

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA**  
**RECHERCHE SCIENTIFIQUE**  
**UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA**

**FACULTE DES SCIENCES**

**DEPARTEMENT CHIMIE**

N° : .....



**DOMAINE : Sciences de la matière**

**FILIERE : Chimie**

**OPTION : Chimie d'environnement**

**Mémoire présenté pour l'obtention**  
**Du diplôme de Master Académique**

**PAR :**

**MEFTAH Lamya**

**SAHNOUN Khaoula**

**SAKHRI Samiya**

**Intitulé**

**Exploitation des propriétés adsorbantes de la vermiculite**  
**dans le domaine de traitement des eaux**

**Soutenu publiquement le : 15/07/2019 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 : 2018/2019**

## *Dédicaces*

➤ Je dédie ce travail

À mes chers parents (Said ) et ( ma mère Akila ,que Dieu ait pitié)

À mes sœurs et à mes frères (Sounia, Naziha, Nessma, Nacim, Randa, Mouhammed)

À mes la femme de mon frère ( Amel )

A ma binôme Khaoula et Lamya

**Samiya**

➤ Je dédie ce travail

À mes chers parents (Omar, Akila)

À mes sœurs et à mes frères (Asma, Imane, Hichem, Bouthaina, Aya)

Aux enfants de mes sœurs (Jana , Ritadje, Razan, Anis)

A ma binôme Khaoula et Samiya

**Lamya**

➤ Je dédie ce travail

À mes chers parents (Bachir, Nadjet)

À mes sœurs et à mes frères (Hani, Sohaib, Aya, Amine)

A ma binôme Samiya et Lamya

**Khaoula**



## 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 **TERCHI.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 HOssin pour son aide, et son soutien.

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

Nous remercions enfin, Nous famille et Nous amies pour leur aide et les encouragements qu'ils m'ont apportés.

## Liste des abréviations

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

**Abs** : Absorbance .

**AR** : Acide rouge.

**ATG**: Analyse thermogravimétrique.

**BM** : Bleu de méthylène.

**C<sub>0</sub>** : Concentration initiale [mg/l].

**C<sub>e</sub>** : La concentration résiduelle a l'équilibre ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

**C<sub>i</sub>** : La concentration initiale de la solution ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

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

**DRX** : Diffraction des rayons X .

**I** : Intensité de la lumière transmise.

**I<sub>0</sub>** : Intensité de la lumière incidente.

**IRTF** : Infrarouge de transformer de Fourier.

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

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

**Na** : Constante (nombre d'Avogadro).  $=6.023 \cdot 10^{23}$

**Na OH** : Hydroxyde de sodium.

**nm** : nanomètre.

**pH** : Potentiel d'hydrogène.

**pH<sub>f</sub>**: potentiel d'hydrogène finale.

**pH<sub>PZC</sub>** : pH de point de charge nulle.

**q** : La quantité adsorbée ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ).

**q<sub>e</sub>** : La quantité adsorbée a l'équilibre.

**R<sup>2</sup>**: coefficient de corrélation.

**S<sub>BM</sub>** : La surface spécifique ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ).

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

**T** : Transmittance, souvent exprimée en (%).

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

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

**UV** : Ultraviolet.

**Na-V**: Vermucilite modifiée .

**St/Arg**: polystyrene/Argile.

$\epsilon\lambda$  : Le coefficient d'extinction molaire a la longueur d'onde a laquelle on fait la mesure ( $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ).

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

**LISTE DES FIGURES**

**Figure I.1** : Exemple de colorant Azoïque.....6

**Figure I.2** : Exemple de colorant anthraquinonique. ....6

**Figure I.3** : Exemple de colorant triphénylméthane.....7

**Figure I.4** : Exemple de colorant indigoïdes . ....8

**Figure I.5** : Exemple de colorant xanthènes.....8

**Figure I.6** : Exemple de colorant phtalocyanines. ....9

**Figure I.7** : Exemple de colorant nitré.....9

**Figure I.8** : Colorant C.I. Acid red 27.....10

**Figure I.9** : Colorant CI Basic green 4.....10

**Figure I.10** : Colorant Azoïque insoluble.....11

**Figure I.11** : Colorant de cuve.....11

**Figure I.12** : Colorant direct.....12

**Figure I.13** :Colorant C.I.mordant bleue 9.....12

**Figure I.14** : Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.....16

**Figure I.15** : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux .....20

**Figure I.16** : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.....22

**Figure I.17** : Couche tétraédrique.....27

**Figure I.18** : Couche octaédrique.....27

**Figure I.19** : Schéma du feuillet 1/1. ....28

**Figure I.20** :Schéma du feuillet 2/1.....28

**Figure I.21** :Texture des argiles.....29

**Figure.II.1** : Purification, broyage,tamassage de la vermiculite brute .....36

**Figure.II.2** :L'appareil d'UV/Visible (SHIMADZU UV-2401PC).....37

**Figure.II.3** : pH-mètre (HANNA instrument 211).....40

**Figure.II.4** : Spectroscopie de l'Infra Roug.....41

**Figure.II.5** : Principe de la spectrophotométrie infrarouge.....42

**Figure.II.6** : Spectre infrarouge de la /Na-V.....43

**Figure.II.7** : L'appareil d'ATG.....44

**Figure.II.8** : courbe d'ATG de Na-V.....45

**Figure.II.9** :\_ATG- Na-V.....46

**Figure.II.10** :\_DRX Na-V.....46

<b>Figure.II.11</b> : Formule chimique du bleu de méthylène .....	47
<b>Figure.II.12</b> : Spectre d'absorption en UV-visible du colorant bleu de méthylène.....	48
<b>Figure.II.13</b> : courbe d'étalonnage de Bleu Méthylène .....	49
<b>Figure.II.14</b> : Isothermes expérimentales d'adsorption à pH = 6 et à 20 °C du bleu de Méthylène (BM) sur (Na-V).....	49
<b>Figure.II.15</b> : Isothermes expérimentales d'adsorption à pH = 6 et à 20 °C du bleu de Méthylène (BM) sur (St /Arg.).....	50
<b>Figure II.16</b> : Les variations de $pH_f$ en fonction de $pH_i$ des échantillons de Na-V.....	52
<b>Figure II.17</b> : Les variations de $pH_f$ en fonction de $pH_i$ des échantillons de St /Arg.....	52
<b>Figure III.1</b> : Acide Rouge.....	56
<b>Figure III.2</b> : Spectre d'absorption en UV-visible du colorant d'Acide rouge.....	57
<b>Figure III .3</b> : solution du colorant d'Acide Rouge.....	58
<b>Figure III .4</b> : Courbe d'étalonnage d'Acide Rouge.....	59
<b>Figure III.5</b> : Cinétique d'adsorption d'acide Rouge sur Na-V avec $C_0=25, 50, 100$ (mg/l).Condition $C_0=100$ mg/L(AR), dose d'adsorbant 2 g/L,T=20 °C.....	61
<b>Figure III.6</b> : Cinétique d'adsorption d'Acide rouge sur St/Arg avec $C_0=25, 50, 100$ (mg/l). Condition : $C_0=100$ mg/l (AR), dose d'adsorbant 0.8 g/L ,T=20 °C.....	62.
<b>Figure III.7</b> Cinétiques d'adsorption d'Acide Rouge par Na-V: modèle du pseudo-premier ordre.....	63
<b>Figure III.8</b> : Cinétiques d'adsorption d'acide rouge par St/Arg: modèle du pseudo-premier ordre.....	64
<b>Figure III.9</b> : Cinétiques d'adsorption d'Acide Rouge par Na-V: modèle de pseudo- deuxième ordre.....	65
<b>Figure III.10</b> : Cinétiques d'adsorption d'acide rouge par St/Arg: modèle de pseudo- deuxième ordre.....	65
<b>Figure III.11</b> :Les variations des quantités de colorant adsorbé à l'équilibre en fonction du pH. Condition : $C_0=100$ mg/l (Na-V) et (AR), dose d'adsorbant 2 g/L, T=20 °C.....	68
<b>Figure III.12</b> :Les variations des quantités de colorant adsorbé à l'équilibre en fonction du pH. Condition : $C_0=100$ mg/l (St /Arg ) et (AR), dose d'adsorbant 0.8 g/L , T=20 °C.....	69
<b>Figure III.13</b> : La pourcentage d'adsorption de Na-V en fonction de la dose d'adsorbant 1-8 g/L( $C_0=100$ mg.L <sup>-1</sup> , pH=4(AR), à 20°C).....	70
<b>Figure III.14</b> : La pourcentage d'adsorption de St/Arg en fonction de la dose d'adsorbant 2- 4 g/L( $C_0=100$ mg.L <sup>-1</sup> , pH=4 (AR), à 20°C).....	70

<b>Figure III.15:</b> Influence des salinités de NaCl sur l'adsorption du AR sur Na-V. dose d'adsorbant 2 g/L, ( $C_0=100 \text{ mg.L}^{-1}$ , pH=4(AR), à 20°C).....	71
<b>Figure III.16:</b> Influence des salinités de NaCl sur l'adsorption du AR sur St/Arg. dose d'adsorbant 0.8 g/L, ( $C_0=100 \text{ mg.L}^{-1}$ , pH=4(AR), à 20°C).....	72
<b>Figure III.17:</b> Isotherme d'adsorption du acide rouge sur Na-V, $C_0= 10\text{-}400 \text{ mg/l}$ pH=4(acide rouge), T=20°C).....	73
<b>Figure III.18:</b> Isotherme d'adsorption du acide rouge sur St/Arg , $C_0= 10\text{-}400 \text{ mg/l}$ pH=4(acide rouge), T=20°C).....	74
<b>Figure.II.19:</b> L'linéarisation de l'équation de Langmuir pour l'adsorption d'acide rouge sur Na-V à T= 20° C.....	75
<b>Figure. III.20:</b> L'linéarisation de l'équation de freundlich pour l'adsorption d'acide rouge sur Na-V à T= 20° C.....	75
<b>Figure. III.21:</b> L'linéarisation de l'équation de Langmuir pour l'adsorption d'acide rouge sur St/Arg à T= 20° C.....	76
<b>Figure. III.22:</b> L'linéarisation de l'équation de freundlich pour l'adsorption d'acide rouge sur St/Arg à T= 20° C.....	76

## Liste des tableaux

<b>Tableau.I.1:</b> Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.....	5
<b>Tableau.I.2:</b> les principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	18
<b>Tableau .II.1 :</b> variation de l'absorbance en fonction de concentration de BM.....	48
<b>Tableau .II 2:</b> La surface spécifique de Na-V et St /Arg.....	51
<b>Tableau .II 3:</b> Le point de charges nulles $pH_{PZC}$ du Na-V et St /Arg.....	51
<b>Tableau. III.1:</b> Caractéristiques physicochimiques du colorant d'Acide rouge .....	55
<b>Tableau.III.2:</b> Résultats d'application du modèle de pseudo premier-ordre de Na-V et St/Arg utilisées dans l'adsorption d'acide rouge.....	66
<b>Tableau.III.3:</b> Résultats d'application du modèle de pseudo second-ordre de Na-V et St/Arg utilisée dans l'adsorption d'acide rouge.....	67
<b>Tableau.III.4:</b> Paramètres de Langmuir et Freundlich pour une modélisation des l'isothermes d'acide rouge par Na-V.....	77
<b>Tableau.III.5:</b> Paramètres de Langmuir et Freundlich pour une modélisation des l'isothermes d'acide rouge par St/Arg.....	77

## SOMMAIRE

Introduction générale	1
-----------------------	---

### *Chapitre I*

#### *Etude Bibliographique*

I.1. Les colorants	3
I.1.1. Introduction	3
I.1.2. Généralités	3
I.1.3. Classification des colorants	5
I.1.4. Application des Colorant	13
I.1.5. Toxicité et impact environnemental	13
I.1.6. Traitements des colorants	14
I.2. Adsorption	15
.2.1. Généralités sur l'adsorption	15
I.2.2. Définition de l'adsorption	16
I.2.3. Type d'adsorption	17
I.2.4. Les facteurs influençant l'adsorption	18
I.2.5. Cinétique d'adsorption	19
I.2.6. Modélisation des isothermes d'adsorption	20
I.2.7. Isothermes d'adsorption	22
I.3. Les argiles	25
I.3.1. Introduction	25
I.3.2. Définition	26
I.3.3. Classification et structure des minéraux argileux	26
I.3.4. Propriétés des minéraux argileux	29
I.3.5. Utilisation des argiles dans le domaine de l'environnement	30

### *Chapitre II*

#### *Matériels et Méthodes*

II.1. Le matériau utilisé	35
II.1.1. Vermiculite	35
II.2. Méthodes d'analyse	36
II.2.1. Spectroscopie UV-Visible	36
II.2.2. pH mètre	39

II.3.Méthode de caractérisation	39
II.3.1.Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge IRTF	39
II.3.2.Analyse thermogravimétrique (ATG)	43
II.3.3.Diffraction des rayons X (DRX)	44
II.3.4.Caractérisation par adsorption du colorant bleu de méthylène (mesure du Surface spécifique)	46
II.3.5.Les valeurs de pH du point de charge zéro (PH <sub>PZC</sub> ) des Na-V et St/Arg	50

### *Chapitre III*

#### *Adsorption d'acide rouge sur vermiculite sodique et polystyrène/Argile*

III. Choix des colorants	53
III.1. Caractéristiques physicochimiques du colorant d'Acide rouge	53
III.1.1. Spectre d'absorption en UV-visible	54
III.3. Protocoles expérimentaux	55
III.3.1. Préparation des solutions du colorant Acide Rouge	55
III.3.2.Méthode de dosage des solutions du colorant Acide Rouge	56
III.3.3.Etablissement de la courbe d'étalonnage	56
III.3.4. Protocole expérimental d'adsorption en « batch »	57
III.4.Adsorption d'Acide Rouge sur Na-V et St/Arg	59
III.4.1.Cinétique d'adsorption	59
III.4.2.Modélisation (Ordre cinétique de l'adsorption)	61
III.4.2.1. Modèle du pseudo-premier ordre	61
III.4.2.2.Modèle de pseudo-deuxième ordre	62
III.4.3.Effet du pH sur l'adsorption de colorant d'Acide Rouge	65
III.4.4.Effet de la quantité d'adsorbant	68
III.4.5. Effet de la salinité	69
III.4.6.Isothermes d'adsorption d'Acide Rouge sur Na-V et St/Arg	70
III.5. Modélisation des isothermes d'adsorption	73
III.5.1.Langmuir et freundlich d' Acide rouge sur Na-V	73
III.5.2.Langmuir et freundlich d' Acide rouge sur St/Arg.	74
Conclusion générale	77
Résumé	

# **Introduction générale**

### Introduction

La protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure de notre société et motivée, à côté d'études sur la réduction des facteurs créateurs de pollution, le développement Croissant de recherches pour l'amélioration des méthodes de dépollution. Les sociétés occidentales consomment des quantités d'eau très importantes, pour un usage domestique ou industriel et l'utilisation de cette eau entraîne sa contamination par divers éléments (particules solides, bactéries, molécules organiques et minérales...). Une fois utilisée, l'eau est encore souvent rejetée dans le milieu naturel, malgré le développement de la pratique de la réutilisation. Cependant, le rejet direct dans l'environnement est exclu du fait de l'impact de la pollution contenue dans les eaux sur le milieu récepteur (faune et flore) et la santé humaine avant d'être rejetée, l'eau doit donc être traitée afin de minimiser son impact sur le milieu naturel [1]. L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) et l'Union Européenne, quant à elles, ne fixent pas de lois mais donnent des orientations pour la fixation des concentrations maximales admissibles (CMA). Elles donnent des recommandations qui tiennent compte de risques et fixent un seuil de tolérance et une CMA [2].

L'organisation mondiale de la santé (OMS) considère que 80 % des maladies qui affectent la population mondiale sont directement véhiculées par l'eau : 400 millions de personnes sont atteintes en permanence de gastro-entérites, 160 millions de paludisme et 30 millions d'onchocercose. Malgré les apparences, la transmission des maladies par une eau polluée n'est pas l'apanage des pays en voie de développement et l'élaboration de normes sur les eaux de consommation vise à fournir aux consommateurs une eau qui ne constitue pas un risque pour la santé [3].

Actuellement, les rejets de l'industrie du textile sont lourdement chargés en colorants. Ces derniers sont souvent utilisés en excès pour améliorer la teinture ; de ce fait les eaux de rejet se trouvent fortement concentrées en colorants dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement.

Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des polluants des effluents industriels. L'adsorption est l'une des techniques les plus utilisées pour cette élimination. Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément employé, mais il reste très onéreux et nécessite en plus une régénération. Cela limite son utilisation dans les pays en voie de développement. Les recherches se sont alors orientées vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux, concrètement à partir des argiles.

L'objectif de cette étude est l'étude d'élimination d'un colorant de textile (acide rouge) par adsorption sur une argile sodique c'est la vermiculite modifiée par les ions  $\text{Na}^+$ . Nous avons également comparés les résultats obtenues avec un nanocomposite c'est le styrène modifié par une argile.

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.

Dans le second chapitre, nous présenterons les méthodes et matériels utilisés. Le troisième chapitre est réservé à la présentation des résultats concernant l'élimination de colorant (acide rouge) par la vermiculite sodique et polystyrène.

Enfin, cette étude se terminera par une conclusion générale.

**Chapitre (I)**

**Etude**

**Bibliographique**

## **I.1. Les colorants**

### **I.1.1. Introduction**

Les colorants sont des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques, en général organiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions. Ces composés sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, etc...

La terminologie industrielle moderne définit un colorant comme un produit contenant le colorant organique pur avec différents additifs et agents de couplage, qui facilitent son utilisation. Les colorants sont différents des pigments, ce sont des composés solides finement divisés qui doivent être mélangés avec des liants avant leur application sur les surfaces. Les pigments sont en effet insolubles dans le milieu où ils sont appliqués.

De tout temps, l'homme a utilisé les colorants pour ses vêtements, pour sa nourriture et pour la décoration de son habitation. Ainsi, dès l'antiquité, il a su extraire les matières colorantes à partir de végétaux comme l'indigo et d'animaux comme le carmin extrait de la cochenille. Ceci a permis le développement du commerce entre les différentes peuplades de l'époque. L'utilisation de ces colorants naturels s'est prolongée jusqu'à la première moitié du XIX<sup>ème</sup> siècle. Ils furent ensuite progressivement remplacés par des colorants synthétiques, les quels sont mieux adaptés à de nombreux usages particuliers [5].

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 [6].

### **I.1.2. Généralités**

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. 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.

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 chromophore, la molécule colorante étant le chromogène (l'arrangement complet d'atomes qui donne naissance à la couleur observée). Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande et plus la couleur sera intense (groupes chromophores classés dans le tableau **(I.1)** [7]).

Les chromophores sont des groupes non saturés présentant des électrons  $\pi$  et / ou des doublets libres d'électrons dits non liants (électrons n) situés sur des hétéroatomes comme l'oxygène ou l'azote. Les molécules de colorants possèdent aussi, souvent, des groupes dits auxochromes qui peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore. Le changement de coloration est produit par les doublets libres de l'auxochrome qui, en participant au système conjugué, entraînent un déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes. De plus, les spectres sont fortement modifiés par des particularités de structure comme la conjugaison de liaisons multiples qui simultanément déplace le maximum d'absorption vers le visible.

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, de groupes auxochromes et de noyaux aromatiques (cycles benzéniques, anthracène).

Les principaux groupes chromophores et auxochromes sont classés par intensité croissante dans le tableau suivant :

**Tableau (I.1) :** Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [7].

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

### I.1.3. Classification des colorants

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles, sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.)

#### I .1.3.1. Classification chimique :

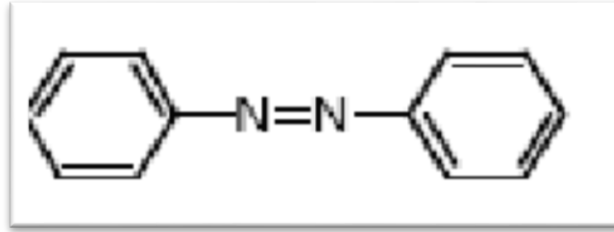
Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore

##### I .1.3.1.1. Les colorants azoïques

Sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. On nomme « azoïque » les composés caractérisés par les groupe fonctionnel Azo (-N=N-) Unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore Azo (-N=N-). Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [8,9].

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 [9].

Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation.

