C'est pour cela que le procédé d'adsorption sur charbon actif, est le procédé le plus utilisé et recommandé pour le traitement des eaux résiduaires dans les industries notamment des textiles.

Malgré son efficacité, le charbon actif reste un matériau onéreux et pour la plupart du temps importé, et la recherche de nouveaux produits qui proviennent d'une source bonne marché et disponible, s'avère utile. Nous nous sommes intéressés aux propriétés adsorbantes des argiles qui pourraient être utilisées dans le traitement des rejets de l'industrie. L'utilisation des argiles dans un nouveau processus de traitement s'inscrirait dans un cadre de développement durable, par l'aspect environnemental et sociétal ; mais il faut aussi tenir compte de l'aspect économique et de ce fait, chercher à utiliser matériaux à proximité de l'industrie afin de réduire les coûts de transport. L'objectif d'intérêt général à long terme est triple : diminuer la pollution, valoriser un déchet et recycler les eaux.

Dans cette étude nous avons choisi la vermiculite comme une argile adsorbante des colorants (vert de malachite et acide rouge). Pour améliorer sa capacité d'adsorption, nous avons modifié cette argile par un alkyl ammonium (Hexadécyltriméthyl ammonium) sachant que les alkyls ammonium possèdent des affinités particulières vers les colorants.

Cette mémoire s'articule en trois chapitres et conclusion générales :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les colorants, classification, toxicité des colorants, méthodes de traitement et une partie détaillée sur le phénomène d'adsorption et les argiles.

Introduction générale

Dans le second chapitre, nous présenterons les méthodes et matériels utilisés. Le troisième chapitre est réservé à la présentation des résultats concernant l'élimination des deux colorants (vert de malachite et acide rouge) par la vermiculite brute et modifiée.

Enfin, cette étude se terminera par une conclusion générale.

Chapitre (I)

Etude

Bibliographique

I.1. Les colorants

I.1.1. Introduction

Le premier écrit faisant référence à l'utilisation de teintures naturelles est daté de 2600 ans avant J.C. Ce n'est qu'en 1856 que William Henry Perkin, en essayant de synthétiser de la quinine artificielle à partir d'allyltoluidine pour soigner la malaria, a découvert la première matière colorante synthétique. Il l'appela "mauve", c'est l'aniline qui est un colorant basique. L'industrie des colorants synthétiques était alors née [1].

Les colorants synthétiques représentent un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. La production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/ an, dont 140 000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection [2,3].

Ces rejets, composés de surfactants, composés biocides, suspensions solides, agents de dispersion et de mouillage, colorants et métaux traces, sont toxiques pour la plupart des organismes vivants. L'hétérogénéité de leur composition rend difficile voire quasiment impossible l'obtention de seuils de pollution inférieurs ou égaux à ceux imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques traditionnelles.

Dans ce chapitre nous avons dans un premier temps rappelé les grandes familles Chimiques de colorants qui constituent la grande part du marché des colorants industriels.

Les techniques de dépollution des rejets textiles les plus répandues, sont succinctement abordées dans cette partie.

I.1.2. Généralités

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Le tableau I.1 donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes.

Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du

rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [4].

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

Groupements chromophores	Groupements 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

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué.

Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [5].

I.1.3. Classification des colorants

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

I.1.3.1. Classification chimique

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

I.1.3.1.1. 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 colorants est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [6,7].

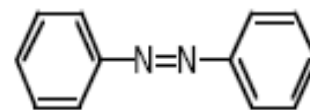


Figure I.1 :
Exemple des colorants azoïques

Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents [7]. Or ces composés organiques cancérogènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [5].

I.1.3.1.2. Les colorants triphénylméthanés

Les colorants triphénylméthanés dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de gamme de nuances.

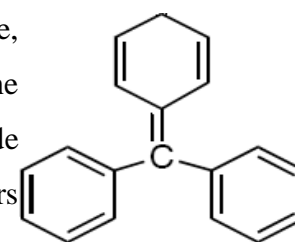


Figure I.2 :
Exemple des colorants triphénylméthanés

Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille.

I.1.3.1.3 Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en

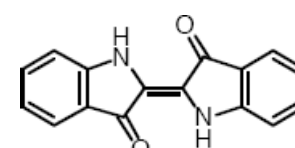


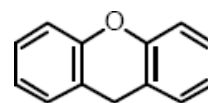
Figure I.3 :
Exemple des colorants indigoïdes

produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicaux[8-10].

I.1.3.1.4 Les colorants xanthènes

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence.

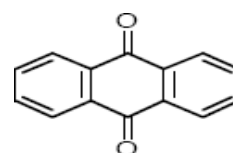
Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [11,12].



FigureI.4
Exemple les colorants xanthènes

I.1.3.1.5 Les colorants anthraquinoniques

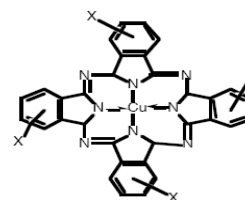
Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, Les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'antracène, montre que le chromophore est un noyau qu'ionique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri acétate de cellulose.



FigureI.6 :
Exemple les colorants anthraquinoniques

I.1.3.1.6 Les colorants phtalocyanines

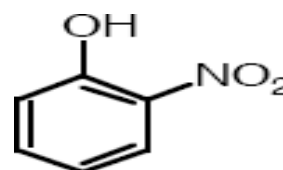
Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co.).



FigureI.7 :
Exemple les colorants phtalocyanines

I.1.3.1.7 Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés 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.



FigureI.8 :
Exemple les colorants nitrés et nitrosés

I.1.3.2. 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.

I.1.3.2.1 Les colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles.

I.1.3.2.2 Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.

I.1.3.2.3 Les colorants développés ou azoïques insolubles

Les colorants développés ou azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol (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.

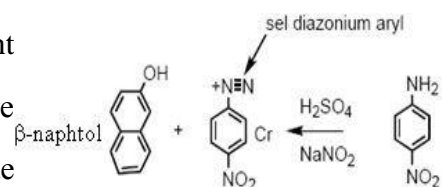


Figure I.9 :
Exemple les colorants développés ou azoïques insolubles

I .1.3.2.4 Les colorants de cuve

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leur codérivés 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 pour la teinture des articles jean oudenim.

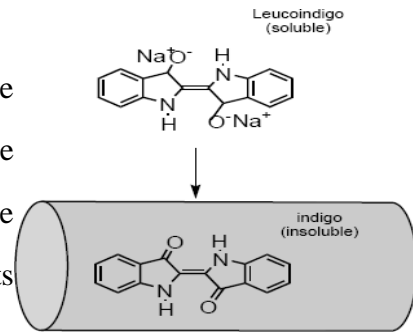


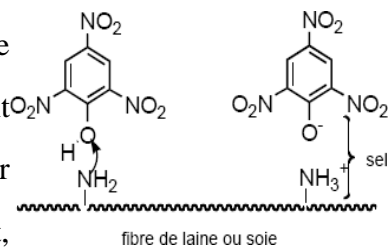
Figure I.10 :
Exemple les colorants de cuve

I .1.3.2.5 Les colorants réactifs

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. 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, solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides.

I .1.3.2.6 Les colorants directs

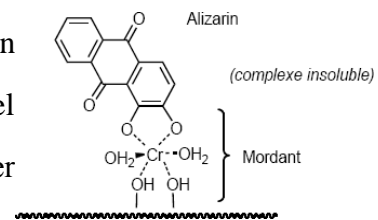
Les colorants directs contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.



FigureI.11 :
Exemple les colorants directs

I .1.3.2.7 Les colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.



FigureI.12 :
Exemple les colorants dispersés

I.1.3.2.8 Les colorants dispersés

Les colorants dispersés 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 diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer.

I.1.4. Le danger et toxicité des rejets textiles

I.1.4.1. Les dangers évidents

➤ 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.

➤ Sous-oxygénation

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan [15] estime que 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.

➤ Couleur, turbidité, odeur

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott et al. [16] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ 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.1.4.2. Les dangers à long terme

➤ La persistance

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles [3]. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique:

- ✓ 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 plus la persistance des colorants que les groupements alkyls.

➤ 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, 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.

➤ Cancer

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [17]. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques [13], leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [14].

➤ Sous-produits de chloration (SPC)

Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) [18] pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPC sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [19,20].

I.1.5. Actions curatives : Traitements des colorants

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer.

Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée. [21,22]. Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage...) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide/liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles se divisent en trois types :

I.1.5.1. Biologique

- Traitement aérobie.
- Traitement anaérobie.

I.1.5.2. Chimique

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂),
- Réduction (Na₂S₂O₄),
- Méthode complexométrique.
Résine échangeuse d'ions.

I.1.5.3 Physique

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
- Osmose inverse.
- Filtration.
- Incinération.
- Adsorption (sur argile, charbon actif.) [23, 24].

I.2. Adsorption

I.2.1. Généralités sur l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial et réversible, peut être définie comme étant le phénomène de fixation des atomes ou des molécules sur la surface du solide par des forces d'interaction faible de type Van Der Waals. Elle permet d'extraire un soluté d'un solvant liquide ou gazeux. Le solide qui est le siège de cette adsorption est appelé solide adsorbant, ou simplement adsorbant, le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé adsorbat. L'adsorption est due à des sites chargés sur la surface de l'adsorbant, La capacité d'adsorption est directement liée au nombre de ces sites par unité de surface.

De manière générale, l'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit avec un dégagement de chaleur ce qui peut conduire à un échauffement du solide [25] et à une réduction des quantités adsorbées, l'exothermicité d'un système est caractérisée par les chaleurs d'adsorption qui peuvent être mesurées par des techniques calorimétriques ou estimées à partir de l'isotherme de l'adsorption à différentes températures. Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide des forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique.

I.2.2. Définition et la nature de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial et réversible provoquant l'accumulation des molécules de soluté dans l'interface solide-liquide ou solide-gaz (figure I.21) [26]. Qualitativement, l'adsorption est définie comme le passage d'espèces chimiques d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. Elle implique dans tous le cas l'existence d'attractions plus ou moins fortes des solutés par les surfaces, avec des énergies mises en jeu, très variables selon la nature de ces interactions.

Cette technique permet de mesurer une disparition des molécules de la phase liquide, mais elle ne permet pas d'identifier les phénomènes mis en jeu. L'adsorption est certainement impliquée, mais on ne peut pas écarter les autres phénomènes de rétention [26]. L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement [27], elle peut être physique ou chimique.

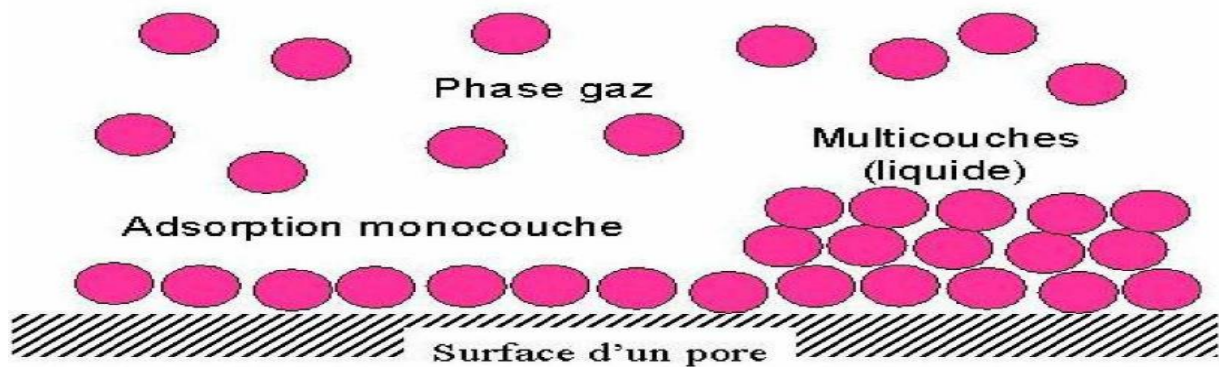


Figure I.13 : Le phénomène d'adsorption

I.2.3. Type d'adsorption

Distingue deux types d'adsorption :

I.2.3.1. L'adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption est le type d'adsorption le plus courant, la plupart des procédés d'adsorption séparatives étant basés sur la physisorption. L'adsorption physique est un phénomène réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température) qui résulte de l'attraction entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les substances adsorbées, ces forces attractives sont de nature physique comprenant les forces dites de Van Der Waals [28] correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de 2 à 10 K cal/ mol. Ce phénomène consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide et il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température.

Elle est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion et non spécifique donnant lieu à la formation de multicouches : la première couche est due aux interactions adsorbat/adsorbant, alors que les suivantes concernent les interactions adsorbat/adsorbat.

Ce processus d'adsorption se produit sans modification de la structure moléculaire.

I .2.3.2. L'adsorption chimique

L'autre catégorie : est l'adsorption chimique ou la chimisorption, irréversible, lente et très spécifique, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche, seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [29] par une liaison chimique forte de type covalente, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation. L'énergie d'adsorption est plus forte que dans le cas de l'adsorption physique comprise entre 40 et 200 KJ/mol. [30]

Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes. [28]. Le tableau suivant résume les principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique. [31]

Tableau I.2 : les principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Température de processus	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très Lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 Kcal/mole	Supérieur à 10 Kcal/mole

I .2.4. Les facteurs influençant l'adsorption

I .2.4.1. Dimension des pores

Son rôle est plus important lors de l'adsorption des corps dissous, que lors de celle des gaz du fait que les dimensions des particules des corps dissous peuvent varier dans des limites plus vastes que les dimensions des particules des gaz.

I .2.4.2. Nature de l'adsorbant

On peut classer les adsorbants en :

- ✓ Adsorbants apolaires, ayant plus d'affinité pour les substances non polaires (exemple du charbon, du graphite, talc, etc.).
- ✓ Adsorbats polaires, qui adsorbent les électrolytes, dans ce cas l'adsorption est sélective. Ainsi selon la charge de la surface de l'adsorbant, les cations ou les anions seront fixés. Parmi ces adsorbants polaires on cite les silicagel et les argiles diverses.

I .2.4.3. Influence de l'adsorbat

L'adsorption est aussi influencée par la structure chimique des corps dissous ainsi les composés aromatiques s'adsorbent mieux par rapport aux composés aliphatiques possédant le même nombre de carbone.

L'introduction dans les composés du groupe hydroxyle, abaisse en principe, la grandeur de l'adsorption [32].

I .2.4.4. Influence de la Température

Les processus de l'adsorption qui ne se compliquent pas par des réactions chimiques s'accompagnent toujours de dégagement de chaleur (exothermique), de sorte qu'une augmentation de la température, le phénomène de désorption devient dominant.

Par contre, pour une adsorption activée (chimisorption), l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint rapidement, et l'augmentation de la température favorise l'adsorption.

I .2.4.5. Influence de pH

Le pH de la solution a un effet à la fois sur l'adsorbat et sur l'adsorbant (groupements fonctionnels). Pour les solutés qui ne se trouvent pas sous formes ionisées aux pH étudiés, l'effet du pH sera négligeable.

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption, pour les composés dont le pKa est voisin des pH étudiés, ce paramètre aura un effet sur la capacité d'adsorption de ces solutés. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [33].

I .2.5. Cinétique d'adsorption

Pour étudier la cinétique d'adsorption, on détermine la capacité de fixation (q_t) en fonction du temps L'équilibre d'adsorption est pratiquement atteint après un certain temps de contact adsorbant-adsorbat [34].

I .2.5.1. Modèles basés sur la composition des milieux

Les modèles tels que de cinétique du pseudo premier ordre et cinétique du pseudo deuxième ordre connu une grande popularité.

I .2.5.1.1 Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse de sorption à instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e , et la quantité q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible.

La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergreen [35] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t)$$

Avec :

q_e : quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg. g^{-1}).

t : le temps de contact (min).

K : constantes de vitesse d'adsorption pour le pseudo premier ordre (min).

L'intégration de l'équation donne :

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2.303}\right) t$$

I.2.5.1.2 Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant [36].

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2$$

L'intégration de l'équation donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

Avec :

K : constantes de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre (g. mol⁻¹.min⁻¹).

q_e : quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg. g⁻¹).

La quantité de l'adsorption à l'équilibre (q_e) et la constante du pseudo second ordre k₂ peuvent être déterminée expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de t / q_t en fonction de t.

I.2.5.2 Isothermes d'adsorption

La performance d'un adsorbant dépend dans une très large mesure de l'équilibre entre les deux phases. Cet équilibre fixe en effet la capacité maximale qui peut être atteinte dans les conditions opératoires. L'équilibre est généralement représenté sous forme graphique. Il rend compte de la relation entre la quantité de soluté retenue par le solide (q_e) et la concentration en équilibre en soluté (C_e) dans la phase liquide. La relation obtenue est appelée « isotherme d'équilibre » à condition que l'expérience soit effectuée à température constante. Donc

l'isotherme d'adsorption est la courbe liant, caractéristique de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat.

Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques ($q_e = f(C_e)$), que l'on nomme isothermes, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en batch [37].

I.2.5.2.1 Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : **S** (Sigmoide), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La figure I.14. illustre la forme de chaque type d'isothermes.

I.2.5.2.1.1 Classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles.

I.2.5.2.1.2 Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waal, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les une contre les autres.

I.2.5.2.1.3 Classe H :

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

I.2.5.2.1.4 Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption [38].

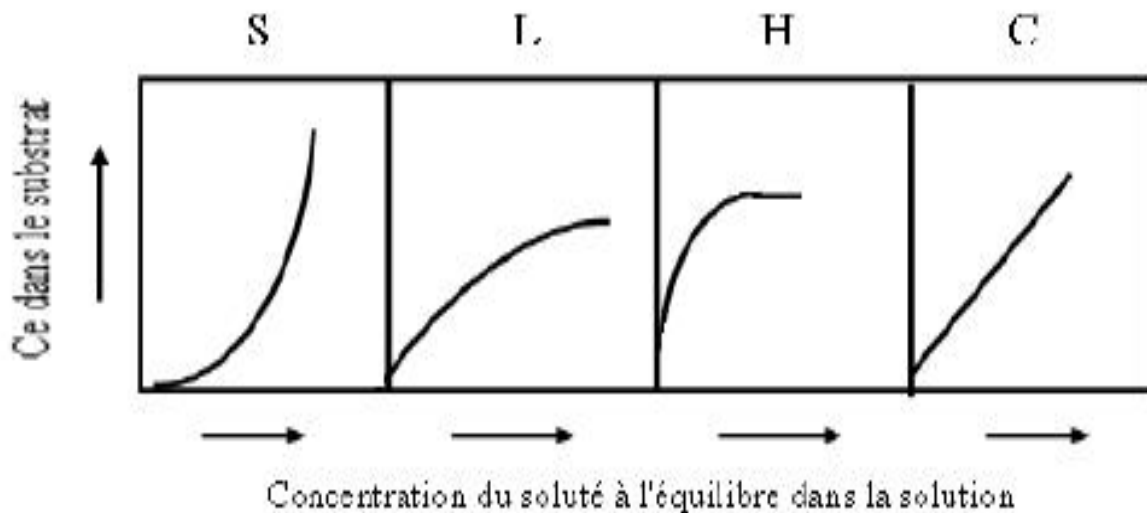


Figure I.14 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles [39].

I.2.6. Modélisation des isothermes d'adsorption

L'isotherme décrit la relation existant à l'équilibre pour une température donnée, entre la concentration de l'adsorbé dans la phase liquide et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant [40]. Plusieurs théories ont été proposées pour décrire ces isothermes. Les trois isothermes les plus connus sont ceux de Langmuir, Freundlich et BET (modèle de Brunauer, Emmett et Teller). Les deux premiers modèles sont appliqués pour l'adsorption en monocouches. Par contre celui de BET est mieux adapté à l'adsorption en multicouches.

I.2.6.1. Isotherme de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. A une température constante, la quantité adsorbée q est liée à la capacité maximale d'adsorption q_m , à la concentration à l'équilibre C_e du soluté

et à la constante d'affinité K par l'équation : $\frac{q}{q_m} = \frac{K.C_e}{1+K.C_e}$

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation [41] :

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K.q_m}$$

En portant $1/q$ en fonction de $1/C_e$ on obtient une droite de pente $1/K q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/q_m$, cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation q_m et K. Parmi les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir, on peut citer sa simplicité et le fait que les paramètres q_m et K qu'il permet d'évaluer, ont un sens physique. La valeur de K est liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide ; la valeur de q_m exprime la quantité de soluté fixée par gramme de solide dont la surface est considérée comme totalement recouverte par une couche mono-moléculaire. Cette simplicité est une conséquence des hypothèses restrictives qui permettent d'établir ce modèle [42].

I.2.6.2. Isotherme de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption, elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles [43]. Elle se présente sous la forme :

$$q = K_f \cdot C_e^{1/n}$$

q : Quantité adsorbée par gramme du solide.

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

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

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique [43]:

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

En traçant $\ln q$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_f$.

I.3. Les argiles

I.3.1. Introduction

L'argile est une matière première utilisée depuis la plus haute antiquité. Le mot argile vient du grec "argilos" dérivé de "argos" qui veut dire blanc, ou du latin "argila"; c'est la couleur du matériau utilisé en céramique qui a conduit les anciens à lui donner ce nom [44].

Le mot argile peut être défini par les géologues comme étant une particule dont la dimension est inférieure à 4 micromètres quelque soit sa nature minéralogique, ou comme étant un minéral de la famille des phyllosilicates (silicates en feuillets). Ils sont à l'origine liés à des molécules d'eau par rapport aux autres silicates. Les minéraux argileux sont alors des phyllosilicates hydratés de petite taille [45].

Les argiles sont généralement cristallisées, on les trouve très fréquemment dans les sols et les roches sédimentaires. Tandis que les minéraux comme les illites ou les chlorites sont fréquents dans la fraction silteuse des roches magmatiques et métamorphiques [46].

I.3.2. Définition

Dans la bibliographie, il existe différentes propositions de définitions, par exemple, Eslinger et Peaver[47] définissent les argiles comme un minéral qui domine la fraction fine < 2 microns des roches et des sols. Les argiles, ou roches argileuses sont un mélange de minéraux et d'impuretés cristallines. Souvent hydratés, de forme lamellaire ou fibreuse. Telles que les argiles sableuses, les argiles calcaires ou marnes et les argiles bitumeuses [48].

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

- Leur abondance dans la nature.
- L'importance des surfaces spécifiques qu'elles développent.
- La présence de charges électriques sur ces surfaces.
- Capacité d'échange cationique, hydratation et gonflement, ce qui confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles [49].

I.3.3. Argiles et environnement

Dans le domaine environnemental les argiles ont un rôle important et significatif (figure I.15) :

➤ Rôle des argiles dans les sols contaminés par exemple, le transport des isotopes radioactifs et leur réactivité vis-à-vis de ceux-ci (rétention du ^{137}Cs après l'accident de Tchernobyl) [50].

➤ Rôle vis-à-vis des pesticides et des éléments métalliques dans les sols comme un support solide.

➤ Rôle de barrière d'étanchéité dans les décharges.

