



Département de Chimie

Mémoire de Master

Présenté par :

- **ZIANE Siham**

- **MAMMASSE Sarah**

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie analytique

Thème :

*Contribution à l'élimination d'un colorant anionique en solution aqueuse
par un adsorbant argileux naturel*

Soutenu le : 07/07/2022

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
BARKA Fatiha	Chimie	Présidente
HENNACHE Zahir	Chimie	Examineur
BOUNOURI Yassine	Chimie	Encadrant

2021-2022

Remerciements

Au terme de ce travail, nous tenons en premier lieu à remercier Dieu de nous avoir guidé sur le bon chemin pour accomplir ce travail.

*Nous tenons à exprimer notre gratitude et notre reconnaissance à **Monsieur BOUNOURI Yassine** pour son encadrement, sa disponibilité tout au long de ce travail, son attention particulière et son soutien moral, sans lui, ce travail n'aurait pas été fait dans les délais prévus.*

*Ce travail a été réalisé dans le laboratoire de chimie au sein de l'université de A. MIRA de Bejaia, dirigé par les techniciennes et l'ingénieur du laboratoire **Madame Habi** que nous tenons à remercier pour la confiance qu'elle nous a témoignée en nous accueillant au sein du laboratoire. On voudrait également lui exprimer nos remerciements pour les moyens qu'elle a mis à notre disposition tout au long de notre travail.*

*Nous adressons nos très sincères remerciements à **Madame BARKA Fatiha**, pour avoir acceptée de présider le jury de notre soutenance. On tient également à remercier, **Monsieur HENNACHE Zahir** d'avoir accepté de juger ce travail.*

*Nous adressons nos remerciements également à tous nos amis plus précisément **Benyamine, Fares, Aimad et Lynda** et toutes les personnes qui nous ont encouragés et soutenus de près ou de loin durant la réalisation de ce travail.*

Enfin, nous ne pourrions conclure ces remerciements sans avoir exprimé toute notre reconnaissance à nos familles et en particulier à nos pères et nos mères qui ont été présents tout au long de nos études. Ils nous ont aidés à gérer notre quotidien, ont toujours cru en nous, et ont su avec patience atténuer nos nombreux découragements.



Dédicaces

Je dédie ce modeste mémoire

A l'être le plus cher de ma vie, ma Mère
NOURA

A celui qui a fait de moi une femme forte,
mon Père **AHCEN**

A mes chères sœurs **MERIEM et ASSIA**

A mon cher frère **OMAR**

A ma douce sœur qui a eu la patience de me
supporter durant cette période malgré les
difficultés que nous avons rencontrées,

Mon binôme **SARAH**

A mes deux meilleures copines **CELIA et**
LYDIA

Siham



Dédicaces

Je dédie ce modeste mémoire de master

*A l'homme, mon précieux offre du dieu :
mon cher père MAHDI*

*A ma source de vie : mon adorable mère
WAHIBA*

A mon cher grand frère WALID

A ma chère petite sœur NESRINE

*Sans oublier mon binôme SIHAM pour son
soutien moral, sa patience et sa
compréhension tout au long de ce travail*

SARAH

Sommaire

Liste d'abréviations, de sigles et de symboles

Liste des figures

Liste des tableaux

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I : PARTIE THEORIQUE

Les argiles	3
Structure des minéraux argileux	3
Classification des argiles	4
Argile de type 1:1	4
Argile de type 2:1	4
Argile de type 2 :1 :1	5
Propriétés des argiles.....	6
Gonflement et hydratation.....	6
Propriétés texturales	7
Capacité d'échange cationique.....	7
Traitement des argiles.....	7
Activation chimique.....	7
Traitement thermique.....	7
Organophilisation	8
Applications des argiles.....	8
Phénomène d'adsorption	9
Types d'adsorption.....	9
Adsorption physique	9
Adsorption chimique.....	9
Mécanisme d'adsorption.....	10
Facteurs influençant l'adsorption	10
Les isothermes d'adsorption	10
Classification des isothermes d'adsorption	11
Classification selon IUPAC	11
Classification des isothermes d'adsorption de Giles et al	13
Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption	14
Modèle de Freundlich	14
Modèle de Langmuir	15

Modèle de Dubinin-Radushkevich (DR)	16
Modèle de Temkin.....	17
Modèles cinétiques d'adsorption	17
Modèle cinétique du premier ordre.....	17
Modèle cinétique du second ordre	18
Modèle de diffusion intraparticulaire	18
Les colorants.....	20
Classification des colorants	20
Classification chimique	20
Classification tinctoriale	20
Application des colorants	21
Impacts des colorants sur l'environnement	21
Impacts sur les milieux aquatiques	21
Impacts sur la santé humaine	21
Méthodes d'élimination des colorants dans les eaux usées	22
Méthodes biologiques	22
Méthodes physiques.....	23
Méthodes chimiques	23
CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES	
Matériels	24
Réactifs.....	24
L'adsorbant (argile).....	24
L'adsorbat (rouge Congo)	25
Techniques de caractérisation.....	25
Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	25
Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	26
II.3. 3. Mesures texturales (Méthode BET).....	27
3.1. Généralités	27
II.3.3.2. Surface spécifique.....	27
II.3.4. Spectroscopie UV-visible	28
Protocole expérimental.....	30
Calcul des quantités adsorbées et du taux d'élimination	31

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

Caractérisation physico-chimique de l'argile	32
Diffraction des rayons X (DRX)	32
Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	33
Propriétés texturales	34
Détermination du pH à charge nulle (pH_{PZC}).....	35
Résultats d'adsorption du rouge Congo	36
Etude de l'influence de quelques paramètres sur le phénomène d'adsorption.....	36
Influence du temps de contact et de la concentration initiale du rouge Congo.....	38
Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	40
Modèle cinétique du second ordre	40
III.2.1.1.1.2. Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire	41
Isotherme d'adsorption	42
Types d'isothermes d'adsorption	42
Modélisation de l'isotherme d'adsorption.....	43
Influence de la masse d'adsorbant	45
Influence de la vitesse d'agitation	46
Influence du pH.....	47
Influence de la température	48
III. 2.1.5.1. Etude thermodynamique de l'adsorption	49
CONCLUSION.....	52
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	

LISTE DES SYMBOLES ET SIGLES

α	Pente de la droite transformée BET
β	Ordonnée à l'origine de la droite transformée BET.
δ	Coefficient d'affinité de la vapeur.
ΔG (kJ. mol ⁻¹)	Variation de l'enthalpie libre.
ΔG° (kJ. mol ⁻¹)	Variation de l'enthalpie libre standard
ΔH (kJ. mol ⁻¹)	Variation d'enthalpie
ΔH° (kJ. mol ⁻¹)	Variation d'enthalpie standard
ΔS (J. mol ⁻¹ . K ⁻¹)	Variation d'entropie
d_{hkl} (nm)	Distance entre deux plans cristallographiques (distance inter-réticulaire hkl)
θ	Angle d'incidence des Rayons X
λ (nm)	Longueur d'onde des rayons X.
λ_{\max} (nm)	Longueur d'onde maximale
σ (Å ²)	Surface occupée par une molécule de vapeur.
w (tr/min)	Vitesse d'agitation
A	Absorbance
C	Constante BET caractéristique du système gaz – solide étudié
C_e (mg.l ⁻¹)	Concentration du colorant dans le surnageant à l'équilibre
C_i (mg.l ⁻¹)	Concentration initiale du colorant
C_t (mg.l ⁻¹)	Concentration du colorant dans le surnageant à l'instant t
% élimination	Taux d'élimination
K_F	Coefficient de Freundlich
K_L (L.mg ⁻¹)	Constante de Langmuir caractéristique
k_1 (min ⁻¹)	Constante de vitesse du premier ordre
k_2 (mg. g ⁻¹ .min ⁻¹)	Constante de vitesse du second ordre
k_d (mg .g ⁻¹ .min ^{-1/2})	Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire
K_d	Coefficient de distribution
N (mol ⁻¹)	Nombre d'Avogadro
1/n	Paramètre de Freundlich
P (atm)	Pression
P_0 (atm)	Pression de vapeur à la saturation.
P/P ₀	Pression relative

m (g)	Masse de l'adsorbant
q _e (mg. g ⁻¹)	Quantité du colorant adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre
q _{max} (mg. g ⁻¹)	Capacité maximale d'adsorption
q _t (mg. g ⁻¹)	Quantité du colorant adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'instant t
R (J/mol.K)	Constante des gaz parfait
R ²	Coefficient de corrélation
S _{BET} (m ² . g ⁻¹)	Surface spécifique calculée par la méthode BET
S _{mic} (m ² . g ⁻¹)	Surface microporeuse
S _{ext} (m ² . g ⁻¹)	Surface spécifique externe
t (min)	Temps de contact
T (°C ou K)	Température
V (ml)	Volume de la solution
V _{ads} (cm ³ . g ⁻¹)	Volume adsorbé
V _M (l/mol)	Volume molaire
V _{mic} (cm ³ . g ⁻¹)	Volume des micropores
V _{tot} (cm ³ . g ⁻¹)	Volume total