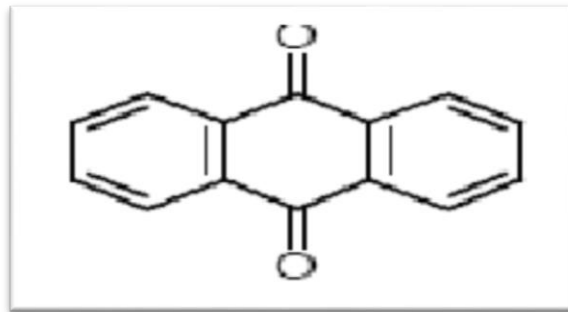


**Figure I-1** : Exemple de colorant Azoïque

### I .1.3.1.2. Les colorants anthraquinoniques

Ils représentent, après les colorants azoïques, le plus important groupe de matières colorantes. Avec leurs nuances bleue et turquoise ils complètent les colorants azoïques jaunes et rouges. La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle  $>C=O$  sur un noyau quinonique qui est le chromogène [10].

Malgré leurs méthodes complexes de fabrication, les colorants anthraquinoniques trouvent une grande variété d'applications notamment lorsque leur stabilité de coloration est supérieure à celle des colorants azoïques. Ils constituent en effet la classe des colorants présentant la plupart du temps les meilleures stabilités à la lumière et aux agents chimiques. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose.

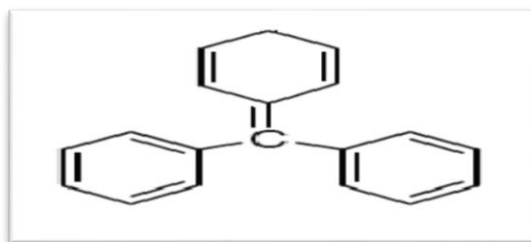


**Figure I-2** : Exemple de colorant anthraquinonique

### I.1.3.1.3 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 la gamme de nuances.

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.



**Figure I-3 :** Exemple de colorant triphénylméthane

### I.1.3.1.4 Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, 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 produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales [11,12]

Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo servant principalement à la coloration de jeans, de formule chimique  $C_{16}H_{10}N_2O_2$  [13]

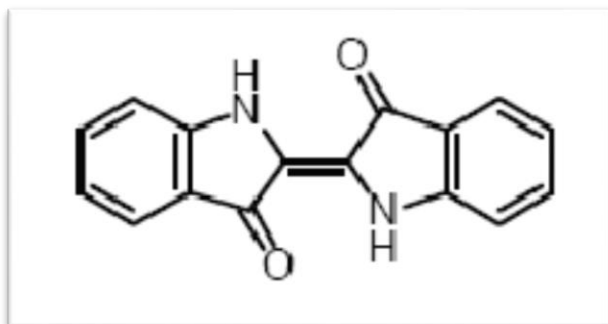


Figure I-4 : Exemple de colorant indigoïdes

#### I.1.3.1.5 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 [14].

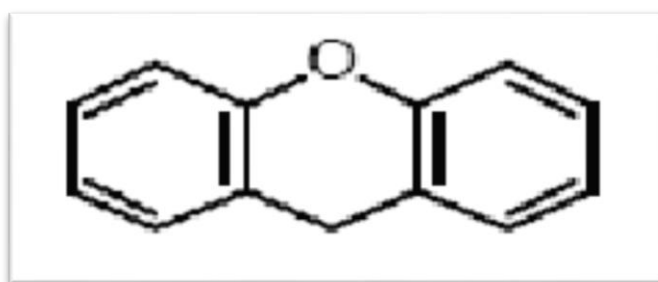
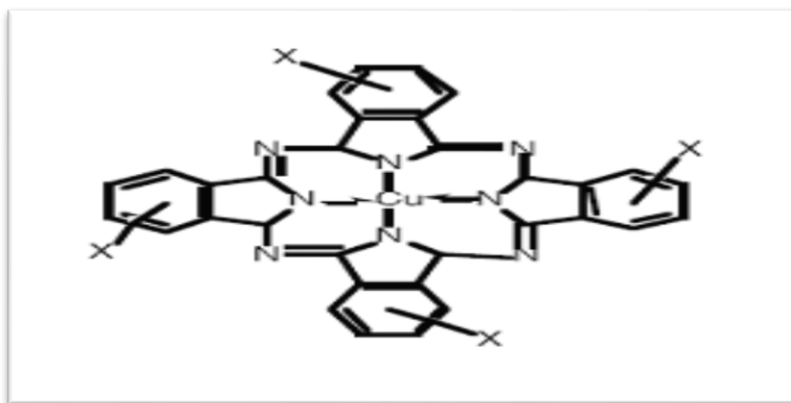


Figure I-5 : Exemple de colorant xanthènes

#### I .1.3.1.6 Les phtalocyanines

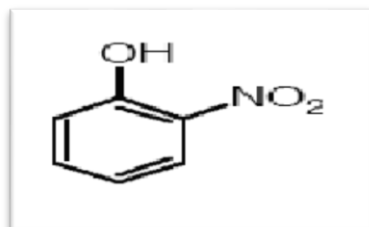
Les phtalocyanines ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).



**Figure I-6 :** Exemple de colorant 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 ( $-\text{NO}_2$ ) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).



**Figure I-7 :** Exemple de colorant nitré

### I.1.3.2. Classification tinctoriale

Cette classification se base sur la nature du groupe auxochrome du colorant, aussi ce type de classification permet de déterminer le type de liaison colorant-substrat.

#### I.1.3.2.1 Les colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonâtes 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 [15].

L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [13].

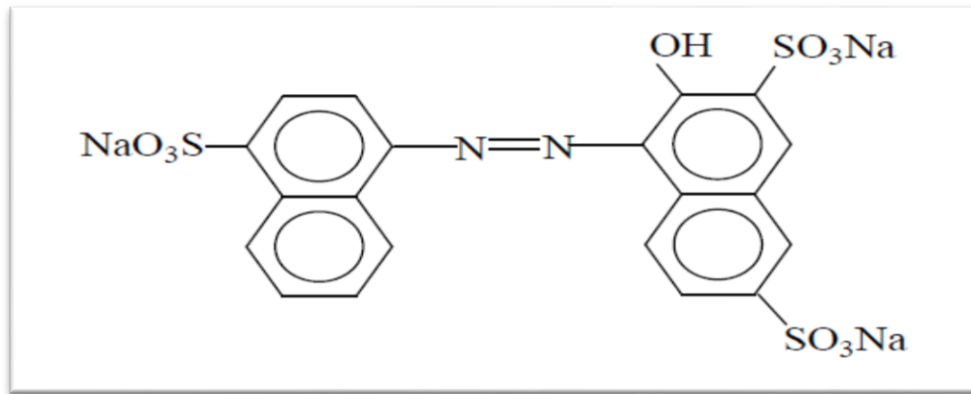


Figure I-8: Colorant C.I. Acid red 27

### 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 [16].

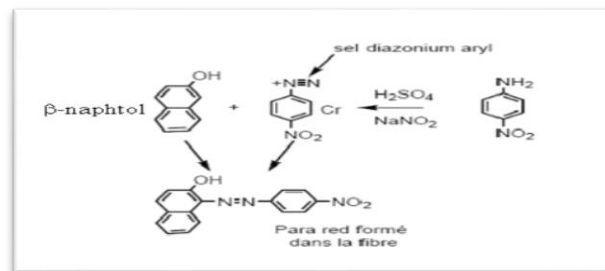


Figure I-9: Colorant CI Basic green 4

### 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

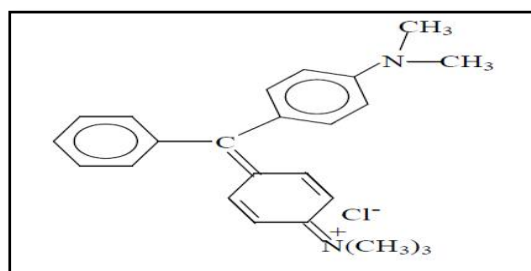


Figure I-10 : Colorant Azoïque insoluble

#### I.1.3.2.4 Les colorants de cuve

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leurs 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 ou denim

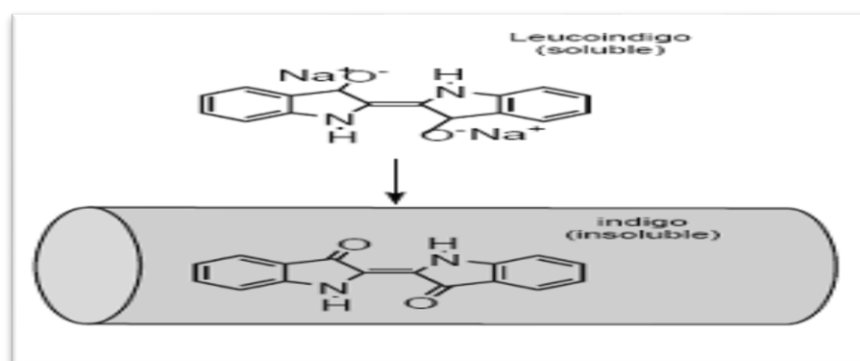


Figure I-11 : Colorant de cuve

#### I.1.3.2.5 Les colorants directs (ou substantifs)

Les colorants directs contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils sont solubles dans l'eau et présentent une grande affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule. Cette affinité est due donc à leur forme linéaire et à la coplanarité des noyaux aromatiques. Ainsi le rouge congo est capable de teindre directement le coton sans la participation d'aucun mordant. En outre, ils permettent d'obtenir une grande variété de coloris et sont d'une application facile. Ils présentent néanmoins une faible solidité au mouillé.

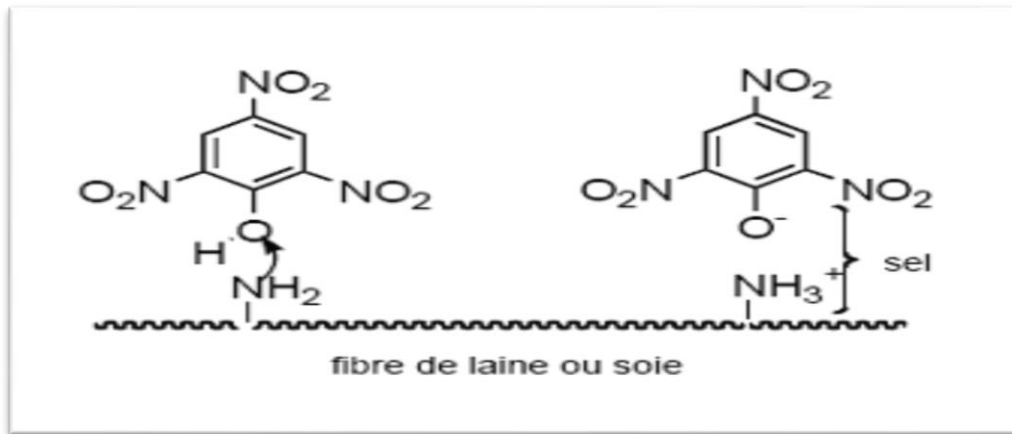


Figure I-12 : Colorant direct

#### I.1.3.2.6 Colorants à complexe métallique (mordants)

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

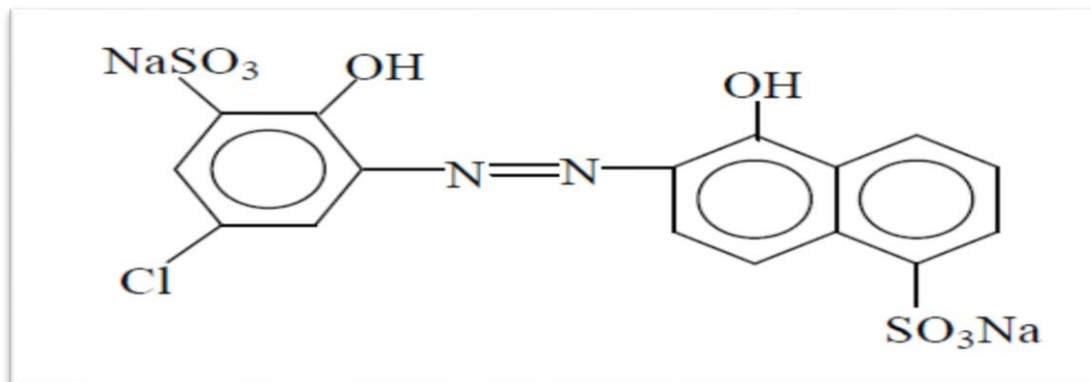


Figure I-13 : Colorant C.I.mordant bleue 9

#### I.1.3.2.7 Les colorants réactifs

Ils 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 de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine des polyamides

**I.1.3.2.8 Les colorants dispersés**

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau. Ils sont appliqués sous forme d'une poudre fine dispersée dans le bain de teinture. La fixation de ces colorants sur la fibre peut être le résultat soit des interactions hydrogène, interactions dipôle-dipôle ou forces de van der Waals.

Ces molécules sont appliquées dans la teinture des fibres artificielles et synthétiques.

**I.1.4. Application des Colorant [17]**

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelquesunes essentielles :

- Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres.
- Teinture du bain de filage des fibres chimiques.
- Teinture du cuir et des fourrures.
- Teinture du papier et du parchemin.
- Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques.
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture.
- Préparation des couleurs à la chaux pour les pré-colorations et enduits sur bâtiments.
- Colorants pour l'impression des papiers peints.
- Préparation des encres.
- Colorations des denrées alimentaires.
- Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques.

**I.1.5. Toxicité et impact environnemental:**

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les micro-organismes, ils sont toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux

**I.1.5.1. Toxicité sur la santé humaine**

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés [18]. En effet, des chercheurs [19], ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermatites. Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérigènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie.

Les colorants métallifères sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme. Ils peuvent également causer des dégâts sur les réseaux

d'assainissement et des perturbations des traitements biologiques dans les stations d'épuration à cause de leur toxicité élevée [20] .

#### **I.1.5.2.Impacts environnementaux**

Le colorant représente aujourd'hui un groupe de composés chimiques qui se répandent dans pratiquement toute notre vie quotidienne. Les principaux problèmes sont les rejets des grandes quantités d'eau colorées de l'industrie textile, ainsi que leurs charges chimiques, qui polluent l'environnement.

La production mondiale est estimée à peu près à 700.000 tonnes/an, dont 140.000 sont rejetés dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection [21]

La toxicité des colorants se caractérise par des effets cancérigènes des composés azoïques qui s'expriment par leurs dérivées amines [22],

la liaison azo est la liaison la moins énergétique donc la plus apte à se rompre par action enzymatique. Ce qui permet à l'organisme humain de la capter et la transformer en composés aminocancérigènes [22,23],

En parallèle, le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes pouvant atteindre plusieurs milliers de milligrammes par litre, qui sont appelés les sous produits de chloration. Ces derniers sont responsables du développement du cancer de foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme.

En plus du problème de toxicité que posent les colorants dans l'industrie textile. s'ajoute le problème de leur élimination par traitement physico-chimique ou biologique à cause de leur non biodégradabilité

#### **I.1.6.Traitements des colorants**

Les colorants contenus dans les teintures utilisées pour colorer des matériaux à usage bien défini, ne s'utilisent pas en quantité complète, ainsi une partie est rejetée dans la nature.

Leurs déchets organiques deviennent toxiques, ainsi des traitements bien spécifiques ont été mis en œuvre afin de diminuer le taux de pollution. Tous ces traitements consistent à suivre des étapes successives de dépollution. En premier la séparation de la phase liquide du solide, comporte plusieurs méthodes telles que les méthodes de précipitation (coagulation, floculation et sédimentation), l'adsorption (sur le charbon actif), osmose inverse. Filtration et la méthode d'incinération. la deuxième étape comporte aussi plusieurs méthodes telles que la méthode d'oxydation (oxygène, ozone, et oxydants), on a aussi la méthode de réduction, la méthode de compleximétrie ainsi que la méthode de la résine échangeuse d'ion. Enfin l'étape

biologique qui comporte deux traitements le premier est le traitement aérobie tandis que le deuxième est le traitement anaérobie.

**I.1.6.1.Chimique**

- ✓ Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)
- ✓ Réduction (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)
- ✓ Méthode complexométrique
- ✓ Résine échangeuse d'ions.

**I.1.6.2.Physique**

- ✓ Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation)
- ✓ Adsorption (sur charbon actif)
- ✓ Osmose inverse
- ✓ filtration
- ✓ Incinération.

**I.1.6.3.Biologique**

- ✓ Traitement aérobie
- ✓ Traitement anaérobie

**I .2. Adsorption****I .2.1. Généralités sur l'adsorption**

Aujourd'hui, le phénomène d'adsorption est devenu un outil incontournable pour la purification et la séparation des substances indésirables.

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption C'est un phénomène de surface, à distinguer de l'absorption, phénomène de profondeur.

Il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases contiguës : (gaz / liquide), (gaz/solide), (liquide/liquide), ;(liquide/solide), (solide/solide), et pour chacun de ces types d'interfaces, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges.

Les phénomènes d'adsorption se rapportant aux interfaces liquide/solide, à savoir donc l'adsorption des liquides, purs ou en mélange, par les solides considérés généralement comme des phases pures.

L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène physique de fixation de molécule à la surface du solide par des forces d'interaction faible de type Van der Waal [24].

On appelle « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption [25].

### I.2.2. Définition de l'adsorption

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881. L'adsorption est un processus de transfert de matière d'une phase liquide (ou gazeuse) appelée adsorbat vers une phase solide appelée adsorbant d'une manière plus ou moins réversible. Cela peut se traduire par une modification des propriétés de l'interface, c'est-à-dire une variation de la concentration de l'adsorbat [26].

Le processus d'adsorption se poursuit jusqu'à l'obtention d'un équilibre auquel correspond une concentration d'équilibre du soluté. La quantité du soluté adsorbée est liée donc à sa concentration résiduelle. L'adsorption est donc un phénomène d'interface pouvant se manifester entre un solide et un fluide (gaz ou liquide).

Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent de la surface des matériaux est la désorption, le terme désorption a été proposé en 1909 par Bain. L'adsorption est un phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât. Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption.

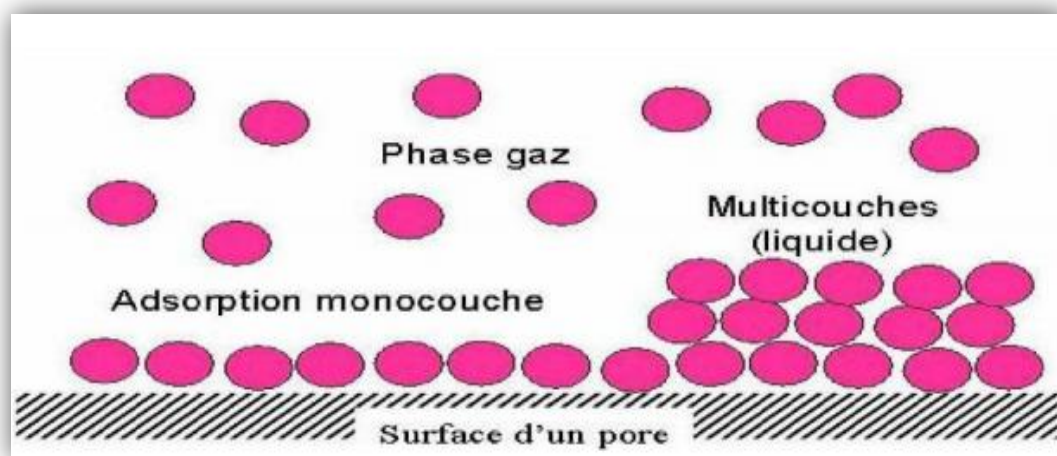


Figure I.14 : Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption [25].

### I.2.3. Type d'adsorption

L'adsorption peut être de deux natures différentes :

#### I.2.3.1 Adsorption chimique (ou chimisorption)

L'adsorption chimique ou chimisorption est essentiellement irréversible et lente.

Très spécifique, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation. L'adsorption chimique résulte d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée : les forces de liaison sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques.

L'énergie d'adsorption est supérieure à  $80 \text{ KJ.mol}^{-1}$  : la désorption est difficile. L'adsorption physique peut se faire en monocouche ou multicouches, alors que l'adsorption chimique est uniquement mono-moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbant et l'adsorbé exclut la possibilité de couches multimoléculaires. 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.

#### I.2.3.2 Adsorption physique (ou physisorption)

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à  $20 \text{ Kcal/mole}$  [27,28].

Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbé) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals. La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées.

La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles.

Le tableau suivant présente les différences entre les deux types d'adsorption.

**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
Energies mises en jeu	Faibles	Elevées
Types de formation	Formation multicouches et monocouche	Formation en monocouche

#### I .2.4.Les facteurs influençant l'adsorption

Ils peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention. Nous pouvons citer :

##### I .2.4.1. Surface spécifique

L'adsorption lui est proportionnelle. La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un adsorbant. Cette surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption [29].