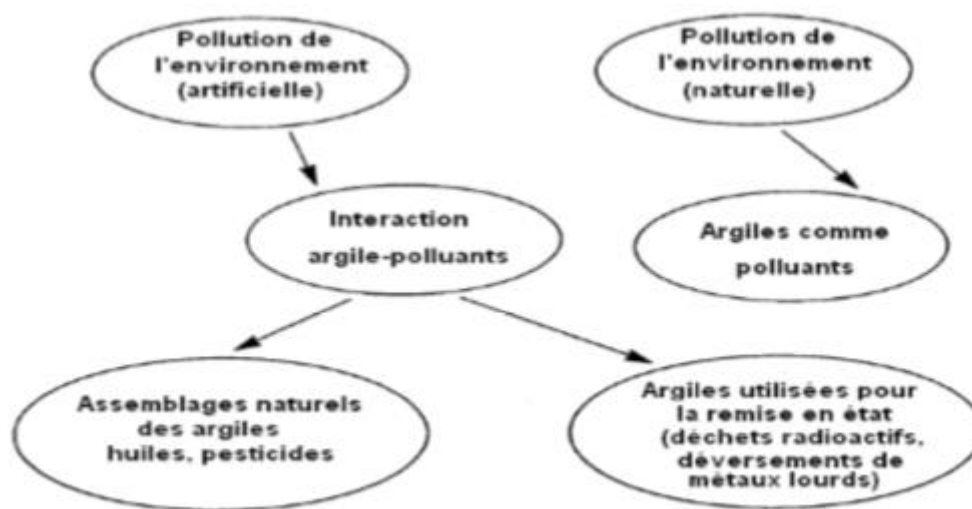


Figure I.15 : Rôle des argiles dans l'environnement.

Suite aux propriétés d'adsorption et d'absorption des argiles et leur capacité à former des complexes organo- minéraux, ils interviennent dans l'élimination des éléments traces dans les eaux naturelles et dans les sols.

Ces éléments peuvent être rapidement piégés par la phase particulaire par des colloïdes, mais l'efficacité du processus dépend des propriétés et de la concentration du polluant et de facteurs environnementaux qui affectent les propriétés de surface des colloïdes [51].

L'adsorption de ces éléments est une accumulation d'espèces chimiques à la surface des argiles, tandis que l'absorption est le processus d'incorporation des polluants dans la structure argileuse. La surface argileuse, étant chargée négativement, est neutralisée par des cations positifs venant de la solution en Contact, qui constitue la charge diffuse ou couche de Gouy.

I.3.4. Formation des argiles

Les argiles proviennent de l'altération et de la dégradation des roches : altération physique sous l'effet des variations de température, et surtout altération chimique au contact de l'eau qui permet la dégradation en particules très fine. Les conditions dans lesquelles cette dégradation a eu lieu, ainsi que l'état d'avancement de cette dégradation peuvent expliquer la grande diversité des argiles [52]

I.3.5. Structure cristalline des minéraux argileux

Les minéraux argileux sont principalement des phyllosilicates (un empilement de feuillets), comme indiqué sur la figure I.16. Chaque plan est constitué par les atomes, les feuillets, tétraédriques ou octaédriques, sont formés par une combinaison de plans, les couches correspondent à des combinaisons de feuillets et le cristal est un empilement de plusieurs couches.

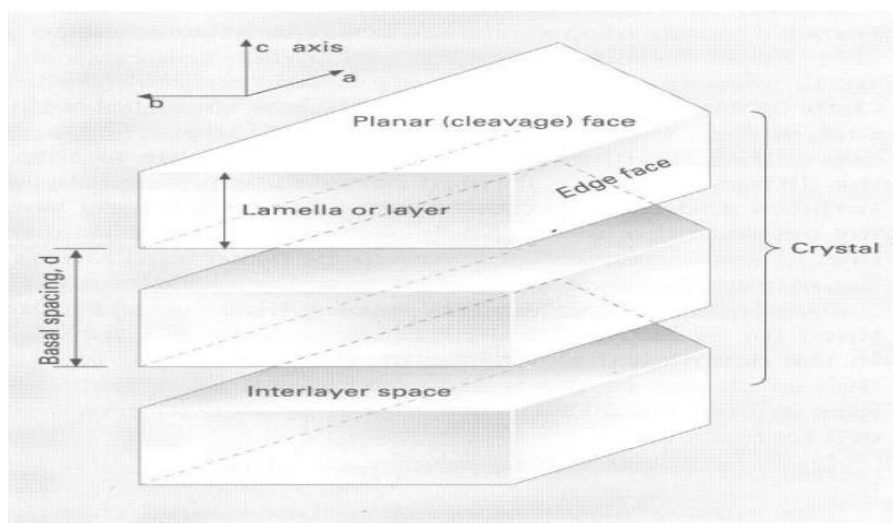


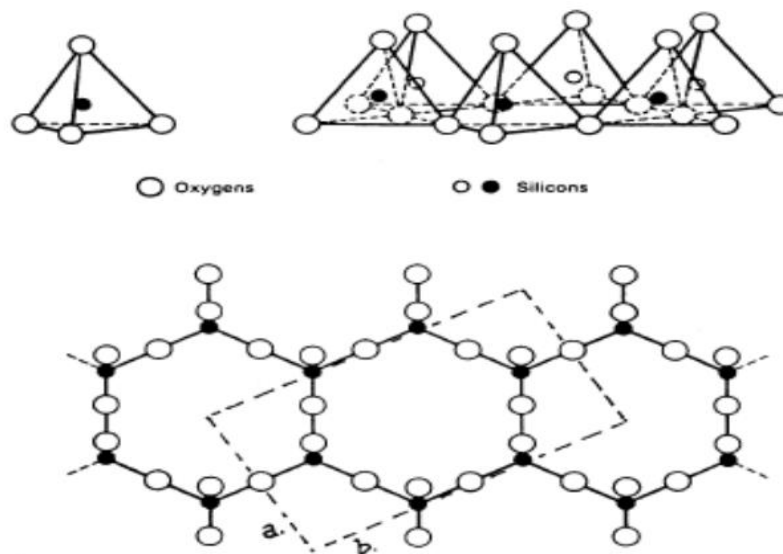
Figure I.16 : Structure générale des phyllosilicates [53].

Les argiles qui sont essentiellement des silicates sont formées par un agencement de tétraèdres de SiO_4^- où un atome de Si est entouré de 4 atomes d'oxygène.

Comme illustré sur la figure I.17, les tétraèdres sont liés en se partageant les oxygènes en mailles hexagonales.

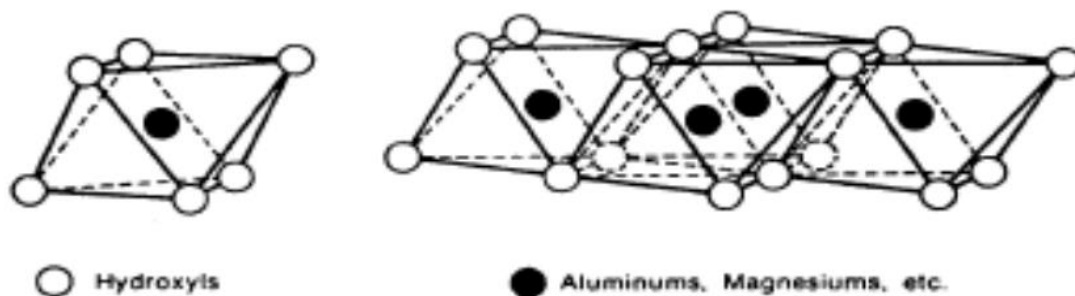
Les hexagones s'agencent et forment une double chaîne. Dans les phyllosilicates, les tétraèdres forment des feuillets composés de 6 tétraèdres. Les O non partagés pointent tous dans la même direction. La formule de base est $\text{Si}_4\text{O}_{10}^{4-}$

La charge négative est compensée par accommodation de cations de petite taille Si, Al et rarement Fe^{3+} .



FigureI.17 : Eléments structuraux : les tétraèdres [54]

Figure I.18 montre que les tétraèdres s'associent à des feuillets octaédriques composés d'un cation central et 6 OH^- . Le feuillet octaédrique est constitué de 2 plans d' OH ou O . Dans la brucite, $Mg(OH)_6$, toutes les positions cationiques sont occupées, c'est alors un minéral tri octaédrique. Dans la gibbsite, $Al_2(OH)_6$, par contre deux positions sur trois sont occupées. Les tétraèdres seront liés aux octaèdres pour former des couches (Figure I.19) Les couches peuvent être neutres ou chargées négativement, compensée par des cations qui se logent dans l'espace entre les couches (espace interfoliaire) (Figure I.20).



FigureI.18: Eléments structuraux : les octaèdres [54].

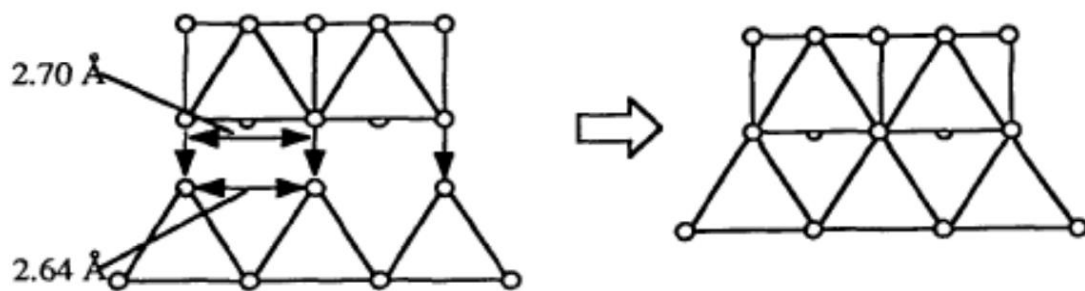


Figure I.19 : Agencements des tétraèdres et des octaèdres [55].

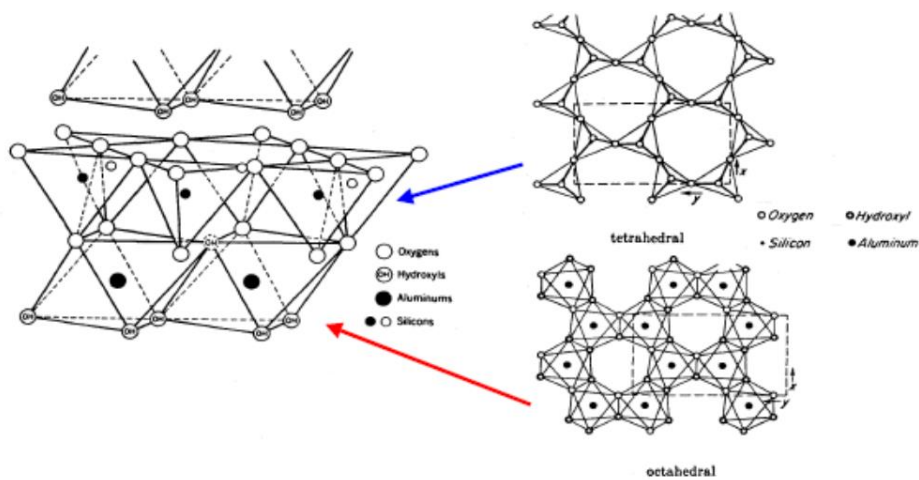


Figure I.20 : Agencements des tétraèdres et des octaèdres en feuillets 1/1 [54-56].

I.3.6. Classification des argiles

La classification des minéraux argileux dépend de plusieurs paramètres tels que la combinaison de feuillets (T-O, T-O-T, T-O-T-O), le type de cations dans l'octaèdre et le tétraèdre, la charge de la couche et la nature des espèces dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau,...). Le critère le plus simple et le plus employé pour la classification est le mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres constitutifs des argiles, [57] deux grandes classes sont définies : [58]

- ✓ Les argiles phylliteuses.
- ✓ Les argiles fibreuses.

Les argiles phylliteuses sont les plus répandues et les plus étudiés. Il s'agit de Phyllosilicates minéraux formés par l'empilement de feuillets, chaque feuillet (Épaisseur de 7, 10 et 14Å) est lui-même constitué de plusieurs couches.

Les argiles fibreuses (interstratifiés) sont des minéraux dans lesquels les feuillets sont alternés ou, le plus souvent, les espaces interfoliaires sont différents.

Notre argile appartient à la classe des minéraux phylliteux. Selon le déficit de la charge du feuillet, le caractère et le taux d'occupation de la couche octaédrique. On distingue ainsi trois principaux types d'argiles phyllosilicates : [59].

- Type 1/1 (Minéraux à 7 Å).
- Type 2/1 (Minéraux à 10-15Å).
- Type 2/1/1 (Minéraux à 14 Å).

I.3.6.1) les minéraux de type 1/1(ou T-O)

Le feuillet est constitué d'une couche octaédrique et d'une couche tétraédrique, l'équidistance caractéristique est d'environ 7 Å, à ce type correspond le groupe de la kaolinite

I.3.6.2) les minéraux de type 2/1(ou T-O-T)

Le feuillet est constitué d'une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques avec la seconde couche tétraédrique étant renversée par rapport à la première, ces trois couches sont liées entre elles par des atomes d'oxygène. L'équidistance caractéristique varie de 9,4 à 15 Å selon le contenu de l'interfeuillet. A ce type correspondent les groupes du talc, des smectites, des illites, des vermiculites et celui des micas, [59] ces argiles peuvent se trouver dans trois situations différentes : [59].

- Pas de substitution isomorphe.
- Des substitutions octaédriques.
- Des substitutions tétraédriques.

Dans la première situation, tous les sites octaédriques sont occupés par Mg^{2+} (pas de substitution isomorphe). En conséquence, il n'y a aucun déficit de charge sur la surface. Les feuillets sont alors électriquement neutres et présentent une grande stabilité vis-à-vis de l'eau, exactement comme dans le cas des argiles T-O.

- Dans le cas où il y a une substitution isomorphe, il existe un déficit de charge (souvent négatif) sur la surface des feuillets, qui est compensé naturellement par les cations compensateurs. Le déficit de charge qui en résulte est compensé dans l'espace interfoliaire par des ions potassium

K^+ qui assurent des liaisons fortes entre les feuillets est compensé par l'introduction dans l'espace interfoliaire.

I.3.6.3) les minéraux de type 2/1/1(ou T-O-T-O)

Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T-O-T et de couche octaédrique interfoliaire, cette couche neutralise les charges portées par les feuillets T-O-T. L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14 Å, à ce type correspond le groupe du chlorite. [59]

I.3.7. Propriétés des minéraux argileux

Les propriétés particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille des particules, à la structure en feuillet et à leur charge variable [59, 60].

I.3.7.1. Charge des surfaces argileuses

La plupart des argiles, notamment celles du groupe smectite et vermiculite, se caractérise principalement par une surface électrique, qui est due à la fois aux substitutions isomorphiques et à l'environnement, conduisant à deux contributions différentes

I.3.7.2. Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) est la mesure de la capacité d'une argile à échanger des cations compensateurs. Elle dépend à la fois de la charge permanente et de la charge variable. Elle mesure, en effet, le nombre de cations échangeable monovalents et divalents (Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ ou Mg^{2+}) afin de compenser la charge électrique de 100 g d'argile calcinée, à pH 7. Elle s'exprime en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile (meq/100g).

Tableau I.3 : la capacité d'échange cationique des principales espèces minéralogiques. [61]

Minerai	La capacité d'échange cationique (meq /100g)
Kaolinite	3-15
Montmorillonite	80-150
Illite	10-40
Vermiculite	100-150
Chlorite	10-40

I.3.7.3. Surface spécifique

C'est la surface des feuillets et de celle de leurs bordures, exprimée en m² ou cm² par gramme d'argile. La mesure de la surface spécifique présente plusieurs difficultés :

- La disposition ou la superposition des Feuillets qui n'est pas uniforme et ordonnée pour estimer théoriquement la surface spécifique.
- L'eau adsorbée par l'argile n'est jamais désorbée en totalité, [62] lors de ses expériences

Tableau I.4 : La surface spécifique de quelques minéraux argileux. [63]

Minérai	Surface interne (m ² /g)	Surface externe (m ² /g)	Surface totale (m ² /g)
Kaolinite	0	10-30	10-30
Illite	20-55	80-120	100-175
Smectites	600-700	80	700-800
Vermiculite	700	40-70	760
Chlorite	-	100-175	100-175

D'adsorption d'azote sur les minéraux argileux, mesure une surface spécifique apparente inférieure à la surface réelle. Cette surface apparente croît à furia mesure qu'on désorbe l'eau contenue dans l'argile.

I.3.8. Groupe des vermiculites

Les vermiculites se caractérisent par la présence de cations hydratés dans l'espace interfoliaire (Figure I.21). Ils ont une charge (x) comprise entre 0.6 et 0.9, plus faible que les micas ($x = 1$) mais plus élevée que les smectites ($x = 0.2-0.6$). Le complexe interfoliaire muscovite) et sont abondantes dans les sols. Les vermiculite trioctaédriques sont plutôt issues de l'altération des chlorites.

Les vermiculites dioctaédriques résultent généralement de l'altération des micas (illite ou muscovite) et sont abondantes dans les sols. Les vermiculite trioctaédriques sont plutôt issues de l'altération des chlorites.

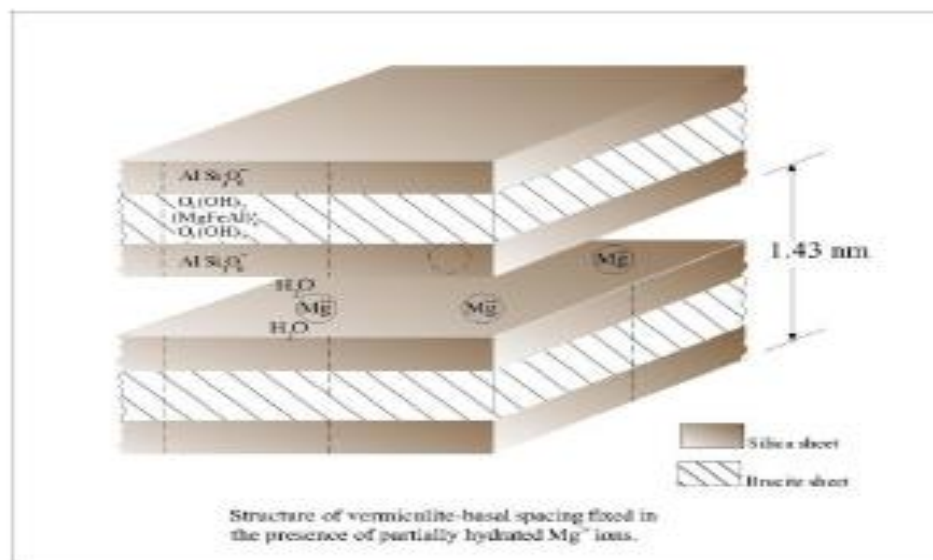


Figure I.21 : Représentation d'une vermiculite .[64]

I.3.9. Les argiles modifiées

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

I.3.9.1. Les argiles activées

L'attaque acide est une méthode utile pour le comportement des matériaux argileux en tant que catalyseurs, [65,66] il commence par l'adsorption de l'acide sur la surface de solide pour conduire à la substitution des ions échangeables par des protons qui sont diffusés ensuite vers les sites actifs du solide activé où les réactions chimiques se produisent (remplacement des cations structuraux Al^{+3} , Mg^{+2} , Fe^{+3} par les H^{+}). Ce traitement crée une méso porosité avec d'importants changements de texture et de structure. [67]

Plusieurs travaux ont été publiés sur l'application de ces nouvelles générations de matériaux adsorbants, ils ne sont pas utilisés seulement dans la dépollution des eaux mais elles trouvent aussi leur application dans l'industrie comme catalyseurs ou support catalytiques. [68,69]

I.3.9.2. Les argiles organophiles

Le traitement organophile est un échange cationique, les cations compensateurs inorganiques naturellement présents dans l'espace interfoliaire de l'argile sont remplacés par des cations organiques porteurs de chaînes alkyles (des surfactants), les surfactants les plus couramment utilisés sont les ions alkyl amines.

Lors de la réaction d'échange, la tête polaire du tensioactif remplace le cation et le surfactant se loge dans l'espace interfoliaire rendant ainsi l'argile organophile et augmente la distance interfoliaire et l'affinité d'adsorption des molécules organiques. La littérature montre qu'il y a une grande tendance à utiliser les argiles organophiles, leur première application (55%) est le domaine des nano composites, leur deuxième application est les procédés d'adsorption. [70]

I.3.10. Domaine d'utilisation

La structure particulière de la vermiculite et son exploitation peu onéreuse lui confèrent certaines propriétés. Elle se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, aussi par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie) qui rendent son application très utile dans divers domaines.

On peut citer son emploi comme terre décolorante dans l'industrie des matières grasses, en tant que liant dans le génie civil et comme catalyseur et échangeur d'ions dans l'industrie

chimique et pétrolière.

Aussi, elle est utilisée dans l'industrie du papier, textile, et du cuir, comme sorbant adéquat dans l'épuration des eaux résiduaires contaminées par les métaux lourds, et dans les produits cosmétiques [71].

Dans le domaine de forage elle constitue un support colloïdal des boues à base d'eau et un allégeant dans les laitiers de ciment.

Elle est utilisée sous forme d'argile pontée avec la formation des matrices inorgano-organo argileuses par procédé d'intercalation des différentes substances organiques parmi eux le monomère d'acide acrylique

Chapitre (II)
Matériels et Méthodes

Dans ce chapitre, nous exposons les matériaux utilisés et les méthodes expérimentales et analytiques.--

II.1.Le matériau utilisé

II.1.1.Vermiculite

II.1.1.1.Purification et homoionisation de la vermiculite naturelle

L'adsorbant qui est utilisé dans cette étude, est la vermiculite. La vermiculite a été lavée plusieurs fois avec l'eau distillée, on prélève le flottant puis elle a été séchée dans l'étuve à 80 °C. Le résultat est modifié par homo ionisation sodique consiste, non seulement, à débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite, ...), mais aussi à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium tous identiques, dont le procédé de purification a consisté un broyage des particules de vermiculite naturelle à un diamètre inférieur à 90 µm



Figure.II.1 : Purification de la vermiculite brute

II.1.1.2. Modification de la vermiculite par un alkyl ammonium

La solution d'intercalation est préparée comme suit : on chauffe environ 200mL d'eau distillé jusqu'à 80°C puis on ajoute une quantité suffisante de surfactant HDTA (Hexadecyltrimethylammonium Bromide) pour remplacer tous les cations Na^+ par cette matière, on laisse chauffer avec agitation 3 heures. Lorsque passe 2 heures, dans un autre b cher d'un litre on verse 600 ml eau distillé et chauff e   80C  on ajoute 20 g de Vermiculite et laisse agiter une heure. Donc verser le premier b cher dans le deuxième et laisse chauffer avec l'agitation pendant 3 heures. arrête le chauffage et laisse l'agitation 24 heures. Laisse décanter et laver plusieurs fois et dernier lavage avec l'eau distillé et l'éthanol (400ml d'eau +400 mL d'ethanol) jusqu'à le test négatif avec AgNO_3 .