Sigles

RC	Rouge Congo
BDDT	Brunauer Deming Deming et Teller
CT	Couche Tétraédrique
CO	Couche Octaédrique
CAS	Chemical Abstract service
CI	Color Index
STP	Conditions standards de température et de pression
DRX	Diffraction des Rayons X
IRTF	Infrarouge à Transformée de Fourier
BET	Brunauer Emmett et Teller
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
UV	Ultra – Violet

Liste des figures

Figure I.1. Structure de différentes argiles.....	4
Figure I.2. Structure d'une argile de type 1 :1	4
Figure I.3. Argile de type 2 :1	5
Figure I.4. Argile de type 2 :1 :1	5
Figure I.6. Les différents types des isothermes d'adsorption	12
Figure I. 7. Classification des isothermes d'adsorption de Giles et al.....	14
Figure II.1. Structure chimique du rouge Congo.	25
Figure II.2. Spectrophotométrie UV-visible SHIMADZU 1800 UV piloté par un ordinateur	29
Figure. II. 3. Dispositif expérimental utilisé pour les tests d'adsorption.....	31
Figure III.1. Spectre DRX de la kérolite-stévensite	32
Figure III.2. Spectres IRTF de l'argile.....	33
Figure. III. 3. Isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote à 77 K par l'argile.....	34
Figure. III.4. Détermination du Point de charge nulle (pHPZC) de l'argile	36
Figure. III.5. Spectre UV-visible du rouge Congo	37
Figure. III.6. Courbe d'étalonnage du rouge Congo	38
Figure. III. 7. Evaluation de la quantité de colorant adsorbée en fonction du temps de contact	39
Figure III.8. Représentation graphique selon le modèle du second ordre pour les différentes concentrations à T = 25°C.....	40
FigureIII.9. Variation de q_t en fonction $t^{1/2}$	41
Figure III.10. Isotherme d'adsorption du rouge Congo sur l'argile	42
Figure III.11. Variation de $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$	43
Figure III.12. Variation de $\ln(q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$	44
Figure III.13. Influence de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du rouge Congo.....	45
Figure III. 14. Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du rouge Congo.....	46
Figure III. 15. Influence du pH sur l'adsorption du colorant rouge Congo	47
Figure III.16. Influence de la température sur l'adsorption du colorant rouge Congo.....	48
Figure III.17. Estimation des paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du rouge Congo sur l'argile	50

Liste des tableaux

Tableau I.1. Classification des minéraux argileux	6
Tableau I. 2. Caractéristiques des différentes familles d'argile	7
Tableau I. 3. Caractéristiques des deux types d'adsorption.....	9
Tableau I. 4 : Principaux groupes chromophores et auxochromes	20
Tableau II.1. Composition chimique de l'argile	24
Tableau II. 2. Propriétés chimiques et physiques du Rouge Congo.	25
Tableau III.1 Propriétés structurelles de l'argile	35
Tableau III. 2. Constantes de vitesse k_2 et quantités adsorbées à l'équilibre	41
Tableau III. 3. Paramètres relatifs aux modèles de Langmuir et Freundlich	44
Tableau III.4. Résultats de l'étude thermodynamique.....	50

INTRODUCTION

L'économie de l'eau pour sauver la planète et pour protéger l'avenir de l'humanité est une préoccupation importante dans le monde entier. La demande en eau a augmenté énormément ces dernières années, dans les secteurs agricole, industriel et domestique, qui consomment 70, 22 et 8 % de l'eau douce disponible respectivement. Ceci a eu comme conséquence la génération de grandes quantités d'eau usagées contenant un certain nombre de polluants [1].

Une eau est dite polluée lorsque ses qualités sont dégradées, ainsi, elle perturbe la vie aquatique et rend son utilisation dangereuse pour l'homme et les animaux. Cette dégradation résulte de la présence de polluants en quantité suffisante pour qu'ils puissent être nocifs.

Les colorants sont parmi les polluants les plus toxiques. Une fois dissous dans l'eau, ils seront parfois difficiles à traiter car ils ont une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficiles à être biodégradés [2-3].

Pour éliminer ces polluants présents dans l'eau, plusieurs procédés de traitement des eaux usées, notamment biologiques et physicochimiques ont été mis en œuvre, en particulier, la technique d'adsorption sur différents matériaux solides [4].

La technique d'adsorption basée initialement sur l'utilisation de charbon actif est l'un des procédés les plus efficaces pour l'élimination de ces colorants contenus dans les effluents aqueux. Néanmoins, le prix de revient élevé de cet adsorbant est un inconvénient non négligeable. Cet inconvénient a encouragé de nombreux chercheurs ont trouvés des adsorbants alternatifs afin de remplacer le charbon actif [5].

Parmi les matériaux présentant des propriétés d'adsorption très intéressantes figurent les argiles qui sont intégrés dans des domaines aussi divers que la construction [6], les forages pétroliers et la biochimie (synthèse de molécules organiques). Leurs propriétés absorbantes liées à une surface spécifique très élevée et à une grande porosité, permettent d'envisager leur utilisation dans la dépollution des eaux. Les argiles pourraient être des matériaux adsorbants à la fois économiques et peu polluants. Elles peuvent être utilisées naturelles ou traitées pour améliorer leur capacité d'adsorption.

L'objectif de ce présent travail est d'utiliser un adsorbant argileux pour éliminer un colorant anionique d'une solution aqueuse de rouge Congo (RC). Ce colorant est utilisé en laboratoire comme indicateur de pH, comme colorant histologique, pour le diagnostic de l'amyloïdose et pour tester la teneur en HCl dans l'estomac [7]. Il est également utilisé dans diverses industries comme l'industrie du textile en raison de sa grande affinité avec les fibres de cellulose, la fabrication du papier, l'industrie du plastique, les cosmétiques et les produits pharmaceutiques [8-9].

Le RC est l'un des composés benzéniques et contient dans sa structure des amines aromatiques ; par conséquent, il sera converti en matériaux cancérigènes dans l'environnement [7, 10]. De plus, la benzidine produite par le métabolisme du RC présente des effets dangereux pour la santé humaine telle que l'irritation des voies gastro-intestinales, des yeux et de la peau [7]. La benzidine provoque également la coagulation du sang, la somnolence et des problèmes respiratoires [7]. Par conséquent, il est nécessaire d'éliminer ce colorant des eaux usées de ces laboratoires et industries avant son rejet dans le système aquatique.

Ce mémoire est subdivisé en trois chapitres :

Le premier chapitre qui est une partie théorique est subdivisé en trois parties :

La partie 1 présente des généralités sur les argiles.

La partie 2 est consacrée à une étude détaillée sur les différentes techniques utilisées pour l'élimination des polluants organiques notamment l'adsorption.

La partie 3 présente une étude bibliographique sur les colorants ainsi que l'impact de ces derniers sur l'environnement.

Le deuxième chapitre expose le matériel et les différentes méthodes de caractérisation ainsi que le protocole expérimental utilisé dans cette étude.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation de l'ensemble des résultats obtenus et leur discussion.

Enfin, nous terminerons notre mémoire par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus et la proposition de certaines perspectives d'étude.

CHAPITRE I

PARTIE THEORIQUE

Les argiles

Le terme argile regroupe une catégorie de structures cristallines, les argiles sont des composés ioniques, essentiellement des silicates d'alumine hydratés avec une charpente d'ions oxygène O^{2-} et d'hydroxyles OH^- . Les argiles gonflantes appartiennent à la famille des phyllosilicates dont la structure de base est le feuillet et plus spécifiquement à la sous-famille des smectites [11].

Grace à leurs propriétés, les smectites jouent un rôle important dans le stockage des déchets, elles ont des propriétés intéressantes pour constituer une barrière imperméable autour de ces derniers [12].