##### 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 le silicagel et les argiles diverses.

#### **I .2.4.3. Influence de l'adsorbat**

Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat sont déterminantes et jouent un rôle primordial lors de son adsorption sur une surface solide de l'adsorbant. La structure moléculaire est l'un des principaux paramètres qui influence la rétention des adsorbats. Plus la structure moléculaire est volumineuse plus sa rétention par certaines phases solides est difficile. Par ailleurs, l'adsorption des solutés est conditionnée par la composition de la solution puisqu'en présence simultanée de plusieurs espèces génère une concurrence vis-à-vis des sites d'adsorption surtout pour celles qui possèdent une structure similaire.

#### **I .2.4.4. Influence de Ph**

Le pH est un paramètre prédominant dans le processus d'adsorption. Il affecte directement l'état de charge de l'adsorbant et de l'adsorbat. Son effet sur la rétention des contaminants est souvent étudié. Dans la plupart des cas, le pH faible favorise l'adsorption des anions alors que le milieu alcalin favorise celle des cations.

#### **I .2.4.5. Influence de la Température**

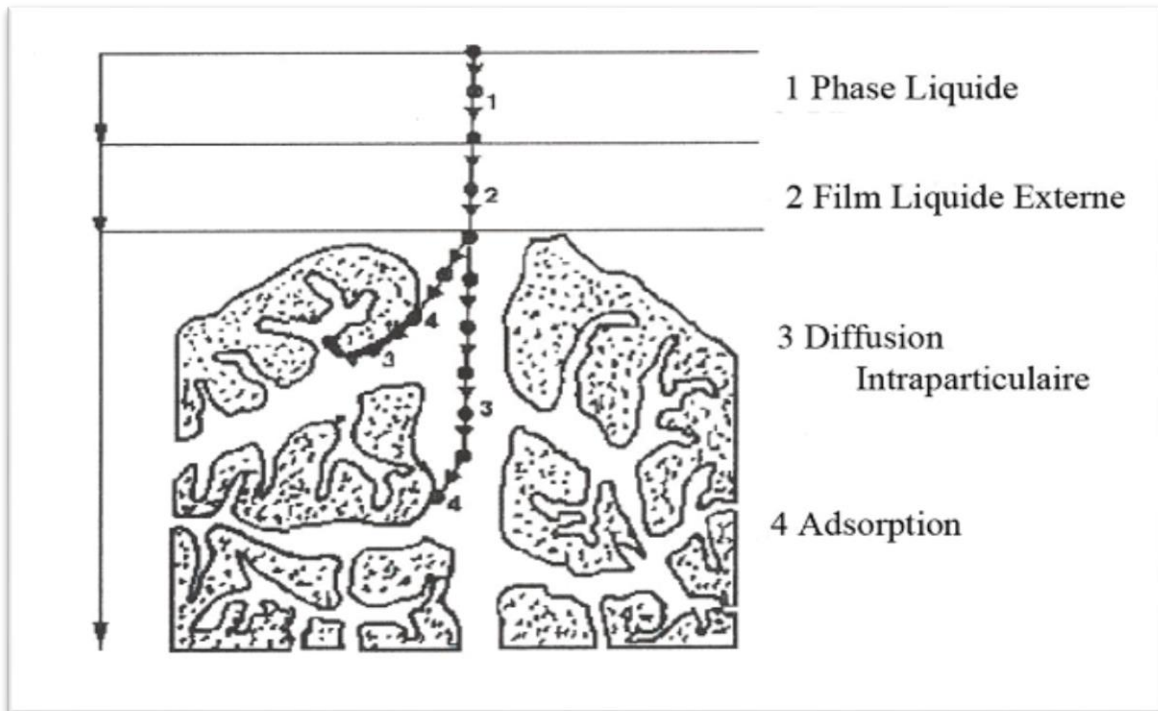
L'adsorption est un processus global résultant de plusieurs processus à l'interface solide-liquide. Elle peut être exothermique, endothermique ou athermique. Elle est donc conditionnée par la température. Ainsi, l'augmentation de la température favorise les processus de chimisorption alors que son abaissement favorise l'adsorption physique [30]

### **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 [31].

#### **.2.5.1. Description du mécanisme d'adsorption**

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure III-15 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide [32].



**Figure I-15** : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [33].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes [34]:

- ✓ Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- ✓ Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- ✓ Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- ✓ Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

### I.2.6. Modélisation des cinétiques d'adsorption

Pour modéliser la cinétique d'adsorption des solutés sur une surface solide, plusieurs modèles décrivant la diffusion des solutés à la surface et dans les pores des particules ont été développés [35].

Parmi les modèles de cinétique d'adsorption il y a trois modèles sont généralement utilisés pour approcher les données expérimentales basés sur :

- ✓ La composition des milieux où la vitesse de sorption à un instant t est déterminée par l'écart entre l'état du système à cet instant t et son état à l'équilibre.
- ✓ Sur la diffusion ; la vitesse d'adsorption est déterminée par la diffusion moléculaire

### I.2.6.1. Modèles basés sur la composition des milieux

Les modèles tels que de pseudo-cinétique de premier ordre et pseudo-cinétique de deuxième ordre ont connu une grande popularité

#### I.2.6.1.1. 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 [36].

La loi de vitesse s'écrit:

$$d_{qt} / dt = K_1 (q_e - q_t)$$

Avec :

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

t: le temps de contact (min).

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

L'intégration de l'équation donne:

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - (K_1 / 2,303)t$$

#### I.2.6.1.2. 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 [37].

Ce modèle du pseudo second ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible.

$$d_{qt} / dt = K_2 (q_e - q_t)^2$$

L'intégration de l'équation donne:

$$t / q_t = 1 / K_2 q_e^2 + 1 / q_e$$

Avec :

$k$  : constantes de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre (g/mol.min) .

$q_e$  : quantité d'adsorbât à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g) .

La quantité de l'adsorption à l'équilibre ( $q_e$ ) et la constante du pseudo second ordre  $k_2$  peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de  $t / q_t$  en fonction de  $t$ .

### I.2.7. Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière.

Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement Isotherme.

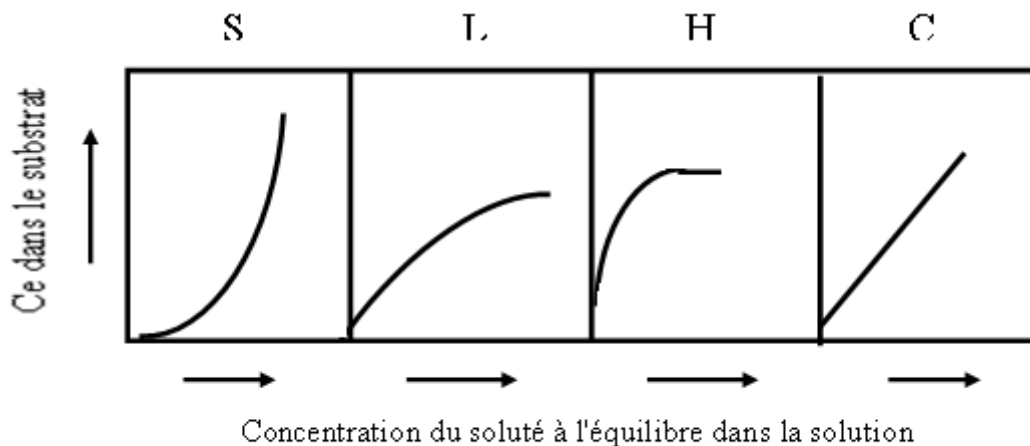
Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées: S

(Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La (Fig. 11)

illustre la forme de chaque type d'isothermes



**Figure I-16** : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al [38].

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [38]:

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.

- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption

✓ **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. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales

✓ **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 Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres.

Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [39].

✓ **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 [39].

✓ **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. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont

capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [39].

### I.2.7.1. Modélisation des isothermes d'adsorption

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

#### I.2.7.1.1. Modèle de Langmuir (1916) :

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. L'isotherme de Langmuir est appliqué pour l'adsorption sur des surfaces complètement homogènes [40].

Elle repose sur les hypothèses suivantes [41] :

- ✓ l'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie.
- ✓ l'adsorption se produit en monocouche.
- ✓ Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la Surface.
- ✓ La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption).
- ✓ le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.

. L'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante :

$$q = q_m \times [K \times C_e / (1 + K \times C_e)]$$

Avec :

q : la quantité adsorbée est liée à la capacité maximale ;

$q_m$ : la capacité maximale d'adsorption (mg/g) et qui correspond à la formation d'une monocouche.

K : la constante de l'équilibre d'adsorption (L/ mg).

$C_e$  : la concentration de la substance adsorbée à l'équilibre (mg/L).

La linéarisation de cette fonction par passage aux inverses donne :

$$c_e/q_e = [(1/q_m \times K)] + [(1/q_m) \times c_e]$$

En portant  $1/q$  en fonction de  $1/C_e$  on obtient une droite de pente  $(1/q_m \times K)$  et d'ordonnée à l'origine :  $1/q_m$  ce qui permet de déterminer les deux paramètres caractéristiques de l'équilibre  $q_m$  et  $K$ . On peut également déduire  $q_m$  à partir de la courbe expérimentale représentée par  $q = f(C_e)$  qui n'est rien d'autre que l'adsorption isotherme. Cependant celle-ci est moins précise que la méthode basée sur la linéarisation.

### I.2.7.1.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich suppose que la surface de l'adsorbant est hétérogène avec une distribution énergétique non uniforme des sites d'adsorption sur la surface [42].

Elle se présente sous la forme:

$$Q = K_f C_e^{1/n_f}$$

$Q$ : 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]:

$$\ln Q = \ln K_f + 1/n_f \ln C_e$$

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

## I.3. Les argiles

### I.3.1. Introduction

L'argile design un matériau naturel composé principalement de minéraux à cristallites très fines (en général inférieur de  $2\mu\text{m}$ ). Sa formation est liée aux altérations physiques, chimiques et biologiques qui affectent les roches massives mères. La composition chimique des argiles est très semblable à la décomposition moyenne de la surface terrestre. Celle-ci est composée d'au moins de 50% de silicates d'alumine plus ou moins hydratés, avec la présence de quelques minéraux associés comme des oxydes et hydroxydes de fer, carbonates, quartz....

Les argiles sont aussi souvent associées avec la matière organique sous forme de complexes argilo-humiques. Les argiles sont caractérisées par une structure feuilletée

(phyllosilicates) ou une structure fibreuse (sépiolite et palygorskite). Grace à divers propriétés physico-chimiques comme la grande surface spécifique, la plasticité la capacité d'adsorption d'eau et de gonflement, la faible perméabilité, les argiles peuvent être appliquées dans plusieurs domaines comme la fabrication de matériaux de construction, la cosmétique, la dépollution des eaux ou le stockage des déchets y compris les déchets nucléaires.

### **I .3.2. Définition**

L'argile est une roche sédimentaire, composée pour une large part de minéraux spécifiques, silicates en général d'aluminium plus ou moins hydratés, à structure feuilletée (phyllosilicates) ou structure fibreuse (sépiolite et palygorskite) qui explique leurs qualités d'absorption et leur plasticité [44].

Véritable cadeau de la nature, l'argile est essentiellement constituée de silicates d'alumine hydratés, dans lesquels sont imbriqués des éléments minéraux qui lui donnent sa coloration. Ces éléments présents en quantités réduites sont des oxydes d'alumine, de titane, de calcium, de magnésium, de potassium et de sodium [45].

### **I .3.3. Classification et structure des minéraux argileux**

#### **a) Structure des argiles :**

Les argiles sont des phyllosilicates d'aluminium hydratés [46].

Les argiles ont une organisation complexe, la description suivante va de la structure de base à la texture des argiles et concerne:

- ✓ Couches
- ✓ Feuilletés
- ✓ Particules élémentaires
- ✓ Cristallites

#### **❖ Les couches d'éléments :**

Les couches d'éléments sont composées de tétraèdres (Figure. 17) ou d'octaèdres (Figure.18). La couche tétraédrique est composée de tétraèdres  $\text{Si}^{4+}$  entourés de quatre anions  $\text{O}^{-2}$  aux sommets (Figure. 17)

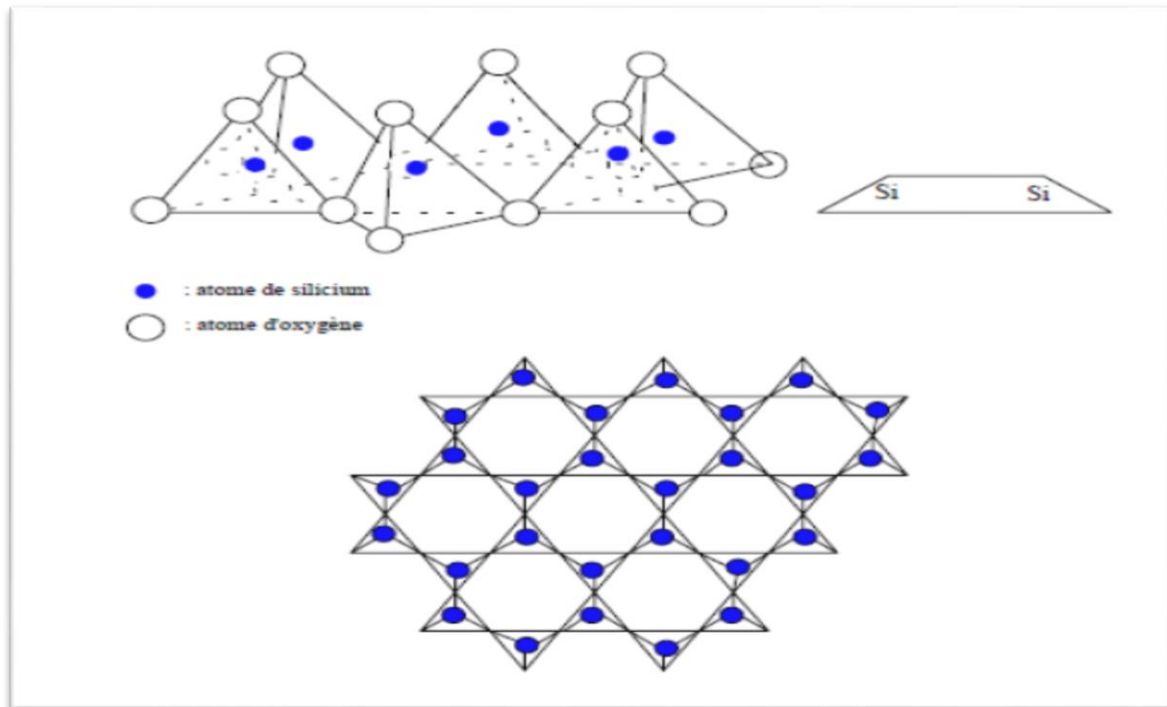


Figure I. 17 : Couche tétraédrique

La couche octaédrique est constituée d' $Al^{3+}$ , généralement, entourés de six hydroxyles OH (figure.18).

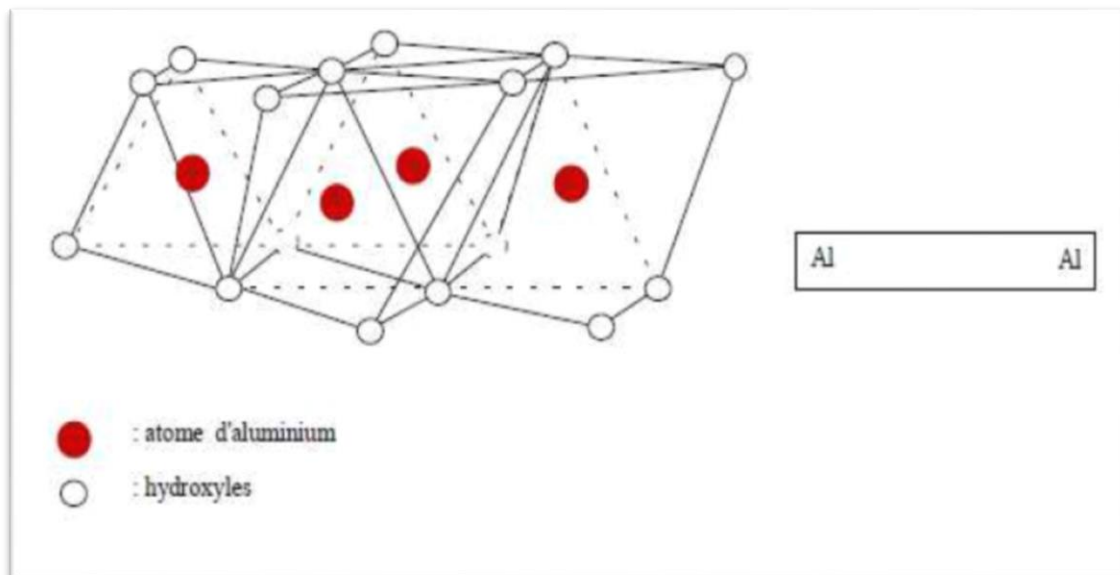


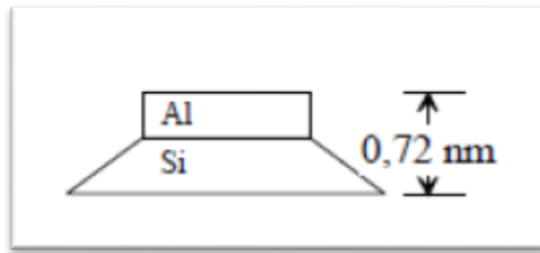
Figure I. 18 : Couche octaédrique

❖ **Les feuillets élémentaires :**

- ✓ On distingue 2 types de feuillets élémentaires

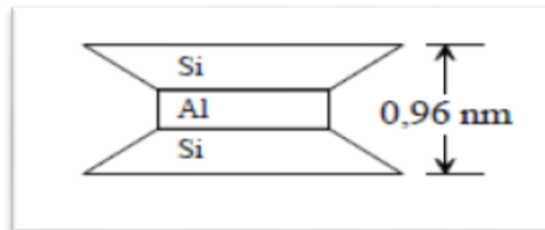
Les minéraux argileux sont classés en deux familles [46] :

Les feuillets 1/1 formés d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (Figure.19) (Kaolinite).



**Figure I. 19 :** Schéma du feuillet 1/1

Les feuillets 2/1 formés d'une couche octaédrique entourée de deux couches tétraédriques (Figure.20). Illites, smectites, interstratifiés, chlorite.



**Figure I.20 :** Schéma du feuillet 2/1

❖ **Particules élémentaires :**

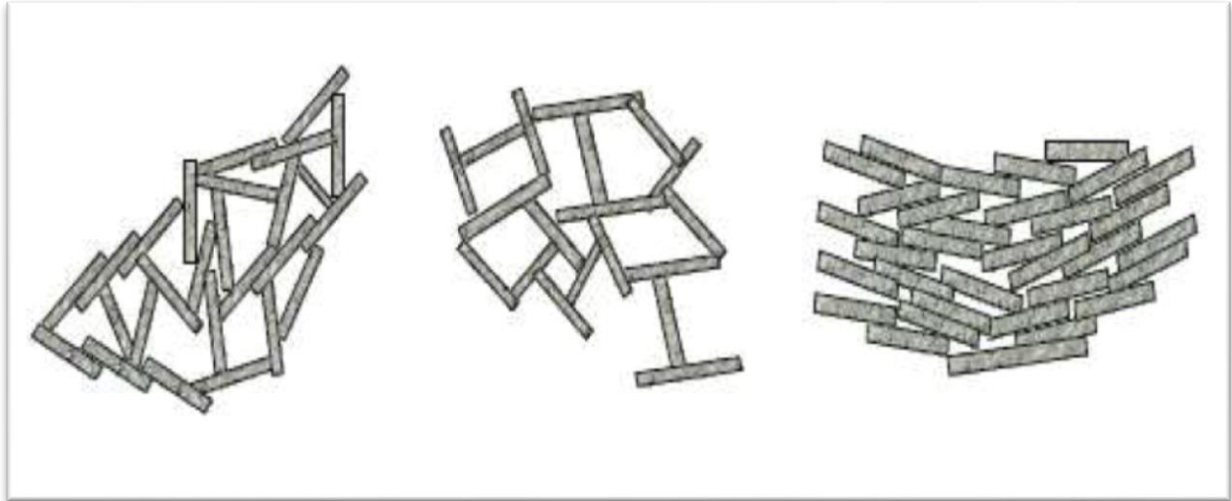
Les particules élémentaires sont constituées par un empilement de feuillets élémentaires.

❖ **Cristallite ou tactoïde :**

Les cristallites ou agrégats ou tactoïdes sont composés de plusieurs particules.