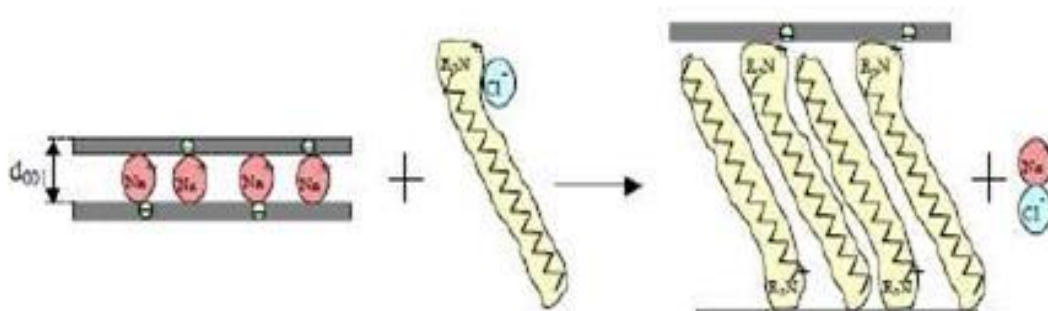


Figure.II.2 : Principe d'intercalation de la vermiculite (Cas de la Ver-Na).

HDTA (Hexa decyltrimethy l'ammonium Bromide) est utilisé dans cette étude, sa formule chimique est $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$ et il possède masse molaire de $364.45 \text{ (g/mol}^{-1}\text{)}$.

La structure de ce surfactant dans la figure II.2:

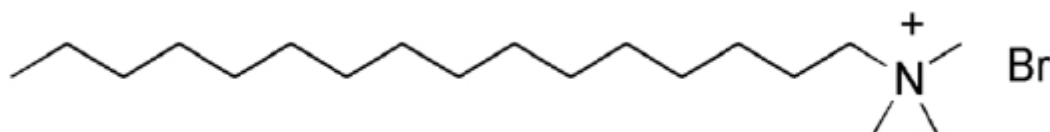


Figure.II.3 : Structure de Hexadecyltrimethylammonium Bromide.

II.2.Méthodes d'analyse**II.2.1.Spectroscopie UV-Visible**

La spectrophotométrie UV/Visible est basée sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine du proche ultraviolet (UV) au très proche infrarouge (IR), soit entre 180 et 800 nm.

Cette partie du spectre apporte peu d'informations structurales, 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.

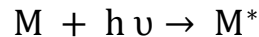


Figure.II.4 :L'appareil d'UV/Visible (SHIMADZU UV-2401PC).

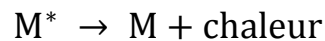
II.2.1.1.L'absorption d'un rayonnement

En langage spectroscopie, l'absorption est un phénomène au cours duquel une espèce chimique dans un milieu transparent atténue sélectivement l'intensité du rayonnement électromagnétique incident, à certaines fréquences, selon la théorie quantique, chaque particule élémentaire (atome, ion ou molécule) possède un ensemble unique d'états énergétiques. L'état dont le niveau énergétique est le plus bas est l'état fondamental. A la température ambiante, l'état fondamental prédomine. Lorsqu'un photon passe au voisinage d'une particule, il peut être absorbé si seulement l'énergie du photon est exactement égale à la différence d'énergie entre l'état fondamental et un des états d'énergie plus élevée de la particule.

Dans ces conditions, l'énergie du photon est transférée à l'atome, l'ion ou la molécule, qui passe à un état d'énergie plus élevée qu'on appelle un état excité. L'excitation d'une espèce M de son état fondamental à son état excité M* peut être représentée par l'équation :



Après un temps court (10^{-6} , 10^{-9} s) l'espèce excitée revient à son état fondamental, ce phénomène de relaxation qui entraîne une légère augmentation de température du milieu est décrit par l'équation :



Pour décrire commodément les propriétés absorbantes d'une espèce, on utilise son spectre d'absorption, c'est-à-dire un graphique d'une fonction de la longueur d'onde, de la fréquence ou du nombre d'onde. On emploie couramment deux termes pour mesurer l'atténuation des faisceaux : la transmittance et l'absorbance.

II.2.1.2. La transmittance (T):

Est la fraction du rayonnement électromagnétique incident qui est transmise par un échantillon

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{Loi de Lambert})$$

I₀ : Intensité de la lumière incidente.

I : Intensité de la lumière transmise (I toujours inférieur de I₀).

T : Transmittance, souvent exprimée en %.

II.2.1.3. L'absorbance (A)

L'absorption de la lumière est directement proportionnelle à la fois à la concentration du milieu absorbant et à l'épaisseur de la cuve où se trouve le milieu.

Notons que l'absorbance augmente lorsque l'atténuation du faisceau augmente, c'est-à-dire lorsque la transmittance diminue.

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = -\text{Log}(T) \quad (\text{loi de Beer})$$

Le domaine spectral de l'UV/Visible est largement exploité en analyse quantitative.

Les mesures reposent sur la loi de Beer-Lambert qui relie, moyennant certaines conditions, l'absorption de la lumière par un composé à sa concentration.

II.2.1.4. Loi de Beer Lambert

$$A = \log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \sum_{i=0}^n \varepsilon \lambda, i. l. C_i$$

Où

A : désigne l'absorbance (sans unité).

l : l'épaisseur de la solution traversée (cm).

C_i : la concentration molaire du composé i (mol.L⁻¹).

ελ : le coefficient d'extinction molaire a la longueur d'onde a laquelle on fait la mesure (L.mol⁻¹ .cm⁻¹) .

λ : la longueur d'onde du rayon lumineux traversant la solution (nm).

II.2.1.5. La mesure d'absorbance

La lumière arrivant sur un échantillon peut être transmise, réfractée, réfléchi, diffusée ou absorbée. La loi de Beer-Lambert, qui ne concerne que la fraction absorbée, n'est vérifiée que dans les conditions suivantes :

- ✓ La lumière utilisée doit être monochromatique .
- ✓ Les concentrations doivent être faibles .
- ✓ La solution ne doit être ni fluorescente ni hétérogène .
- ✓ Le soluté ne doit pas donner lieu a des transformations photochimiques[72,73]

II.2.2. pH mètre

L'instrument Hanna pH 211 est un pH-mètre de laboratoire à microprocesseur conçu pour la mesure du pH et de la température. Les mesures du pH sont compensées en température, manuellement ou automatiquement grâce à la sonde de température.

L'instrument est équipé de larges afficheurs à cristaux liquides, permettant d'afficher simultanément le pH. L'étalonnage a été effectué à l'aide de solutions tampons commerciales de pH 4 et 10.



Figure.II.5 : pH-mètre (HANNA instrument 211).

II.3.Méthode de caractérisation

II.3.1.Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge IRTF

La spectrométrie infrarouge est sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires. Elle constitue une méthode d'analyse des environnements locaux quel que soit l'état physique du système étudié.



Figure.II.6 : Spectroscopie de l'Infra Roug

II.3.1.1.Principe:

Dans les conditions normales de température et de pression (CNTP), les atomes et groupements fonctionnels, constituant la matière, sont animés de mouvement vibratoires. Si ces constituants sont exposés à un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon des mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation).

II.3.1.2.Appareillage:

Les mesures ont été effectuées en réflexion diffuse. L'échantillon est mélangé avec KBr pour atténuer les pertes en énergie. La radiation pénètre à l'intérieur de l'échantillon, subit des effets de réflexion, réfraction, diffusion et absorption puis est réémise dans toutes les directions d'un espace hémisphérique. Les spectres d'absorption ont été réalisés dans le domaine du moyen infrarouge, correspondant à des nombres d'onde ($\nu = 1/\lambda$) compris entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} [74]. L'appareil utilisé est spectromètre infrarouge à transformé de Fourier.

II.3.1.3. Résultats IRTF

Les spectres infrarouges de la vermiculite brute et modifiée organiquement sont représentés respectivement dans les figures Figure.II.7 et Figure.II.8).

Une bande large vers 973 cm^{-1} est attribuée à la fonction Si–O (vibration d'élongation). Deux bandes larges à 503 cm^{-1} et 727 cm^{-1} sont attribuées à la fonction Al–O (vibration d'élongation) [75]. Une bande large vibrationnelle de l'eau vers 3430 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongations asymétriques et symétriques de groupement –OH. Deux bandes ont été observées vers 3650 et 3700 cm^{-1} , attribuées aux vibrations d'élongation des groupements –OH des feuillets. La fréquence à 3650 cm^{-1} est liée à vibrations d'élongations de groupement –OH dans tétraèdre $\text{Mg}(\text{OH})_3$ [76] ; [77]

Pour l'organo-vermiculite, l'interaction de la vermiculite avec des cations tensioactifs a provoqué l'apparition de nouvelles bandes à 2917 et 2850 cm^{-1} , attribuées respectivement à la vibration d'élongation antisymétrique et symétrique du groupement CH_2 de la chaîne alkyle.

Alors, la caractérisation par IRTF confirme la présence des cations alkyls ammonium dans la surface de la vermiculite.

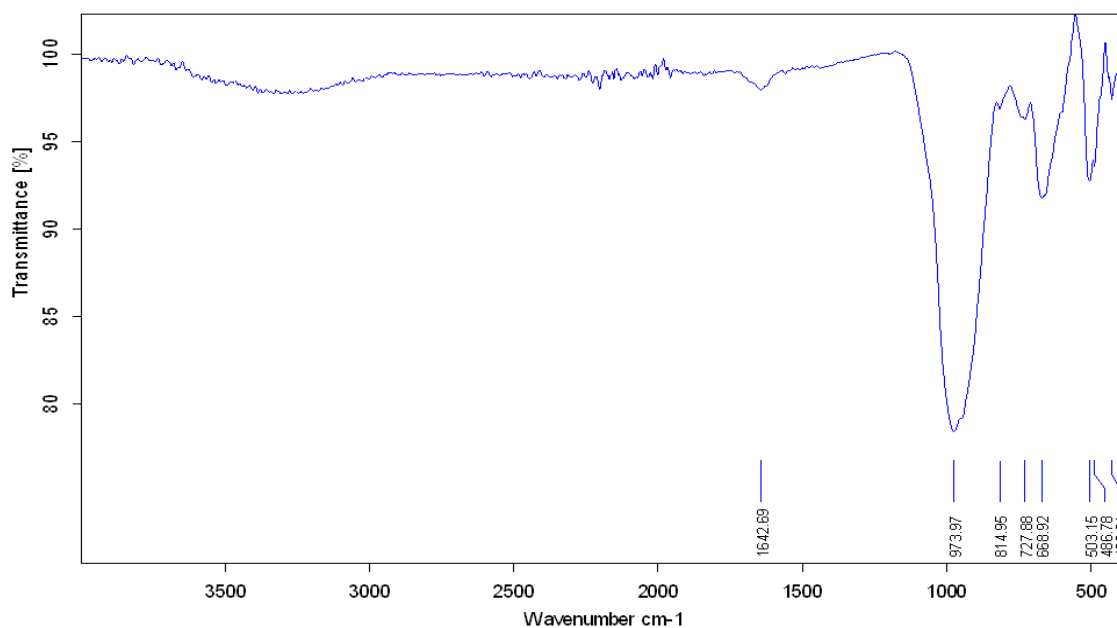


Figure.II.7 : Spectre infrarouge de la vermiculite brute

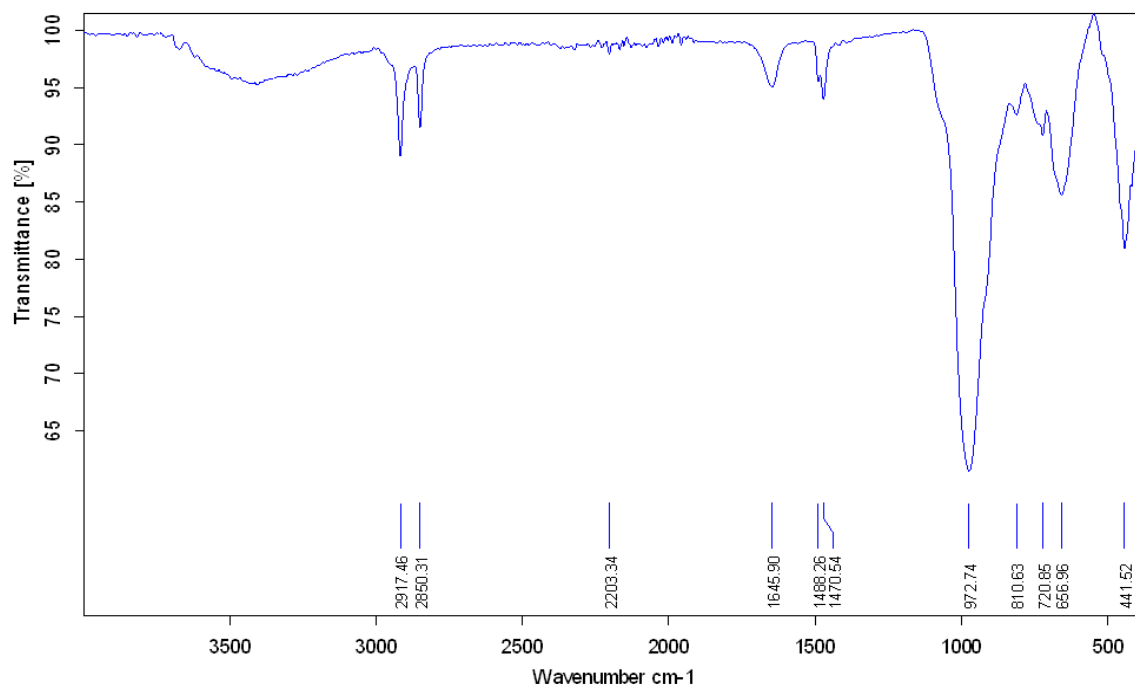


Figure.II.8 : Spectre infrarouge de la vermiculite modifiée organiquement

II.3.2. Caractérisation par adsorption du colorant bleu de méthylène (mesure du Surface spécifique)

La surface spécifique d'un solide joue un rôle essentiel dans l'élimination des composés organiques par rétention. Plusieurs méthodes sont généralement utilisées dans sa détermination. Le bleu de méthylène (BM) est un colorant cationique d'indice CI 52015, sa formule est $C_{16}H_{18}N_3S^+Cl^-$ et sa masse molaire est de $319,85 \text{ mol.g}^{-1}$. Son numéro de cas (CAS 61-73-4). La structure moléculaire de ce colorant est comme représentée sur la Figure.II.9, son spectre visible est donné dans Figure.II.10 :

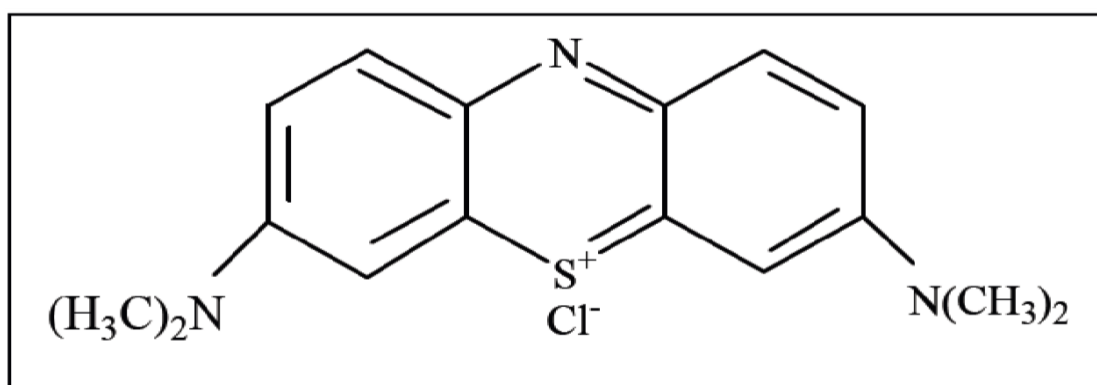


Figure.II.9 : Formule chimique du bleu de méthylène

Nous avons utilisé le BM pour estimer la surface spécifique de la vermiculite brute et modifiée

II.3.2.1. Spectre d'absorption en UV-visible:

Le spectre d'absorption du colorant de bleu de méthylène (Figure II.10) a été effectué à l'aide d'un spectrophotomètre de type SHIMADZU UV 2401 PC. La longueur d'onde maximale d'une solution de colorant à 15 mg.L^{-1} est obtenue directement par balayage spectral entre 190 et 800 nm. La longueur d'onde du maximum d'absorption de colorant bleu de méthylène est de : 664nm. Chimique est représentée sur Figure.II.10 :

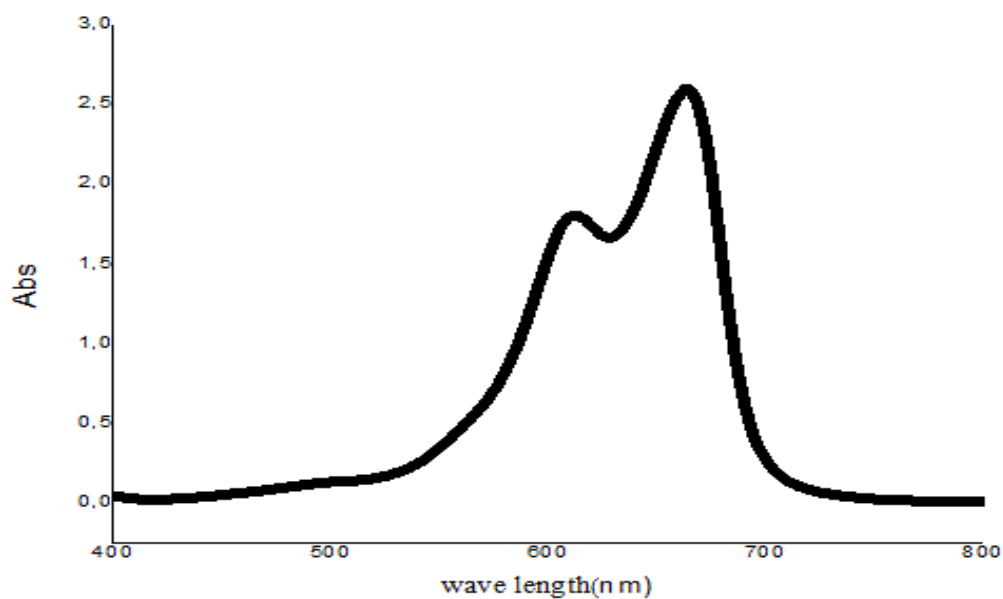


Figure.II.10 : Spectre d'absorption en UV-visible du colorant bleu de méthylène

II.3.2.2. Traçage de la courbe d'étalonnage:

On utilise une spectrophotométrie (SHIMADZU UV-2401PC) pour déterminer les absorbances de solution colorée de Bleu Méthylène. Pour cela on prépare d'abord une solution mère de BM avec une concentration de 1g.L^{-1} , à partir de cette solution on prépare des solutions filles diluées dans des fioles de 50 ml.

Tableau II 1: variation de l'absorbance en fonction de concentration de BM

C (mg/l)	0	5	15	20
Abs	0	0.909	2.552	3.238

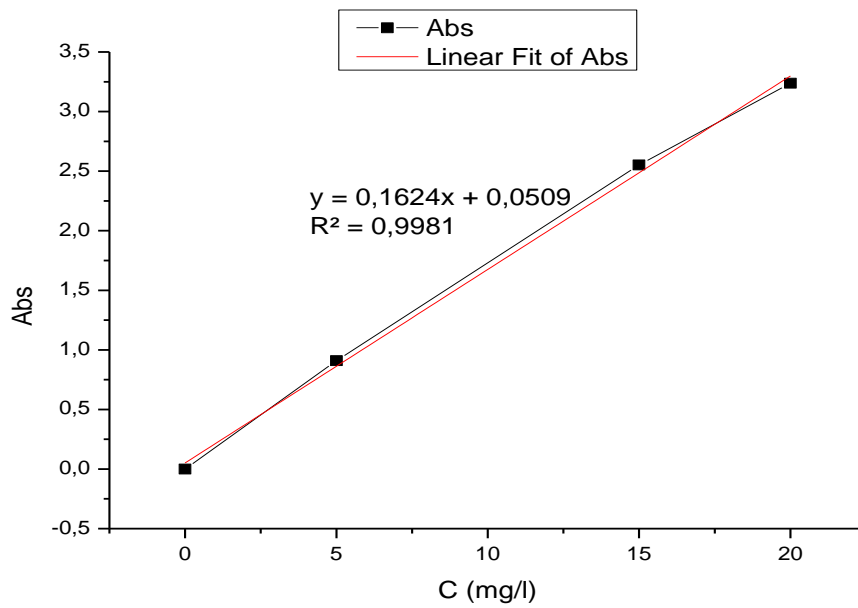


Figure.II.11 : courbe d'étalonnage de Bleu Méthylène.

La courbe est une droite passe par l'origine, avec un coefficient de corrélation plus élevé ($R^2 = 0,998$). $Abs=0.1624C+0.05$

II.3.2.3. Adsorption de Bleu Méthylène par Ver-bru et Ver-mod :

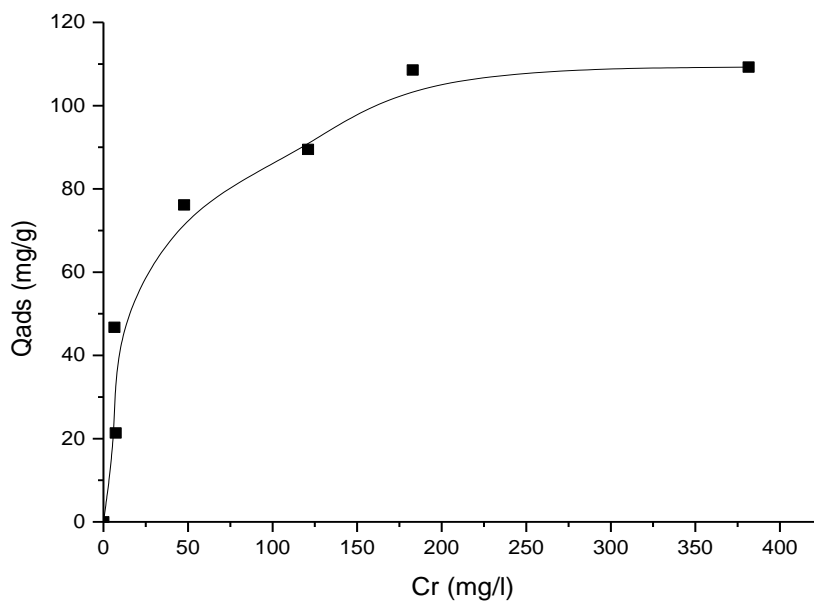


Figure.II 12: Isothermes expérimentales d'adsorption à pH = 6 et à 20 °C du bleu de Méthylène (BM) sur Ver-bru

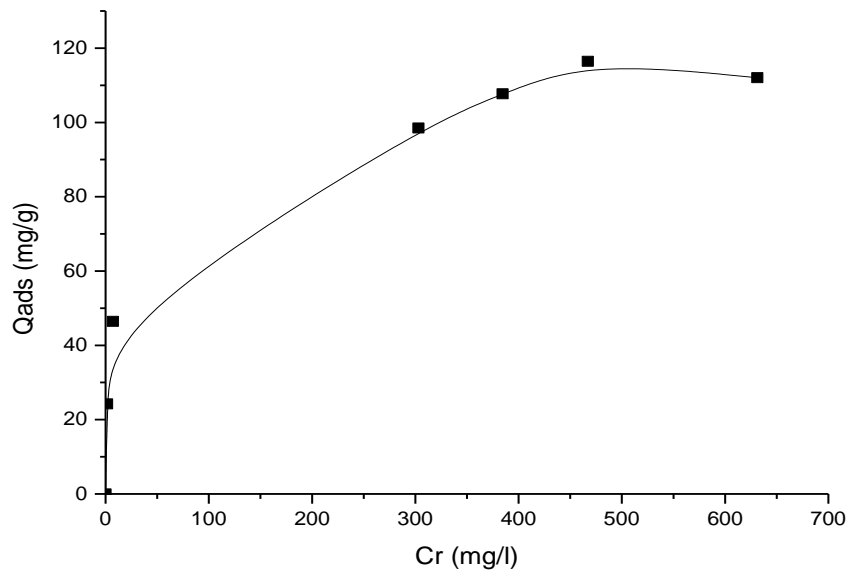


Figure.II.13 : Isothermes expérimentales d'adsorption à pH = 6 et à 20 °C du bleu de Méthylène (BM) sur Ver-mod

Une solution mère de BM avec une concentration de 1 g.L⁻¹. Cette solution a été convenablement diluée par l'eau distillée à la concentration initiale désirée. Ainsi, l'adsorption du bleu de méthylène a été étudiée sur les Ver-bru et Ver-mod. Des études d'adsorption ont été réalisées avec 0.1g de Ver-bru et Ver-mod introduit dans 50 ml de solution de BM avec différentes concentrations initiales entre (50 – 800 mg.L⁻¹).