Structure des minéraux argileux

Les minéraux argileux font partie de la famille des phyllosilicates. Ils se présentent sous forme de particules de petites dimensions et leur structure est composée de trois unités :

- a. **La couche tétraédrique**, formée de tétraèdre Si^{4+} entouré de quatre anions O^{2-} aux sommets, son bilan de charge est de -1 et son épaisseur est 4,6 Å.
- b. **La couche octaédrique**, constituée par les cations Al^{3+} ou Mg^{2+} entourés de six groupes hydroxyle, son épaisseur est de 5,05Å et son bilan de charge est de +1[13].
- c. **Le feuillet** : La structure feuilletée dérive soit de celle de la brucite $[Mg(OH)_2]$, dite trioctaédrique, car tous les sites octaédriques sont occupés par un cation Mg^{2+} , soit de celle de la gibbsite $[Al(OH)_3]$, dite dioctaédrique, car deux sites sur trois sont occupés par un cation Al^{3+} et le troisième site étant vacant [14].

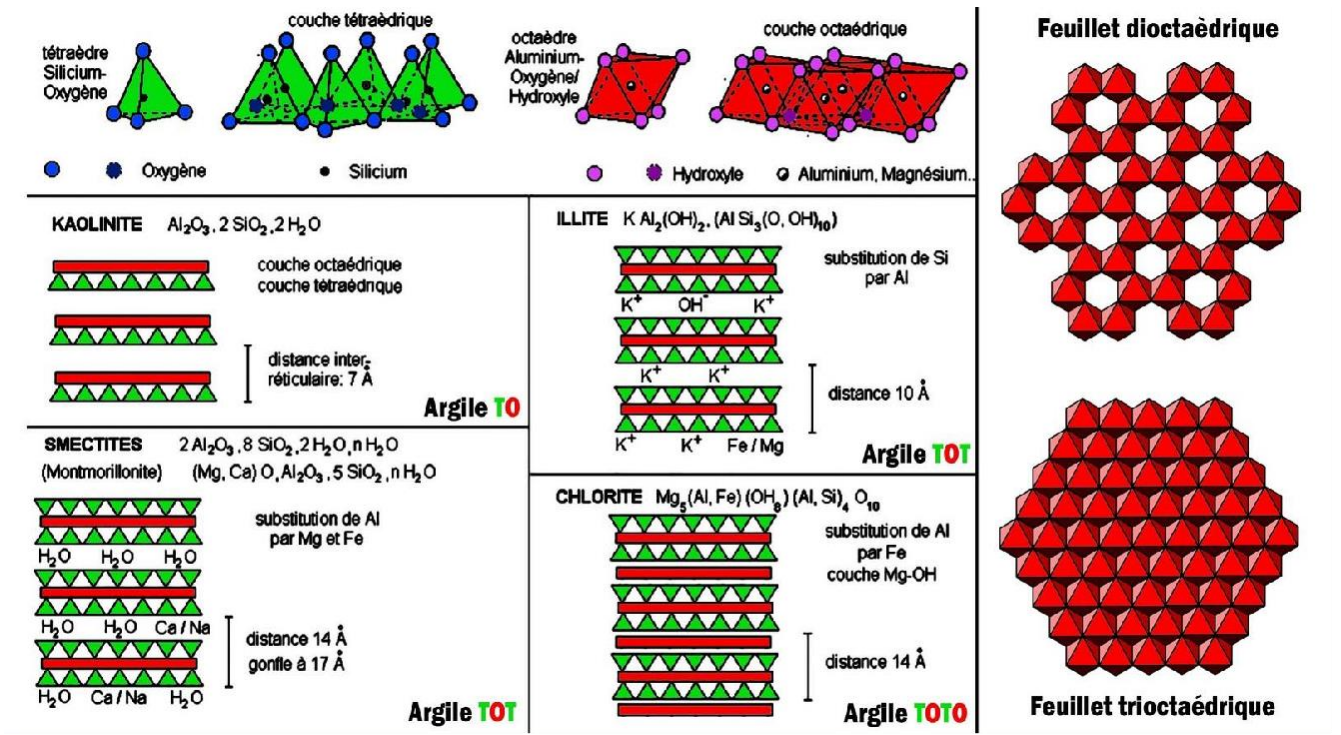


Figure I.1. Structure de différentes argiles.

Classification des argiles

La classification des argiles est fondamentalement basée sur les propriétés cristallographiques des minéraux argileux. Suivant l'ordre d'empilement des couches octaédriques (O) et tétraédriques (T), les minéraux argileux sont classés en trois types :

Argile de type 1:1 : ce type d'argile est formé d'une couche tétraédrique T et d'une couche octaédrique O avec des feuillets d'équidistance apparente stable de 7Å (figure I.2). Ces argiles, dont l'unité structurale de base est dissymétrique, sont représentées par le groupe des kaolinites et des serpentines, ces dernières étant beaucoup plus rares [15].
Exemple :

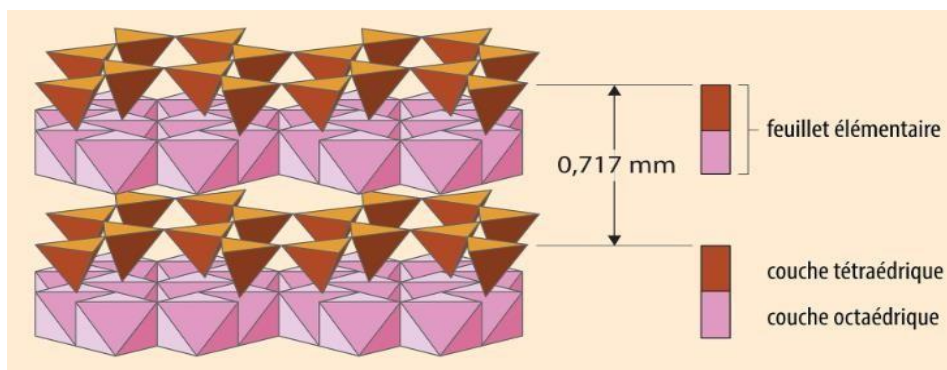


Figure I.2. Structure d'une argile de type 1 :1

Argile de type 2:1 : les argiles sont formées d'une couche octaédrique O entourée de deux couches tétraédriques T avec des feuillets d'équidistance apparente stable de 10Å. Ces

argiles qui présentent une unité structurale de base symétrique, comportent de nombreux

groupes (illites, smectites, interstratifiés, chlorites, vermiculites) dont la structure et les propriétés sont très variables [16]. Exemple :

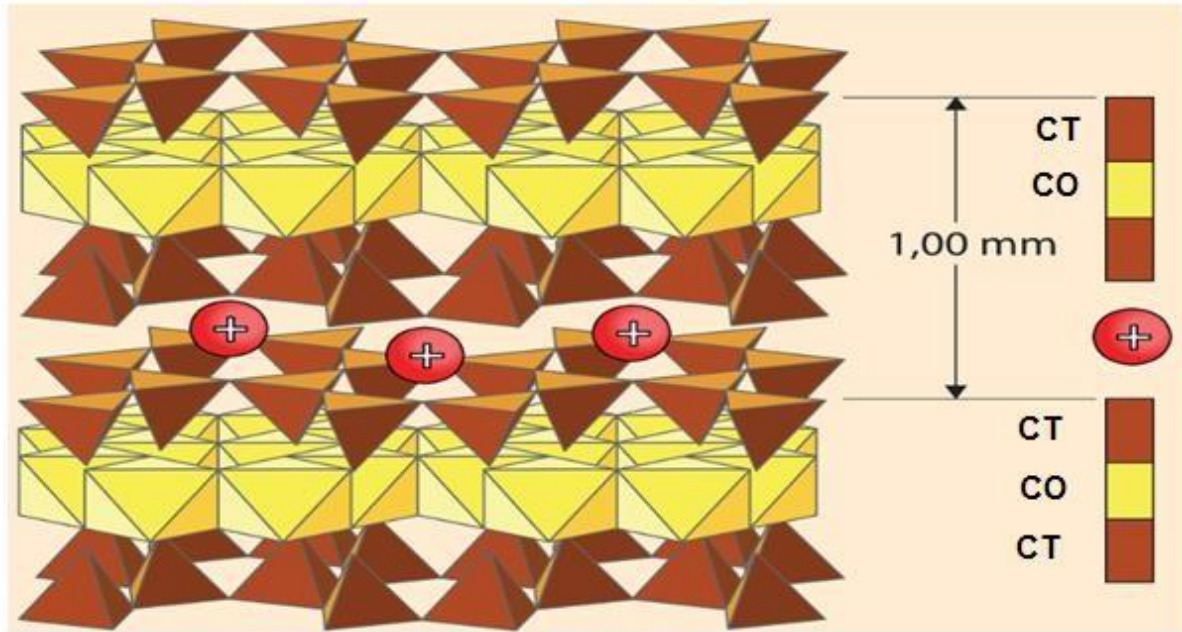


Figure I.3. Argile de type 2 :1

Argile de type 2 :1 :1 : pour ce type d'argile, le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires, son épaisseur est d'environ 14Å. Cette charge foliaire peut être générée soit par des modifications de l'occupation des sites octaédriques dans le feuillet brucitique ou dans le feuillet gibbsitique, soit par abaissement de la charge en sites tétraédriques [16].