❖ **Texture :**

Les cristallites s'organisent en unités morphologiques. On peut distinguer par exemple des structures floculées, bord –face et des structures dispersées face-face. (Figure I.21).



**Figure I.21 :** Texture des argiles

**b) classification des argiles :**

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes [47] :

❖ **Minéraux à 7 Å :**

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å.

❖ **Minéraux à 10 Å :**

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å.

❖ **Minéraux à 14 Å :**

Le feuillet est constitué par l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires. Son épaisseur est d'environ 14 Å.

**I .3.4. Propriétés des minéraux argileux**

Les propriétés particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille, à la structure en feuillet et à la charge négative des particules, donc pour définir ces minéraux argileux de façon très précise, nous présentons ci-dessous les propriétés les plus importants des argiles [48].

### ❖ La capacité d'échange cationique :

Afin d'établir l'électroneutralité au niveau de l'interface solide-liquide, les charges de surface seront compensées par des ions de charge opposées provenant de la solution, généralement des cations pour les argiles. La capacité d'échange cationique CEC est définie comme la concentration totale des sites superficiels disponibles aux cations. Ce paramètre est exprimé en quantité de charge par unité de masse ( $m_{eq}/100g$ ). Le principe général d'évaluation de la CEC consiste à mesurer la quantité totale fixée d'un cation indicateur introduit en excès dans une suspension argileuse. Cette mesure est souvent réalisée à pH fixe puisque la CEC est tributaire aussi du pH suite à la présence des groupements silanols et aluminols sur les surfaces latérales susceptibles de se protoner ou de se déprotoner.

### ❖ La surface spécifique

Les argiles sont composées de la surface externe comprise entre les particules et la surface interne correspondant à l'espace interfoliaire. L'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de gonflement plus élevé [49].

La surface spécifique semble être un paramètre très important dans la caractérisation précise de l'argile. En effet, plus le sol est fin plus la surface spécifique est élevée Elle est exprimée en  $m^2$  par gramme d'argile [48].

### ❖ La propriété de gonflement

Le gonflement d'une argile est défini comme l'écartement des feuillets par l'entrée d'eau dans l'espace interfoliaire, il se fait en trois étapes successives : on a d'abord une augmentation discrète de la distance interfoliaire correspond à l'entrée d'une couche d'eau entre les feuillets (état monocouche, ou monohydraté), puis d'une seconde couche (état bicouche, ou bihydraté), puis l'écartement des feuillets [48].

## I.3.5. Utilisation des argiles dans le domaine de l'environnement

Les argiles jouent un rôle significatif pour réduire les problèmes de pollution de l'environnement et leurs applications augmentent sans cesse. Parmi celles-ci [50].

- Le rôle des argiles dans les sols contaminés dans le transport des isotopes radioactifs (Rétention du Cs 137 après l'accident de Tchernobyl 1986).
- Leur rôle vis-à-vis des pesticides et des éléments métalliques dans les sols.
- Le rôle de barrière d'étanchéité dans les décharges.

**Référence**

- [1] (-Julien Reungoat. Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone: Application au traitement d'effluents aqueux industriels. thèse de doctorat. Institut national des sciences appliquées de toulouse, Université de toulouse ,2007.
- [2] (-Omar Bouras. Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. Ph, D, thèse, E.D.S.T.S, Université de limoges, 02-2003.
- [3] - Elodie Zawlotzki Guivarach.. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Institut Francilien des Géosciences, Université de Marne-La-Vallée, 2004
- [4]-Arnauld P., Cours de chimie organique, 15<sup>ème</sup> édition, Bordas, Paris, 1990, p.262-424.
- [5]-Guillard C, Disdier J, Monnet C, Dussaud J, Malato S, Blanco J, Maldonado M.I, Herrmann J-M ., Solar efficiency of a new deposited titania photocatalyst : chlorophenol, pesticide and dye removal applications, J. App. Catal. B, Environ, , 46, p.319. (2003)
- [6]-Capon M, Capon V, Courilleu C, Valette., Chimie des couleurs et des odeurs, Vo 131, Nantes, Culture et technique, 1999, p.2198-2203.
- [7]- ROBERT D., PARRA S., PULGARIN C., KRZTON A., WEBER J.V., Appl. Surf. Sci, Vol 167, p51-58. (2000).
- [8]-GUILLARD C, LACHHEB H ., HOUAS A.,KSIBI M.,ELALOUI M.,HERRMANN J.M., (2003).Photochem.Photobiol. A: Chem, Vol 158, p27-36
- [9]-Caillard J.F ., Document pour le médecin de travail, n104, 4<sup>ème</sup> trimestre, Paris : INRS, 2004,p.285-290.
- [10]-AMALRIC L., GUILLARD C., BLANC-BRUDE P., PICHAT P., (1996). Water Res, Vol 30, p 1137-1142.
- [11]-CHEN J P., WANG L., (2004). Chemosphere, Vol 54, p397-404.
- [12]-ERRAIS E., (2011).Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse Université de Strasbourg, France, p75-86.
- [13]-WEBER JR W J., VANVLIET BM., (1980). Fundamental concepts for applications of activated carbon in water and wastewater treatment. In: Suffer, I.H., McGuire, M.J. (Eds.), Activated Carbon Adsorption of Organics from the Aqueous Phase. Ann Arbor Science, Michigan, U.S.A.

- [14]-SALLEH M A M., MAHMOUD D K., KARIM W A., IDRIS A., (2011). Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review, *Desalination*, Vol 280, p1-13
- [15]-SHORE- J.(1990). Colorant and auxiliaries, organic chemistry and application properties. Volume 1-colorants. BTTG-Shirley, Society of dyers and colourists, Manchester, Angleterre.
- [16]-BENAISSA A., (2012). Étude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle. Thèse Université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen, Algérie, p 15-36.
- [17]-ABOUZAID A., (2001). Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile. Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, p52-62.
- [18]-DESOILLE H., SCHERRER J., TRUHAUTER R., (1987). Précis de médecine du travail, 5ème Edition Masson, p838-845.
- [19]-NORSETH T., (1981). The carcinogenicity of chromium, *Environ. Health prespect*, Vol 15, p 255-270
- [20] -J.L POST, S.CRAWFORD, Varied forms of palyorskite and sepiolite from different geologic systems, *APPLIED CLAY SCIENCE*, (2007) 232-234
- [21]-G.W.BARRIOS, L.V.F. GONZALEZ, M.A.V.RODRIGUEZ, J.M.MARTIN-POZAS, *APPLIED CLAY SCIENCE*, (1995) 247-258
- [22]-W.KUANS, G.A.FACEY, C.DETELLIR, B.CASTAL, J.M.SERRATOS, E.RUIS-HITZKY, Nanostructure hybrid material formed by sequestration of pyridine molecules in the tunnel of sepiolite, *chem..mater.* (2003) 4956-4967
- [23]-Bougdah N. Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Mémoire de Magister, Université 20 Août 55-Skikda, 2007.
- [24]-Boulkrah H. Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, Mémoire de Magister, l'université du 20 août 1955-Skikda, 2008.
- [25]-Cookson J.T., Adsorption mechanisms: the chemistry of organic adsorption on activated carbon, in *carbon adsorption*, Vol 7, Ann Arbor Science Publishers-USA, 1978, p. 241-279.
- [26]-C. D. S. Tomlin, *The pesticide manual, a world compendium*, British Crop Protection Council, Farnham, Surrey, 11ème édition, 68-125, 1997.
- [27]-Lafranque, J. P. Pollet, N. Garforth, B. Phytoma, *Phys.Chem.*, 9, 5-49, 1993
- [28]-Masschelein W.J., *Processus unitaires du traitement de l'eau potable*, Cebedoc Sprl, Liège, 1996, p 109-129.

- [29]-Errais E: Réactivité de surface d'argiles naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques, Strasbourg, 2011,
- [30]-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).
- [31]-OUBAGHA N., (2012). Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique. Thèse de Doctorat, université mouloud mammeri, tizi ouzo, p22-23.
- [32]-ROBERT D., PARRA S., PULGARIN C., KRZTON A., WEBER J.V., (2000). *Appl. Surf. Sci*, Vol 167, p51-58.
- [33]-BARKA N., (2008).L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté.Thèse Université Ibn zohr Agadir, N°65, p40-65.
- [34]-Ho Y.S, Ng I.Y, McKay G., Kinetics of pollutant sorption by biosorbents, *Purif. Methods*, 2000, 29, p. 189-232.
- [35]-Lagergren S., about the theory of so-called adsorption of soluble substances, *K Svenska Vetenskapsakad Handl*, 1898, 24, p. 1.
- [36].Ho Y.S, McKay G., Sorption of dye from aqueous solution by peat, *J. Chem. Eng*, 1998, 70, p.115-124.
- [37]-C.H. Giles, D. Smith, *J. Colloid Interf. Sci.* 47 (1974) 755-765.
- [38]-M. Belmouden, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences d'Agadir, 2000.
- [39]-Yu B, Zhang Y, Alka Shukla, Shyam S, Kenneth L, Dorris M., The removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption – removal of copper, *J. Hazardous Material*, 2000, B80, p.33-42.
- [40]-Weber W. J, McGinley R.M, Katz L.E., Sorption phenomena in effects on contaminant transport, *Water. Research*, 1991, 25, p.499-528.
- [41]-Freundlich H: Ueber die adsorption in loesungen. Engelmann,Leipzig, 1906.
- [42]- W. Stumm, J.J. Morgan, *Aquatic chemistry*, Ed.2, Wiley inter-science J., Wiley & sons (1981).
- [43]- Caillère S., Henin S. et Rautureau M., "Minéralogie des argiles : Classification et nomenclature (Tome 2)", Ed. Masson, pp. 9, 107 et 114, Paris, 1982.
- [44]-L'argile qui guérit-Mémento de médecine naturelle- Raymond Dextreit- Edition
- [45]- C. PLUMELLE, B6 Chapitre1 (version 8/10/02) CNAM Paris –GEOTECHIQUE

[46]- Messersmith P.B., Giannelis E.P., Synthesis and barrier properties of poly (ε-caprolactone) -layered silicate nanocomposites. J. Polym. Sci., Part A, 33, 1047–1057 (1995)

[47]-DERAFA, GARMIA, «Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques», Mémoire de Magister en Génie des Procédés, Génie Chimique, Sétif : Université Ferhat Abbas, Sétif1, 2014, 130p, disponible sur:<http://www.univ-setif.dz/MMAGISTER/images/facultes/TEC/2014/DERAFA%20Garmia.PDF> (consulté le 25/12/2016).

[48]- MOUMEN, ABDELHAK, «Contribution à l'étude de l'effet du traitement thermique sur les diverses propriétés d'un nanocomposite à matrice polypropylène», Mémoire de Magister en Génie des Procédés, Génie des polymères, Sétif : Université Ferhat Abbas, Sétif 1, 2014, 85p, disponible sur: <http://www.Univ-setif.dz/MMAGISTER/images/facultes/TEC/2014/Moumen%20Abdelhak.pdf> (consulté le 04/11/2016).

[49]- Besq, A (2000). Ecoulements laminaires de suspensions de bentonite industrielles. Caractérisation rhéométrique - Ecoulements en conduites axisymétriques. Applications aux activités du Génie Civil. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers France.

# **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. Lavage et purification de la vermiculite

L'argile brute c'est l'adsorbant qui est utilisé dans cette étude, Nous l'avons d'abord lavé l'argile brute deux fois avec de l'eau du robinet, puis trois fois avec de l'eau distillée. Après ça on le sèche dans l'étuve à 80 °C pendant un jour après, nous le moulinons dans le mortier jusqu'à ce qu'il soit réduit en poudre, puis nous le drainons à l'intérieur de tamis à un diamètre moyen égal à 90 µm.



**Figure.II.1** : Purification, broyage, tamisage de la vermiculite brute

### II.1.1.2. Modification de la vermiculite par un ion $\text{Na}^+$

Le traitement préliminaire de la vermiculite par homo ionisation sodique consiste, non seulement, à la 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 la vermiculite à un diamètre inférieur à 90  $\mu\text{m}$ .

## II.2. Méthodes d'analyse

### II.2.1. Spectroscopie UV-Visible

L'analyse spectrophotométrie UV-Visible est fondée sur l'étude du changement, d'absorption de la lumière par milieu (solution), en fonction de la variation de la concentration de l'élément. Le principe d'analyse est basé sur la loi de B er- Lambert. Plusieurs techniques spectroscopiques sont bas es sur l'interaction ente la matière et les radiations lumineuses. La spectrométrie d'absorption du rayonnement dans le visible à toujours été une technique de mise en œuvre facile, en s'appuyant sur la structure électronique d'un composé ou plutôt d'une fraction de ce composé pour mètre en évidence sa présence (analyse qualitative) et en connaître la concentration (analyse quantitative).

La spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible est une technique dont l'évolution a été très importante au cours de ces dernières années en vue d'une mise en œuvre nettement plus ais e. Plus rapide et plus performante.

Elle est relativement simple de construction et n'implique pas beaucoup de moyens complémentaires dans son utilisation. Elle est très efficace en analyse qualitative et en analyse quantitative [1].

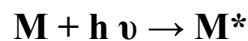


**Figure.II.2:**L'appareil d'UV/Visible (SHIMADZU UV-2401PC).

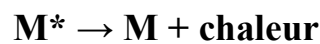
### II.2.1.1.L'absorption d'un rayonnement

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. À 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

$$\mathbf{T = I / I_0 \text{ (Loi de Lambert)}}$$

$I_0$  : Intensité de la lumière incidente.

$I$  : Intensité de la lumière transmise ( $I$  toujours inférieur de  $I_0$ ).

$T$  : 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.

$$A = \log(I_0 / I) = -\text{Log}(T) \quad (\text{loi de B er})$$

Le domaine spectral de l'UV/Visible est largement exploit e en analyse quantitative.

Les mesures reposent sur la loi de B er-Lambert qui relie, moyennant certaines conditions, l'absorption de la lumière par un compos e à sa concentration.

### II.2.1.4.Loi de B er Lambert

Les mesures de l'UV-visible reposent sur la loi de B er Lambert qui relie dans certaines conditions, l'absorption de la lumière à la concentration d'un compos e en solution. Loi de B er- Lambert :

$$A = \text{Log } I_0 / I = \epsilon \cdot L \cdot C$$

Et

$$T = I / I_0$$

Où :

A : désigne l'absorbance (sans dimension).

$I_0$  : intensité de faisceau lumineux incident (avant l'absorption).

I : intensité de faisceau lumineux sortant (après l'absorption).

$\epsilon$  : coefficient d'absorption molaire ( $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

L : l'épaisseur de la solution travers e ou trajet optique (cm).

C : la concentration molaire de l'échantillon dans la solution ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

T : transmittance (sans unité).

### II.2.1.5. La mesure d'absorbance

La lumière arrivant sur un échantillon peut être transmise, r fract e, r fl ch e, diffus e ou absorb e. La loi de B er-Lambert, qui ne concerne que la fraction absorb e, n'est v rifi e que dans les conditions suivantes :

- ✓ La lumière utilis e doit être monochromatique.
- ✓ Les concentrations doivent être faibles.

- ✓ La solution ne doit être ni fluorescente ni hétérogène
- ✓ Le soluté ne doit pas donner lieu à des transformations photochimiques [2, 3]

### II.2.2. pH mètre

Le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre à microprocesseur de type (HANNA instrument pH 211). L'étalonnage de l'appareil a été effectué avec des tampons commerciaux de pH 4,7 et 10. Le pH a été ajusté à différentes valeurs en utilisant l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) (0.1N ou 1N) et la soude NaOH (0.1N ou 1N).



Figure.II.3 : pH-mètre (HANNA instrument 211).

## II.3.Méthode de caractérisation

### II.3.1.Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge IRTF

La spectrométrie infrarouge (IR) fournit une solution rapide à l'identification d'un composé organique. Il suffit de vérifier l'identité de chacune des bandes du spectre de référence et du spectre du produit étudié, tracés dans les mêmes conditions d'échantillonnage (gaz, liquide ou solide). Elle s'utilise principalement pour l'analyse quantitative d'une molécule. Elle permet de mettre en évidence la présence d'une liaison particulière.

Chaque liaison d'une molécule vibre en permanence à une fréquence qui dépend:

- ✓ du type d'atomes de la liaison
- ✓ du type de la liaison.

Seules les vibrations qui font varier le moment dipolaire de la molécule absorbent les radiations infrarouges.

Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones [4] :

- ✓ proche infrarouge :  $\lambda = 0.8$  à  $2.5\text{mm}$  (ou  $\nu = 4000$  à  $12500\text{ cm}^{-1}$ ).
- ✓ moyen infrarouge :  $\lambda = 2.5$  à  $25\text{ mm}$  (ou  $\nu = 400$  à  $4000\text{ cm}^{-1}$ ).
- ✓ lointain infrarouge :  $\lambda = 25$  à  $1000\text{ mm}$  (ou  $\nu = 10$  à  $400\text{ cm}^{-1}$ ).



**Figure.II.4:** Spectroscopie de l'Infra Roug

### II.3.1.1.Principe:

Un faisceau de lumière IR traverse l'échantillon à analyser, la lumière transmise par la cellule qui le contient est dispersée par un prisme ou réseau, qui est l'élément essentiel du monochromateur. Grâce à un détecteur qui transforme le rayonnement en signal électrique, il est ensuite amplifié à l'aide d'un amplificateur. Le spectre IR peut être obtenu à partir d'une substance quelle que soit sa nature physique.

L'apparition de spectromètre à transformé de fourrier relativement peu coûteux au cours de la dernière décennie a étendu le champ d'application de l'infrarouge moyen. Ce développement accru est la conséquence logique de l'amélioration du rapport signal/bruit et des limites de détections qui sont l'apanage des appareils interférométriques. Avant l'apparition de ce type d'appareil, le domaine de l'infrarouge moyen était réservé à l'analyse qualitative organique et à la détermination de structure, toutes deux basées sur les spectres d'absorption. Actuellement, l'infrarouge moyen commence à être exploité dans l'analyse quantitative d'échantillons complexes, à la fois par spectrométrie d'absorption et d'émission [5].

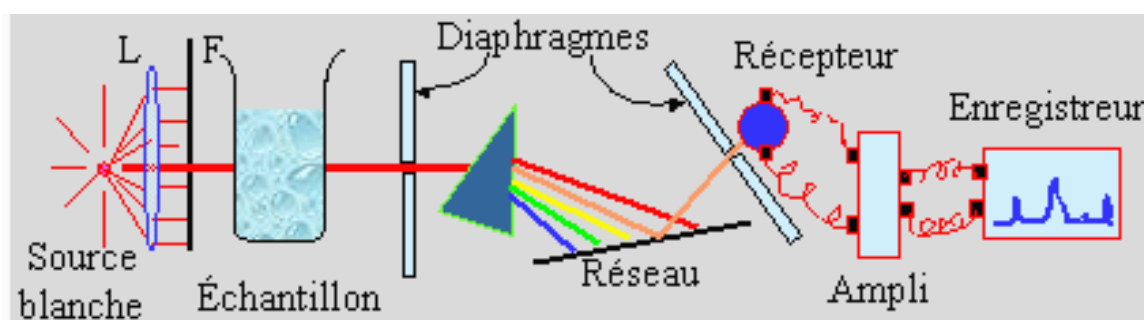


Figure.II.5: Principe de la spectrophotométrie infrarouge [6].

### 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  $400 \text{ cm}^{-1}$  et  $4000 \text{ cm}^{-1}$  [7].

L'appareil utilisé est spectromètre infrarouge à transformé de Fourier.

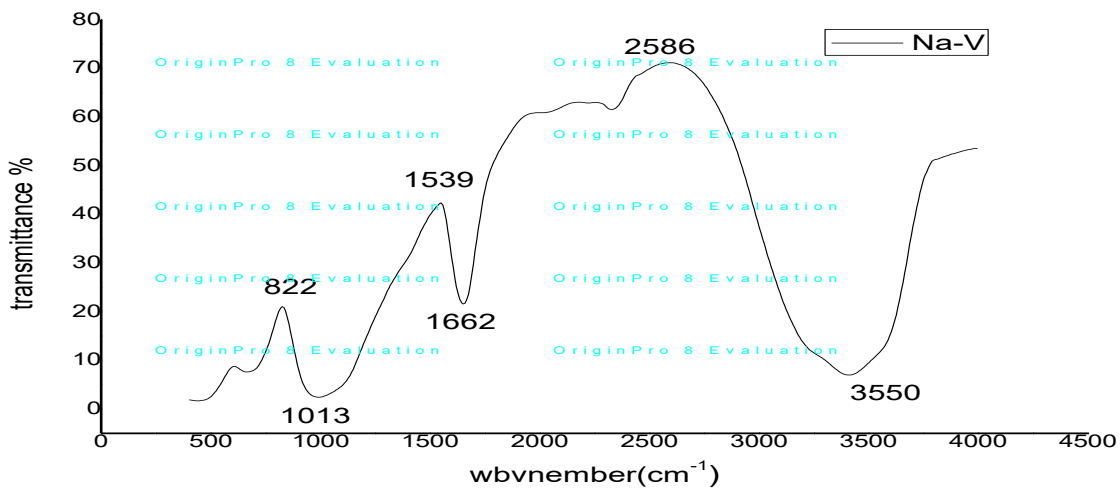
### II.3.1.3. Résultats IRTF

Les spectres infrarouges de Na-V et St/Arg. organiquement sont représentés respectivement dans les figures Figure.II.6.