Le pH des solutions a été ajusté à pH = 6, en utilisant des solutions d'acide nitrique (0,1 et 0.01 mol.L⁻¹) ou de l'hydroxyde de sodium (0,1 et 0.01 mol.L⁻¹).

L'équilibre d'adsorption du BM sur les matériaux a été atteint après 18 h d'agitation à 20 °C. Après filtration, les concentrations à l'équilibre de BM ont été déterminées par spectrophotométrie (SHIMADZU UV-2401PC) à 664 nm. Cette longueur d'onde correspond au pic d'absorption maximum du BM. La quantité à l'équilibre de BM adsorbé sur Ver-bru et Ver-mod (q_e en mg.g⁻¹).

Des isothermes d'adsorption du BM ont été simulées par le modèle de Langmuir en utilisant l'équation linéarisée de Langmuir :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L \times q_m} \times \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m}$$

où

K_L : est la constante de Langmuir et q_m (mg.g⁻¹) est la quantité maximale de colorant qui peut être adsorbée. La quantité maximale de BM adsorbé permet l'estimation de l'aire de la surface spécifique de l'échantillon couverte par la molécule de BM (S_{BM}) à partir de l'équation

$$S_B = \frac{q_m}{M_{BM}} \times N_A \times A_m$$

Avec $N_A = 6.023 \times 10^{23}$ (nombre d'Avogadro).

Avec une surface moléculaire du BM (A_m) de 1,30 nm² et une masse molaire (M_{BM}) de BM de 319,85 .mol.g⁻¹ [76].

Tableau II.2 : La surface spécifique de Ver-bru et Ver-mod

Les colorants	La surface spécifique (m ² .g ⁻¹)
Ver-Bru	284,65
Ver-Mod	278,16

La surface spécifique de Ver-mod calculée par adsorption du bleu de méthylène a été diminuée puisque ce dernier ne peut pas échanger avec la matière organique par contre pour la Ver-bru où l'échange cationique est le majeur processus d'adsorption, tandis que l'interaction de l'argile modifiée organiquement avec le bleu méthylène est de celle force de Van der-Walls, liaison chimique et ion-dipôle ; alors le BM ne couvre pas la surface totale de l'argile qui conduit à une diminution du quantité adsorbé conséquent à diminution de la surface spécifique.

Isotherme de Langmuir :

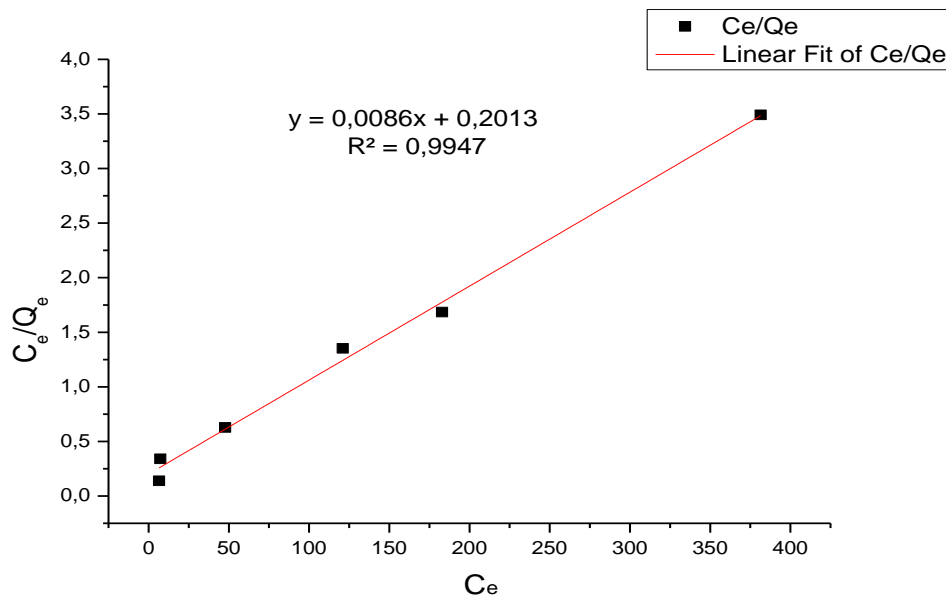


Figure.II.14: L'linéarisation de l'équation de Langmuir pour l'adsorption de bleu Méthylène sur ver-bru à T= 20° C

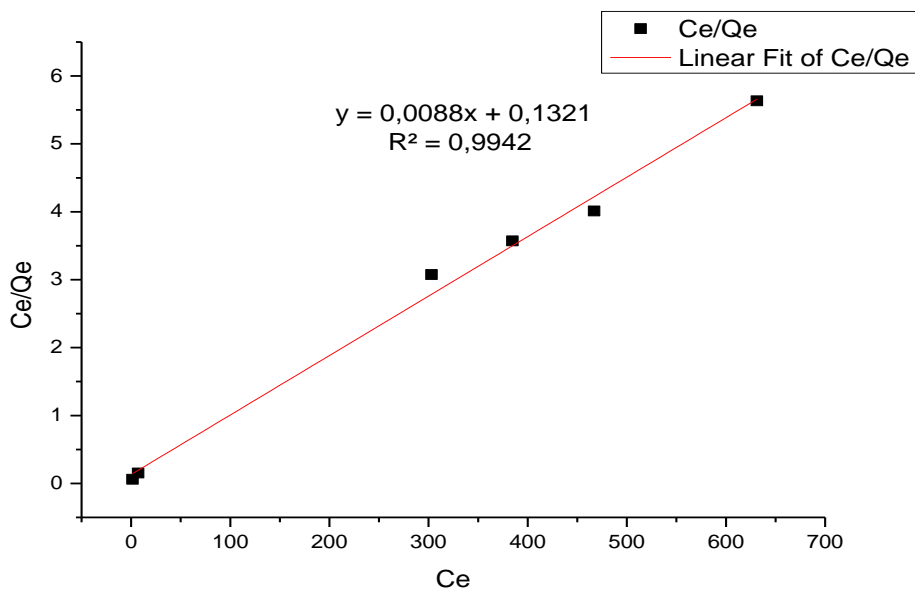


Figure.II.15: L'linéarisation de l'équation de Langmuir pour l'adsorption de bleu Méthylène sur ver-mod à T= 20° C

II.3.3. Les valeurs de pH du point de charge zéro (PH PZC) des Ver-bru et Ver-mod :

Le point de charges nulles pH_{PZC} est le paramètre correspond au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle.

Cette méthode consiste à ajouter une solution d'acide chlorhydrique (0.1 ou 1N) ou de soude (0.01 ou 1N), à une solution de NaCl (0,01 M) de volume 50 ml pour justifier le pH (2-12). Lorsque le pH de la solution de NaCl est fixe, on y additionne 0,075 g de Ver-Bru et Ver-Mod). L'ensemble est laissé sous agitation pendant 48 heures, et le pH final est alors noté par PH mètre (HANNA instrument pH 211). Sur la figure II.10, nous avons tracé l'évolution du pH final (après addition des Ver-bru et Ver-mod) en fonction du pH initial ajusté.

Les valeurs d'entrecroisement de ces courbes avec la ligne droite de ($pH_f = pH_i$) sont reportées dans le tableau (II.3).

Tableau II.3 : Le point de charges nulles pH_{PZC} du Ver-bru et Ver-mod

Vermiculite	(pH_{PZC})
Ver-Bru	7.6
Ver-Mod	8.8

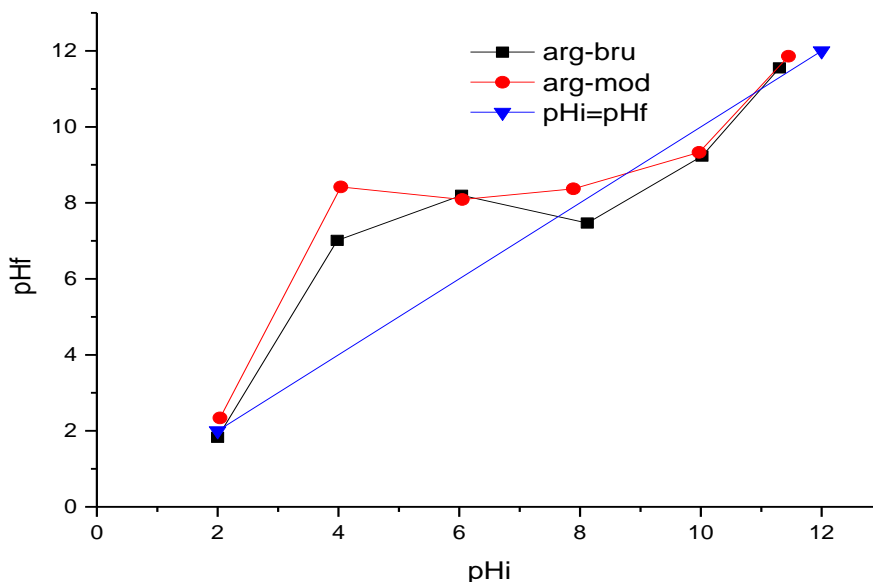


Figure II.16 : Les variations de pH_f en fonction de pH_i des échantillons de Ver-bru et Ver-mod.

Chapitre (III)

*Adsorption de Vert
de Malachite et acide
rouge sur vermiculite
brute et modifiée*

Chapitre III Adsorption de VM et AR sur vermiculite brute et modifié

Dans ce chapitre nous avons appliqué ce matériau préparé au domaine d'adsorption du colorant choisi (Malachite green).

III.1. Choix des colorants

Le choix du colorant répond aux critères suivants

- ✓ Solubilité élevée dans l'eau.
- ✓ Analyse par spectrophotomètre UV/visible.
- ✓ Stabilité permanente.

III.2.1. Caractéristiques physicochimiques du colorant Vert de Malachite

Le vert de malachite (ou vert d'aniline, ou vert de diamant B) est un produit chimique toxique principalement connu pour ses qualités de colorant bleu-vert. Le nom de « Vert de Malachite » provient du nom d'un carbonate minéral : la Malachite.

Une caractéristique intéressante du vert Malachite est sa propriété d'indicateur coloré de pH en chimie (Il possède deux zones de virages, une en milieu très acide et une en milieu très basique). Outre comme colorant, en tant que toxique à large spectre, il a aussi été employé comme pesticide antiparasitaire et utilisées dans les textiles [78]

L'ensemble de leurs propriétés sont récapitulés dans le tableau (III.1) :

Tableau (III.1): Caractéristiques physico-chimiques du vert de malachite

Nom commercial	Malachite green
Index de couleur	42000
Formule chimique	$C_{52}H_{54}N_4O_{12}$
Masse molaire (mol.g)	927.02
Numéro de cas	2437-29-8
Solubilité dans l'eau	Elevée
Etat	Cristaux
Couleur	Bleu-vert
λ max (nm)	617 nm(H ₂ O)
pH	3.8- 4 (20°C, 100 mg.L ⁻¹)



Figure III.1 : vert de malachite

III.2.2. Spectre d'absorption en UV-visible

Le spectre d'absorption du colorant de vert de malachite (figure III.2) a été effectué à l'aide d'un spectrophotomètre de type SHIMADZU UV 2401 PC. La longueur d'onde maximale d'une solution de colorant à 5 mg. L^{-1} est obtenue directement par balayage spectral entre 190 et 800 nm. La longueur d'onde du maximum d'absorption de colorant Vert de malachite est de : 617 nm. Chimique est représentée sur la figure III.1 :

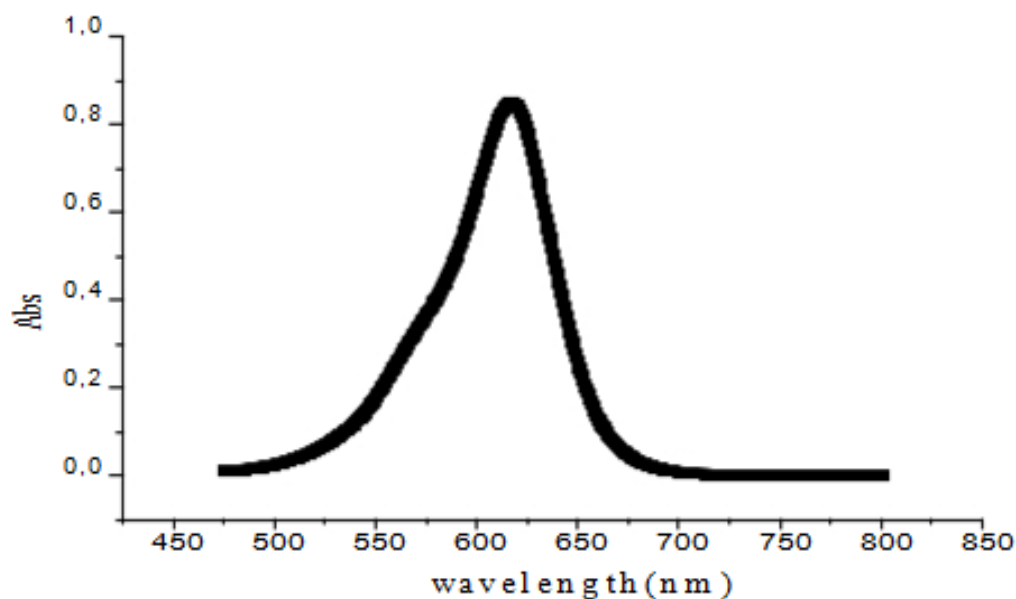


Figure III.2 : Spectre d'absorption en UV-visible du colorant Vert de malachite.

III.2.3. Caractéristiques physicochimiques du colorant Acide rouge

Tableau (III.2): Caractéristiques physico-chimiques d'Acide Rouge .

Nom commercial	Acide rouge
Formule chimique	$C_{24}H_{21}ClN_4O_6S_2, Na$
Masse molaire (mol.g)	587,97
Solubilité dans l'eau	Elevée
Couleur	Rouge
λ_{max} (nm)	501.5 (H ₂ O)
pH	7 (20°C, 100 mg.L ⁻¹)

III.2.4. Spectre d'absorption en UV-visible

Le spectre d'absorption du colorant d'acide rouge (figure III.3) a été effectué à l'aide d'un spectrophotomètre de type SHIMADZU UV 2401 PC. La longueur d'onde maximale d'une solution de colorant à 5 mg. L⁻¹ est obtenue directement par balayage spectral entre 190 et 800 nm. La longueur d'onde du maximum d'absorption de colorant Acide rouge est de : 501.5 nm. Chimique est représentée sur la figure III.1 :

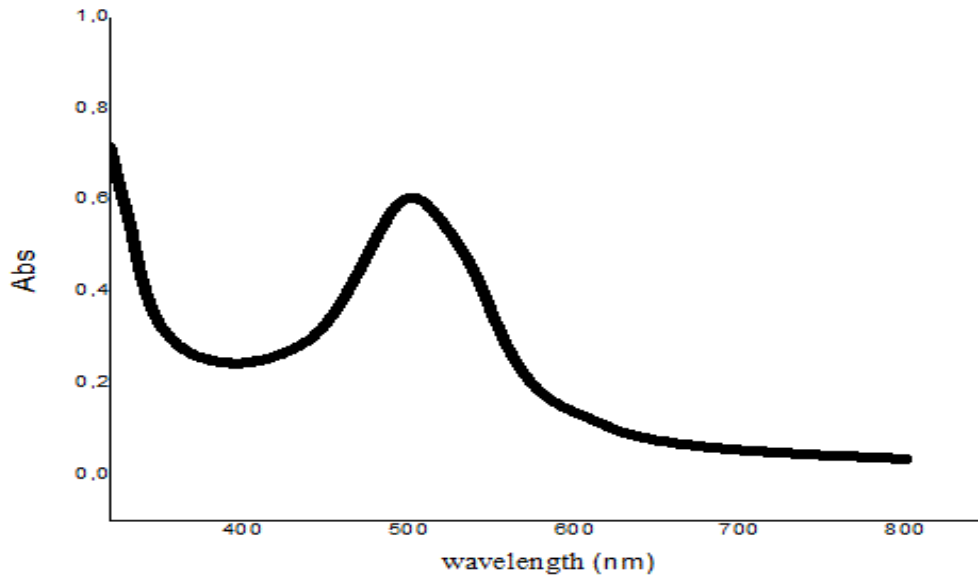


Figure III.3 : Spectre d'absorption en UV-visible du colorant d'acide rouge

III.3. Protocoles expérimentaux

III.3.1. Préparation des solutions du colorant Vert de Malachite et Acide Rouge

III.3.1.1. Préparation des solutions du colorant Vert de Malachite

Les solutions mères en Vert de Malachite ont été préparées par dissolution d'une masse précise de leur sel dans l'eau distillée. Nous avons préparé des volumes importants (1 litre) de solution mère de colorant à une concentration de 1 g.L^{-1} . Les solutions filles ont été obtenues par des dilutions jusqu'aux concentrations désirées. Une courbe d'étalonnage du colorant a été établie pour déterminer les concentrations résiduelles.



Figure III.4 : solution du colorant Vert de malachite.

III.3.1. 2. Méthode de dosage des solutions du colorant Vert de Malachite

Plusieurs méthodes peuvent être mise en œuvre pour le dosage des colorants. Parmi les nombreuses méthodes d'analyse quantitative, la spectrophotométrie UV visible a été retenue du fait de leur large domaine d'application et de leur adéquation avec nos besoins.

III.3.1.3. Etablissement de la courbe d'étalonnage

Pour tracer la courbe d'étalonnage du colorant, nous avons déterminé les valeurs de l'absorbance correspondant aux différentes concentrations des solutions de colorant. Nous avons utilisés une méthode qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration 100 mg.L^{-1} , à partir de cette solution mère, nous préparons par dilutions successives une série de solutions étalons "filles", de concentration comprise entre 5 et 20 mg.L^{-1} . Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotométrie (SHIMADZU UV-2401 PC) à une longueur d'onde de 617 nm. Nous établissons la droite d'étalonnage représentant l'absorbance en fonction de la concentration en colorant ($A = f(C)$) et qui obéit à la relation de Béeer- Lambert. La courbe d'étalonnage du colorant est montrée sur la figure (III.5).

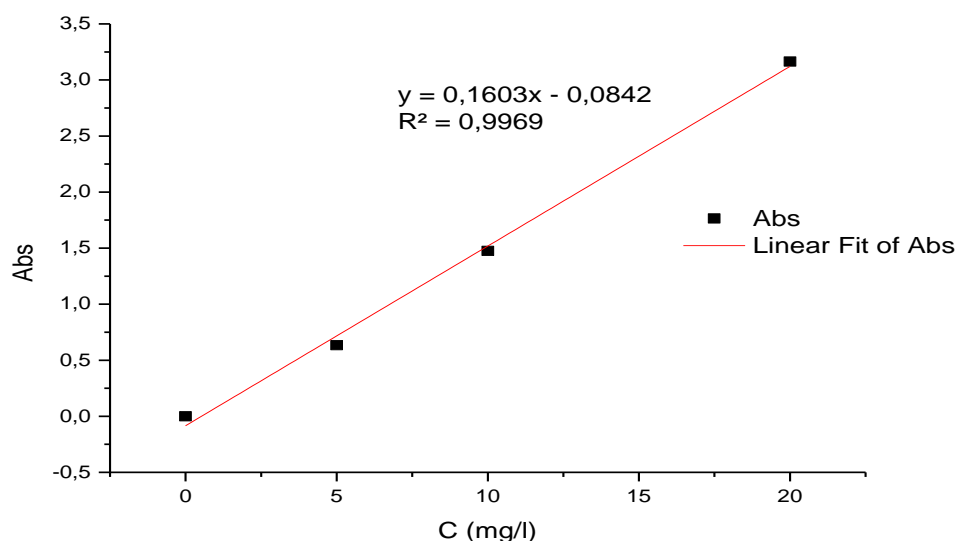


Figure III.5 : Courbe d'étalonnage de Vert de Malachite

La courbe obtenue est linéaire ; les données expérimentales rapportées dans la figure III.5. Indiquent une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de corrélation plus élevé ($R^2 = 0,996$). La valeur haute du coefficient de corrélation de la courbe d'étalonnage observée nous permet de considérer que le coefficient d'extinction molaire est constant sur un gramme de concentration étudiée. La concentration en colorant déterminée à

Chapitre III Adsorption de VM et AR sur vermiculite brute et modifié

partir de l'équation de la droite de Régression linéaire est : $C \text{ (mg. L}^{-1}\text{)} = [(Abs - 0,1603) / 0,0842]$ ou Abs est l'absorbance.

III.3.1.4. Préparation des solutions du colorant Acide Rouge

Les solutions mères en Acide Rouge été préparées par dissolution d'une masse précise de leur sel dans l'eau distillée. Nous avons préparé des volumes importants (1 litre) de solution mère de colorant à une concentration de 1 g.L^{-1} . Les solutions filles ont été obtenues par des dilutions jusqu'aux concentrations désirées. Une courbe d'étalonnage du colorant a été établie pour déterminer les concentrations résiduelles.



Figure III .6 : solution du colorant Acide Rouge.

III.3.1.5.Méthode de dosage des solutions du colorant Acide Rouge

Plusieurs méthodes peuvent être mise en œuvre pour le dosage des colorants. Parmi les nombreuses méthodes d'analyse quantitative, la spectrophotométrie UV-visible a été retenue du fait de leur large domaine d'application et de leur adéquation avec nos besoins.

III.3.1.6.Etablissement de la courbe d'étalonnage

Pour tracer la courbe d'étalonnage du colorant, nous avons déterminé les valeurs de l'absorbance correspondant aux différentes concentrations des solutions de colorant. Nous avons utilisés une méthode qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration 100 mg.L^{-1} , à partir de cette solution mère, nous préparons par dilutions successives une série de solutions étalons "filles", de concentration comprise entre 5 et 80 mg.L^{-1} . Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotométrie (SHIMADZU UV-2401 PC) à une longueur d'onde

de 501.5 nm. Nous établissons la droite d'étalonnage représentant l'absorbance en fonction de la concentration en colorant ($A = f(C)$) et qui obéit à la relation de B er- Lambert. La courbe d'étalonnage du colorant est montr e sur la figure (III.7).