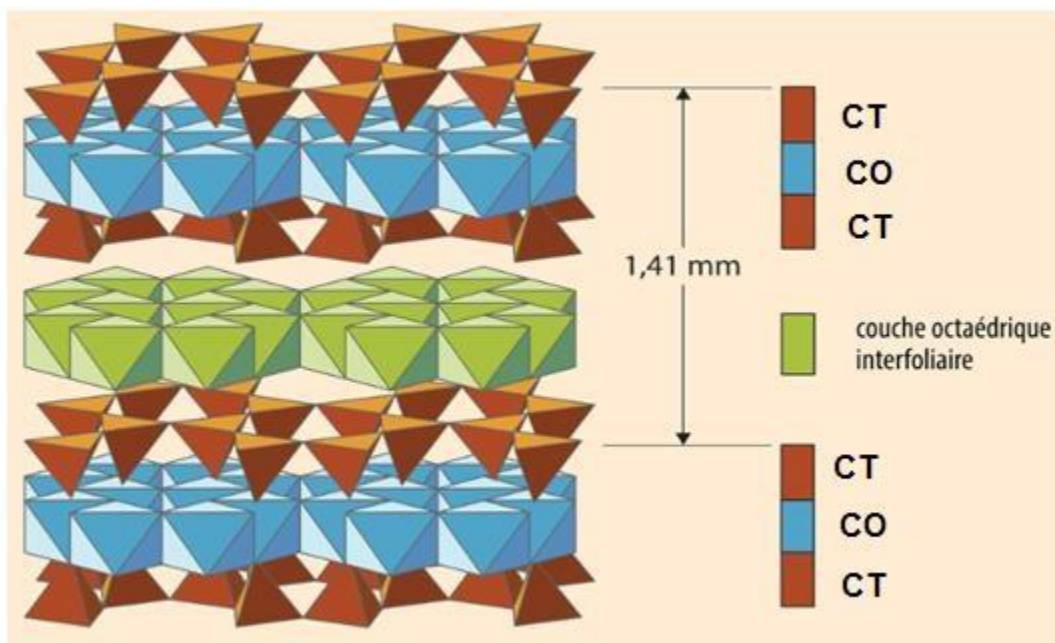


Figure I.4. Argile de type 2 :1 :1

Tableau I.1. Classification des minéraux argileux [105]

Type d'argile	Formule Structural	Charge à compenser	Groupe	Famille	Exemples
1:1	$M_{2-3} Si_2 O_5(OH)_4$	≈ 0	kaolinite - serpentine	dioctaédrique	Kaolinite
				trioctaédrique	Antigonite
2:1	$M_{2-3} Si_4 O_{10}(OH)_2$	≈ 0	pyrophyllite - talc	dioctaédrique	Pyrophyllite
				Trioctaédrique	Talc
		$\approx 0,25 - 0,6$	Smectite	Dioctaédrique	Montmorillonite Beidellite
				Trioctaédrique	saponite, hectorite
		$\approx 0,6 - 0,9$	Vermiculite	Dioctaédrique	Vermiculite
				Trioctaédrique	
		≈ 1	Mica	Dioctaédrique	Muscovite
				Trioctaédrique	biotite, phlogopite
		≈ 2	mica cassant	Dioctaédrique	Margarite
				Trioctaédrique	Clintonite
2:1:1	$M_{2-3} Si_4 O_{10} (OH)_2 -$ $M-(OH)_{2-3}$	variable	Chlorite		

Propriétés des argiles

Gonflement et hydratation : Le phénomène d'hydratation des smectites a été étudié en détail par les travaux de Bérend et Cases [17-18], qui ont principalement consisté à l'élaboration d'isothermes d'adsorption-désorption pour observer la quantité d'eau adsorbée et la distance interfoliaire. Ces études sont intéressantes car dans une certaine mesure, l'eau interfeuillet peut constituer une clé du phénomène de gonflement entre les particules. En effet, dans les smectites les cations échangeables jouent le même rôle lors de l'hydratation inter cristalline que dans la dispersion inter cristalline des autres particules argileuses. Ainsi Na, Li, H ou Ag provoquent un gonflement illimité entre chaque couche. Enfin lorsqu'on remplace des cations monovalents cités précédemment par potassium, on observe des difficultés de gonflement [19].

Propriétés texturales : l'utilisation de l'argile en tant qu'adsorbant présente un grand intérêt en raison de son efficacité qui est dû à sa surface spécifique, son coût accessible et son abondance. La surface totale des argiles comprend une surface externe facilement accessible et une surface interne qui correspond à celle développée par l'espace interfoliaire durant son expansion [20].

Capacité d'échange cationique : chaque phyllosilicate est caractérisée par sa "capacité d'échange cationique" (CEC) qui est définie comme étant le nombre de cations monovalents (équivalents chimiques) qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 g d'argile. Elle s'exprime généralement en milliéquivalents pour 100 grammes (meq/100g) [21].

Tableau I. 2. Caractéristiques des différentes familles d'argile.

Nom	Type	Diamètre d'une particule (μm)	surface spécifique ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	C.E.C (meq/100g)
Kaolinite	1:1	0,1 – 4	10 – 30	3 – 15
Illite	2:1	0,1 – 1	100 – 175	25 – 40
Smectite	2:1	0,1	700 – 840	80 – 100
Vermiculite	2:1	0,1	760	100 – 150
Chlorite	2:1:1	0,1	20	5 – 15

Traitement des argiles

Activation chimique : l'activation des argiles a fait l'objet de plusieurs travaux de recherches, elle permet en général d'améliorer le pouvoir adsorbant, la structure poreuse et la surface spécifique de ces matériaux naturels. Généralement l'activation se fait à chaud par l'attaque de l'argile par des acides forts tels que, l'acide chlorhydrique, l'acide phosphorique ou l'acide nitrique. Cette activation génère des effluents toxiques non valorisable et nécessite d'énormes quantités d'eau pour le lavage des argiles activées [22-27].

Traitement thermique : Le traitement thermique à haute température des argiles conduit souvent à la modification de la structure et la micro structure de cette dernière par le développement de nouveaux micropores ou à l'élargissement des micropores préexistants, comme il conduit à la déshydratation de l'argile qui libère des sites et augmente la surface spécifique des matériaux, ce qui entraîne naturellement une variation de leurs propriétés

Organophilisation : à l'état naturel, la présence des cations compensateurs hydratés rend l'argile hydrophile. La dispersion des feuillets dans un milieu organique est donc impossible, il convient donc de remplacer les cations compensateurs par des molécules organiques qui vont compenser la charge perçue à la surface. La plus utilisée est celle de l'échange cationique. Cette voie consiste à substituer les cations compensateurs de charge des montmorillonites par des cations porteurs des chaînes organiques, le plus souvent des chaînes alkyles [30 - 31].

Applications des argiles

L'argile joue un rôle important dans certains domaines d'activité tels que :

- L'industrie chimique qui a longtemps tiré le meilleur avantage de la grande surface spécifique que présente l'argile pour la catalyse de réaction organique.
- L'utilisation des smectites dans les procédés de filtration de nombreux produits (jus, huile, eaux usées.) grâce à ces propriétés ioniques.
- Ils ont eu une importance particulière dans le monde de la santé où les argiles sont couramment utilisées en tant que vecteur de transport du principe actif que ce soit par application cutanée ou par ingestion.
- Les capacités gélifiantes des smectites sont mises à profit aussi bien par l'industrie pétrolière avec l'utilisation des boues de forage que par la cosmétologie.
- Les argiles sont appliquées également dans la fabrication de matériaux de construction, comme elles sont utilisées pour l'élaboration de matériaux polymères [32].