Une bande large vers  $1013\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la fonction Si-O (vibration d'élongation).

Deux bandes larges à  $1662\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées à la fonction Al-O (vibration d'élongation)

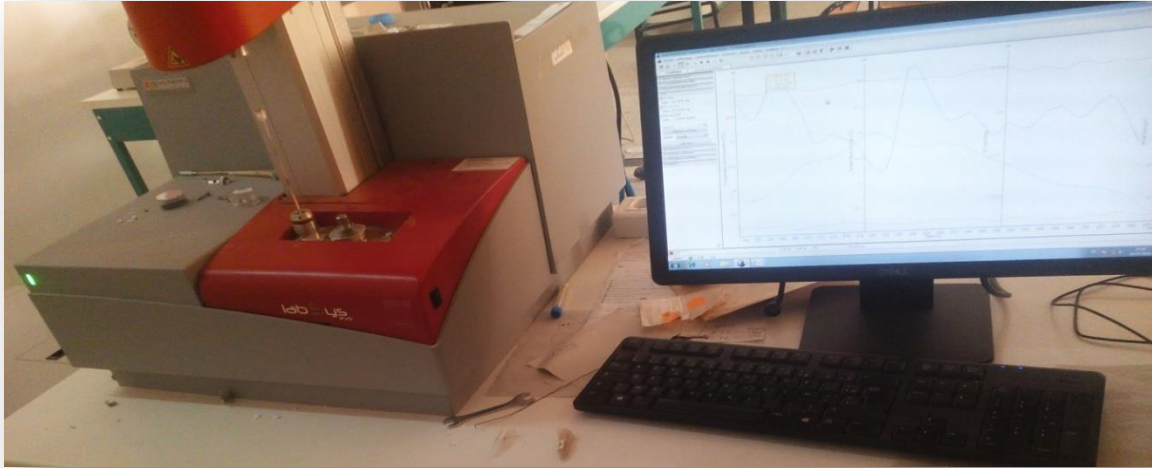
Une bande large vibrationnelle de l'eau vers  $3550\text{ cm}^{-1}$



**Figure.II.6** : Spectre infrarouge après de Na-V.

### II.3.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une technique permet de mesurer la variation de la masse d'un échantillon lorsqu'il chauffe sous atmosphère contrôlée. Les températures auxquelles la masse produit et modifiée par le départ d'un composant volatil sont mises en évidence. Dans cette technique, l'échantillon est chauffé depuis la température ambiante jusqu'à  $700^{\circ}\text{C}$  à une vitesse constante de  $25^{\circ}\text{C}$  par minute .le choix de la rampe de température n'influe que sur l'inertie de la perte de masse par rapport à la température réellement appliquée.



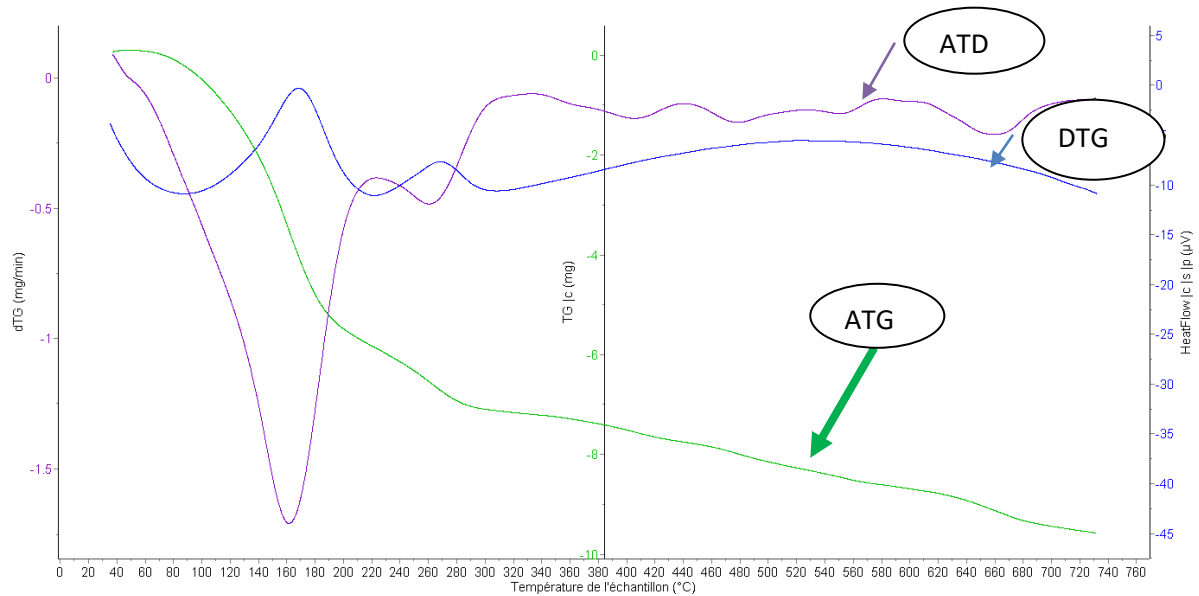
**Figure.II.7:** L'appareil d'ATG

### II.3.2.1. Résultats d'ATG de Na-V

Les courbes thermogravimétriques (TG) et dérivées (DTG) (sous atmosphère inerte (N<sub>2</sub>)) de Na-V figure .II.8 montrent deux étapes de dégradation dans les intervalles (50-300 dég) et (450-750 dég) liés à des pertes de masse suivantes:

La première étape comporte deux pertes

La première perte observée à l'intervalle (50-220 dég) est liée à la désorption de l'eau adsorbée sur la surface des particules d'argile. La deuxième perte située dans 220-300 est liée à la déshydratation des cations hydratés Na<sup>+</sup> dans l'espace interfolier de l'argile. La deuxième étape (des températures supérieures à 450 dég) est attribuée à la déshydroxylation de l'argile [11].



**Figure.II.8:** courbe d'ATG de Na-V

### II.3.3. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique de base de la caractérisation et identification la nature et la structure des produits cristallisés (cristaux, minéraux, argiles...) du fait que leurs atomes sont arrangés selon des plans cristallins spécifiques [8]. Lorsqu'un faisceau de photons X interagit avec un échantillon cristallin, une partie du rayonnement est diffractée (de longueur d'onde du rayonnement incident  $\lambda$ ) selon des angles définis  $\theta$  dont les valeurs sont directement reliées aux distances "d" entre les plans réticulaires par la loi de Bragg :

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

Où n est l'ordre de la diffraction (nombre entier).



Figure.II.9: L'appareil DRX- Na-V

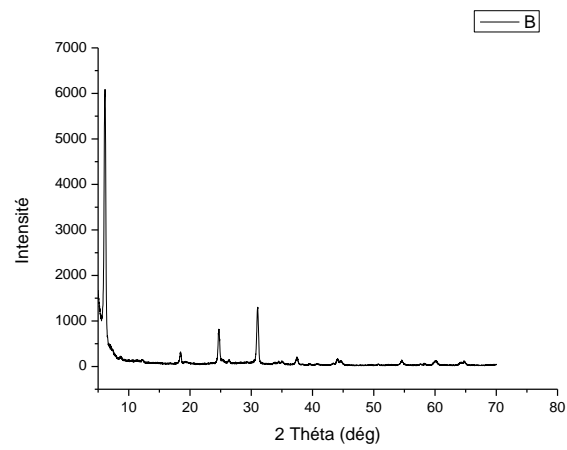
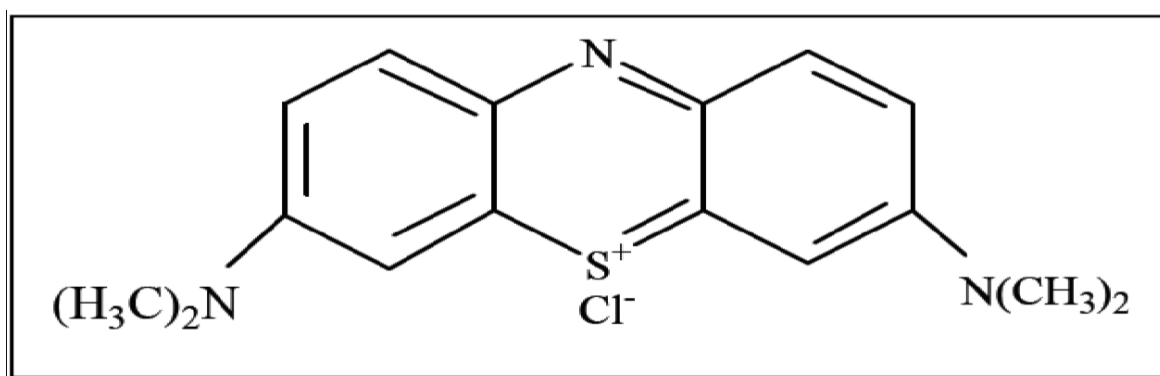


Figure.II.10: DRX Na-V

### II.3.4. 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.

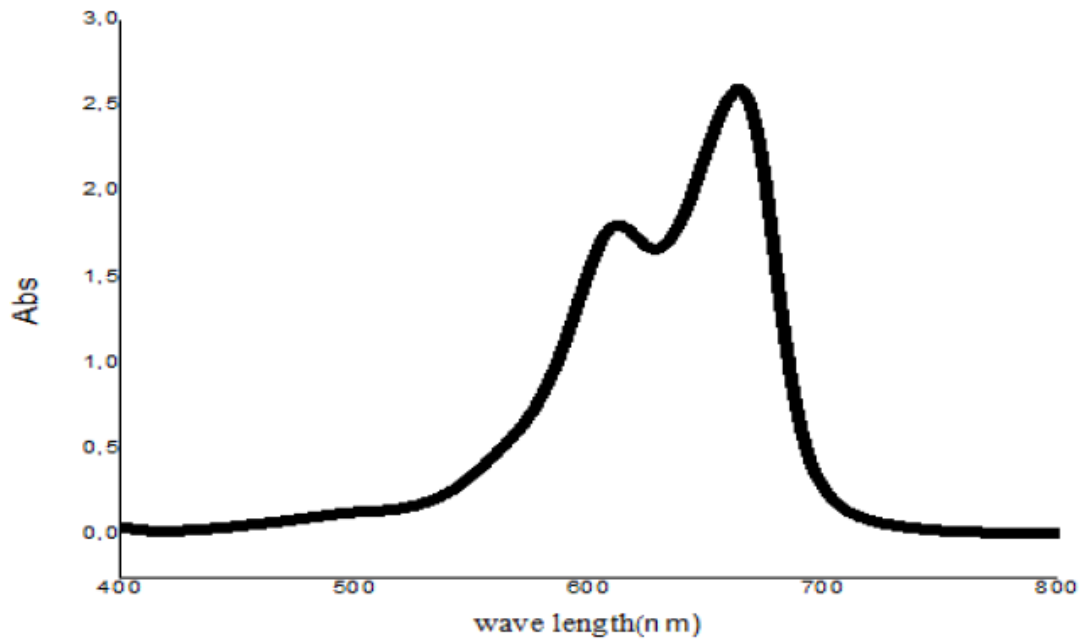
Le colorant bleu de méthylène (BM) est un colorant cationique d'indice CI 52015, sa formule est  $C_{16}H_{18}N_3SCl$  et sa masse molaire est de 319.85 mol/g. C'est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines [9;10]. Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne et sa structure chimique représente dans la Figure.II.11 :



**Figure.II.11:** Formule chimique du bleu de méthylène

#### II.3.4.1. Spectre d'absorption en UV-visible

Le spectre d'absorption du colorant de bleu de méthylène (Figure II.12) 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<sup>-1</sup> 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 [11].



**Figure.II.12** : Spectre d'absorption en UV-visible du colorant bleu de méthylène

#### II.3.4.2. 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  $1\text{g.L}^{-1}$ , à partir de cette solution on prépare des solutions filles diluées dans des fioles de 25 ml .

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

<b>c (mg/l)</b>	0	2.5	5	10	15	20
<b>Abs</b>	0	0.186	0.735	1.999	2.783	3.818

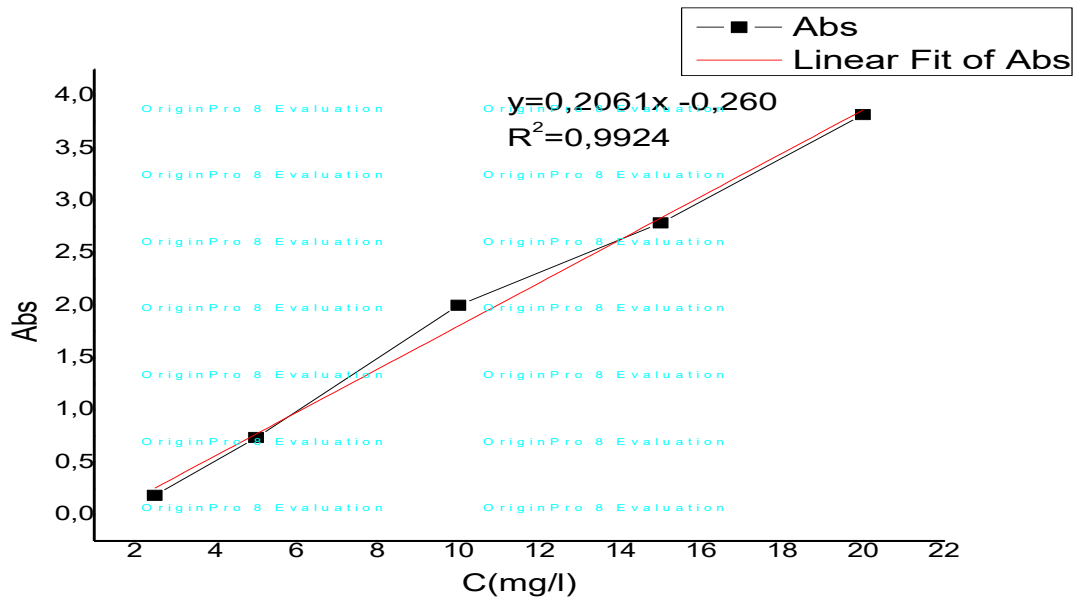


Figure. II.13: courbe d'étalonnage de Bleu Méthylène.

La courbe est une droite passe par l'origine, avec un coefficient de corrélation plus élevé ( $R^2 = 0,992$ ).  $Abs = 0.2061C - 0.260$

II.3.4.3. Adsorption de Bleu Méthylène par Na-V et St /Arg

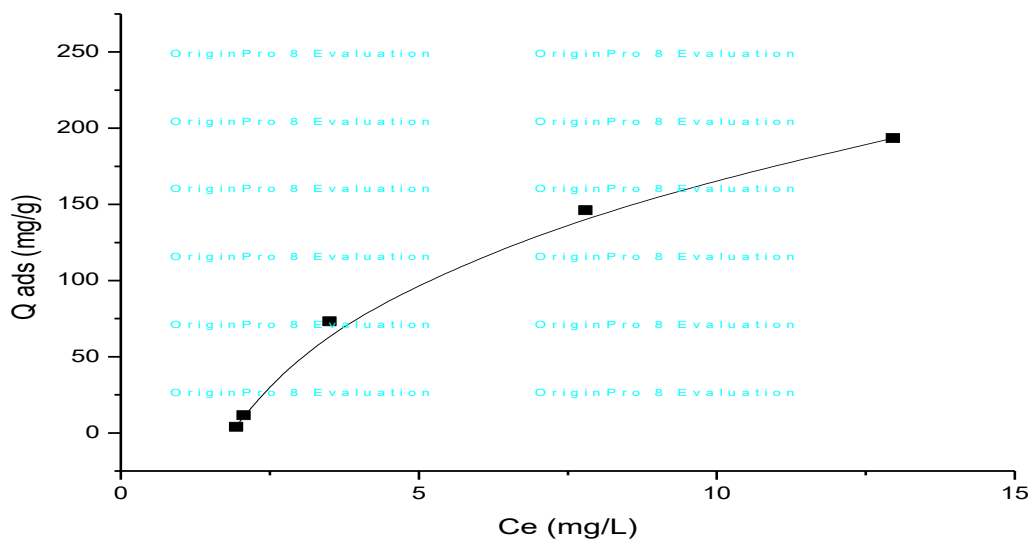
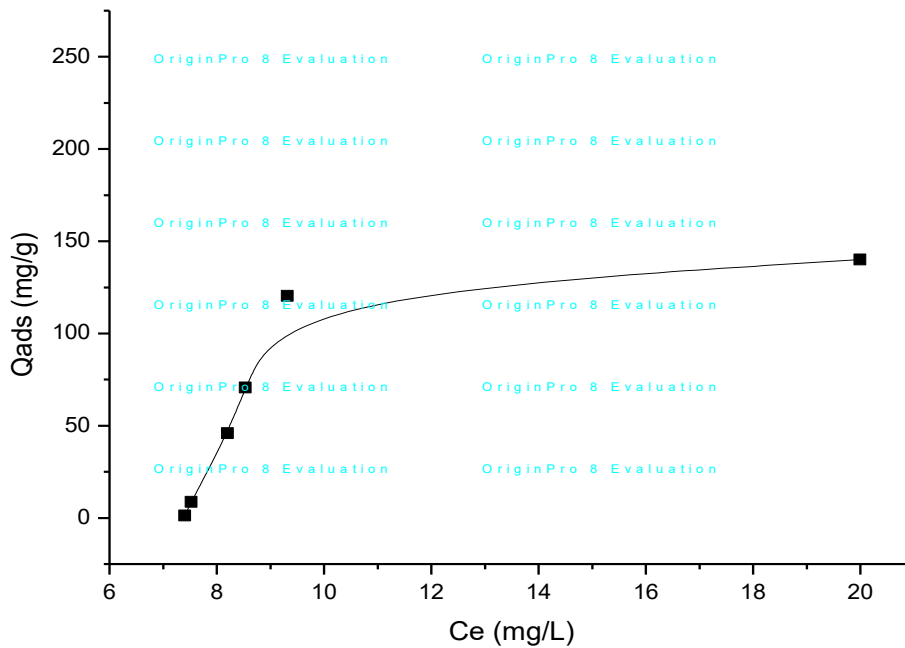


Figure. II.14 : Isothermes expérimentales d'adsorption à pH = 6 et à 20 °C du bleu de Méthylène (BM) sur (Na-V)



**Figure. II.15:** Isotherme expérimentale d’adsorption à pH = 6 et à 20 °C du bleu de Méthylène (BM) sur (St /Arg.)

Une solution mère de BM avec une concentration de 1 g.L<sup>-1</sup>. 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 Na-V et St /Arg. Des études d’adsorption ont été réalisées avec 0.05 g Na-V et 0.02 g St /Arg introduit dans 25 ml de solution de BM avec différentes concentrations initiales entre (10–500 mg.L<sup>-1</sup>).

Le pH des solutions a été ajusté à pH = 6, en utilisant des solutions d’acide nitrique (0,1 et 0.01 mol.L<sup>-1</sup>) ou de l’hydroxyde de sodium (0,1 et 0.01 mol.L<sup>-1</sup>).

L’équilibre d’adsorption du BM sur les matériaux a été atteint après 20 h d’agitation à 20°C. Après filtration, les concentrations à l’équilibre de BM ont été déterminées par spectrophotométrie (SHIMADZU UV-2401 PC) à 664 nm. Cette longueur d’onde correspond au pic d’absorption maximum du BM. La quantité à l’équilibre de BM adsorbé sur Na-V et St /Arg. (qe en mg.g<sup>-1</sup>).

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<sub>BM</sub>) à partir de l’équation

$$S_{BM} = (q_m / M_{BM}) \times N_A \times A_m$$

Avec q<sub>m</sub> = 190 pour Na-V et 138 pour St/Arg N<sub>A</sub> = 6.023×10<sup>23</sup> (nombre d’Avogadro).

Avec une surface moléculaire du BM ( $A_m$ ) de  $1,30 \text{ nm}^2$  et une masse molaire ( $M_{BM}$ ) de BM de  $319,85 \text{ .mol.g}^{-1}$ .