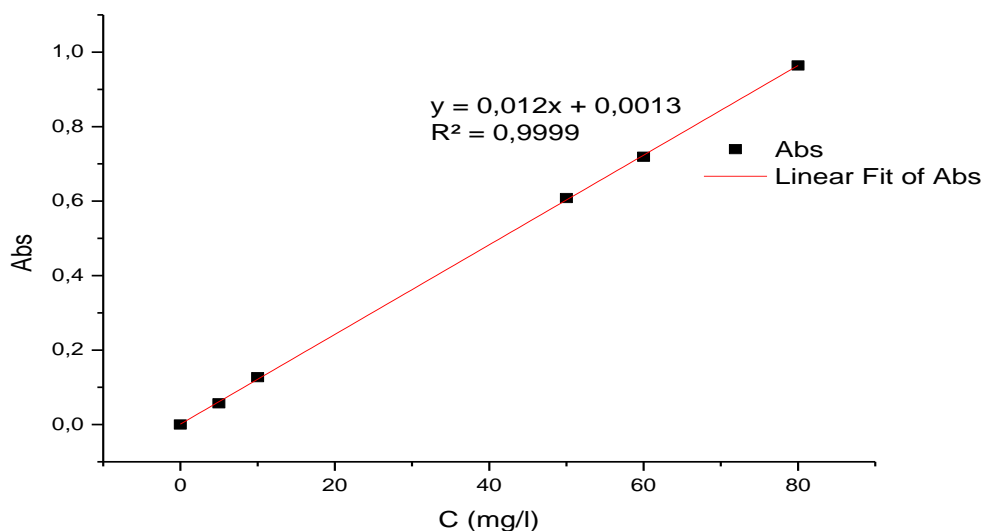


Figure III .7 : Courbe d'étalonnage d'Acide Rouge.

La courbe obtenue est linéaire ; les données expérimentales rapport es dans la figure III.7. Indiquent une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de corélation plus élevé ($R^2 = 0,999$). La valeur haute du coefficient de corélation de la courbe d'étalonnage observ e nous permet de considérer que le coefficient d'extinction molaire est constant sur un gramme de concentration  tudi e.

La concentration en colorant d termin e à partir de l'équation de la droite de régression linéaire est : $C \text{ (mg.L}^{-1}\text{)} = [(Abs - 0,0013)/0,012]$ ou Abs est l'absorbance.

III.3.2. Protocole expérimental d'adsorption en « batch »

Les essais d'adsorption de colorant Malachite Green et acide rouge sur vermiculite brute et modifi e, ont été réalisés dans des b chers en verre de 100 ml, un échantillon de 0.1 g de vermiculite étudiés sont introduits dans 50 ml des solutions des colorants  tudi es concentrations initiales connues C_0 (en mg.L^{-1}). Le pH initial des solutions a été ajusté à l'aide d'un pH-mètre du type « HANNA pH 211 », en utilisant des solutions d'acide nitrique (1 M et 0,1M) et d'hydroxyde de sodium (1 M et 0,1M). La série de b chers fermés avec un parafilm est dispos e sur des agitateurs magnétiques de température constante de 25  C.

Chapitre III Adsorption de VM et AR sur vermiculite brute et modifié

Dans la majorité des tests d'adsorption, pour assurer l'équilibre nous avons choisi un temps de 18 heures. Les suspensions sont filtrées à l'aide de papier filtre. Les filtrats sont ensuite analysés par une spectrophotométrie UV-visible (SHIMADZU UV-2401PC) à 617 nm (vert malachite) et 501.5 nm (acide rouge) afin de déterminer les concentrations résiduelles du colorant en solution. La quantité (q_t) de colorant adsorbée par ver-brute est obtenue par la relation suivante :

Avec :

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

q_e : quantité adsorbée de colorant par gramme d'adsorbant (mg. g^{-1}).

C_0 : concentration initiale du colorant (mg. L^{-1}).

C_r : concentration résiduelle en colorant à l'instant t (mg. L^{-1}).

V : volume de la solution (L).

m : masse de l'adsorbant (g).

Par cette méthode, nous avons réalisé :

- ✓ En premier lieu les cinétiques d'adsorption.
- ✓ En deuxième, l'influence du pH sur l'équilibre d'adsorption.
- ✓ Ensuite, l'effet de masse sur l'équilibre d'adsorption.
- ✓ Ensuite, l'influence de salinité.
- ✓ Aussi l'effet d'ajout d'un tensio acyif (dodécyl sulfate de sodium SDS).
- ✓ Enfin, nous avons réalisé les isothermes d'adsorption.

III.4. Adsorption de vert malachite et Acide Rouge sur vermiculite brute

III.4.1. Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique de l'adsorption est indispensable pour la détermination du temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption ou à un état de saturation d'adsorbant par l'adsorbat. Elle permet également de déterminer, de façon comparative, les quantités de colorant adsorbées en fonction du temps de contact. L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention.

La procédure expérimentale suivie est simple (en batch) et consiste à mettre en contact, 0,1g de ver-brute et en autre cas 0.1g de ver-modifié avec 50 ml de solution du colorant à des concentrations initiales variant de 25 à 100 mg. L^{-1} . Les suspensions sont agitées à 20 °C pendant des durées variables allant de 5 à 360 min. La quantité de colorant adsorbée en fonction du temps $q_t = f(t)$ sont indiqués sur les figures III.8 et figures III.9 :

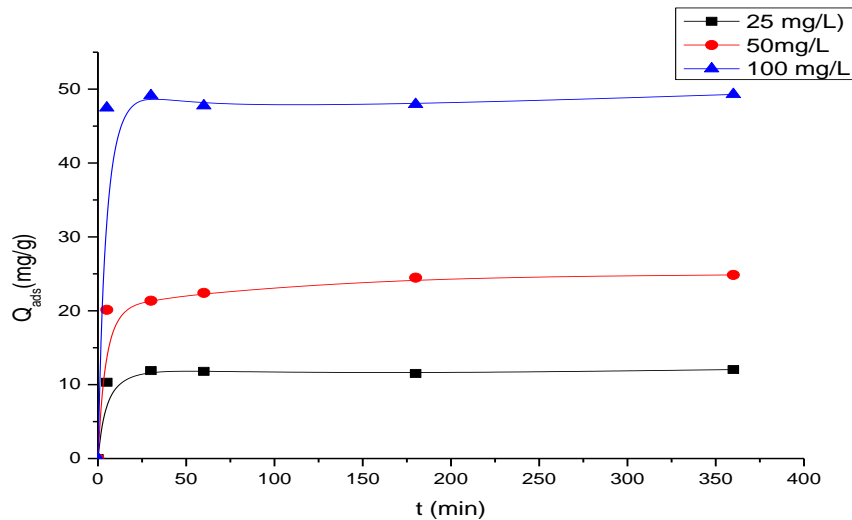


Figure III.8 : Cinétique d’adsorption du Vert de Malachite sur ver-brut avec $C_0=25, 50, 100$ (mg/l), dose d’adsorbant 2 g/L, $T=20\text{ }^\circ\text{C}$.

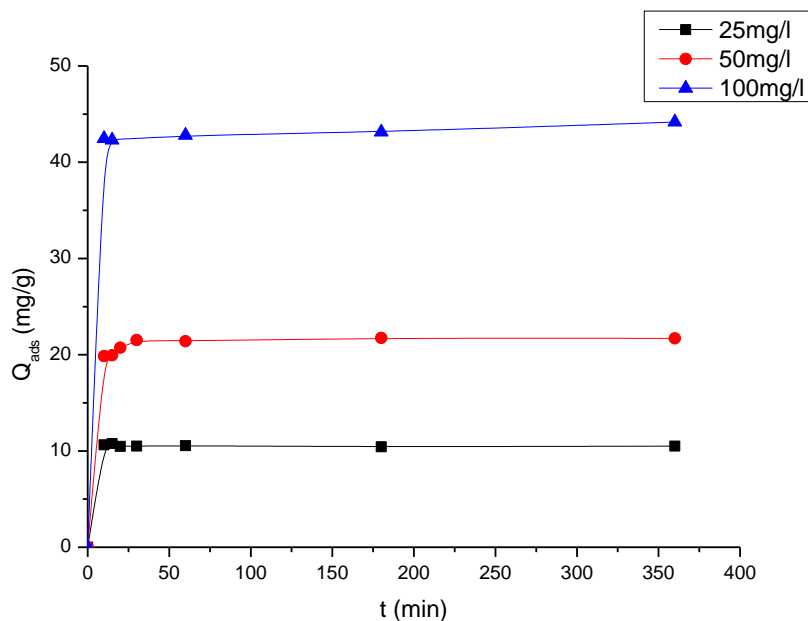


Figure III.9 : Cinétique d’adsorption de l’Acide rouge sur ver-bru avec $C_0=25, 50, 100$ (mg/l). Condition : $C_0=100\text{ mg/l(AR)}$, dose d’adsorbant 2 g/L, $T=20\text{ }^\circ\text{C}$.

Ces graphes représentent la cinétique d’adsorption de MG et AR sur ver-brute montre clairement qu’une augmentation du temps de contact entraîne une amélioration de l’élimination du colorant par cet adsorbant, ainsi que l’adsorption se fait rapidement en début du processus et devient de plus en plus lente au cours du temps d’agitation pour atteindre l’équilibre.

Chapitre III Adsorption de VM et AR sur vermiculite brute et modifié

D'où après 60 minutes de contact plus de 95% de la quantité de MG et AR sont adsorbé.

On peut diviser cette cinétique en trois étapes :

- ✓ Une première étape courte qui correspond à une adsorption rapide inférieure à 20 minutes
- ✓ Le second est moins rapide que la première montre un équilibre progressif, Elle se situe dans l'intervalle compris entre 20 et 60 minutes.
- ✓ Dans la troisième étape, l'adsorption du soluté est lente et stable. Les quantités adsorbées évoluent plus lentement jusqu'à atteindre un plateau ou un palier de saturation correspondant à l'équilibre où les capacités d'adsorption du soluté sont maximales. L'équilibre d'adsorption est atteint après 60 minutes de contact.

III.4.2. Modélisation (Ordre cinétique de l'adsorption)

Les plus couramment modèles cinétiques adaptés sont le modèle pseudo ordre 1 et le modèle pseudo ordre 2 dépendant des réactions d'adsorption et le modèle de diffusion intra-particulaire. Ces trois modèles sont détaillés dans le chapitre I, les équations et leurs formes linéarisées sont présentées dans le chapitre (I).

III.4.2.1. Modèle du pseudo-premier ordre

la forme linéaire de ce modèle est :

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

Avec q_e et q_t (mg.g^{-1}) respectivement les quantités de colorant adsorbées à l'équilibre et a l'instant 't', et k_1 (min^{-1}) est la constante de vitesse de la cinétique de pseudo premier-ordre. Les valeurs de k_1 et q_e ont été calculées à partir des pentes et de l'ordonnée à l'origine de ce droite. Les courbes de modélisation première ordre représentent de très mauvais coefficient de corrélation par rapport aux celle de seconde ordre. Nous observons dans ce cas aussi, un écart important entre la valeur de q_e (théorique) et q_e (expérimentale) (voir Tableau (III.3) et Tableau (III.4). Ce qui montre que la cinétique d'adsorption du MG et AR sur la vermiculite brute est n'est pas modélisé par ce modèle.

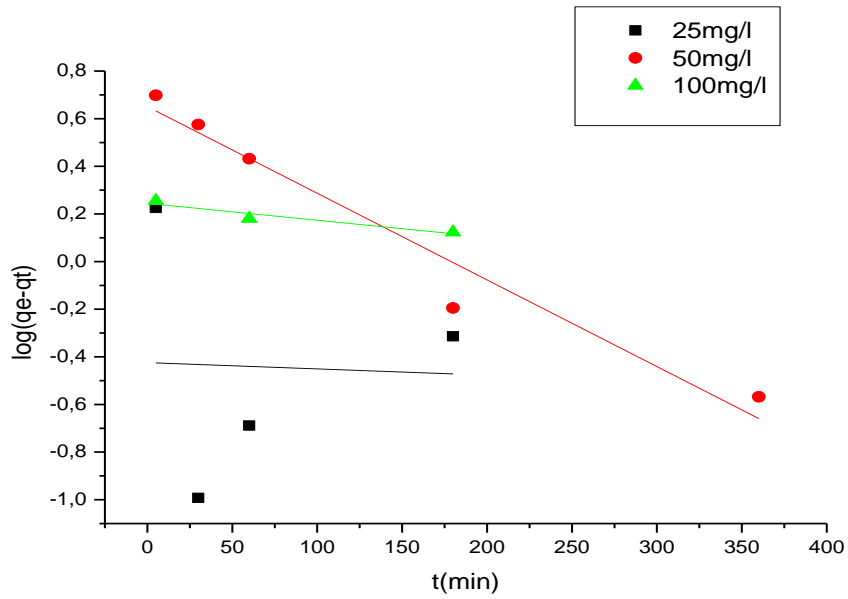


Figure III.10: Cinétiques d'adsorption de Malachite Green par ver-brute : modèle du pseudo-premier ordre.

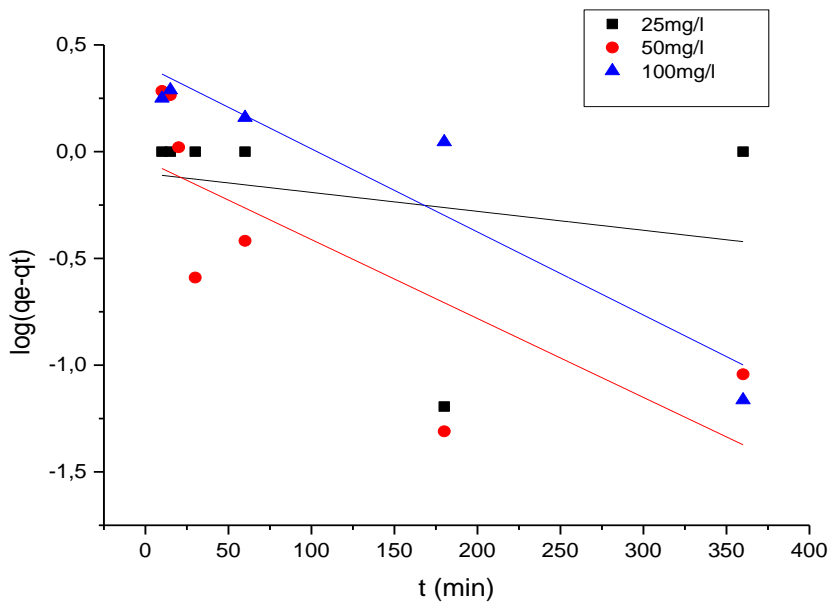


Figure III.11: Cinétiques d'adsorption acide rouge par ver-bru : modèle du pseudo-premier ordre.

III.4.2.2. Modèle de pseudo-deuxième ordre

La forme linéaire de ce modèle est:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + 1/q_e t$$

Où : q_e et q_t (mg/g) respectivement les quantités de colorant adsorbées à l'équilibre et a un temps t , et k_2 (g.mg⁻¹.min⁻¹) la constante de vitesse d'adsorption du deuxième ordre. La constante de vitesse k_2 d'adsorption des colorants sur ver-brute est calculée à partir de courbe linéaire.

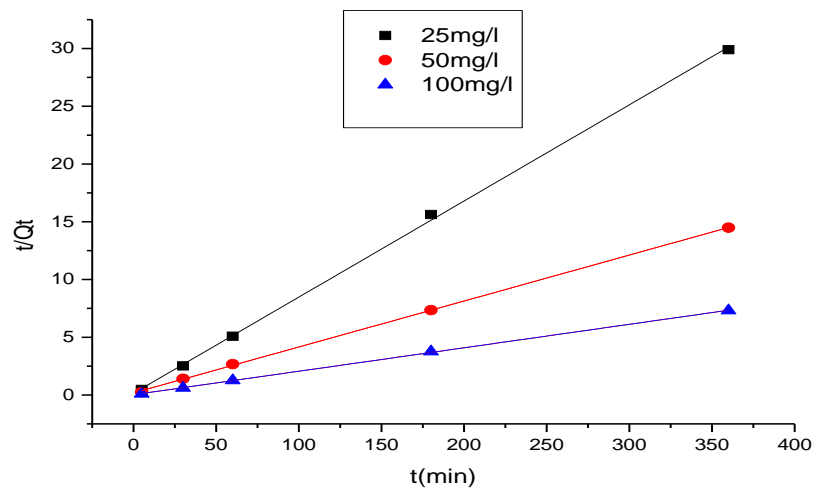


Figure III.12: Cinétiques d'adsorption de vert malachite par ver-bru : modèle de pseudo-deuxième ordre

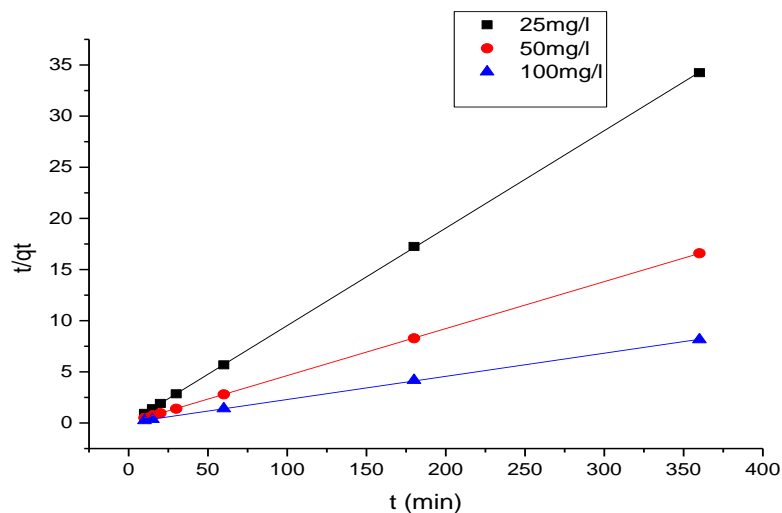


Figure III.13: Cinétiques d'adsorption de Acide Rouge par ver-bru : modèle de pseudo-deuxième ordre

Chapitre III Adsorption de VM et AR sur vermiculite brute et modifié

La courbes t/q_t en fonction du temps t donne une droite. Les constantes cinétiques de ce droit est citées dans le tableau (III.3) et Tableau (III.4). Ces tableaux indiquent que les valeurs du coefficient de corrélation (R^2) pour ce modèle sont plus proches à 1. Le modèle du deuxième ordre donne une meilleure description de la cinétique d'adsorption par rapport au modèle du premier ordre. De même, et d'après les valeurs q_e théorique sont plus proche que celles expérimentales citées dans le tableau (III.3) et Tableau (III.4). Ceci justifie encore que le modèle de réaction de surface de pseudo-second ordre s'applique vraiment très bien, et plus fiable pour déterminer l'ordre de cinétique d'adsorption du colorant MG et AR sur ver-brute.

Tableau (III.3) : Résultats d'application du modèle de pseudo premier-ordre, pseudo second-ordre de vermiculite brute et modifié utilisées dans l'adsorption d'acide rouge

Modèle	Pseudo premier-ordre			
Constantes cinétiques	K_1	q_e (the)	q_e (exp)	R^2
A-rouge	(min^{-1})	(mg/g)	(mg/g)	
25(mg/l)	0,002	0,79	10.554	0,0632
50(mg/l)	0,0085	0,907	21.404	0,5905
100(mg/l)	0,0089	2,526	42.804	0,8918
Modèle	Pseudo second-ordre			
Constantes cinétiques	K_2	q_e (the)	q_e (exp)	R^2
A-rouge	($\text{g.mg}^{-1}/\text{min}$)	(mg/g)	(mg/g)	
25(mg/l)	1,634	10,493	10.554	1
50(mg/l)	0,229	21,786	21.404	1
100(mg/l)	0,123	44,247	42.804	0,999

Chapitre III Adsorption de VM et AR sur vermiculite brute et modifié

Tableau (III.4) : Résultats d'application du modèle de pseudo premier-ordre, pseudo second-ordre de vermiculite brute dans l'adsorption de vert malachite

Modèle	Pseudo premier-ordre			
Constantes cinétiques V-malachite	K_1 (min^{-1})	q_e (the) (mg/g)	q_e (exp) (mg/g)	R^2
25(mg/l)	0,0013	1,21	11.519	0,1669
50(mg/l)	0,76	32,299	23.49	0,9182
100(mg/l)	0.021	1.39	47.74	0,0307
Modèle	Pseudo second-ordre			
Constantes cinétiques V-malachite	K_2 ($\text{g.mg}^{-1}/\text{min}$)	q_e (the) (mg/g)	q_e (exp) (mg/g)	R^2
25(mg/l)	0,117	12,004	11.519	0,9995
50(mg/l)	0,094	25,12	23.49	0,9998
100(mg/l)	0,125	49,261	47.74	0,9998

III.4.3.Effet du pH sur l'adsorption de colorant Vert de Malachite et Acide Rouge

Généralement l'adsorption des colorants dépend du pH, qui peut modifier l'état de la surface d'un adsorbant (influence de la charge de surface) ainsi que l'état moléculaire dans lequel se trouve le composé présent dans la solution. Il peut donc affecter la capacité d'adsorption du solide. Nous avons étudié l'influence du pH sur l'équilibre d'adsorption de VM et AR sur ver-brute. Le pH initial des solutions du colorant de concentration initiale constante 100 mg/l a été varié aux valeurs désirées de 2 à 12 par ajustement par addition de HNO_3 (1M et 0.1M) ou NaOH (1M et 0.1M). Les expériences d'adsorption ont été réalisées dans les conditions opératoires suivantes :

- Volume des solutions 50 ml.
- Masse d'adsorbants 0,1 g.
- Température $T = 20^\circ\text{C}$.
- Temps de contact = 18h.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.14 :

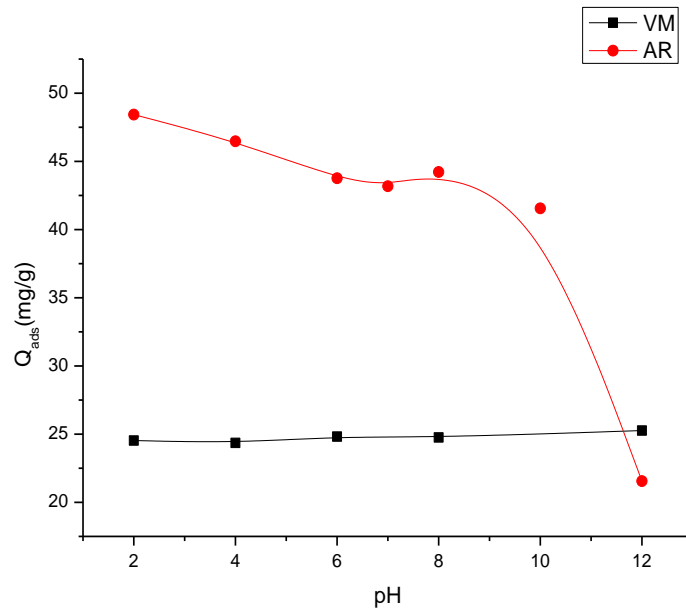


Figure III.14: Les variations des quantités de colorant adsorbé à l'équilibre en fonction du pH. Condition : $C_0=100$ mg/l (VM) et (AR), dose d'adsorbant 2 g/L, $T=20$ °C.