Enfin, dans le domaine de l'environnement, le comportement de ces matériaux est de première importance pour leur rôle dans la rétention de l'eau dans les systèmes de nappes phréatiques ou encore pour leurs capacités naturelles de sorption de traces polluantes.

Le phénomène d'adsorption

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules contenues dans un fluide (gaz ou liquide) et appelées adsorbat, se fixent à la surface d'un solide appelé adsorbant. Les sites où se fixent les molécules d'adsorbat sont appelés sites actifs. L'adsorption est dite chimique ou physique selon la nature des interactions qui lient l'adsorbat à la surface de l'adsorbant [33].

Types d'adsorption [34].

Adsorption physique : la physisorption met en jeu des interactions faibles telles que les forces d'attraction de Van Der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. La force des liaisons créées peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise généralement entre 5 et 40 $\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, ce qui est considéré comme faible. Ces interactions sont peu spécifiques et réversibles et la désorption peut être totale. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion.

Adsorption chimique : la chimisorption implique la formation d'une liaison chimique qui résulte du transfert d'électrons entre la molécule adsorbée et la surface de l'adsorbant. Ces liaisons sont beaucoup plus fortes que les interactions physiques, l'énergie d'adsorption est supérieure à 80 KJ/mol . Ces interactions sont spécifiques et difficilement réversibles, la vitesse d'adsorption est lente et la désorption difficile.

L'adsorption physique peut avoir lieu en monocouche ou en multicouches alors que l'adsorption chimique est uniquement mono moléculaire, car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires. Les caractéristiques qui permettent de distinguer l'adsorption physique de l'adsorption chimique sont récapitulées dans le tableau I. 3.

Tableau I. 3. Caractéristiques des deux types d'adsorption [34].

Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption basse entre 5 et 40 KJ/mol	Chaleur d'adsorption élevée $>80 \text{ KJ/mol}$
Non spécifique	Très spécifique
Formation de monocouche ou de multicouches	Formation de monocouche seulement.
Rapide, réversible	Peut-être lente et irréversible.
Pas d'échange d'électrons	Formation de liaisons entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant par transfert d'électrons.

Mécanisme d'adsorption

La cinétique d'adsorption permet de mettre en évidence la spécificité des interactions physicochimiques entre l'adsorbat et l'adsorbant, d'obtenir la vitesse initiale d'adsorption, de calcul le coefficient de transfert de matière et le coefficient de diffusion [35].

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant. Ce processus s'opère en trois étapes [34] :

- ✓ Le transfert de matière externe qui se fait par diffusion moléculaire à travers la couche limite de fluide présente autour du grain d'adsorption.
- ✓ Le transfert de matière dans les macroporeux : les molécules migrent à l'intérieur des macropores et des méso-pores de l'adsorbant, de la surface vers l'intérieur du grain.
- ✓ Le transfert de matière interne : les molécules diffusent dans les micropores.

Facteurs influençant l'adsorption

Plusieurs facteurs peuvent influencer l'adsorption, mais les plus importants sont :

✓ La nature de l'adsorbat [34] :

- Sa masse moléculaire ;
- Sa polarité
- Sa solubilité ;
- La taille des molécules ;
- La nature des groupements fonctionnels (acide ou basique) ;

✓ La nature de l'adsorbant [34]:

- Sa surface spécifique ;
- La densité et la nature des groupes fonctionnels qui se trouvent à sa surface ;
- La distribution et la taille des pores ;

✓ Les conditions opératoires [34] :

- La concentration en adsorbant et en adsorbat ;
- La température de la solution ;
- Le pH du milieu ;
- Le temps de contact entre adsorbant et adsorbat ;
- Vitesse d'agitation ;

Les isothermes d'adsorption

C'est une représentation graphique de la quantité adsorbée par unité de masse ou unité de surface en fonction de la concentration de l'adsorbat à l'équilibre, elle permet de caractériser les interactions adsorbat/adsorbant en étudiant l'effet de la concentration initiale de l'adsorbat sur la capacité d'adsorption des adsorbants. Pour décrire cet équilibre d'adsorption à l'interphase liquide/solide, il est recommandé de présenter la variation de la quantité de soluté

adsorbée par unité de masse d'adsorbant (q_e) en fonction de la concentration restante dans la solution (C_e) à l'équilibre à une température constante en employant l'équation suivante [36-37] :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \quad (I.1)$$

Où :

V : Volume de la solution (L).

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbant dans la phase liquide (mg. L⁻¹).

C_e : Concentration de l'adsorbant dans la phase liquide à l'équilibre (mg. L⁻¹).

m : Masse de l'adsorbant (g).

La forme de cette courbe permet d'avoir plus d'informations sur les mécanismes mis en jeu (adsorption en monocouche ou multicouche, interactions entre molécules adsorbées ou non).

Classification des isothermes d'adsorption

Brunauer, Deming et Teller (1940) ont établi une classification des cinq types d'isothermes rencontrés, de I à V (B.D.D.T.), auxquels on a ultérieurement ajouté un type particulier, numéroté VI. Les six catégories constituent la classification de l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), elles sont représentées sur la figure I. 5.

Classification selon IUPAC [34, 38]

- **Isotherme de type I** : L'isotherme de type I est typique d'une adsorption mono couche, tel qu'il est décrit par la théorie de Langmuir. La surface occupée par la substance adsorbée croît avec sa pression partielle dans le gaz ou sa concentration en solution, jusqu'à occuper toute la surface disponible. Le substrat est alors saturé. Une fois l'adsorbant saturé, la charge en substance visée ne peut augmenter même en augmentant sa concentration ou sa pression. Cette isotherme est typique des substrats microporeux ; l'interaction entre la substance adsorbée et l'adsorbant est forte et l'adsorption peut se produire pour des pressions relativement faibles. Lorsque les micropores sont saturés, l'adsorption se poursuit dans les méso-pores et les macropores.
- **Isotherme de type II** : L'adsorption mono couche ne se produit qu'à faible pression de gaz ou pour l'adsorption chimique. A forte pression de gaz, les molécules adsorbées ont la possibilité de recouvrir des molécules déjà adsorbées ; c'est une adsorption multicouche. L'isotherme de type II montre une adsorption mono couche à faible pression de gaz, suivie par une adsorption multicouche à plus forte pression. Plus l'interaction entre la substance adsorbée et l'adsorbant est forte, plus la pression pour laquelle l'adsorption multicouche

début est faible. L'adsorption multicouche se poursuit jusqu'à la pression de saturation du gaz. Ce type d'isotherme est caractéristique d'une adsorption exclusivement physique, sur des solides non poreux, ou présentant surtout des macropores.

- **Isotherme de type III** : Elle est caractéristique des adsorptions où la chaleur d'adsorption de l'adsorbat est inférieure à la chaleur de liquéfaction, donc il y a formation de multicouches dès le début de l'adsorption. De plus, la surface du solide n'est pas homogène et il existe des sites énergiques préférentiels sur lesquels les forces d'attraction sont plus intenses et seront donc les premiers à attirer les molécules de gaz ou de liquide.
- **Isotherme de type IV et V** : Ces deux isothermes caractérisent bien la présence de pores et de capillaires dans l'adsorbant, les parties inférieures de ces courbes sont analogues à celles des types II et III, et ceci pour les mêmes raisons, mais leurs parties supérieures pourraient s'expliquer par le remplissage des capillaires, qui est terminé à une pression inférieure à la pression saturante, par suite des forces d'attraction très développées régnant dans ces capillaires et qui provoquent une condensation rapide de l'adsorbat
- **Isotherme de type VI** : Ce type d'isotherme en est très rare, il correspond à une adsorption multi couches par paliers. Ne se rencontre que pour des adsorbants hétérogènes présentant des surfaces non poreuses uniforme de différents types et a différentes caractéristiques. La hauteur de la marche représente la capacité de la monocouche.