**Tableau II 2:** La surface spécifique de Na-V et St /Arg.

Les colorants	La surface spécifique ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )
Na-V	465.11
St /Arg.	337.82

### II.3.5. Les valeurs de pH du point de charge zéro ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) des Na-V et St /Arg. :

Le point de charges nulles  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  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 25 ml pour justifier le pH (2-12). Lorsque le pH de la solution de NaCl est fixe, on y additionne 0,07 g de Na-V et St /Arg.

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 Na-V et St /Arg.) en fonction du pH initial ajusté.

Les valeurs d'entre croisement de ces courbes avec la ligne droite de ( $\text{pH}_f = \text{pH}_i$ ) sont reportées dans le tableau (II.3).

**Tableau II 3:** Le point de charges nulles  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  du Na-V et St /Arg.

Vermiculite	$\text{pH}_{\text{PZC}}$
Na-V	6.5
St /Arg.	4

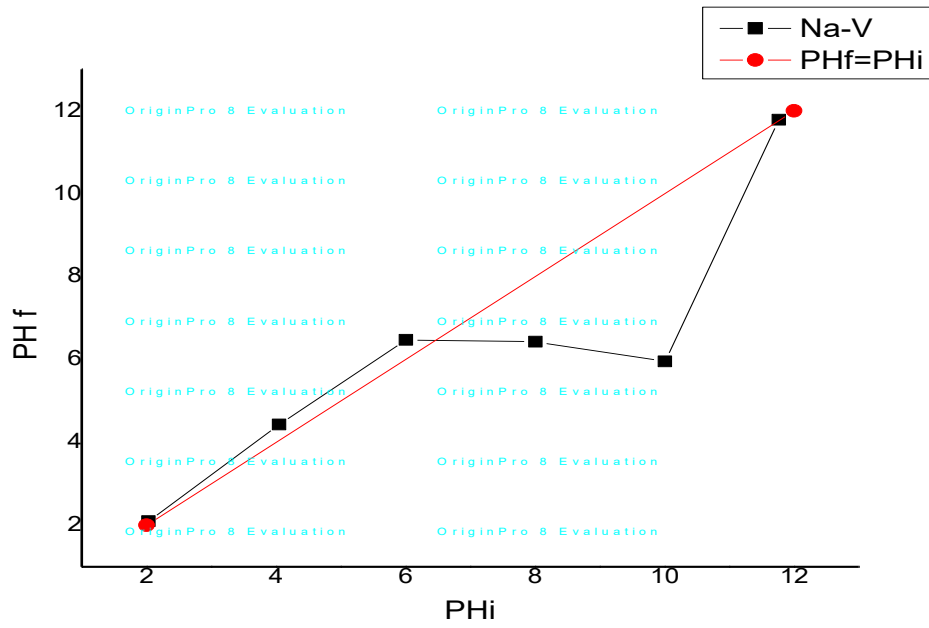


Figure II.16 : Les variations de  $pH_f$  en fonction de  $pH_i$  de Na-V

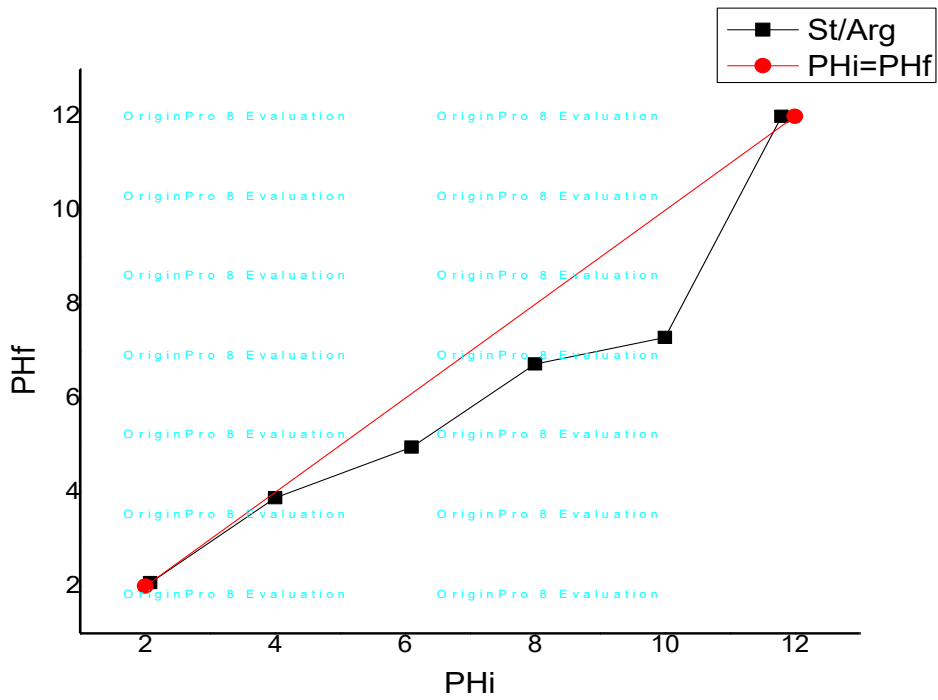


Figure II.17 : Les variations de  $pH_f$  en fonction de  $pH_i$  de St /Arg.

**Référence**

- [1]-F.Roussac et A.Roussac, *Analyses chimique, méthodes et technique instrumentales modernes* Edition Masson, 8, 253, 1981.
- [2] 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).
- [3] 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).
- [4]-O.Ahmet, A.rnek, O.Mahmut, B.Zacar, I.Ayhan, S.engil , *J. Bioch. Eng.* ,37, 192–200, 2007.
- [5]-V. L. Snoyink and Weber W. J., *J. Environ Sci.Tech.*, 1, 228-234, 1967.
- [6]-N.Jozja, N. Baillif, P. Touray, J.S. Pons, C.H. Muller, F. Burgevin, Impacts « multiéchelle » d'un échange (Mg, Ca) –Pb et ses conséquences sur l'augmentation de la perméabilité d'une bentonite, *Comptes Rendus Géoscience*, 335, 729–736, 2003.
- [7] B. Makhoukhi, thèse doctorat, université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, (2008).
- [8] Eberhart, J.-P. (1989). *Analyse structurale et chimique des matériaux*. Edition Bordas, Paris, p 61
- [9] Madani M.A. Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) Sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite), *Mémoire de Master, Université Mohamed khaidar-Biskra*, Juin 2014
- [10] Zhenwang L. Zhenluc L. Jranjan L. The pt dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism, 15th word conference on non-destructive testing 15-21 october (2000), rome.
- [11] Ali.N, Lakhdar.B.A .,Elimination des polluants organiques sur la vermiculite modifiée. 27/06/2018, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA.

# **Chapitre III :**

## **Adsorption d'acide rouge sur vermiculite sodique et polystyrène/Argile**

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

### III. Choix du colorant

Le choix du colorant répond aux critères suivants

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

#### III.1. Caractéristiques physicochimiques du colorant d'Acide rouge

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

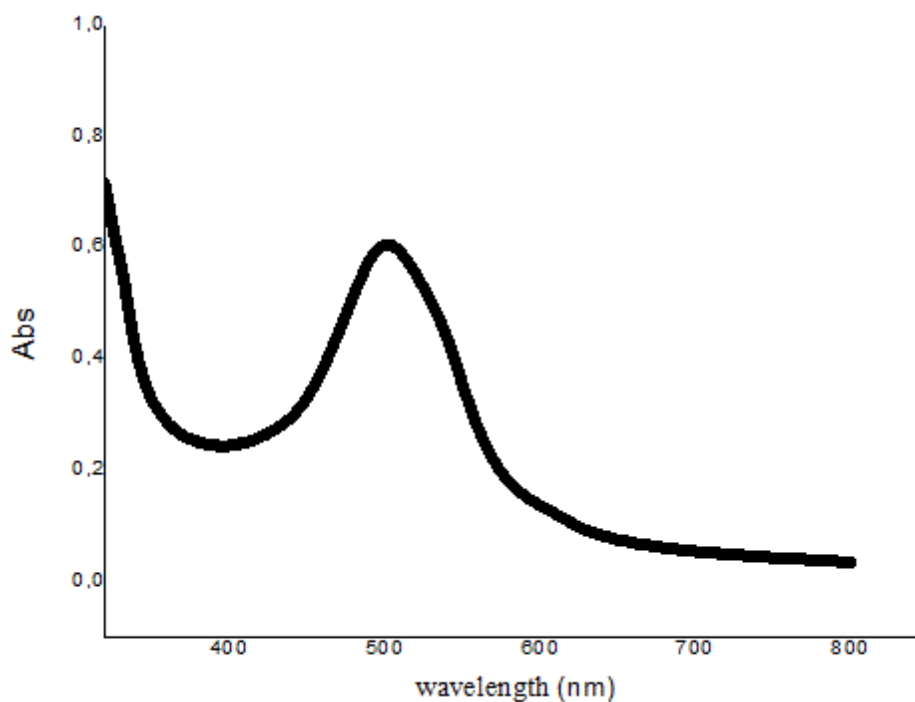
<b>Nom commercial</b>	Acide rouge
<b>Formule chimique</b>	$C_{24}H_{21}ClN_4O_6 S_2, Na$
<b>Masse molaire (<math>g.mol^{-1}</math>)</b>	587,97
<b>Solubilité dans l'eau</b>	Elevée
<b>Couleur</b>	Rouge
<b><math>\lambda_{max}</math> (nm)</b>	501.5 (H <sub>2</sub> O)
<b>pH</b>	7 (20°C, 100 mg.L <sup>-1</sup> )



**Figure III.1 :** Acide Rouge

#### **III.1.1. Spectre d'absorption en UV-visible**

Le spectre d'absorption du colorant d'acide rouge (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  $5 \text{ mg. L}^{-1}$  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 [1].



**Figure III.2 :** Spectre d'absorption UV-visible du colorant d'Acide rouge

### III.3. Protocoles expérimentaux

#### III.3.1. Préparation des solutions du colorant d'Acide Rouge

Les solutions mères en Acide Rouge 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  $1 \text{ g.L}^{-1}$ . 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.



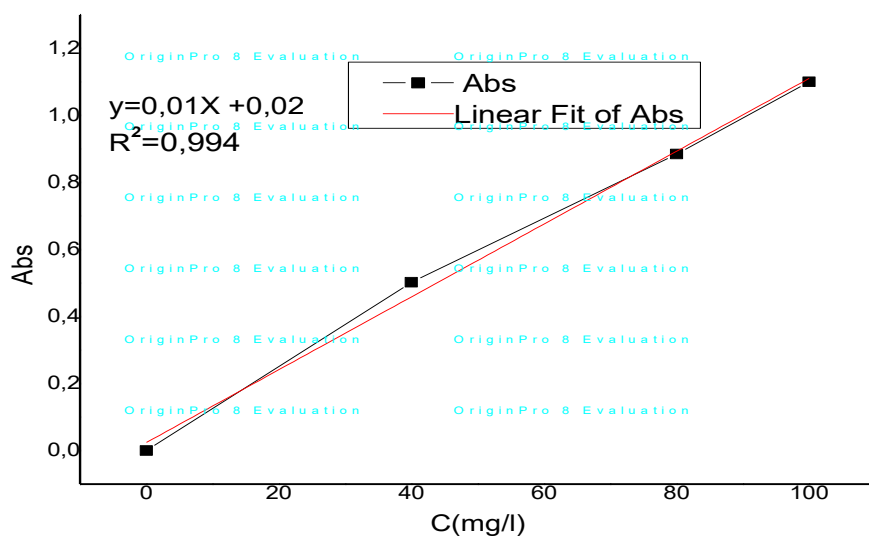
Figure III .3: solution du colorant d'Acide Rouge.

### III.3.2.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.3.3.Etablissement de la courbe d'étalonnage

Dans une série de béchers de 100 ml, on a préparé des solutions aqueuses fraîchement préparées en Acide Rouge à différentes concentrations initiales (5 à 100 mg.L<sup>-1</sup>) à Ph=4 à la température ambiante 20 C°. La courbe d'étalonnage a été tracée en mesurant de l'absorbance de la solution, sur des prélèvements de 25 ml de solution d'acide rouge, Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotomètre (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 Béer- Lambert. La courbe d'étalonnage du colorant est montrée sur la figure (III.4).



**Figure III .4:** Courbe d'étalonnage d'Acide Rouge.

La courbe obtenue est linéaire; les données expérimentales rapportées dans la figure III.4. Indiquent une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de corrélation plus élevé ( $R^2 = 0,994$ ). 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 partir de l'équation de la droite de régression linéaire est :  $C \text{ (mg.L}^{-1}\text{)} = [(Abs - 0,02)/0,01]$  ou Abs est l'absorbance.

### III.3. 4 Protocole expérimental d'adsorption en « batch »

Les essais d'adsorption de colorant d'acide rouge sur Na-Vet St/Arg. ont été réalisés dans des béchers en verre de 100 ml, un échantillon de 0.05g de Na-V et 0.02 g de St/Arg. g de sont introduits dans 25 ml des solutions des colorants étudiées concentrations initiales connues  $C_0$  (en  $\text{mg.L}^{-1}$ ). 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 béchers fermés avec un para film est disposée sur des agitateurs magnétiques de température constante de 25 °C.

Dans la majorité des tests d'adsorption, pour assurer l'équilibre nous avons choisi un temps de 20 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 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 : 
$$q_e = (C_0 - C_r) \times V / m$$

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

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

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

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

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

Par cette méthode, nous avons réalisé :

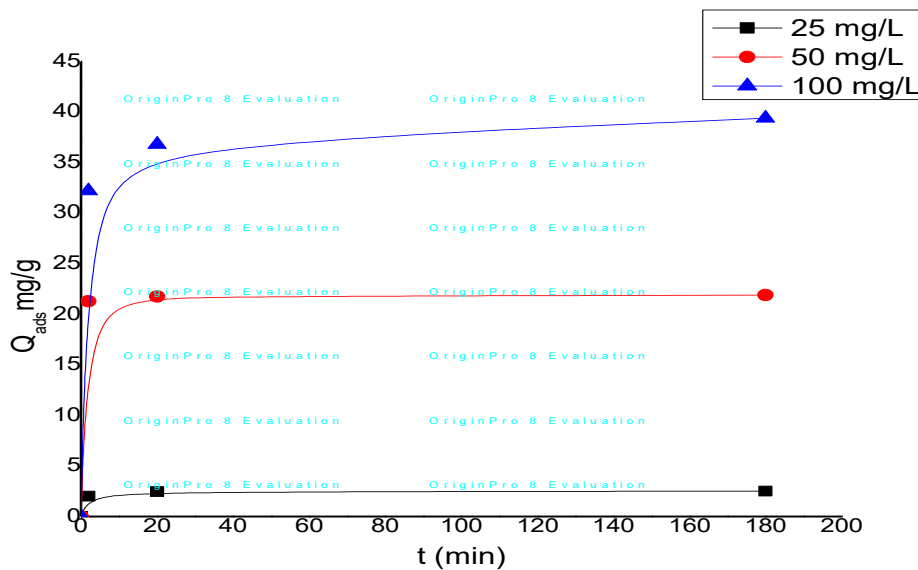
- ✓ En premier lieu les cinétiques d'adsorption.
- ✓ En deuxième, l'influence du pH sur l'équilibre d'adsorption.
- ✓ Ensuite, l'effet de masse sur l'équilibre d'adsorption.
- ✓ Ensuite, l'influence de salinité.
- ✓ Enfin, nous avons réalisé les isothermes d'adsorption.

## III.4. Adsorption d'Acide Rouge sur Na-V et St/Arg

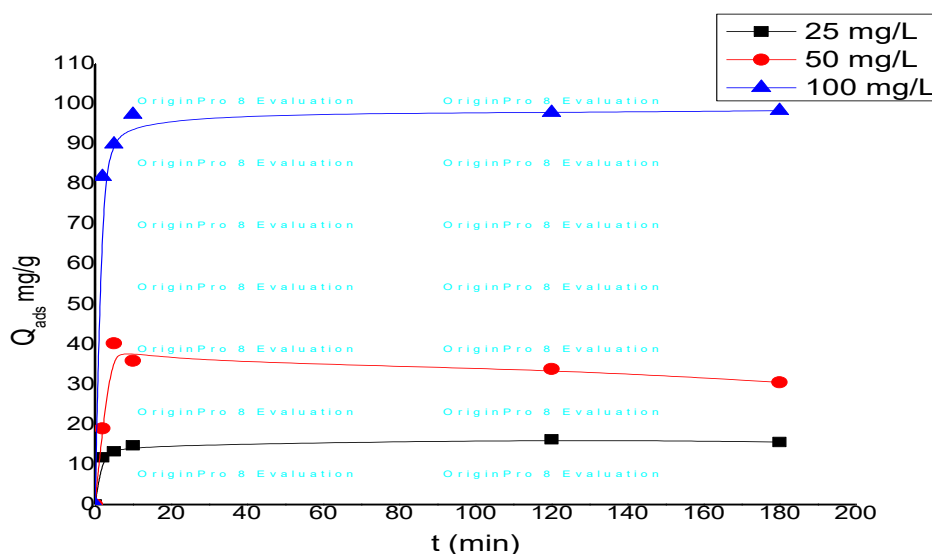
## III.4.1. Cinétique d'adsorption

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, 0,05 g de Na-V et en autre cas 0.02 g de St/Arg avec 25 ml de solution du colorant à des concentrations initiales variant de 25, 50, 100 mg. L<sup>-1</sup>. Les suspensions sont agitées à 20 °C pendant des durées variables allant de 2 à 180 min. La quantité de colorant adsorbée en fonction du temps  $q_t = f(t)$  sont indiqués sur les figures III.5 et figures III.6 :



**Figure III.5 :** Cinétique d'adsorption d'acide Rouge sur Na-V avec  $C_0=25, 50, 100$  (mg/l). Condition  $C_0=100$  mg/L(AR), dose d'adsorbant 2 g/L,  $T=20$  °C.



**Figure III.6 :** Cinétique d'adsorption d'Acide rouge sur St/Arg avec  $C_0=25, 50, 100$  (mg/l).

Condition :  $C_0=100$  mg/l (AR), dose d'adsorbant 0.8 g/L ,  $T=20$  °C.

Figure III.5, III.6 représente la cinétique d'adsorption de AR sur Na-V et St /Arg. Elle montre que l'augmentation du temps de contact (RA-adsorbant) entraîne une amélioration de l'élimination du colorant par ces adsorbants, ainsi que l'adsorption se fait très rapidement en début du processus en premier 15 minutes de contacte et devient de plus en plus lente au cours du temps d'agitation pour atteindre l'équilibre. D'où après 60 minutes les deux systèmes colorant-adsorbant atteint à l'équilibre.

L'équilibre d'adsorption est atteint après 60 minutes de contact.

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

Différents modèles sont décrits dans la littérature pour rendre compte des cinétiques d'adsorption, les plus couramment utilisés sont le modèle pseudo-ordre 1 et le modèle pseudo-ordre 2 [2] dépendant des réactions d'adsorption et le modèle de diffusion intraparticulaire. Ces trois modèles sont détaillés dans le chapitre I, les équations et leurs formes linéarisées sont présentées dans les 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  $q_t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) respectivement les quantités de colorant adsorbées à l'équilibre et a l'instant 't', et  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) 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.