A partir de cette figure (III.14) il peut voir que l'adsorption d'AR sur ver-brute est sensible aux ces variations. L'efficacité d'élimination la plus élevée du AR a été observée à des valeurs de $pH \leq 7$ (PCN). Cette efficacité diminue à des $pH \geq 7$ (PCN). Lorsque le pH initial de la solution diminue, le nombre de groupes chargés négativement à la surface de l'adsorbant diminue, alors que les groupes chargés positivement augmentent. Ce comportement favorise bien l'adsorption d'un colorant anionique, en raison de la présence d'attraction électrostatique. En contraire, lorsque le pH initial de la solution augmente, le nombre de groupes chargés négativement à la surface de l'adsorbant augmente, alors que les groupes chargés positivement diminuent. Ce comportement ne favorise pas l'adsorption d'un colorant anionique, en raison de la présence de répulsion électrostatique. L'adsorption du VM sur ver-brute est Pratiquement indépendante aux variations des pH.

III.4.4.Effet de la quantité d'adsorbant

Afin de déterminer l'équilibre du système adsorbant- adsorbat et pour prévoir le coût de modification d'adsorbant étudié par unité de solution de colorant, il est nécessaire d'étudier L'effet de dose d'adsorbant.

La dépendance de l'adsorption de VM et AR sur la dose d'adsorbant a été étudiée en changeant la dose de ver-brute de 1 à 4 $g.L^{-1}$ maintenant tous autres paramètres constants

pH=6(pour VM) et pH=4(pour AR), t=18h, T=20°C).

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.9 :

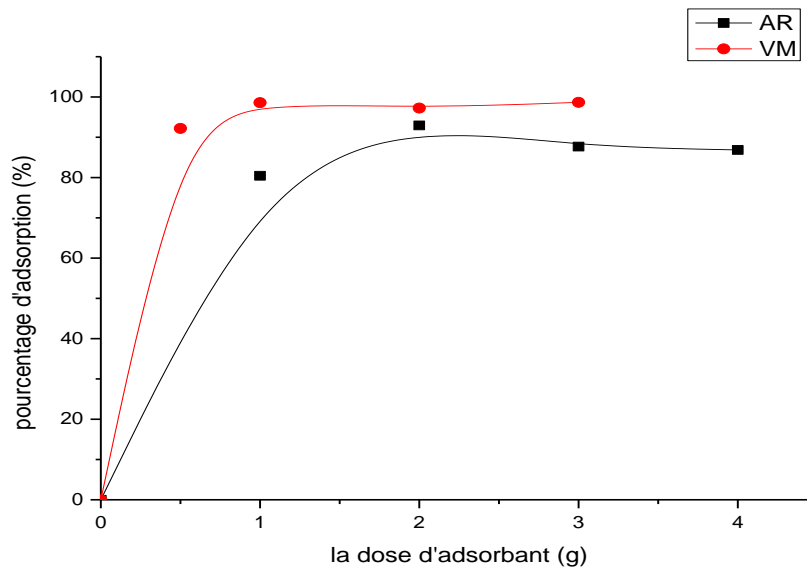


Figure III.15: La pourcentage d'adsorption en fonction de la dose d'adsorbant 1-4 g/L ($C_0=100 \text{ mg.L}^{-1}$, pH=6(VM) pH=4(AR), à 20°C).

Comme montré dans Figure III.15, le maximum d'adsorption était atteint à une dose d'adsorbant de 2 g/L. Après cette dose il devient stable.

Indiquant que la plupart du colorant (> 99.9%) a été enlevé. Ce résultat montre que la dose d'adsorbant a une influence importante sur le pourcentage d'adsorption.

III.4.5. Effet de la salinité

On prépare 50 ml des solutions colorées de VM et AR avec de concentration initiale (100 mg.L^{-1}), et des salinités de NaCl et KCl variant de (0.001 à 0.1M), le PH= 6(VM) et PH= 4(AR), et la masse ver-brut est 0,1g, le temps de contact est 18 h.

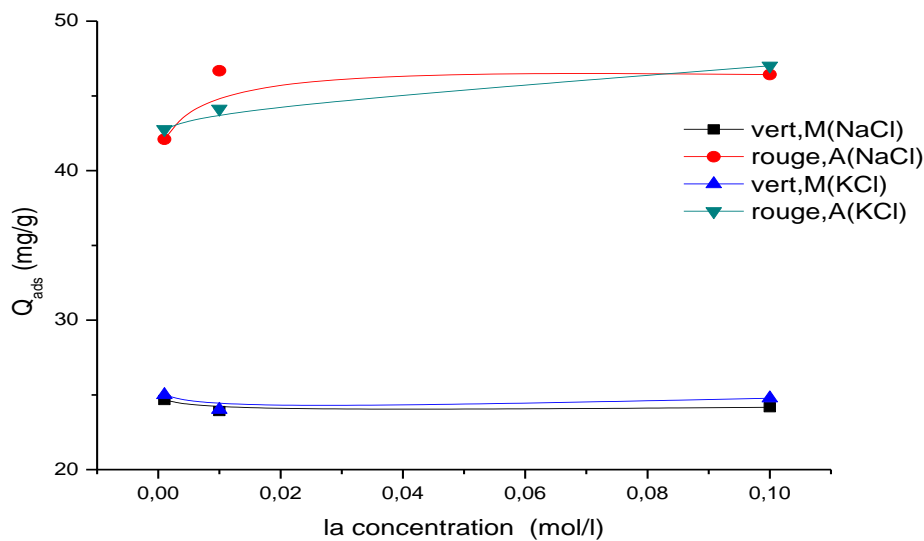


Figure III.16: Influence des salinités de NaCl et KCl sur l'adsorption du VM et AR sur ver-bru. dose d'adsorbant 2 g/L, ($C_0=100 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH}=6(\text{VM})$, $\text{pH}=4(\text{AR})$, à 20°C).

L'ajout des sels NaCl et KCl à des concentrations variant de 0,01 à 1M a conduit d'une augmentation de l'adsorption du colorant acide rouge. Comme le décrivent [79] : l'addition de sel favorise le processus de rapprochement-association des particules d'argile, donc la formation d'une porosité nouvelle et de sites de surface nouveaux où les molécules de colorant anionique sont agglomérées qui facilitent les processus d'adsorption.

Par contre l'ajout ces sels à conduit à une diminution de l'adsorption du colorant cationique vert de malachite en raison de les compétitions entre les cations des sels (Na^+ et K^+) et les cations du colorants vers les sites d'adsorption de l'argile.

III.4.6.Effet de la SDS (dodecycl sulfate de sodium)

On prépare 50 ml des solutions colorées de Vert de Malachite et acide rouge de concentrations initiales 100mg/l, et pesée 0.025g (0.1%), 0.25g (1%), 0.375g (1.5%), 0.5g (2%) de SDS, le $\text{pH}=6(\text{VM})$ $\text{pH}=4(\text{AR})$, et la masse de Ver-bru est 0,1g, le temps de contact est 18h. Le résultat est représenté dans la figure III.17.

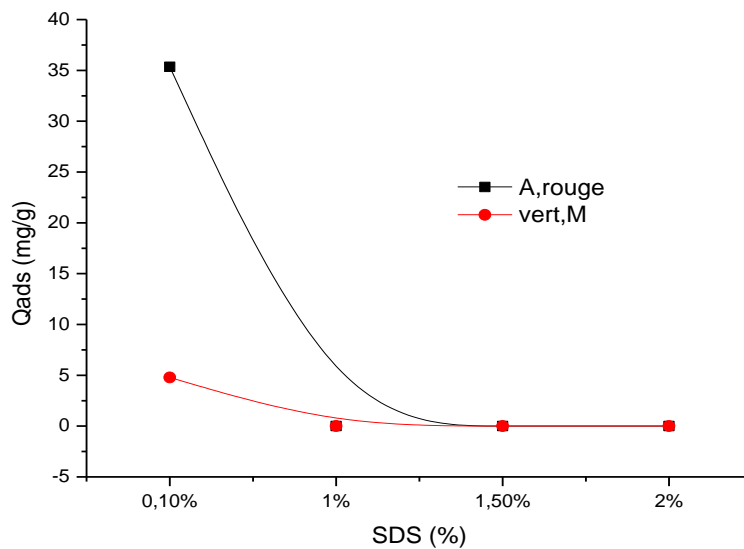


Figure III.17: Influence de l'ajout SDS sur l'adsorption du VM et AR sur de ver-bru, dose d'adsorbant 2 g/L ($C_0=100 \text{ mg.L}^{-1}$, pH=6(VM), pH=4(AR), à 20°C).

L'ajout d'un tensio actif dans les suspensions a conduit d'une diminution remarquable de l'adsorption des deux colorants. Le tensio actif SDS bloque les sites actifs d'adsorption de la vermiculite.

III.4.7. Isothermes d'adsorption du Vert de malachite et Acide Rouge sur ver-brute

Rappelons qu'à température donnée et en solution aqueuse, l'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat. Il est fondamentalement important pour le design des systèmes d'adsorption. Les isothermes d'adsorptions jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales et dans l'identification du type d'adsorption devant se produire en monocouches ou multicouches. Elles expriment la quantité d'adsorbat fixée sur l'adsorbant q_e (exprimée en mg par g d'adsorbant) en fonction de la concentration résiduelle à l'équilibre d'adsorbat en solution C_e (exprimée en mg.l^{-1}).

Les isothermes d'adsorption ont été réalisées suivant le mode opératoire présenté auparavant, avec les conditions expérimentales suivantes :

- Les concentrations initiales de VM et AR varient de 50 à 800 mg.L^{-1} , pour une quantité d'argile de 0,1g dans 50 mL de solution de vert de malachite.
- Le pH initial a été fixé à 6 (VM) et 4 (AR).

Les isothermes d'adsorption sont réalisées à des températures 20 °C. 18 heures de contact de ver-bru colorant sont suffisantes pour atteindre (assurer) l'équilibre d'adsorption.

Chapitre III Adsorption de VM et AR sur vermiculite brute et modifié

Après l'équilibre, les filtrats sont analysés dans les mêmes conditions par la spectrophotométrie UV-visible (SHIMADZU UV-2401PC) à la longueur d'onde maximale appropriée ($\lambda_{\max} = 617 \text{ nm}$) pour VM et ($\lambda_{\max} = 501.5 \text{ nm}$) pour AR .

Au cours de l'analyse des solutions, si l'absorbance mesurée se trouve hors du domaine de linéarité défini par la droite d'étalonnage (figure III.5 et figure III.7), les solutions seront diluées.

Les isothermes sont obtenues par la représentation graphique de $q_e = f(C_e)$ où q_e et C_e sont respectivement la quantité de colorant adsorbée par g de ver-brute et la concentration résiduelle à l'équilibre de colorant.

Les isothermes d'adsorption ont été obtenues en traçant la quantité du VM et AR adsorbé par la phase solide (ver-brute) ($q : \text{mg.g}^{-1}$), en fonction de concentration de phase liquide de VM et AR à l'équilibre $C_e (\text{mg.L}^{-1})$ (figure III.18 et figure III.19).

Pour le colorant VM, l'isotherme obtenue montre une forme de type - H - [80], qui indique que le VM a une affinité élevée pour la vermiculite brute avec des concentrations relativement basse ($< 400 \text{ mg.L}^{-1}$) elle a été complètement adsorbée ($C_f=0 \text{ mg.g}^{-1}$). Par conséquent, la partie initiale des isothermes était verticale. Le plateau a atteint après la formation de la monocouche.

Pour le colorant acide rouge AR, L'isotherme d'adsorption obtenue expérimentalement pour la vermiculite brute illustrée dans la figure III.19 montre le même allure que l'isotherme de type « S ».

Les isothermes de type S où le phénomène d'adsorption peut être interprété par au moins deux mécanismes. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée ; les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative) [81] Le type S, indique une croissance de l'adsorption lorsque la concentration de l'adsorbat augmente. Il est traduit souvent des interactions entre molécules adsorbées sur une surface.

D'après ces deux isothermes d'adsorption, la capacité maximale d'adsorption de la vermiculite brute est environ 490 mg/g pour le MG et 175 mg/g pour l'AR.

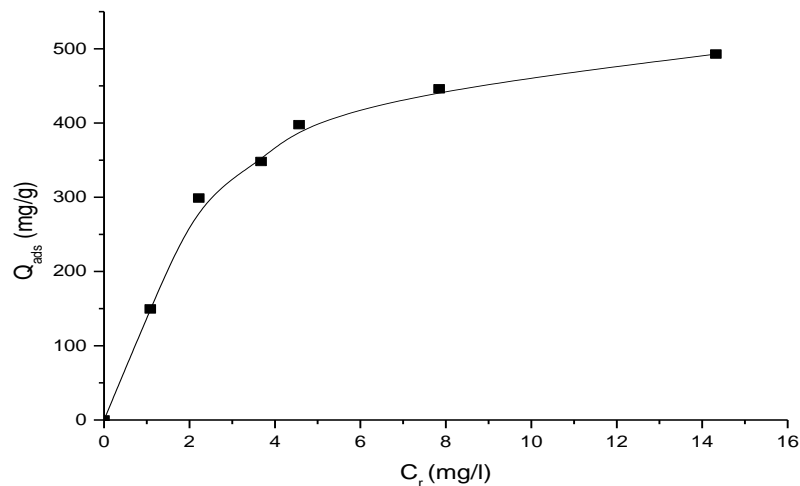


Figure III.18: Isotherme d'adsorption du VM sur Ver-bru, dose d'adsorbant 2 g/L. ($C_0 = 50-800$ mg/l pH=6(VM), $T=20^\circ\text{C}$).

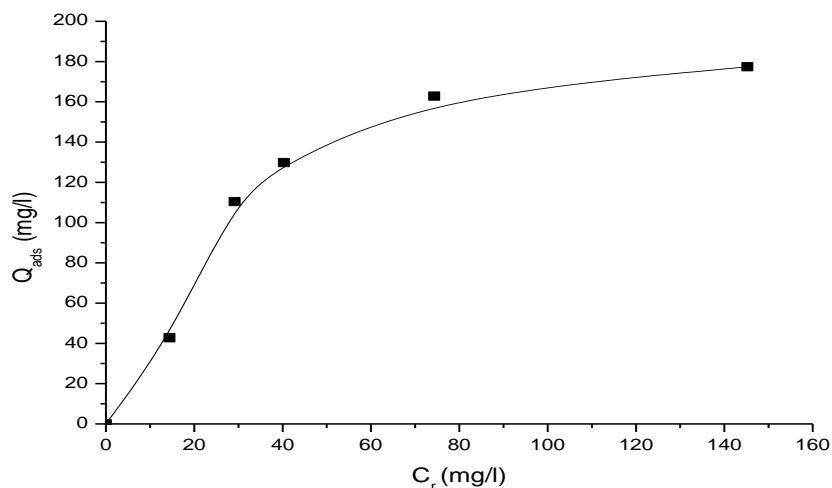


Figure III.19: Isotherme d'adsorption du AR sur Ver-bru, dose d'adsorbant 2 g/L, ($C_0 = 50$ mg/l jusqu'à 800 mg/l pH=4, à $T=20^\circ\text{C}$).

III.5. Adsorption de vert malachite et Acide Rouge sur vermiculite modifiée

Nous avons également réalisé l'adsorption des deux colorants (VM et AR) sur la vermiculite qui nous avons modifiée. Plusieurs paramètres d'adsorption ont été étudiés comme le temps de contact, le pH de la solution, la dose d'adsorbant, salinité, SDS et les concentrations initiales des colorants.

III.5.1. Cinétique d'adsorption

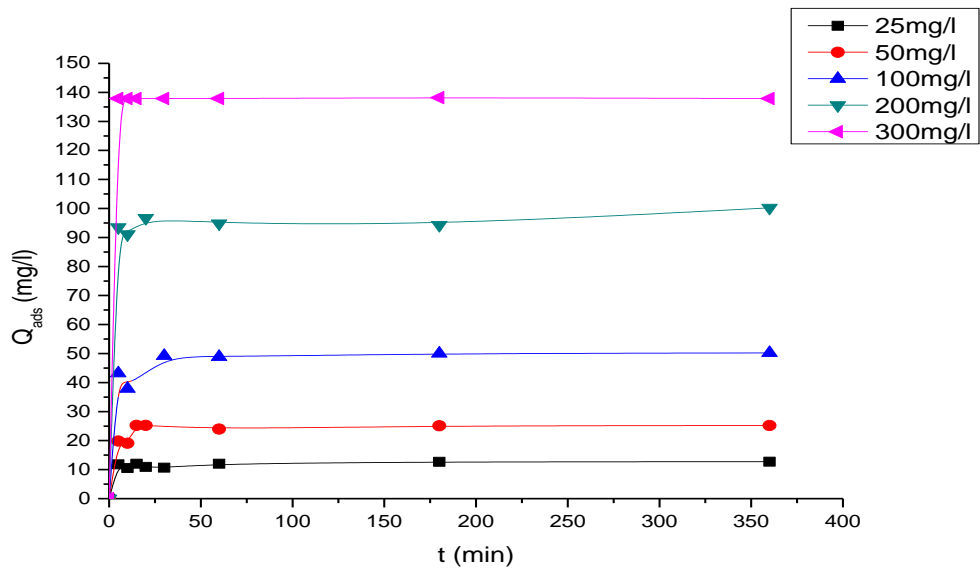


Figure.III.20 : Cinétique d'adsorption du VM sur ver-mod, conditions : $C_0=25, 50, 100, 200$ et 300 mg/l , dose d'adsorbant 2 g/L , $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6$.

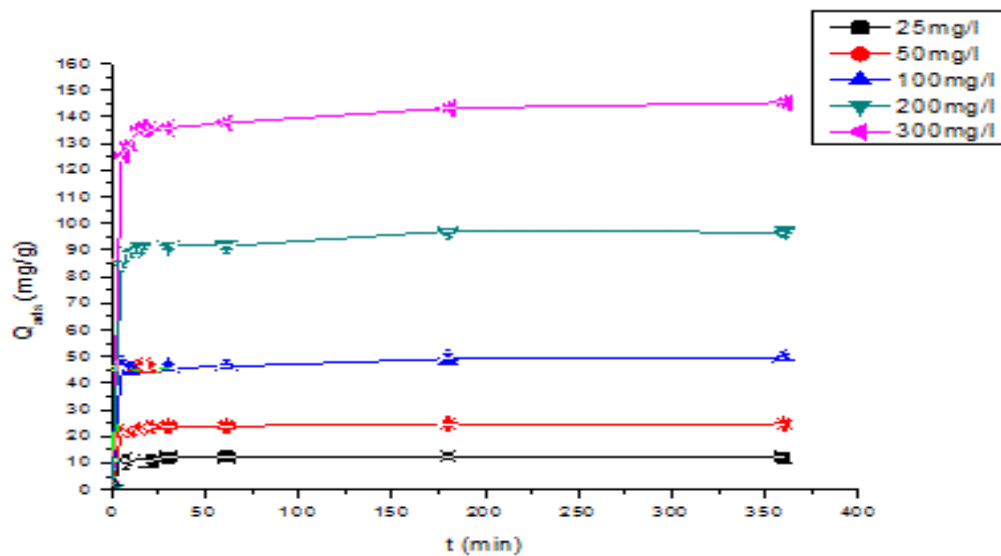


Figure III.21 : Cinétique d'adsorption de AR sur ver-mod, conditions : $C_0=25, 50, 100, 200$ et 300 mg/l , dose d'adsorbant 2 g/L , $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}=4$.

III.5.2. Modélisation (Ordre cinétique de l'adsorption)

Les plus couramment modèles cinétiques adaptés sont le modèle pseudo-ordre 1 et le modèle pseudo-ordre 2 dépendant des réactions d'adsorption. Ces deux modèles sont détaillés dans le chapitre I, les équations et leurs formes linéarisées sont présentées dans les paragraphes ultérieurs.

III.5.2.1. Modèle du pseudo-premier ordre

La forme linéaire est:

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

Les valeurs de k_1 et q_e ont été calculées à partir des pentes et de l'ordonnée à l'origine de ce droite. Les deux graphes (figure III.22 et figure III.23) représentent de très mauvais coefficients de Corrélation (Tableau III.5) et Tableau III.6) par rapport aux celle de seconde ordre. Nous observons dans ces cas aussi, un écart important entre la valeur de q_e (théorique) et q_e (expérimentale). Ceci montre que la cinétique d'adsorption du VM et AR sur la vermiculite modifiée est ne sont pas modélisés par ce modèle.

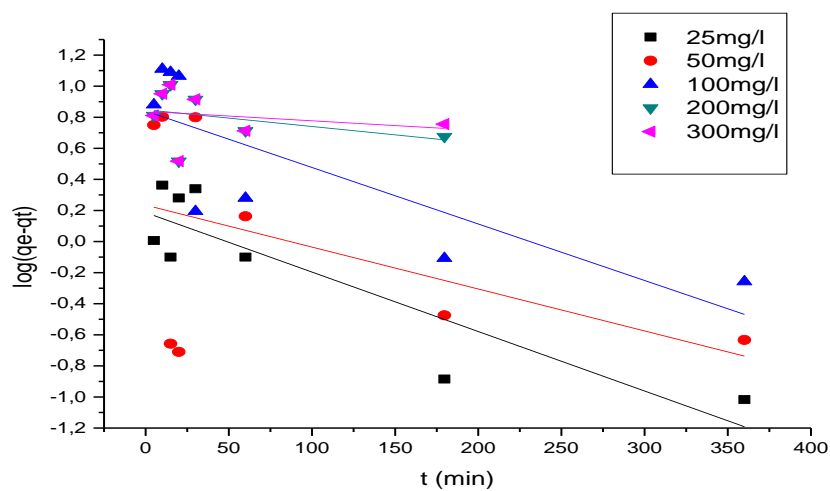


Figure III.22: Cinétiques d'adsorption de vert de malachite par ver-mod: modèle du pseudo-premier ordre.

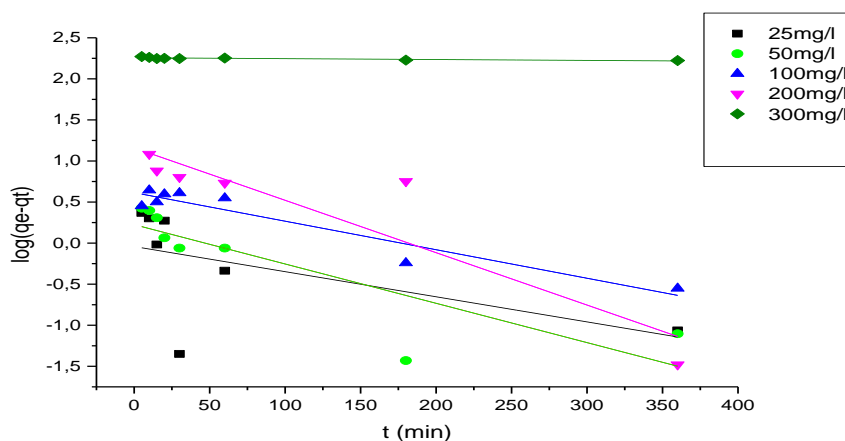


Figure III.23: Cinétiques d'adsorption de acide rouge par ver-mod : modèle du pseudo-premier ordre.