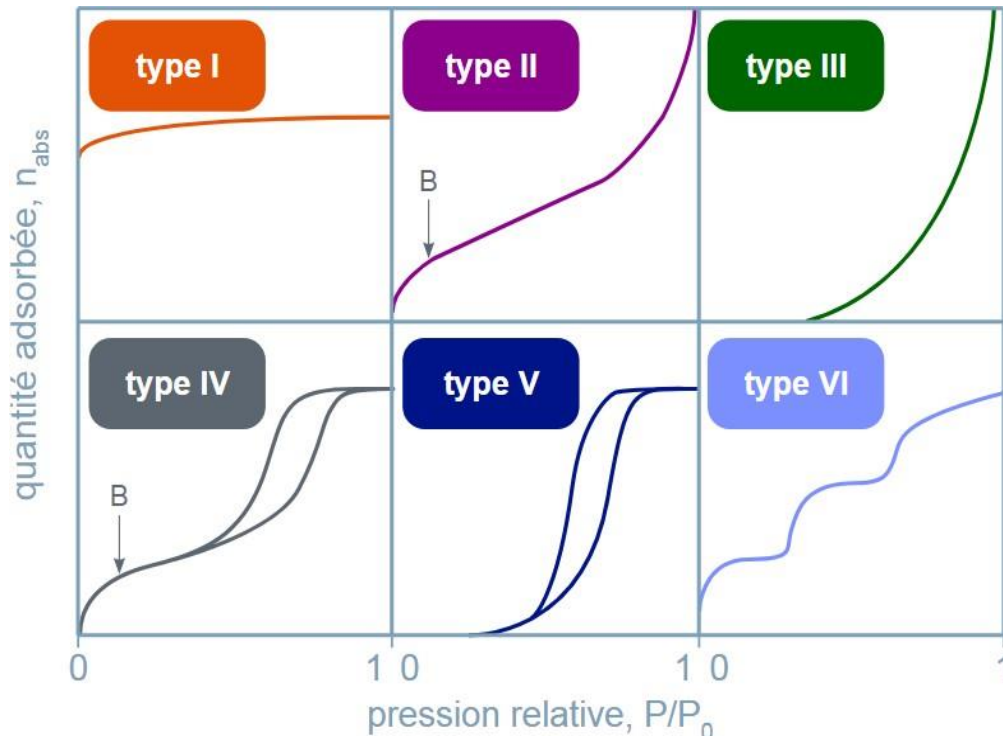


Figure I.6. Les différents types des isothermes d'adsorption.

Classification des isothermes d'adsorption de Giles et al

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées: S (Sigmoide), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure I.7 illustre la forme de chaque type d'isotherme.

a. L'isotherme de type « L » : il présente 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 [25].

b. L'isotherme de type « S » : cette classe d'isothermes présente 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 [26].

c. L'isotherme de type « H » : La partie initiale de cet 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].

d. L'isotherme de type « 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. Cette classe d'isotherme est obtenue quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement [40].

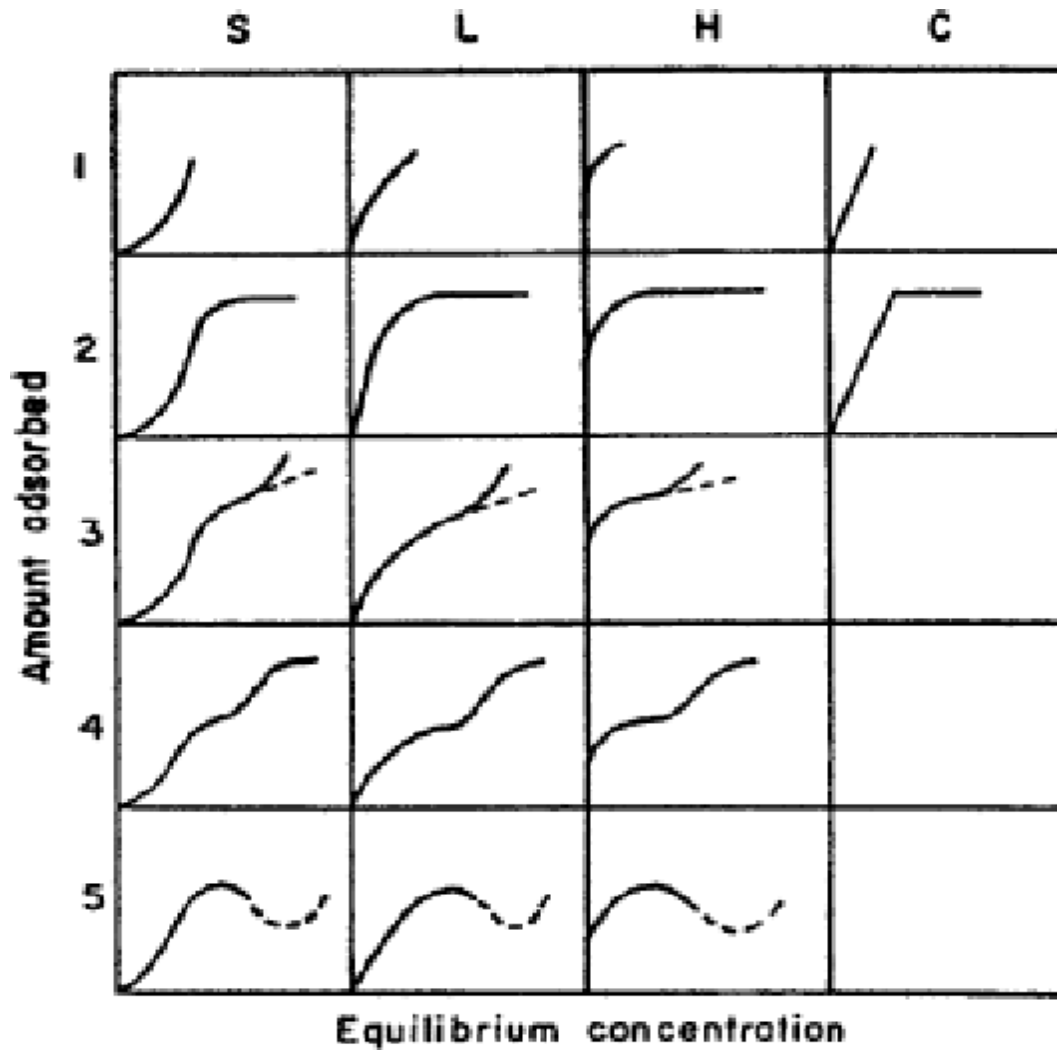


Figure I. 7. Classification des isothermes d'adsorption de Giles et al.

Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption

Modèle de Freundlich

C'est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes [41] :

- ✓ Existence de multicouches adsorbées ;
- ✓ Pas de phénomène de saturation ;
- ✓ Possibilité d'interactions entre les espèces adsorbées;
- ✓ Distribution hétérogène des énergies d'adsorption.

L'équation de Freundlich se présente comme suit :

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (\text{I. 2})$$

K_F : Constante de Freundlich ($\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{l}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$)

n : Coefficient de Freundlich

Le modèle linéaire de Freundlich est souvent exprimé sous la forme linéaire suivante :

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{I.3})$$

q_e et C_e sont la quantité de soluté dissous adsorbée à l'équilibre (mg/g) et la concentration à l'équilibre (mg/L), respectivement. K_f et n sont des facteurs qui affectent le processus d'adsorption (capacité et intensité d'adsorption, respectivement) [42].

K_F et n sont des constantes qu'il faut déterminer pour chaque couple adsorbant/adsorbat à chaque température, elles sont obtenus graphiquement en traçant $\ln(q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$. Une valeur de K_f élevée signifie que le pouvoir adsorbant de la phase solide est importante, tandis qu'une valeur de $1/n$ inférieure à 1 indique que le processus d'adsorption est favorable [43].

Modèle de Langmuir

Ce modèle a été proposé par Langmuir en 1918. Il repose sur les hypothèses suivantes :

- ✓ L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini ;
- ✓ L'adsorption se fait en monocouche ;
- ✓ Chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée ;
- ✓ L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées).

Ce modèle est décrit dans cette équation qui est sa forme linéaire [44].

Ce modèle représente très bien l'isotherme de type I de la classification de l'IUPAC. Il est exprimé par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (\text{I.4})$$

Avec :

C_e : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre, exprimé en (mg/l).

q_m : Quantité maximale adsorbable (mg.g⁻¹)

K_L : Constante d'adsorption de Langmuir, elle est liée à la température et au système adsorbant adsorbat.

q_e : Quantité maximale de soluté nécessaire pour couvrir la surface d'une couche monomoléculaire (mg.g⁻¹)

La linéarisation de l'équation (I.4) nous donnera l'équation (I.5)

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{k_L q_m} \quad (\text{I.5})$$

Les deux constantes K_L et q_m peuvent être déterminées graphiquement par le tracé de C_e/q_e en fonction de C_e , qui nous donnera une droite de pente $1/q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/K_L q_m$; ou, par le tracé de $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$, qui nous donnera une droite de pente $1/K_L q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/q_m$.