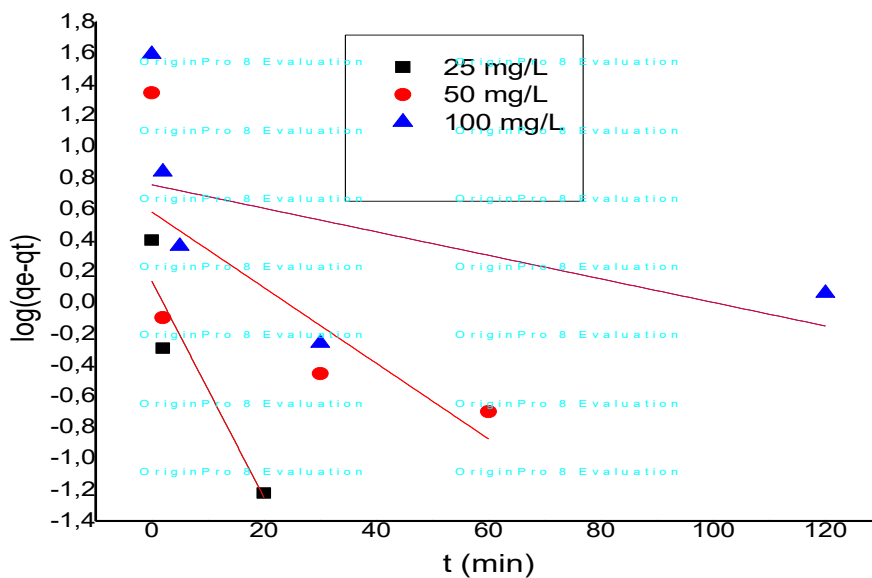
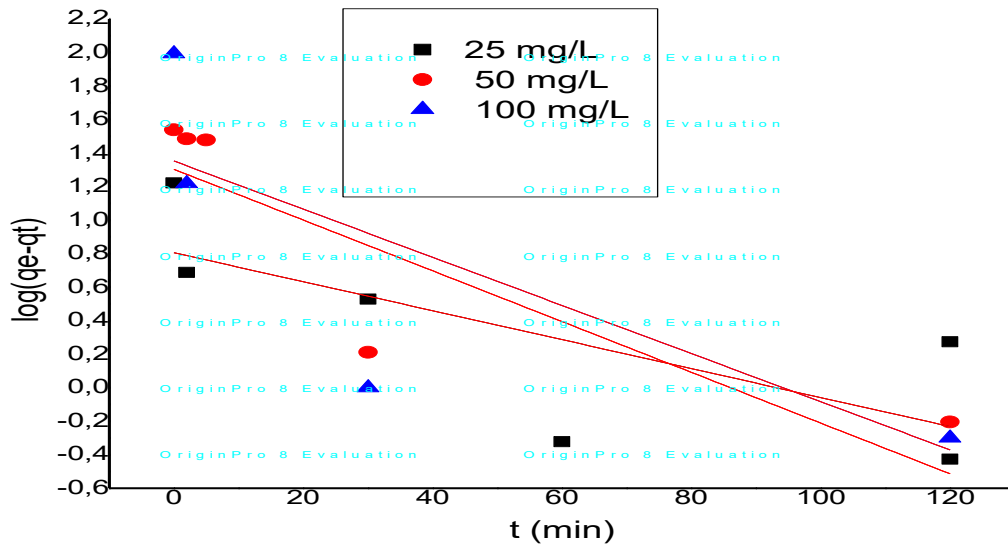


Figure III.7 Cinétiques d'adsorption d'Acide Rouge par Na-V: modèle du pseudo-première ordre.



**Figure III.8:** Cinétiques d’adsorption d’acide rouge par St/Arg: modèle du pseudo-premier ordre.

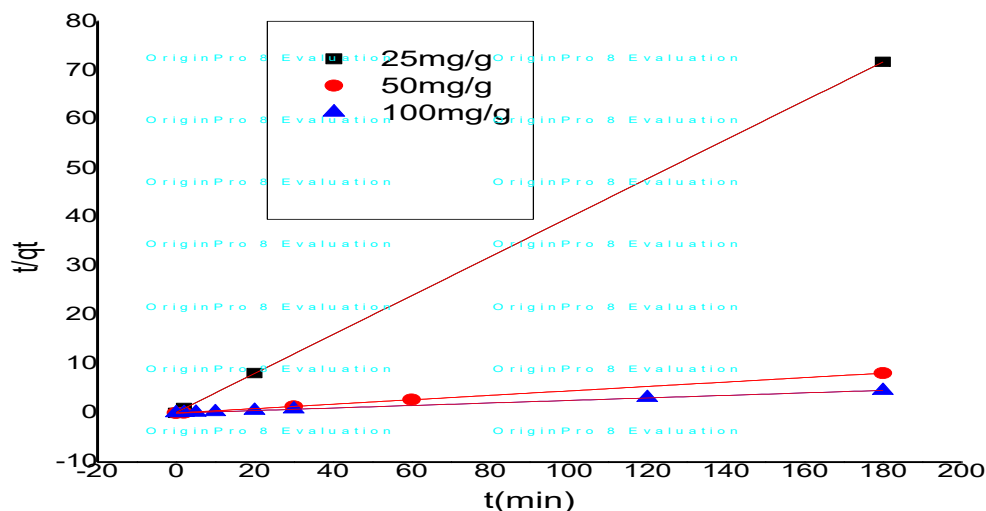
Les courbes de modélisation première ordre représentent de très mauvais coefficient de corrélation par rapport aux celle de seconde ordre pour les deux adsorbant (Na-V et St/Arg). Nous observons dans ces cas aussi, un écart important entre la valeur de  $q_e$  (théorique) et  $q_e$  (expérimentale) (voir Tableau (III.2)). Ce qui montre que les cinétiques d’adsorption du AR sur Na-V et St/Arg ne sont pas modélisés par ce modèle.

#### III.4.2.2. Modèle de pseudo-deuxième ordre

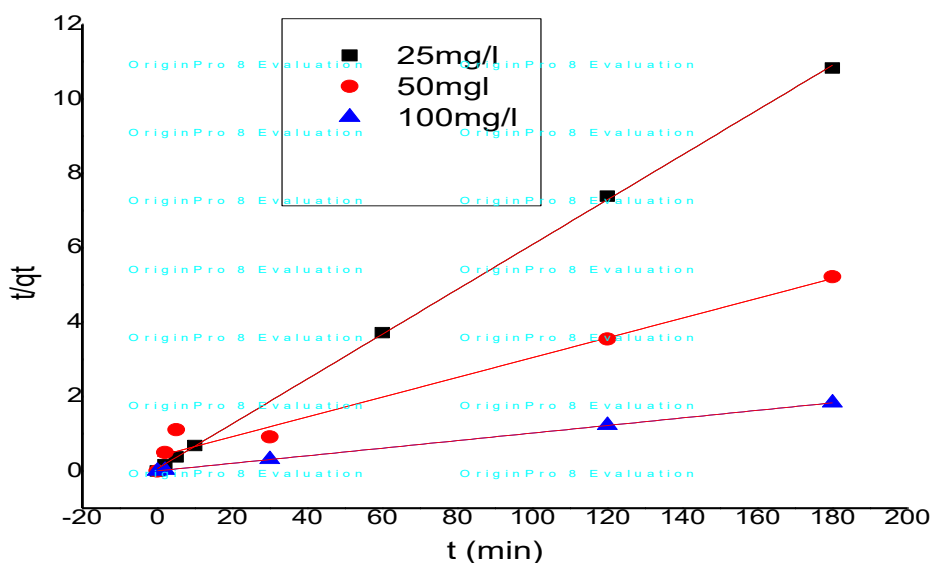
La forme linéaire de ce modèle est:

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + 1/q_e t$$

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 Na-V et St/Arg est calculée à partir de courbe linéaire.



**Figure III.9:** Cinétiques d'adsorption d'Acide Rouge par Na-V: modèle de pseudo- deuxième ordre



**Figure III.10:** Cinétiques d'adsorption d'acide rouge par St/Arg: modèle de pseudo- deuxième ordre

Les courbes  $t/q_t$  en fonction du temps  $t$  donnent des droites. Les constantes cinétiques de ces droites sont citées dans le tableau (III.3). Ce tableau indique 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. 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 AR sur Na-V et St/Arg.

**Tableau (III.2):** Résultats d'application du modèle de pseudo premier-ordre de Na-V et St/Arg utilisées dans l'adsorption d'acide rouge.

Modèle	Pseudo premier-ordre			
Constantes cinétiques AR par Na-V	$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	qe (the) (mg/g)	qe (exp) (mg/g)	$R^2$
	25(mg/l)	2.112	2	0.766
	50(mg/l)	1.78	22	0.339
	100(mg/l)	1.38	37	0.043
Modèle	Pseudo premier-ordre			
Constantes cinétiques AR par St/Arg	$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	qe (the) (mg/g)	qe (exp) (mg/g)	$R^2$
	25(mg/l)	2.220	13	0.696
	50(mg/l)	3.654	37	0.460
	100(mg/l)	3.841	98	0.455

**Tableau (III.3):** Résultats d'application du modèle de pseudo second-ordre de Na-V et St/Arg utilisée dans l'adsorption d'acide rouge

Modèle	Pseudo second-ordre				
Constantes cinétiques Acide Rouge Na-V	$K_2$ (g.mg <sup>-1</sup> /min)	q <sub>e</sub> (the) (mg/g)	q <sub>e</sub> (exp) (mg/g)	R <sup>2</sup>	
	25(mg/l)	1.174	2.56	2	0.999
	50(mg/l)	0.202	22.22	22	0.999
	100(mg/l)	0.125	40	37	0.999
Modèle	Pseudo second-ordre				
Constantes cinétiques Acide Rouge St/Arg	$K_2$ (g.mg <sup>-1</sup> /min)	q <sub>e</sub> (the) (mg/g)	q <sub>e</sub> (exp) (mg/g)	R <sup>2</sup>	
	25(mg/l)	0.06	16.66	13	0.999
	50(mg/l)	0.001	38.46	37	0.999
	100(mg/l)	0.05	100	98	0.96

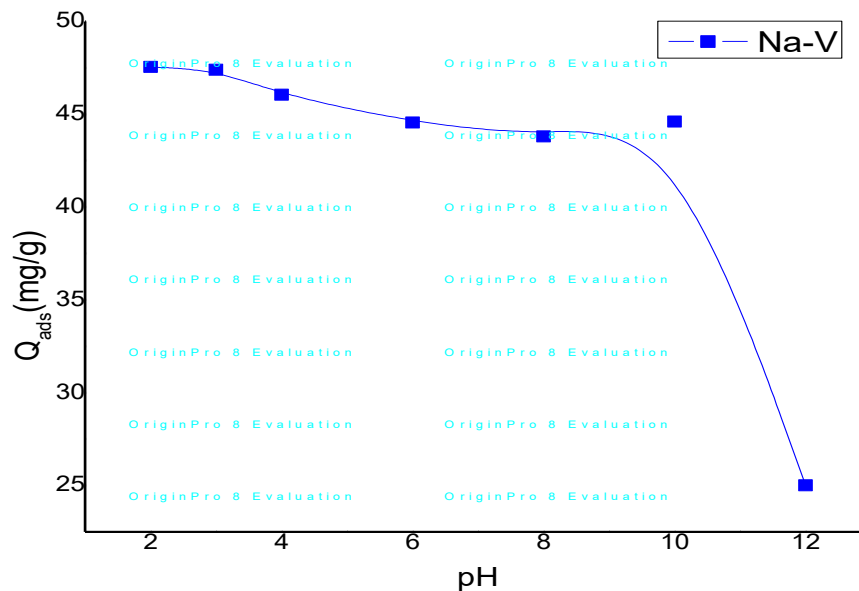
#### III.4.3.Effet du pH sur l'adsorption de colorant d'Acide Rouge

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 d'Acide rouge sur Na-V et St/Arg. 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<sub>3</sub> (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 25 ml.

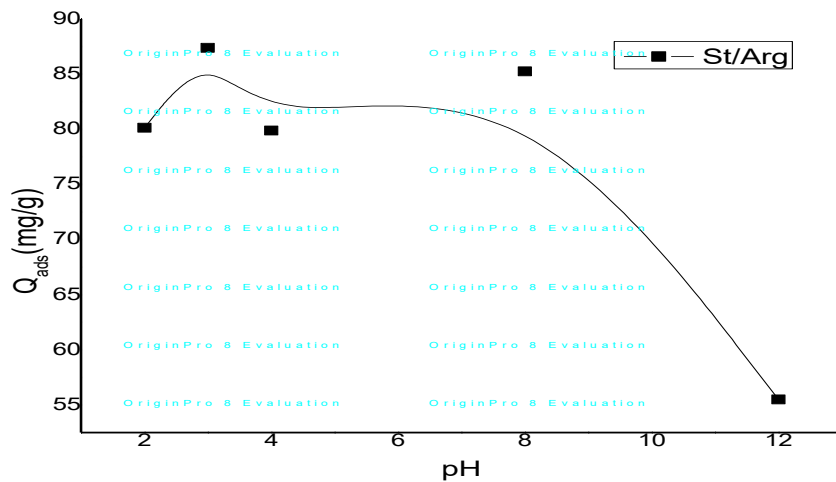
- ✓ Masse d'adsorbants 0,05g pour Na-V et 0.02g pour St/Arg.
- ✓ Température  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- ✓ Temps de contact = 20 h.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.12, III.13 :



**Figure III.11:** Les variations des quantités de colorant adsorbé à l'équilibre en fonction du pH. Condition :  $C_0=100\text{ mg/l}$  (Na-V) et (AR), dose d'adsorbant  $2\text{ g/L}$ ,  $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Les résultats ont montré que la capacité d'adsorption optimale d'acide rouge ( $47\text{ mg/g}$  à  $\text{pH}=2$ ) a été observée à des valeurs de  $\text{pH} \leq 6.5$  ( $\text{PCN}$ ). Cette capacité est diminuée jusqu'à environ ( $25\text{ mg/g}$  à  $\text{pH}=12$ ) ou les valeurs de pH sont supérieures à  $\text{pH}_{\text{PCN}}$ . Lorsque le pH initial de la solution diminue, le nombre des charges négatives à la surface des Na-V va diminuer, alors que les charges positives va augmenter. Ce comportement favorise bien l'adsorption d'un colorant anionique (AR), en raison de la présence d'attraction électrostatique [3].



**Figure III.12:** Les variations des quantités de colorant adsorbé à l'équilibre en fonction du pH. Condition :  $C_0=100$  mg/l (St /Arg ) et (AR), dose d'adsorbant 0.8 g/L ,  $T=20$  °C.

Figure III.12 représente l'influence des pH de la solution sur la capacité d'adsorption de St/Arg. Elle montre clairement que l'adsorption est insensible aux variations de grande gamme de pH (2-10). Ce résultat montre qu'il ya un autre mécanisme d'adsorption de AR sur le nanocomposite, c'est l'adsorption chimique entre le colorant et l'alkyl ammonium contient dans ce nanocomposite. Ces mécanismes ont été rapportés pour expliquer l'adsorption des divers colorants ; Rouge 141 rouge 2 réactif bleu 19 et tannins par les argiles modifiés par des alkyl ammoniums. [4-7]

Alors, pour le Na-V ; l'adsorption physique entre le AR et les bords de feuillets de Na-V est le mécanisme proposé. Tandis que l'adsorption chimique entre le AR et l'alkyl ammonium contient dans le nanocomposite est le mécanisme le plus proposé.

III.4.4.Effet de la quantité d'adsorbant

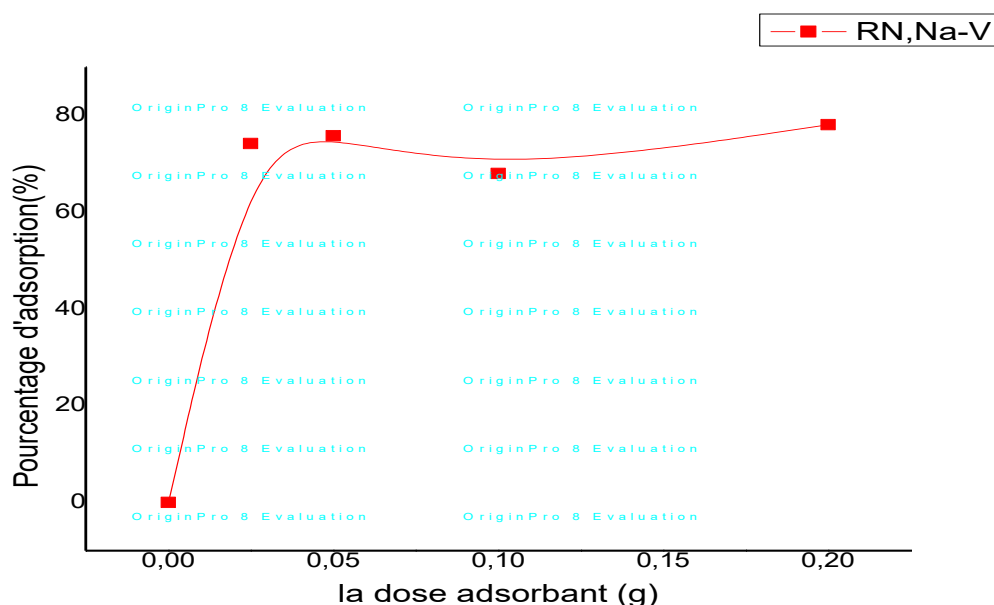


Figure III.13: La pourcentage d'adsorption de Na-V en fonction de la dose d'adsorbant 1-8 g/L ( $C_0=100 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $\text{pH}=4(\text{AR})$ , à  $20^\circ\text{C}$ ).

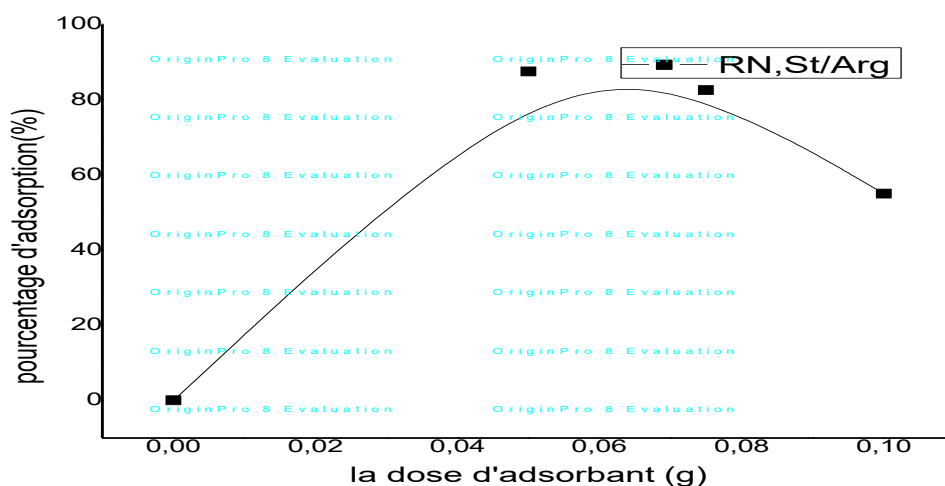


Figure III.14: La pourcentage d'adsorption de St/Arg en fonction de la dose d'adsorbant 2-4 g/L ( $C_0=100 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $\text{pH}=4 (\text{AR})$ , à  $20^\circ\text{C}$ ).

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

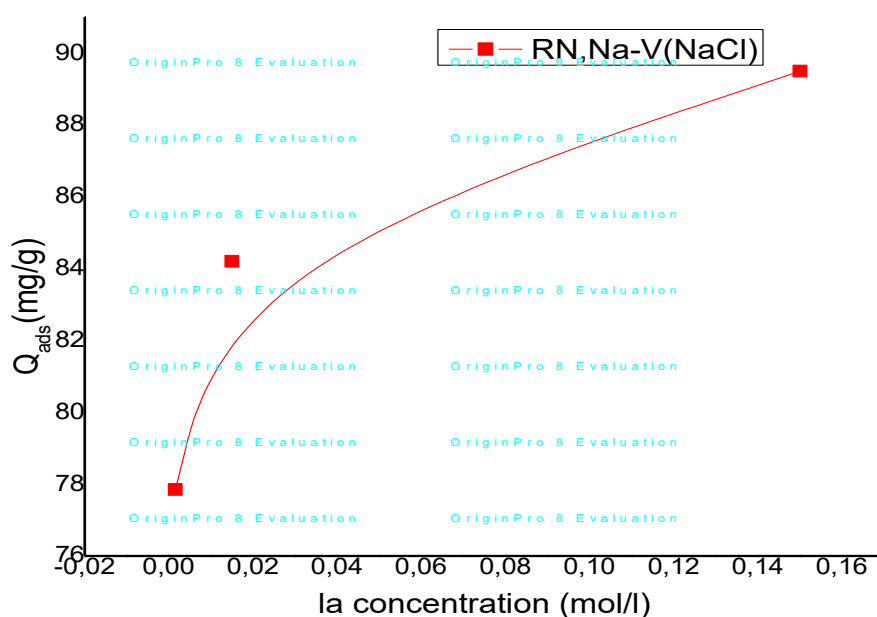
La dépendance de l'adsorption de l'acide rouge sur la dose d'adsorbant a été étudiée en changeant la dose de Na-V varie de 1 à 8 g et St/Arg. varie de 2 à 4 g dans un volume de la solution égale à 25 ml maintenant tous autres paramètres constants ( $\text{pH}=4$ ,  $t=20\text{h}$ ,  $T=20^\circ\text{C}$ ).

Les résultats obtenus sont représentés sur les figures III.13, 14.