III.5.2.2. Modèle de pseudo-deuxième ordre

La forme linéaire est :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + 1/q_e t$$

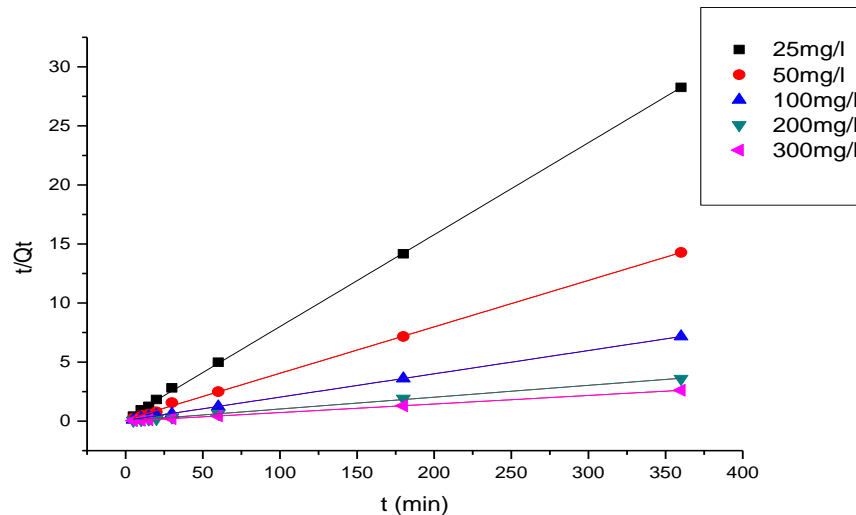


Figure III.24 : Cinétiques d'adsorption de vert malachite par ver-mod: modèle de pseudo-deuxième ordre

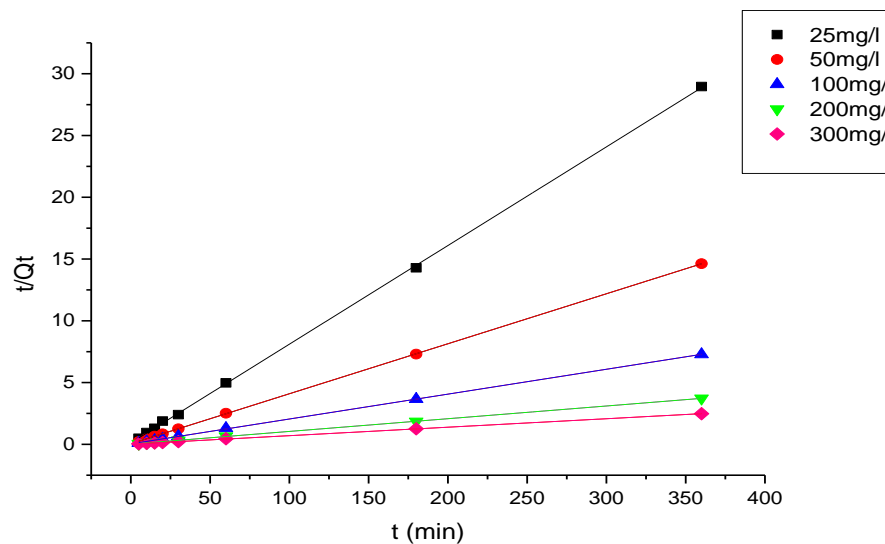


Figure III.25 : Cinétiques d'adsorption de Acide Rouge par ver-mod : modèle de pseudo-deuxième ordre

La courbes t/q_t en fonction du temps t donne une droite. Les constantes cinétiques de ces droites sont citées dans le tableau (Tableau(III.5)etTableau (III.6)). Ces tableaux indiquent que les valeurs du coefficient de corrélation (R^2) pour ce modèle sont plus proches de 1.

Chapitre III Adsorption de VM et AR sur vermiculite brute et modifié

Le modèle du deuxième ordre donne une meilleure description de la cinétique d'adsorption par rapport au modèle du premier ordre. De même, et d'après les valeurs de q_e théorique est plus proche que celle expérimentale citée dans le tableau (Tableau(III.5)etTableau (III.6). Ceci justifie encore que le modèle de réaction de surface de pseudo-second ordre s'applique vraiment très bien, et plus fiable pour déterminer l'ordre de cinétique adsorption du colorant MG.

Tableau (III.5) : Résultats d'application du modèle de pseudo premier-ordre, pseudo second-ordre de vermiculite modifié utilisées dans l'adsorption de vert malachite

Modèle		Pseudo premier-ordre			
Constantes cinétiques	V-malachite	K₁	q_e (the)	q_e (exp)	R²
		(min⁻¹)	(mg/g)	(mg/g)	
	25(mg/l)	0,0087	1,536	12.042	0,7985
	50(mg/l)	0,0062	1,715	25.109	0,2321
	100(mg/l)	0,0082	6,923	48.859	0,6399
	200(mg/l)	0,005	7,81	94.305	0,6899
	300(mg/l)	0,0025	1,023	138.873	0,0243
Modèle		Pseudo second-ordre			
Constantes cinétiques	V-malachite	K₂	q_e (the)	q_e (exp)	R²
		(g.mg⁻¹/min)	(mg/g)	(mg/g)	
	25(mg/l)	0,168	12,836	12.042	0,9998
	50(mg/l)	0,115	25,44	25.109	0,9994
	100(mg/l)	0,081	50,761	48.859	0,9998
	200(mg/l)	0,0671	100	94.305	0,9992
	300(mg/l)	0,516	136,986	138.873	1

Chapitre III Adsorption de VM et AR sur vermiculite brute et modifié

Tableau (III.6) : Résultats d'application du modèle de pseudo premier-ordre, pseudo second-ordre de vermiculite modifié utilisées dans l'adsorption d'Acide rouge

Modèle	Pseudo premier-ordre			
Constantes Cinétiques A-rouge	K_1 (min^{-1})	q_e (the) (mg/g)	q_e (exp) (mg/g)	R^2
25(mg/l)	0,0057	0,974	12.054	0,2403
50(mg/l)	0,0011	1,678	23.820	0,7292
100(mg/l)	0,008	4,114	46.595	0,9148
200(mg/l)	0,001	6,69	91.429	0,5292
300(mg/l)	0,0002	184,926	135.84	0,7122
Modèle	Pseudo second-ordre			
Constantes cinétiques A-rouge	K_2 ($\text{g.mg}^{-1}/\text{min}$)	q_e (the) (mg/g)	q_e (exp) (mg/g)	R^2
25(mg/l)	4,299	12,515	12.054	0,9999
50(mg/l)	0,188	24,691	23.820	1
100(mg/l)	0,106	49,751	46.595	0,9999
200(mg/l)	0,084	97,08	91.429	0,9999
300(mg/l)	0,019	312	135.84	0,9717

III.5.3.Effet du pH sur l'adsorption de colorant Vert de Malachite et Acide Rouge sur vermiculite modifiée

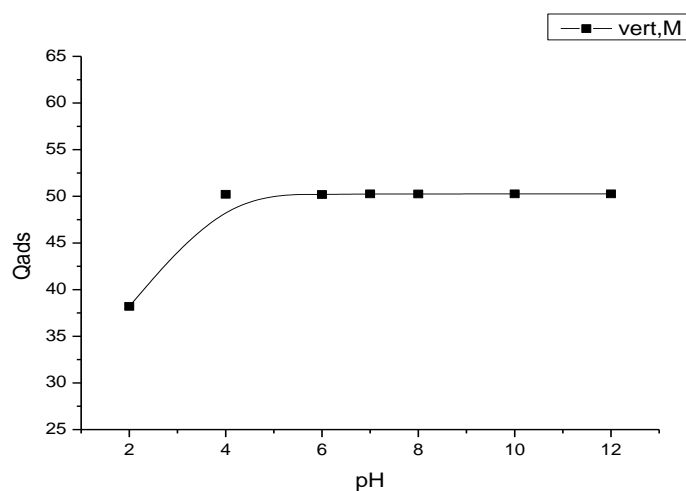


Figure III.26: Les variations des quantités de colorant vert malachite adsorbé à l'équilibre en fonction du pH. Condition : $C_0=100$ mg/l(VM), dose d'adsorbant 2 g/L, $T=20$ °C.

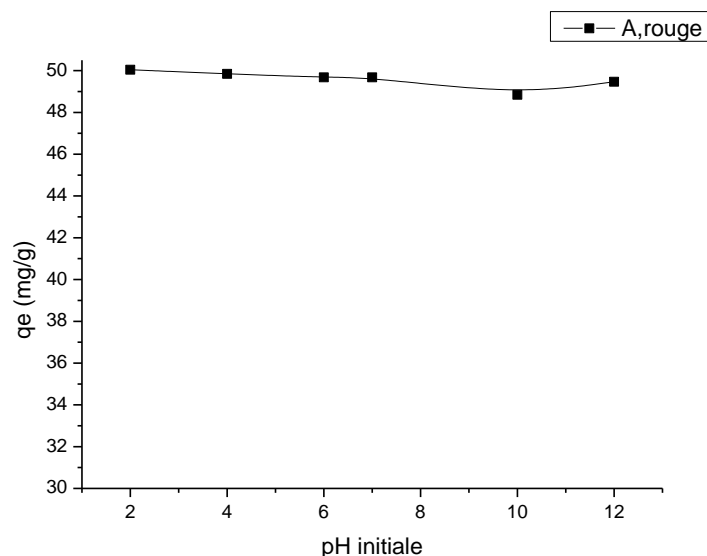


Figure III.27 : Les variations des quantités de colorant acide rouge adsorbé à l'équilibre en fonction du pH. Condition : $C_0=100$ mg/l(AR), dose d'adsorbant 2 g/L, $T=20$ °C,

Ces deux figure montrent que le pH n'affecte pas l'adsorption des colorants sur la vermiculite modifiée (sauf, pour le VM à pH=2 l'adsorption est diminué)

Donc les autres mécanismes d'adsorption sont les responsables de cette adsorption comme les interactions hydrophobiques et chimiques. Ces mécanismes ont été rapportés pour expliquer l'adsorption de colorant Rouge 141 [82], rouge 2 [83], réactif bleu 19 [82], et tannins[84], par les organo-argiles.

III.5.4.Effet de la quantité d'adsorbant:

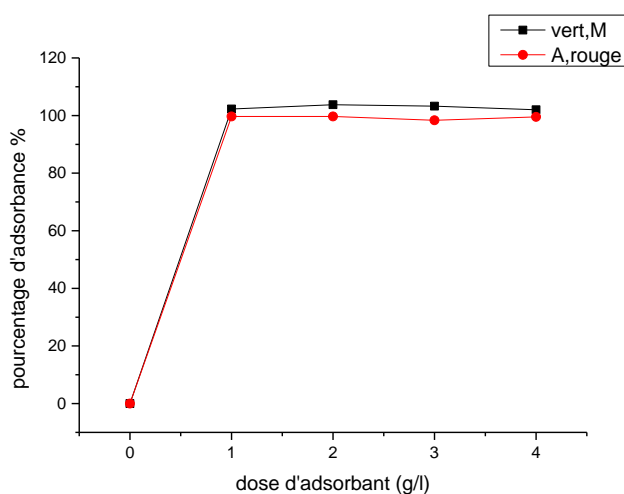


Figure III.28 : La dose d'adsorbant de ver-mod en fonction de pourcentage d'adsorption du pH. condition : $C_0=100$ mg/l, dose d'adsorbant 1-4 g/L, $T=20$ °C, pH=6(VM) pH=4(AR).

Chapitre III Adsorption de VM et AR sur vermiculite brute et modifié

Comme le montre Figure III.26, le maximum d'adsorption est atteint à une dose d'adsorbant de 2 g/L. Après cette dose il devient stable.

Indiquant que la plupart du colorant (> 99.9%) a été enlevé. Ce résultat montre que la dose d'adsorbant a une influence importante sur le pourcentage d'adsorption.

III.5.5.Effet de la salinité

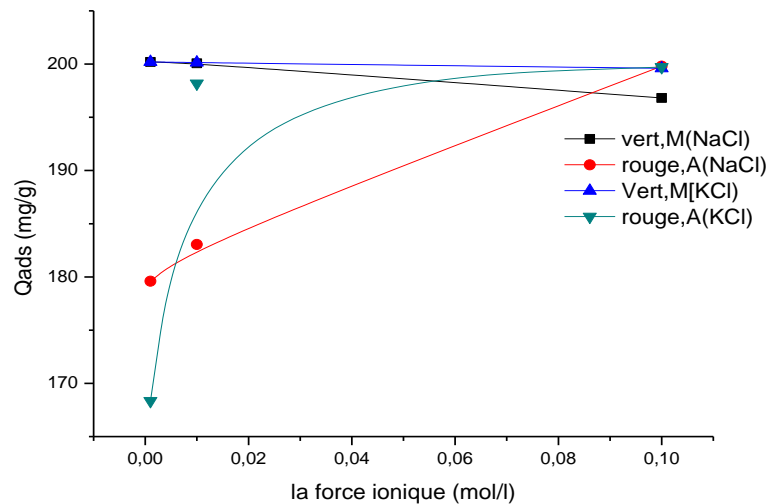


Figure III.29 : Influence des salinités de NaCl et KCl sur l'adsorption du VM et AR Sur vermiculite modifiée. Dose d'adsorbant 2 g/L, (C₀=100 mg. L⁻¹, pH=6(VM), pH=4(AR), à 20°C).

L'ajout des sels NaCl et KCl à des force ioniques variant de 0,01 à 1M a conduit à une augmentation de l'adsorption du colorant acide rouge. Comme le décrivent [85] : l'addition de sel favorise le processus de rapprochement-association des particules d'argile, donc la formation d'une porosité nouvelle et de sites de surface nouveaux où les molécules de colorant anionique sont agglomérées qui facilitent les processus d'adsorption.

Par contre l'ajout ces sels a conduit à une diminution de l'adsorption du colorant cationique vert de malachite en raison de les compétitions entre les cations des sels (Na⁺ et K⁺) et les cations du colorants vers les sites d'adsorption de l'argile.

III.5.6.Effet de la SDS (dodecylsulfate de sodium) :

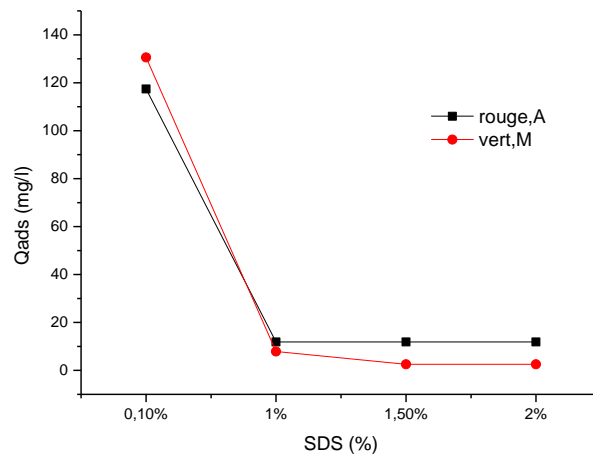


Figure III.30 : Influence de l'ajout SDS sur l'adsorption du VM et AR sur de ver-mod, dose d'adsorbant 2 g/L ($C_0=400 \text{ mg.L}^{-1}$, pH=6(VM), pH=4(AR), à 20°C).

L'ajout d'un tension actif dans les suspensions a conduit d'une diminution remarquable de l'adsorption des deux colorants. Le tensio actif SDS bloque les sites actifs d'adsorption de la vermiculite.

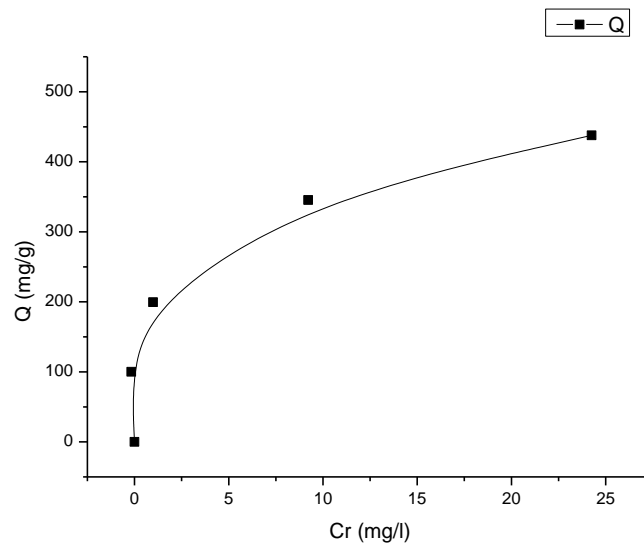


Figure III.31 : Isotherme d'adsorption du Malachite Green sur Ver-mod, ($C_0=100-1000\text{mg/L}$)
pH=6(VM),

III.5.7. Isothermes d'adsorption du Vert de malachite et Acide Rouge sur vermiculite modifiée

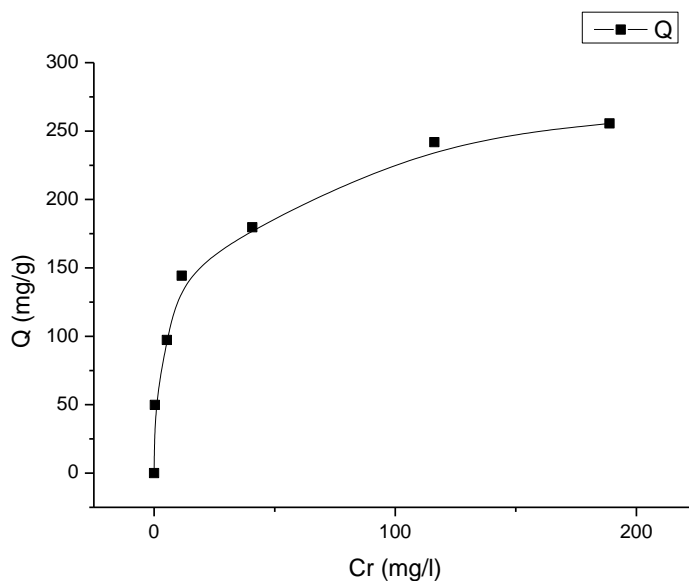


Figure III.32 : Isothermes d'adsorption de l'Acide Rouge sur Ver-mod ($C_0=100-1000\text{mg/L}$), $\text{pH}=6(\text{VM})$, $\text{pH}=4(\text{AR})$, à 20°C

III.6. Modélisation des isothermes d'adsorption

III.6.1. Langmuir Acide rouge sur ver- bru et ver-mod

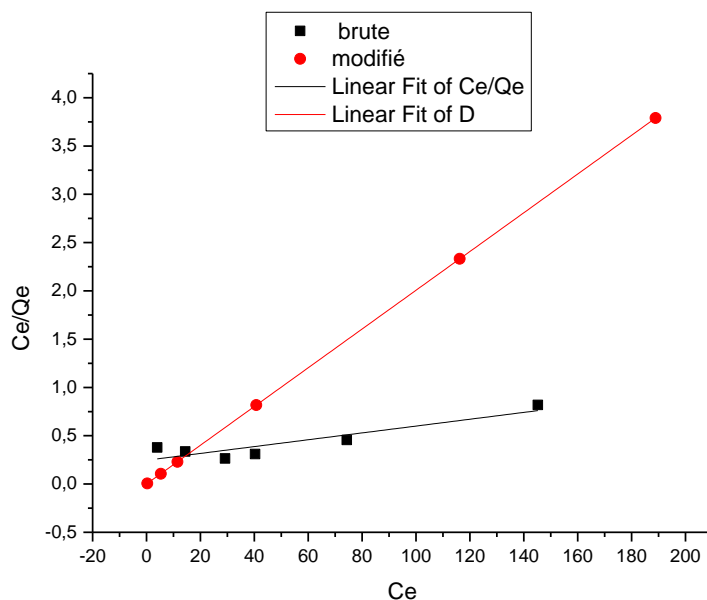


Figure III.33 : Linéarisation de l'équation de Langmuir pour l'adsorption d'acide rouge sur vermiculite brute et modifié température 20°C .

III.6. 2.Freundlich acide rouge sur ver-bru et ver-mod :

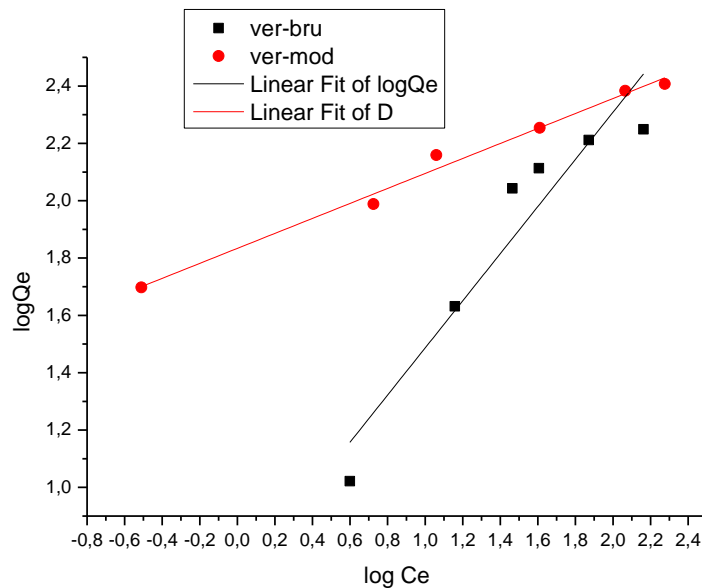


Figure III.34 : Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption d'acide rouge sur vermiculite brute et modifiée température 20 °C.

Tableau (III.7) : Paramètres de Langmuir pour une modélisation des isothermes d'acide rouge par vermiculite brute et modifiée

Modèles	Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
	q_e (the) (mg/g)	k_L (L/mg)	R^2	K_f	n	R^2
A-rouge sur						
Ver-brute	285,71	0,014	0.828	4,61	1,216	0,908
Ver-modifie	49.75	0.02	1	68.186	3.825	0.988

III.6.3.Langmuir vert malachite sur ver- bru et ver-mod

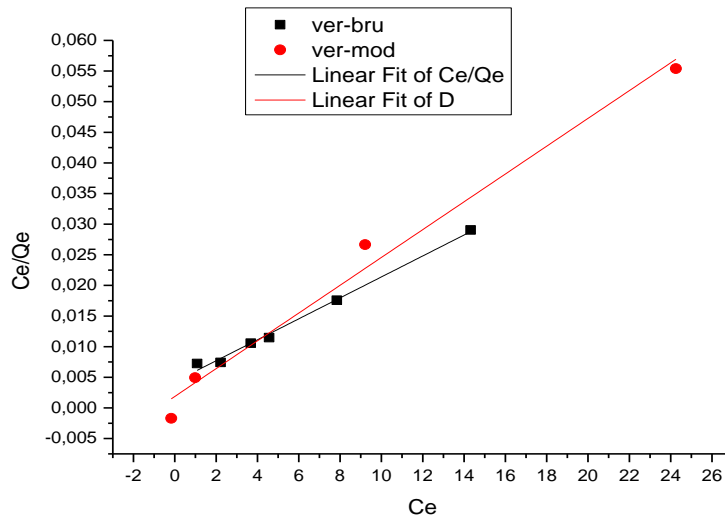


Figure III.35 : Linéarisation de l'équation de Langmuir pour l'adsorption de vert malachite sur vermiculite brute et modifié température 20 °C.