L'une des caractéristiques de l'équation de Langmuir est le facteur de séparation ou paramètre d'équilibre sans dimension R_L [45], qui peut être obtenu à partir de la relation suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + KC_0} \quad (I.6)$$

Où C_0 est la concentration initiale de l'adsorbât (mg.L^{-1}) et K_L est la constante de Langmuir (L.mg^{-1}).

Un facteur de séparation $R_L > 1$ indique que l'adsorption est défavorable, si $R_L = 1$ l'adsorption est dite linéaire, l'adsorption est dite favorable lorsque $0 < R_L < 1$, et un facteur de séparation nul ($R_L = 0$) indique que l'adsorption est irréversible [46].

Modèle de dubinin- Radushkevich (DR)

L'isotherme de Dubinin-Radushkevich est généralement appliquée pour exprimer le mécanisme d'adsorption avec une distribution d'énergie gaussienne sur une surface hétérogène [A-B]. Le modèle s'est souvent adapté avec succès aux activités élevées des solutés et à la gamme intermédiaire des données de concentration. L'isotherme de Dubinin-Radushkevich est représentée par l'équation suivante [47-48] :

$$q_e = q_s \exp(-K_{ad} \cdot s^2) \quad (I.7)$$

$$s = RT \ln(C_s/C_e) \quad (I.8)$$

Où :

q_s : Capacité maximale d'adsorption correspondant à la saturation des micropores par une monocouche (mg/g) ;

ε : Potentiel de Polanyi (kJ/mol)

K_{ad} : Constante reliée à l'énergie d'adsorption (mol^2/kJ^2)

C_s : Solubilité du soluté exprimée en (mg/L) ;

C_e : Concentration du soluté à l'équilibre.

R : Constante des gaz parfaits $8,31 \times 10^{-3}$ (kJ/mol.K) ;

T : Température (K) ;

La linéarisation de l'équation (I.7) donne : $\ln q_e = \ln q_s - K_{ad} \varepsilon^2$ (I.9)

La constante K_{ad} permet de déterminer l'énergie libre d'adsorption E (kJ/mol), sa valeur nous donne une information sur le type d'adsorption. Si $E < 8$ kJ/mol , cela veut dire que l'adsorption est physique, si elle est comprise entre 8 et 16 kJ/mol , l'adsorption se fait par échange ionique et si E est supérieure à 16 kJ/mol l'adsorption est chimique [49].

La valeur de l'énergie moyenne d'adsorption, E (kJ/mol), peut être calculée à partir du B comme suit :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2k_{ad}}} \quad (\text{I.10})$$

La représentation de $\ln q_e$ en fonction de ε^2 nous permet d'accéder aux valeurs de q_s et de K_{ad} qui nous permet par la suite de déduire E.

Modèle de Temkin

Le modèle de Temkin est un modèle semi-empirique qui est beaucoup plus utilisé dans le cas de l'adsorption chimique. Ce modèle considère que la chaleur d'adsorption diminue linéairement avec le degré de recouvrement [50].

L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(A \cdot C_e) \quad (\text{I.11})$$

Où :

R : Constante des gaz parfaits ;

T : Température absolue (K) ;

b : Constante de Temkin liée à la chaleur d'adsorption (J/mol) ;

A : Constante de l'isotherme de Temkin ($L \cdot g^{-1}$).

La linéarisation de l'équation (I.11) donne :

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (\text{I.12})$$

Avec
$$B = \frac{RT}{b} \quad (\text{I.13})$$

Modèles cinétiques d'adsorption

L'étude cinétique exprimée en termes de quantité de soluté adsorbée en fonction du temps de contact, donne des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide [51]. La littérature rapporte plusieurs modèles cinétiques, les modèles les plus utilisés dans le cas de l'adsorption de solutés en solution liquides sont :

Modèle cinétique du premier ordre

Ce modèle cinétique appelé également modèle de Lagergren [52], est basée sur la supposition que le taux de rétention d'un soluté au cours du temps est proportionnel à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle adsorbée à un instant t , l'expression de ce modèle est exprimé par la formule suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad (\text{I.14})$$

Où :

q_e et q_t représentent la quantités adsorbées en (mg/g) à l'équilibre et à un instant t respectivement.

k_1 est la constante de vitesse d'adsorption (mn^{-1}) ;

Après intégration de l'équation (I. 14) et application des conditions aux limites, on obtient la forme intégrée suivante [52]:

$$\text{Ln}(q_e - q_t) = \text{Ln}q_e - K_1 \cdot t \quad (\text{I. 15})$$

Si la cinétique suit le modèle de pseudo-premier ordre, le tracé de $\text{Ln}(q_e - q_t)$ en fonction du temps sera une droite de pente $-K_1$.

Modèle cinétique du second ordre

Ce modèle est attribué à Ho et Mckay, il permet de caractériser la cinétique d'adsorption en admettant une adsorption rapide du soluté sur les sites d'énergie élevée et une adsorption relativement lente sur les sites d'énergie faible, il s'exprime comme suit [53] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{I. 16})$$

Après intégration de l'équation (I. 16) et application des conditions aux limites, on obtient la forme intégrée suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{I. 17})$$

Où K_2 est la constante de vitesse de pseudo-second ordre en (g /mg.min)

La quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) et la constante de vitesse K_2 peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonné à l'origine de la courbe t/q_t en fonction de t .

Modèle de diffusion intraparticulaire

Le procédé d'adsorption à partir d'une solution aqueuse vers des solides poreux passes par plusieurs étapes :

- transport dans la solution ;
- diffusion à travers le film liquide entourant la particule solide, connue sous le nom de diffusion externe ou diffusion de la couche limite ;
- diffusion dans le liquide retenu dans le port, connue sous le nom de diffusion interne ou diffusion intraparticulaire ;
- adsorption ou désorption sur la surface intérieure des sites.

La première étape n'a aucun effet sur la limitation de vitesse, puisque les expériences sont réalisées sous forte agitation. Des études antérieures [54] ont montré que la dernière étape s'effectue très rapidement pour l'adsorption de molécules organiques dans des adsorbants

poreux. En conséquence, les diffusions externe ou interne peuvent être des facteurs de contrôle de vitesse.

Pendant l'adsorption, le transfert de matière subit une série de résistances qui peuvent être externes, quand les molécules de soluté diffusent vers la surface externe des particules de l'adsorbant, à travers un film de soluté. Elles peuvent être aussi internes, lorsque les molécules de soluté diffusent vers les sites d'adsorption, à travers le liquide remplissant les pores.

A partir de la seconde loi de Fick, Weber et Morris [55] ont indiqué que, dans le cas où l'adsorption est influencée par la diffusion intraparticulaire, la rétention d'un adsorbat (q_t) varie linéairement avec $t^{1/2}$, selon l'équation suivante :

$$q_t = K_d \cdot t^{1/2} + C \quad (\text{I. 18})$$

Où

K_d est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$).

L'ordonnée à l'origine c (mg/g), renseigne sur l'épaisseur de la couche limite, une grande valeur de c correspond à une couche limite épaisse.

Les colorants

Les colorants sont des composés généralement organiques, naturels ou synthétiques qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués. Le colorant possède des groupements qui lui confèrent la couleur appelés « chromophores » et des groupements qui permettent sa fixation appelés « auxochromes » [56].

La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre les niveaux d'énergie propres à chaque molécule [57].

Classification des colorants

Selon la norme DIN 55944 les matières colorantes se divisent en deux grands groupes :

- ✓ **Les colorants** : ils sont constitués de matière colorante soluble dans les solvants et les substrats.
- ✓ **Les pigments** : ils sont constitués de matière colorante insoluble dans les solvants et les substrats.

Classification chimique

La classification des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [58]. Les chromophores sont des groupes aromatiques (électrons π délocalisés), conjugués (liaisons π), comportant des doublets non liants (électrons n) ou des complexes de métaux de transition. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule. Le tableau suivant regroupe les principaux groupes chromophores et auxochromes [59].