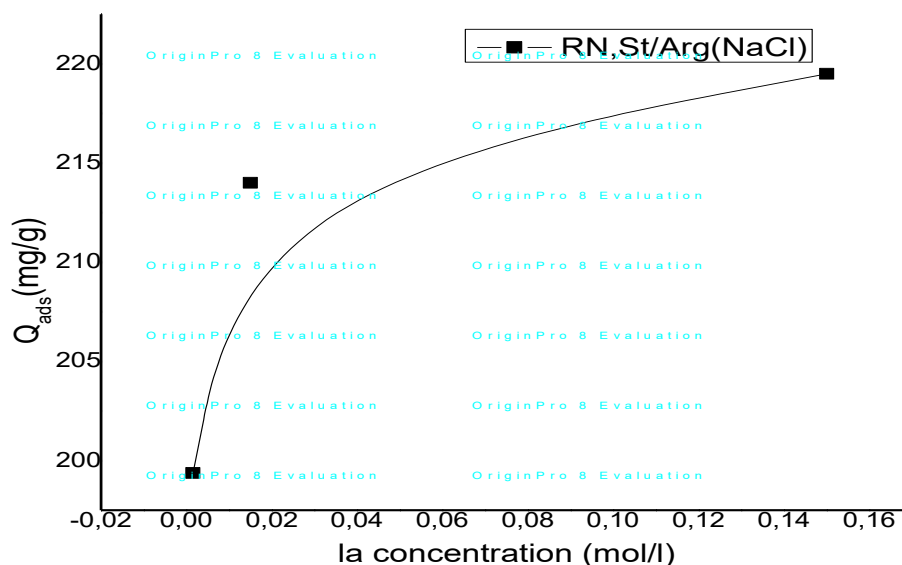
Comme montré dans la figure III.13, 14, le maximum d'adsorption était atteint à une dose d'adsorbant de 8 pour Na-V et 2 pour St/Arg. Après ces doses il devient stable, indiquant que la plupart du colorant ( $>80\%$ ) a été enlevé. Ce résultat montre que la dose d'adsorbant a une influence importante sur le pourcentage d'adsorption.

#### III.4.5. Effet de la salinité

On prépare 50 ml des solutions colorées de AR avec de concentration initiale ( $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), et des salinités de NaCl variant de (0.0015 à 0.15M), le  $\text{pH}=4(\text{AR})$ , et la masse 0.05 g de Na-V est 0.02 g de St/Arg., le temps de contact est 20 h.



**Figure III.15:** Influence de salinité de NaCl sur l'adsorption du AR sur Na-V. dose d'adsorbant 2 g/L, ( $C_0=100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH}=4(\text{AR})$ , à  $20^\circ\text{C}$ ).



**Figure III.16:** Influence de salinité de NaCl sur l'adsorption du AR sur St/Arg. dose d'adsorbant 0.8 g/L, ( $C_0=100 \text{ mg.L}^{-1}$ , pH=4(AR), à 20°C).

L'ajout de sel NaCl à des concentrations variant de 0,001 à 0,1 M a conduit d'une augmentation de la capacité d'adsorption du Na-V et St/Arg. Comme les travaux réalisés par: [8]. [9] l'addition de sel favorise le processus de rapprochement-association des particules de St/Arg, 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.

#### III.4.6. Isothermes d'adsorption d'Acide Rouge sur Na-V et St /Arg

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  $\text{mg.l}^{-1}$ ).

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

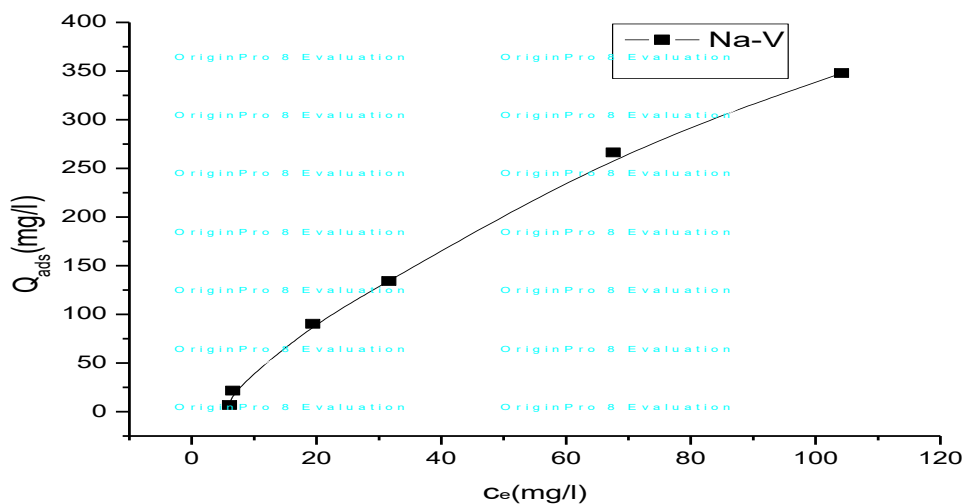
- ✓ Les concentrations initiales AR varient de 10 à 400 mg.L<sup>-1</sup>, pour une quantité d'argile de 0,05g dans 25 mL de solution Na-V et 0.02 g dans 25 ml de solution St/Arg.
- ✓ Le pH initial a été fixé à 4 (AR).

Les isothermes d'adsorption sont réalisées à des températures 20°C. 20 heures de contact de Na-V et St/Arg colorant sont suffisantes pour atteindre (assurer) l'équilibre d'adsorption.

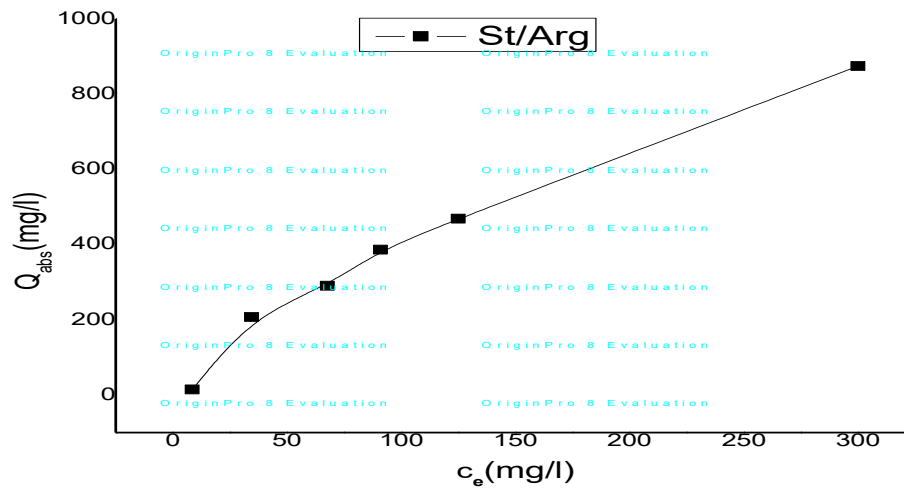
Après l'équilibre, les filtrats sont analysés dans les mêmes conditions par la spectrophotométrie UV-visible (SHIMADZU UV-2401PC) à la longueur d'onde maximale appropriée ( $\lambda_{\max} = 501.5 \text{ nm}$ ) pour AR.

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.4), 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 Na-V et St/Arg. et la concentration résiduelle à l'équilibre de colorant.



**Figure III.17:** Isotherme d'adsorption du acide rouge sur Na-V,  $C_0 = 10\text{-}400 \text{ mg/l}$   
pH=4(acide rouge), T=20°C).



**Figure III.18:** Isotherme d'adsorption du rouge acide sur St/Arg ,  $C_0= 10- 400$  mg/l  
pH=4(acide rouge),  $T=20^\circ\text{C}$ ).

Les isothermes d'adsorption obtenues expérimentalement pour les deux adsorbants (Na-V et St/Arg) illustrées dans les figures III.17 et III.18 montrent le même allure que l'isotherme de type « S ».

Les isothermes de type S où le phénomène d'adsorption peut interpréter par d'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) [10].

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.

III.5. Modélisation des isothermes d'adsorption

III.5.1.Langmuir et Freundlich d' Acide rouge sur Na-V

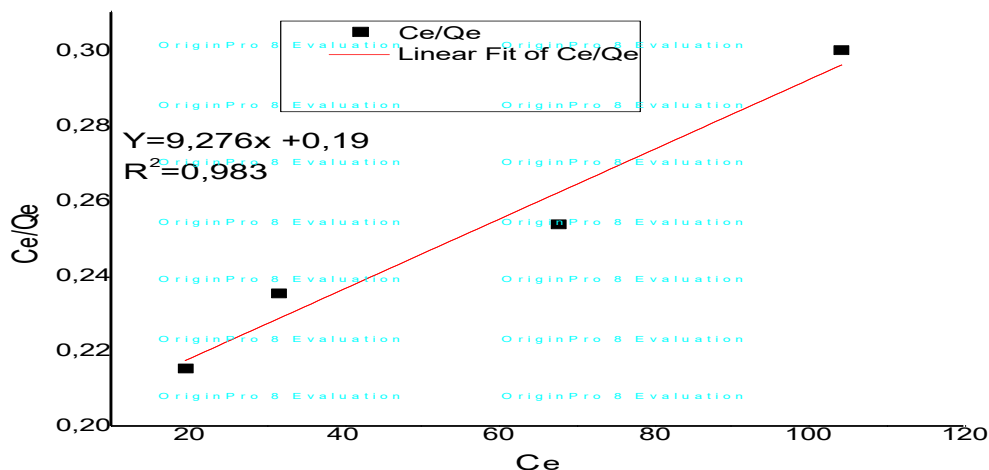


Figure.II.19: L'linéarisation de l'équation de Langmuir pour l'adsorption d'acide rouge sur Na V à T= 20° C.

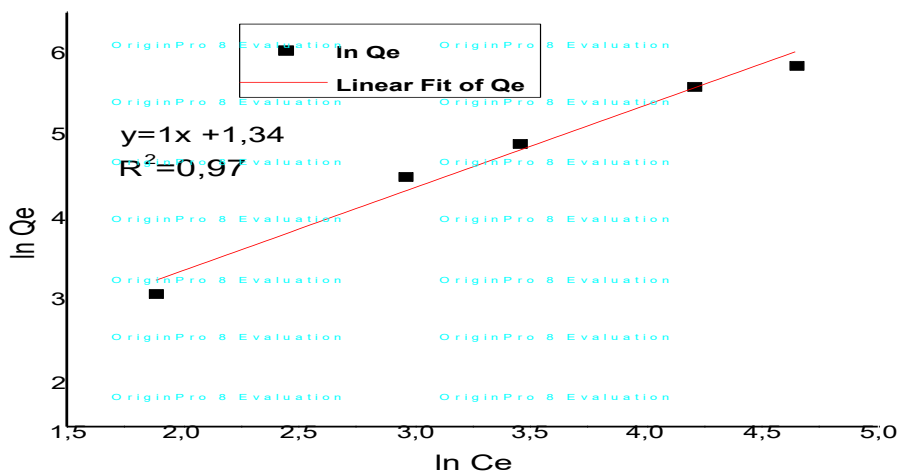


Figure. III.20: L'linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption d'acide rouge sur Na-V à T= 20° C.

III.5.2.Langmuir et Freundlich d' Acide rouge sur St/Arg.

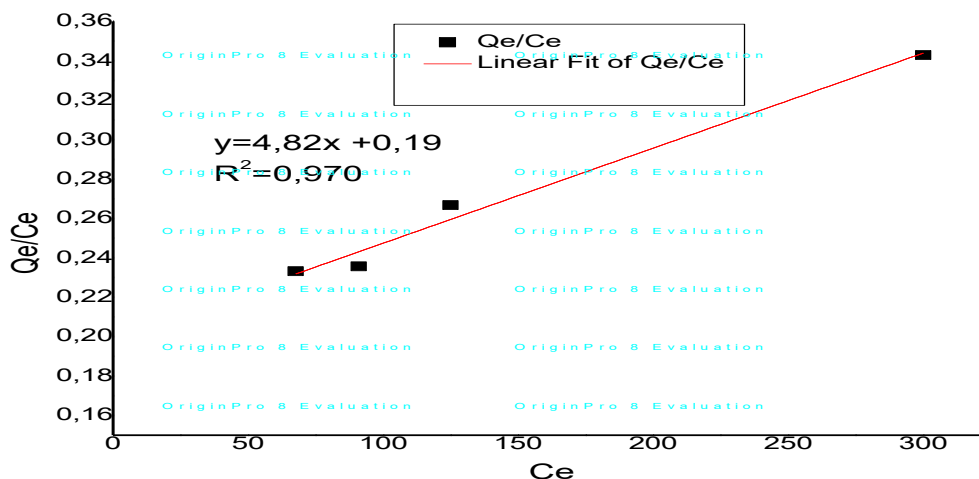


Figure. III.21: L'linéarisation de l'équation de Langmuir pour l'adsorption d'acide rouge sur St/Arg à T= 20° C

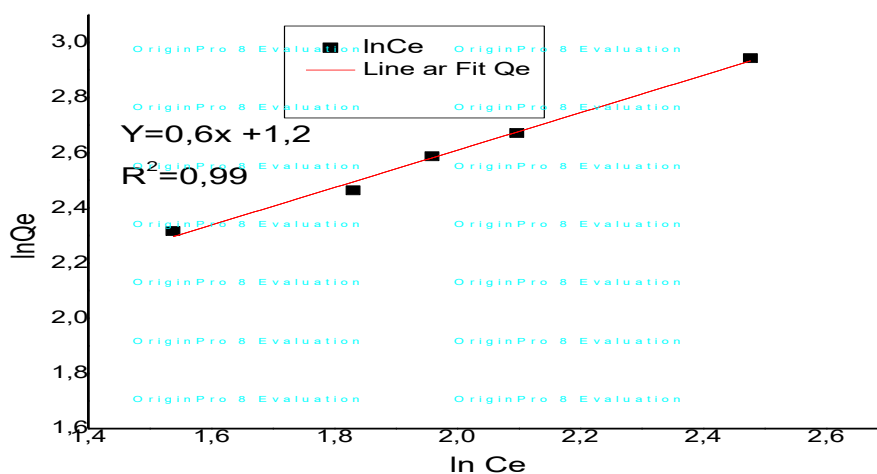


Figure. III.22: L'linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption d'acide rouge sur St/Arg à T= 20° C

**Tableau (III.4) :** Paramètres de Langmuir et Freundlich pour une modélisation des isothermes d'acide rouge par Na-V

Modèles	Modèle de Langmuir				Modèle de Freundlich		
Paramètres	q <sub>e</sub> (thé mg/g)	q <sub>e</sub> (exp mg/g)	k <sub>L</sub> (L/mg)	R <sup>2</sup>	K <sub>f</sub>	n <sub>f</sub>	R <sup>2</sup>
A-rouge sur Na-V	0.107	350	46.963	0.983	3.80	0.999	0.970

**Tableau (III.5):** Paramètres de Langmuir et Freundlich pour une modélisation des isothermes d'acide rouge par St/Arg.

Modèles	Modèle de Langmuir				Modèle de Freundlich		
Paramètres	q <sub>e</sub> (thé mg/g)	q <sub>e</sub> (exp mg/g)	k <sub>L</sub> (L/mg)	R <sup>2</sup>	K <sub>f</sub>	n <sub>f</sub>	R <sup>2</sup>
A-rouge sur St/Arg	0.207	900	24.27	0.970	9.458	1.492	0.990

D'après les modélisations de Langmuir et Freundlich pour les deux adsorbants (Na-V et St/Arg) :

Le modèle approprié pour simuler les isothermes d'adsorption du AR est de Freundlich en raison de  $R^2_L < R^2_F$  et l'écart important entre q<sub>t</sub> (thé) et q<sub>e</sub> (exp) pour le modèle de Langmuir.

---

**Référence**

- [1] Ali.N, Lakhdar.B.A, .Elimination des polluants organiques sur la vermiculite modifiée. 27/06/2018, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA.
- [2].Ho Y.S, McKay G., Sorption of dye from aqueous solution by peat, *J. Chem. Eng*, 1998, 70, p.115-124.
- [3]C. Namasivayam, K. Kadirvelu, Coirpith, an agricultural waste by-product, for the treatment of dyeing wastewater, *Bioresour. Technol.* 48 (1994) 79–81.
- [4] 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).
- [5] B. Zohra, K. Aicha, K.S. Fatima, B. Nouredine, D. Zoubir, Adsorption of Direct Red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide, *Chemical Engineering Journal* 136, p.295–305, (2008).
- [6] 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).
- [7] 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).
- [8] P.F. Luckham, S. Rossi, *J. Colloid Interface Sci.*, 1999, 82, 43–92.
- [9] A.P.P. Cione, C.C. Schmitt, M.G. Neumann, F. Gessner, *J. Colloid Interface Sci.*, 2000, 226, 205–209.
- [10] C.H. Giles, A.P. D'Silva, I.A. Easton, *J. Colloid Interface Sci.*, 1974, 47, 766–778.

## Conclusion

L'utilisation des colorants synthétiques pour l'industrie de textile, l'agriculture et l'industrie pharmaceutique est une source importante de la pollution du sol, de nourriture et de l'eau. L'acide rouge est considéré parmi des polluants (colorant synthétique) qui posent des problèmes environnementaux mais également sanitaires.

Pour enlever ce composé toxique en solution aqueuse, nous avons utilisé une méthode efficace, économique et environnementalement inerte ; c'est l'adsorption de ce composé sur la vermiculite sodique et un nanocomposite (St/Arg). Ces adsorbants ont été caractérisés par différentes techniques : IRTF, DRX, ATG, 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 ce colorant par ces adsorbants tels que : le temps de contact, le pH de la solution, la dose d'adsorbant, la salinité, et la concentration initiale ont été étudiés. La cinétique d'adsorption a été simulée par le modèle deuxième ordre pour tous les adsorbants. L'effet de pH montre que le milieu optimal d'adsorption est acide pour Na-V et pratiquement insensible aux variations des pH pour le St/Arg. La dose optimale des adsorbants est de 2 g/L. La salinité améliore bien l'adsorption d'acide rouge.

Les isothermes d'adsorption ont été modélisées par le modèle Freundlich pour les deux adsorbants.

Dans cette étude, nous avons trouvé que ces adsorbants étudiés se sont des bons adsorbants pour éliminer l'acide rouge en solution aqueuse.

## Résumé

Dans cette étude nous avons utilisé deux adsorbants (Na-V et St/Arg.) pour éliminer un colorant anionique (Acide rouge) en solution aqueuse. L'influence des différents paramètres d'adsorption de ce colorant par ces matériaux tels que : le temps de contact, le pH de la solution, la dose d'adsorbant, la salinité et la concentration initiale ont été étudiés. Le modèle deuxième ordre est le plus appropriée pour simuler la cinétique d'adsorption de ce colorant. L'effet de pH montre que le milieu optimal d'adsorption est acide pour Na-V ; par contre, il est insensible aux variations du pH pour le St/Arg. La dose optimale de ces adsorbants est de 2 g/L. La salinité améliore bien l'adsorption d'acide rouge. Les isothermes d'adsorption ont été modélisées par le modèle Freundlich pour les deux adsorbants.

**Mots clés :** vermiculite, colorants anioniques, adsorption, dépollution, nanocomposites.

## ملخص

في هذه الدراسة استخدمنا اثنين من المواد الماصة (Na-V و St / Arg.) لإزالة صبغة أنيونية (حمض أحمر) في محلول مائي. تمت دراسة تأثير معلمات الامتزاز المختلفة لهذه الصبغة على هذه المواد مثل: وقت التلامس ، ودرجة الحموضة في المحلول ، والجرعة الممتصة ، والملوحة والتركيز الأولي. نموذج الترتيب الثاني هو الأنسب لمحاكاة حركية الامتزاز لهذه الصبغة. يظهر تأثير الرقم الهيدروجيني أن وسط الامتزاز الأمثل هو حامض لـ Na-V ؛ ومع ذلك ، فمن غير حساس للتغيرات في الرقم الهيدروجيني لـ St / Arg. الجرعة المثلى من هذه الممتزات هي 2 جم / لتر. الملوحة يحسن امتصاص الأحماض الحمراء. على غرار متساوي الحرارة الامتزاز من قبل نموذج Freundlich لكلا الممتزات.

**الكلمات المفتاحية:** الفيرميكوليت ، الأصباغ الأنيونية ، الإدمصاص ، إزالة الروائح ، المركبات النانوية.

## Abstract

In this study we used two adsorbents (Na-V and St / Arg) to remove an anionic dye (red acid) in aqueous solution. The influence of the various adsorption parameters of this dye by these materials such as: the contact time, the pH of the solution, the adsorbent dose, the salinity and the initial concentration were studied. The second order model is the most suitable for simulating the adsorption kinetics of this dye. The pH effect shows that the optimal adsorption medium is acidic for Na-V; however, it is insensitive to changes in pH for St / Arg. The optimum dose of these adsorbents is 2 g / L. Salinity improves the adsorption of red acid. The adsorption isotherms were modeled by the Freundlich model for both adsorbents.

**Key words:** vermiculite, anionic dyes, adsorption, depollution, nanocomposites.