III.6.4.Freundlich vert malachite sur ver-bru et ver-mod :

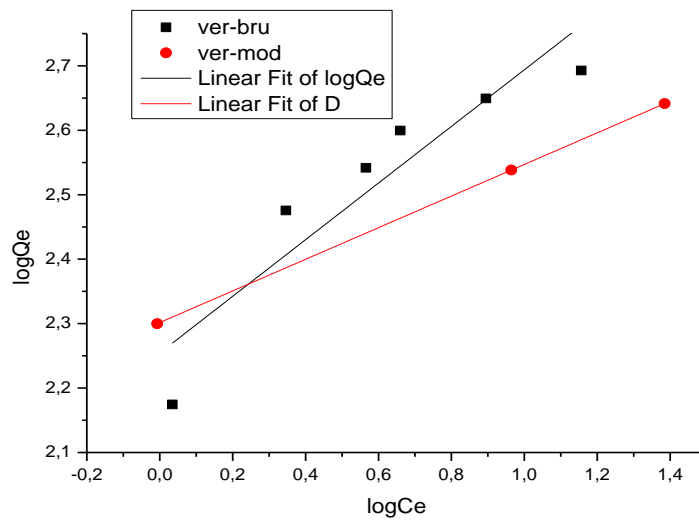


Figure III.36 : Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption de vert malachite sur vermiculite brute et modifié température 20 °C.

Chapitre III Adsorption de VM et AR sur vermiculite brute et modifié

Tableau (III.8): Paramètres de Langmuir pour une modélisation des isothermes de vert malachite par vermiculite brute et modifiée

Modèles	Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
Paramètres	q_e (the) (mg/g)	kL (L/mg)	R^2	K_f	n	R^2
V-malachite sur						
Ver-brute	588.23	0.395	0.993	179.63	2.27	0.867
Ver-modifiée	434,78	1,21	0.985	143,31	2,74	0,807

D'après la modélisation de Langmuir et Freundlich

*Le modèle approprié pour simuler l'isotherme d'adsorption du Vert malachite est de Langmuir pour vermiculite brute et modifié.

*pour l'acide rouge, le modèle approprié c'est de Freundlich pour d'adsorption pour vermiculite brute et Langmuir pour celle vermiculite modifiée.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

L'usage des composés organiques synthétisés notamment les colorants pour l'industrie, l'agriculture et l'industrie pharmaceutique est une source importante de la contamination du sol, de nourriture et de l'eau. Le vert de malachite et l'acide rouge considèrent parmi des colorants qui posent des problèmes environnementaux mais également sanitaires.

Pour enlever ces composés toxiques en solution aqueuse, nous avons utilisé une méthode efficace, économique et environnementalement inerte ; c'est l'adsorption de ces composés sur une argile (la vermiculite). Cette argile a été purifiée puis caractérisées par différentes techniques : IRTF, mesure de point de charge nulle et détermination de surface spécifique par adsorption du bleu de méthylène. L'influence des différents paramètres d'adsorption de ces colorants par cette argile tels que : le temps de contact, le pH de la solution, la dose d'adsorbant, la salinité, tensioactif (SDS) et la concentration initiale ont été étudiés. La cinétique d'adsorption a été simulée par le modèle deuxième ordre pour les deux colorants. L'effet de pH montre que le milieu optimal d'adsorption est celle acide pour l'acide rouge ; par contre, le milieu basique est le milieu optimal pour le vert de malachite. La dose optimale de la vermiculite est de 2 g/L pour les deux colorants. La salinité améliore bien l'adsorption d'acide rouge, par contre elle diminue l'adsorption de vert de malachite. L'ajout d'un tensioactif (SDS) diminue significativement l'adsorption de ces deux colorants.

Les isothermes d'adsorption ont été modélisées par le modèle Langmuir pour le vert de malachite et Freundlich pour l'acide rouge. La capacité maximale d'adsorption de la vermiculite est de 490 mg/g pour le vert de malachite et 175 mg/g pour l'acide rouge.

Pour améliorer les capacités d'adsorption de la vermiculite, elle est modifiée par une matière organique (Hexdecyltriméthylammonium bromide). Les méthodes de caractérisation montrent la présence de cette matière dans l'argile. Les isothermes d'adsorption de ces deux colorants par cette argile modifiée montrent une amélioration remarquable de la capacité d'adsorption pour l'acide rouge ($q_e=250$ mg/g) et aucune amélioration pour le vert de malachite n'a été remarquée ($q_e=440$ mg/g).

Dans cette étude, nous avons trouvé que la vermiculite est un bon adsorbant via le vert de malachite et acide rouge et sa modification organique améliore sa capacité d'adsorption via l'acide rouge.

Conclusion générale

Il est prévu d'élargir cette étude sur les thèmes suivants :

- Adsorption des autres colorants (polluants) sur la vermiculite brute et modifiée.
- Elaboration des nanocomposites polymères/vermiculite organiquement modifiée et application à la dépollution des eaux.

Références
bibliographiques

Les références :

- [1] Encyclopédie UNIVERSALIS, Les colorants, 2003.
- [2] H. Zollinger, Color chemistry, Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments. VCH, 1987.
- [3] P. Cooper, Colour in dyestuff effluent, the society of dyers and colourists, Oxford: Aden Press, 1995. [4] M. Capon, V. Courilleu, C. Valette, Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, 1999.
- [5] U. Pagga, D. Brown, Chemosphere 15(4) (1986) 479-491.
- [6] DEPA (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, 2000.
- [7] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, J. Photochem. Photobiol. A: chem. 140 (2001) 87-92.
- [8] M. Stolte, M. Vieth, Acta Endosc. 31 (2) (2001) 125-130.
- [9] C.F.I. Jabs, H.P. Drutz, Am. J. Obstet. Gynecol. 185 (6) (2001) 1368-1373.
- [10] S. Moncada, R.M. Palmer, E.A. Higgs, Pharmacol. Rev. 43 (1991) 109-142.
- [11] E.R. Nestmann, G.R. Douglas, T.I. Matula, C.E. Grant, D.J. Kowbel, Cancer Res. 39 (1979) 4412-4417. [12] D. Kornbrust, T. Barfknecht, Environ. Mutagen. 7 (1985) 101-120.
- [12] D. Kornbrust, T. Barfknecht, Environ. Mutagen. 7 (1985) 101-120.
- [13] M.A. Brown, S.C. Devito, Critical review in Environ. Sc. Techn. 12(3) (1993) 405- 414.
- [14] S.J. Culp, F.A. Beland, R.H. Heflich, Mutation research (506/507) (2002) 55-63.
- [15] S.E. Manahan, Environmental chemistry, Ed (6), Lewis publisher, U.S.A., 1994.
- [16] N.J. Willmott, J.T. Guthrie, G. Nelson, JSDC, 114 (1998) 38-41.
- [17] R. Ganesh, Fate of azo dye in sludges. Th :Chim.: Virginia polytechnic institute and state university, (1992) p.193.
- [18] Santé Canada, Chloration de l'eau, votre santé et vous, mars (1999).

- [19] Santé Canada, Sous produits de désinfection (SPCD), Groupe de travail sur les SPCD, Novembre (1999).
- [20] C. Mills, R.J. Bull, K.P. Cantor, rapport d'un groupe d'experts. Maladie chronique au canada, 19 (1998) p. 3.
- [21] U.S. Environmental Protection Agency, Manual Best management practices for pollution prevention in the textile industry, EPA/625/R-96/004, Septembre (1996).
- [22] N.Azbar, T. Yonar, K. Kestioglu, Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent *Chemosphere*, 55, 1, p.35-43, (2004).
- [23] S. Barclay, C. Buckley, Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, For the south African. Water Research Commission, 1 (2000).
- [24] T.Kurbus, Y.M. Slokar, A.M. Le Marechal, The study of the effects of the variables on H₂O₂/UV decoloration of vinylsulphone dye. Part II, *Dyes Pigments* 54, p 67-78, (2002).
- [25] Stoeckli F., Lavanchy A., Hugi-Cleary D.; In: Meunier F Editor, «Fundamentals of Adsorption. FOA-6», Paris : Elsevier, 75-80, (1998).
- [26] W.J.Weber, B.M. vanvielt, *Ann. Arbor. Sci. Publ, Ann.Arbor*, 1,15,1980.
- [27] S. Arris, « Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sous produits de céréale » Thèse de doctorat, l'université de Constantine-Algérie, 2008.
- [28] Aipea.1996 « Association Internationale Pour l'Etude des Argiles. Newsletter n°32. February ».
- [29] Jean Cos. et Guy sanglera.1981 « Cours pratiques de mécanique des sols. 3eme édition .ed Borderas, paris .ISBN: 2-04-015 .793-X ».

- [30] PEDRO.G1994.1946. « Les minéraux argileux, 47-64.dans pédologie .2- Constituants et propriétés du sol.Eds , Duchaufour Ph.et SouthierB. Masson. Paris5p. MERINGJ. On the hydration of montmorillonite .Faraday Soc.42B, pp.205-219 ».
- [31] Millot G.1964 « Géologie des argiles. Edition Masson, Paris »
- [32] S.Chittour, Chimie Physique des Phénomènes de surface, OPU, Alger (1976).
- [33] W.J.Masschelein, Processus unitaires du traitLiège, P.109-129, (1996).
- [34] Y.C.Sharma, C.H.Weng, Removal of chromium (VI) from water and wastewater by using riverbed sand: Kinetic and equilibrium studies. Journal of Hazardous Materials 142, p.449–454, (2007).
- [35] S.Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, K Svenska VetenskapsakadHandl , 24, p.1,(1898).
- [36] Y.S. Ho, G.Mckay, Sorption of dye from aqueous solution by peat, J. Chem. Eng. , 70, p.115-124, (1998).
- [37] F.L.Slejko, M.Dekker, Adsorption technologie: a step by step approach to process evaluation and application, first edition, M.Dekker, New York, p.37, (1985).
- [38] M.Belmouden, Contribution à l'étude de l'adsorption de deux familles de polluants organique(cas des acides benzine polycarboxyliques et des herbicides phenoxyalcanoïques) sur plusieurs supports : charbons actifs et sols, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences d'Agadir, (2000).
- [39] C.H. Giles, D. Smith, J. A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. I. Theoretical. Journal of Colloid and Interface Science. 47, p.755-765, (1974).
- [40] R. Desjardins, Le traitement des eaux, 2eme edition Revue amélioré. Ing/professeur à l'école polytechnique de Montréal.
- [41] W.Stumm, J.J. Morgan, Aquatic chemistry, Ed.2, Wiley inter-science J., Wiley & sons (1981).

- [42] P.C.Hiemenz, in: principales of colloid and surface chemistry, Ed., Marcel Dekker, New York, p.353-419, (1986).
- [43] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Ann. Argon 31, p. 239-257, (1980).
- [44] A. Benaissa, Étude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle. Thèse Université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen, Algérie, 2012.
- [45] A K. Chowdhury, A.D.Sarkar, A. Bandyopadhyay , Rice husk ash as a low cost adsorbent for the removal of methylene blue and congo red in aqueous phases, Clean, 37, 581– 591,2009.
- [46] D. Pokhel, T Viraraghavan, Treatment of pulp and paper mill wastewater: a review, Science of the Total Environment, 333, 37-58,2004.
- [47] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. Bioresour. Technol. 77, 247–255,2001.
- [48] A. Rathinam, J.R. Rao , B.U. NAIR, Adsorption of phenol onto activated carbon from seaweed, determination of the optimal experimental parameters using factorial design. J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 42, 952-956,2011.
- [49] A. Bhatnagar, V. J Vilar, P. Botelho, C M S, R. Boaventura , A review of the use of red mud as adsorbent for the removal of toxic pollutants from water and wastewater. Environ. Technol. 32, 231-249,2011.
- [50] B, Benguella, « Valorisation des argiles Algériennes application a l'adsorption des colorants textiles en solution » Thèse de doctorat ,l'université de Tlemcen-Algérie, 2009.
- [51] M. Ibn Ghazala, « Synthèse des complexes organo et inorgano-pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds » Thèse Doctorat, Université de Rabat – Maroc 2009.
- [52] GAOMBALET Jérôme. Le gonflement des argiles et ses effets sur les ouvrages souterrains de stockage .Ecole polytechnique. P.30, 2004

- [53] White, 1999. Principles and practice of soil science. The soil as a natural resource. Blackwell.
- [54] Eslinger and Peaver, 1988. Clay minerals for petroleum geologists and engineers, SEPM Short course 22. Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA..
- [55] Moore and Reynolds, 1989. X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Oxford University Press. Tucker, 1991. Techniques 9
- [56] Weaver, 1989. Clay, muds, and shale. Developments in sedimentology 44, Elsevier
- [57] Grim, R.E.1968 « Clay Mineralogy, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 596 pp, eds., Clay-Water Interface and its Rheological Implications. The Clay Minerals ».
- [58] Caillère S., Henin S. et Rautureau M.1982 « Minéralogie des argiles: Classification et nomenclature. Tome2, Ed. Masson, pp. 9, 107 et 114, Paris ».
- [59] M'bodj O., N. K. Ariguib, M. T. Ayadi and A. Magnin.2004 « Plastic and elastic properties of the systems interstratified clay-water-electrolyte-xantha J. Colloid Interface Sci. 273, 675-684 ».
- [60] Besson G. Decarreau A., Manceau A., Sanz J and Suquet H. (1990). Organisation interne du feuillet. Société française de minéralogie et de cristallographie, Paris.
- [61] Witthuhn et al. 2005 « Sorption and biodegradation of 2,4-dichlorophenolin the presence of organoclays. Appl. Clay Sci., 28, 55-66 ».
- [62] Sing K.S and Gregg J. (1982). Adsorption, surface area and porosity. Edition Academy Press, New York.
- [63] Y. Ma et al .2010 « Infrared investigation of organo-montmorillonites prepared from different surfactants. Spectrochimica Acta Part A 76, 122–129 ».
- [64] WHITE. Principles and practice of soil science. The soil as a natural resource. Blackwell, 1999.

- [65] K.S. Abou-El-Sherbini, M.M.Hassanien.2010 « Study of organically-modified montmorillonite clay for the removal of copper (II). *Journal of Hazardous Materials* 184, 654–661 ».
- [66] Y. El Mouzdahir et al 2010 « Equilibrium modeling for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions on activated clay minerals .*Desalination* 250, 335–338».
- [67] Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala. 2011 « Kinetic analysis of 2, 4, 5-trichlorophenol adsorption onto acid-activated montmorillonite from aqueous solution. *International Journal of Mineral Processing* 100, 72–78 ».
- [68] N.Yener et al en 2012 «Simultaneous determination of cation exchange capacity and surface area of acid activated bentonite powders by methylene blue sorption. *Applied Surface Science* 258, 2534– 2539 ».
- [69] Kooli F.et al. 2009 « Reaction of acid activated montmorillonites with hexadecyltrimethylammonium bromide solution. *Appl.Clay Sci.*, 43, 357- 363 ».
- [70] M.F. AbouTaleb et al. 2012 « Radiation synthesis, characterization and dye adsorption of alginate - organophilic montmorillonite nanocomposite. *Carbohydrate Polymers* 87, 2263–2269 ».
- [71] M. A. El DIB et al (1978). Removal of soluble aromatic hydrocarbons from drinking waters, *Water Res*, 12, 1131-1137.
- [72] Q. Zhou, Y. Xi, H. He, R. L. Frost , Application of near infrared spectroscopy for the determination of adsorbed p-nitrophenol on HDTMA organoclay-implications for the removal of organic pollutants from water, *Spectrochimica Acta Part A*, (2007).
- [73] J. Madejova, J. Bujdak, M. Janek, P. Komadel, Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite, *Spectrochimica Acta Part A* 54, p.1397–1406, (1998).
- [74] B. Makhoukhi, thèse doctorat, université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, (2008).
- [75] V.C. Farmer, *The Infrared Spectra of Minerals*, Mineralogical Society, London, 1974.

- [76] M. Fernandez, J.M. Serratosa, W.D. Johns, 1970. Perturbation of the stretching vibration of OH groups in phyllosilicates by the interlayer cations. Proc. Reunion Hispano Belga de Minerales de la Arcilla. Consejo Superior de Investigaciones Cientificas, Madrid, p. 163.
- [77] [V.C. Farmer, The Infrared Spectra of Minerals, Mineralogical Society, London, 1974.
- [78].P.T. Hang, G.W.Brindley, Methylene blue adsorption by clay minerals.Determination of surface areas and cation exchange capacities, Clays, Clay, Miner, 18,p. 203-212, (1970).
- [79] Cione A. P. P., Schmitt C. C., Neumann M.G., Gessner F. The Effect of Added Salt on the Aggregation of Clay Particles. Journal of Colloid and Interface Science, 2000, 226, pp.205–209]
- [80] Giles et al. C.H. Giles, T.H. Mac Ewan, S.N. Nakwa, D. Smith, Studies in adsorption. Part.XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, Journal of the Chemical Society 3, 3973–3993, (1960).
- [81] Yaacoubi A, Mazet M, Dusart O., Compétition d'adsorption de deux solutés sur charbon actif :cas du dodecyl sulfate de sodium, des alcools, des phénols, Water Research, 1991,25, p. 929-937].
- [82].O. Gök, A.S. Özcan, A. Özcan, Adsorption behavior of a textile dye of Reactive Blue 19 from aqueous solutions onto modified bentonite, Applied Surface Science 256,5439–5443, (2010).
- [83].B. Zohra, K. Aicha, K.S. Fatima, B. Nourredine,,D. Zoubir, Adsorption of Direct Red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide, Chemical Engineering Journal 136, p.295–305, (2008).
- [84].T.S. Anirudhan, M.J. Ramachandran, Adsorptive removal of tannin from aqueous solutions by cationic surfactant-modified bentonite clay, Colloid and Interface Science 299, p.116–124, (2006).
- [85]Cione A. P. P., Schmitt C. C., Neumann M.G., Gessner F. The Effect of Added Salt on the Aggregation of Clay Particles. Journal of Colloid and Interface Science, 2000, 226, pp.205–209]

Résumé

Dans cette étude nous avons exploité des propriétés d'adsorption de la vermiculite pour adsorber d'un colorant anionique (Acide rouge) et l'autre cationique (vert de malachite) en ses solutions aqueuse. L'influence des différents paramètres d'adsorption de ces colorants par cette argile tels que : le temps de contact, le pH de la solution, la dose d'adsorbant, la salinité, tensioactif (SDS) et la concentration initiale ont été étudiés. Le modèle deuxième ordre est le plus appropriée pour simuler la cinétique d'adsorption de ces deux colorants. L'effet de pH montre que le milieu optimal d'adsorption est celle acide pour l'acide rouge ; par contre, le milieu basique est le milieu optimal pour le vert de malachite. La dose optimale de la vermiculite est de 2 g/L pour les deux colorants. La salinité améliore bien l'adsorption d'acide rouge, par contre elle diminue l'adsorption de vert de malachite. L'ajout d'un tensioactif (SDS) diminue significativement l'adsorption de ces deux colorants. Les isothermes d'adsorption ont été modélisées par le modèle Langmuir pour le vert de malachite et Freundlich pour l'acide rouge. La capacité maximale d'adsorption de la vermiculite est de 490 mg/g pour le vert de malachite et 175 mg/g pour l'acide rouge.

Nous avons également modifié cette argile par un alkyl ammonium (Hexdecyltrimethylammonium bromide). L'analyse IRTF montre la présence de cette matière dans l'argile. Les isothermes d'adsorption de ces deux colorants par cette argile modifiée illustrant d'une amélioration remarquable de la capacité d'adsorption pour l'acide rouge ($q_e=250$ mg/g) et aucune amélioration pour le vert de malachite n'a été remarquée ($q_e=440$ mg/g).

Mots clés : vermiculite, colorants, adsorption, dépollution, argile

ملخص

في هذه الدراسة قمنا باستغلال خواص الامتزاز (الادمصاص) للفرميكيلايت لامتزاز ملون أنيوني (حمض أحمر) و الآخر كاتيوني (اخضر الملاشيت) في المحاليل المائية. تأثير مختلف عوامل الامتزاز لهذه الملونات بواسطة هذا الطين مثل: زمن التلامس ، ودرجة الحموضة في المحلول ، والجرعة الممتزة ، والملوحة ، و المؤثر السطحي (SDS) والتركيز الأولي. نموذج الترتيب الثاني هو الأنسب لمحاكاة حركية امتزاز هذين الملونين. يظهر تأثير درجة الحموضة في أن الوسط المثالي للامتزاز حامضي للحمض الأحمر. من ناحية أخرى ، فإن الوسط الأساسي هو الوسط الأمثل لأخضر الملاشيت. الجرعة المثلى من الفرميكيلايت هي 2 غرام لكل لتر لكل من الملونات. الملوحة تحسن امتزاز الحمض الأحمر ، لكنه يقلل من امتزاز أخضر الملاشيت. إن إضافة مادة المؤثر السطحي (SDS) يقلل بشكل كبير من امتزاز هذين الملونين. منحنيات متساوية الحرارة تبين أن الامتزاز يمتد بواسطة نموذج لانغمير لأخضر الملاشيت و فرندليش للحمض الأحمر. قدرة الامتزاز القصوى للفرميكيلايت هي 490 ملجم / غرام لأخضر الملاشيت و 175 ملغ / غرام للحمض الأحمر.

قمنا بتعديل الطين بواسطة ألكيل الامونيوم (هكسا ديسيلتريميثيل امونيوم بروميد). بين تحليل IRTF وجود هذه المادة في الطين. منحنيات متساوية الحرارة تبين امتزاز الملونين الاثنين على هذا الطين المعدل بين تحسنا ملحوظا في قدرة الامتزاز للحمض الاحمر (كمية التوازن = 250 ملغ / غ) ولا وجود لاي تحسن بالنسبة لأخضر الملاشيت (كمية التوازن=440 ملغ / غ).

كلمات مفتاحية: الفرميكيلايت، ملونات، الامتزاز (الادمصاص)، ازالة التلوث، الطين

Abstract

In this study we have exploited the adsorption properties of vermiculite to adsorb an anionic dye (red acid) and the cationic one (malachite green) in aqueous solutions. The influence of the various adsorption parameters of these dyes by this clay such as: the contact time, the pH of the solution, the adsorbent dose, the salinity, the surfactant (SDS) and the initial concentration were realized. The second-order model is the most suitable for simulating the adsorption kinetics of these dyes. The pH effect shows that the optimal adsorption medium is acidic for red acid; on the other hand, the basic medium is the optimal medium for malachite green. The optimal dose of vermiculite is 2 g/L for both dyes. Salinity improves the adsorption of red acid, but it reduces the adsorption of malachite green. The addition of a surfactant (SDS) significantly decreases the adsorption of both dyes. The adsorption isotherms were simulated by the Langmuir model for malachite green and Freundlich for red acid. The maximum adsorption capacity of vermiculite is 490 mg / g for malachite green and 175 mg / g for red acid.

We have also modified this clay with an alkyl ammonium (Hexdecyltrimethylammonium bromide). The FTIR analysis shows the presence of this material in the clay. The adsorption isotherms of both dyes by this modified clay illustrate that a remarkable improvement of the adsorption capacity for the red acid ($q_e = 250$ mg / g) and no improvement for the malachite green was noted ($q_e = 440$ mg / g).

Keywords: vermiculite, dyes, adsorption, depollution, clays