Tableau I. 4. Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

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

Classification tinctoriale

La classification tinctoriale des colorants repose sur le domaine d'applications, c'est la structure chimique du matériau à colorer qui détermine le procédé et le colorant adéquat en vue

de le teindre. Ces techniques de teinture varient d'une structure chimique de la fibre à colorer à une autre. Les classes les plus importantes suivant le domaine d'application sont : les colorants directs, les colorants acides (anioniques), les colorants basiques (cationiques), les colorants de cuve et leurs leuco-dérivés, les colorants au soufre, les colorants mordants, les colorants métallifères, les colorants réactifs, colorants azoïques insolubles et les colorants dispersés.

Application des colorants

Les colorants ont un rôle très important dans notre vie quotidienne. Ils ont un domaine d'application très large, ils sont utilisés principalement dans [60]:

- **L'industrie :**

- Du bâtiment : peintures, matériaux de construction, céramiques...

- Des matières plastiques.

- Textiles et des cosmétiques

- Alimentaire comme un colorant et conservateur.

- **La chimie :** Ils sont utilisés comme indicateurs colorés pour suivre, à l'oeil nu ou en utilisant un spectrophotomètre, l'évolution d'une réaction chimique ou d'un dosage. On distingue les indicateurs de pH, indicateurs redox et indicateurs de complexométrie.

- **La biologie :** On utilise des colorants lors d'observations microscopiques pour révéler les constituants particuliers d'une cellule. Des colorants sensibles au potentiel sont utilisés en neurobiologie afin de suivre l'activité électrique des neurones.

Impacts des colorants sur l'environnement

Impacts sur les milieux aquatiques

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations ($< 1 \text{ mg L}^{-1}$). Le rejet des eaux usées contenant des quantités considérables de colorants résiduaux dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique. Il peut nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Ces composés peuvent persister longtemps dans ces milieux, en raison de leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore et la faune en raison de la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux [61].

Impacts sur la santé humaine

La plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, la biotransformation peut produire un métabolite inhabituellement réactif qui peut interagir avec des macromolécules cellulaires comme l'ADN. Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes (entraîne des cancers de la thyroïde) apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation. Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment alors, dans certains cas,

indirectement par leurs dérivés aminés N : amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [62-63].

De plus ils provoquent des dégâts supplémentaires comme :

- Être génotoxiques.
- Entraîner des tumeurs des glandes surrénales.
- Avoir des actions sur le système nerveux central.
- Inhibition ou déficit de certaines enzymes.
- Augmentation de la perméabilité intestinale

Méthodes d'élimination des colorants dans les eaux usées

Les colorants peuvent être éliminés dans les eaux usées en utilisant plusieurs méthodes telles que :

Les méthodes biologiques

Cette méthode consiste à décomposer les polluants organiques présents dans l'eau par des microorganismes [64]. Les procédés biologiques se partagent en deux types : les traitements aérobies (en présence d'oxygène) et anaérobies (en absence d'oxygène).

• **Traitement aérobie** : Des réacteurs dits à lits bactériens sont utilisés pour cet effet. Ils sont constitués d'une unité de boue activée où les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies et autres microorganismes. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation. Ce procédé est resté longtemps un moyen pour dégrader un grand nombre de polluants organiques. Il s'est avéré efficace pour une certaine catégorie de rejets textiles. Notons cependant que des colorants tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs se sont révélés persistants à ce mode de traitement. La décoloration observée dans ces cas est attribuée à l'adsorption de ces polluants sur la boue activée et non à leur dégradation [65].

• **Traitement anaérobie** : À l'inverse de la biodégradation aérobie, la digestion anaérobie des composés organiques s'effectue en l'absence d'oxygène et forme du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. C'est un procédé efficace pour le traitement de déchets très chargés en matières organiques et le méthane formé peut être utilisé comme énergie de chauffage. Les conditions de réduction dans la digestion anaérobie sont adaptées à la décoloration des colorants azoïques par clivage de la liaison azo entraînant une destruction subséquente chromophore, mais une minéralisation complète est impossible dans ce type de procédé. La dégradation des molécules initiales entraîne souvent la formation d'amines plus toxiques que la molécule initiale, qui finissent dans les sédiments aquifères souterraines [66].

Les méthodes physiques

Les méthodes physiques les plus utilisées sont :

- ✓ **L'adsorption** : c'est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents liquide ou gazeux, c'est une méthode qui permet l'élimination d'une large gamme de polluants. En effet, l'adsorption sur des matériaux adsorbant a lieu à l'interface solide/soluté où des molécules à traiter sont piégées à la surface de l'adsorbant. Ce type de traitement est favorisé lorsque l'effluent à traiter est de type macromoléculaire et l'adsorbant est sous forme de fines particules [67].
- ✓ **La filtration sur membrane** : C'est une technique qui est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer. Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Cette séparation dépend de la taille moléculaire des composés à éliminer, de leurs formes, leurs structures, leurs polarisabilités et leurs solubilités. On distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nanofiltration et l'osmose inverse [68].
- ✓ **La coagulation/floculation** : Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des floes avec les polluants organiques qui sont ensuite éliminés par décantation et filtration, elle est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées de l'industrie de textile pour enlever davantage la demande chimique en oxygène (DCO) et la couleur avant le traitement biologique [69].

Les méthodes chimiques

Les techniques chimiques s'appliquent généralement en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique des polluants organiques dangereux présents en faibles concentrations, et qui sont résistants aux méthodes de biodégradation. Parmi les méthodes chimiques les plus connues (l'oxydation et la réduction avec des réactifs chimiques et les résine échangeuse d'ions), l'oxydation et la réduction sont les deux méthodes les plus utilisées. Les réactifs les plus utilisés pour le traitement par l'oxydation chimique sont H_2O_2 , O_2 , O_3 , Cl_2 , $NaOCl$ et MnO_4 , et pour la réduction, le $Na_2S_2O_4$ [70].

CHAPITRE II

MATÉRIEL ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Dans ce chapitre, nous présentons le matériel essentiel, les techniques de caractérisation ainsi que le protocole expérimental utilisés au cours de notre travail.

Matériel

- **pH-mètre** : Les mesures du pH des différentes solutions ont été réalisées à l'aide d'un pH-mètre de marque (HANNA). Au préalable, le pH des solutions a été ajusté par ajout de HCL (0.1N) ou NAOH (0.1N). Le pH-mètre a été étalonné manuellement en utilisant trois solutions étalons de pH différentes (4, 7 et 10).
- **Balance** : Toutes les pesées ont été réalisées sur une balance analytique de marque SCALTEC SBC32, de précision $\pm 0,001$ mg.
- **Agitateur magnétique chauffant** : L'agitation des solutions a été assurée par un agitateur magnétique chauffant de marque (Stuart).
- **Bain thermostatique** : les solutions ont été chauffées sur un bain thermostatique de marque (Thermo SCIENTIFIC) à une température désirée.
- **Centrifugeuse** : La séparation des constituants du mélange (solution du colorant et argile) a été réalisée à l'aide d'une centrifugeuse de marque (Hettich), la vitesse de centrifugation a été fixée à 5500 tours/minute pendant 10min.

Réactifs**L'adsorbant (argile)**

L'adsorbant utilisé dans cette étude est une argile naturelle. Elle nous a été fournie par l'unité de raffinage des huiles alimentaires de Bejaia COGB-Labelle (Algérie). Cette argile est d'origine Espagnole. Elle a été importée d'Espagne par l'entreprise COGB – Labelle afin de l'appliquer dans la décoloration des huiles alimentaires produites par cette entreprise. La composition chimique de cette argile selon la fiche technique de l'entreprise est présentée dans le tableau II.1. La perte au feu à 1000 °C de ce matériau est de 8,5 %.

Tableau II.1. Composition chimique de l'argile.

Composant de l'argile	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O
% en masse	53,5	30,5	4	1	0,7	1,5	0,3

Adsorbat (rouge Congo)

L'adsorbat utilisé dans cette étude est le rouge Congo (RC) qui est connu comme un colorant diazoïque typiquement anionique [71], c'est un colorant qui a diverses structures moléculaires dans les solutions aqueuses qui diffèrent par leur pH [72] ; il est très soluble dans l'eau et stable à l'air et à la lumière [7]. Les principales propriétés de ce colorant sont résumées dans le tableau II.2, et sa structure chimique est donnée dans la figure suivante :

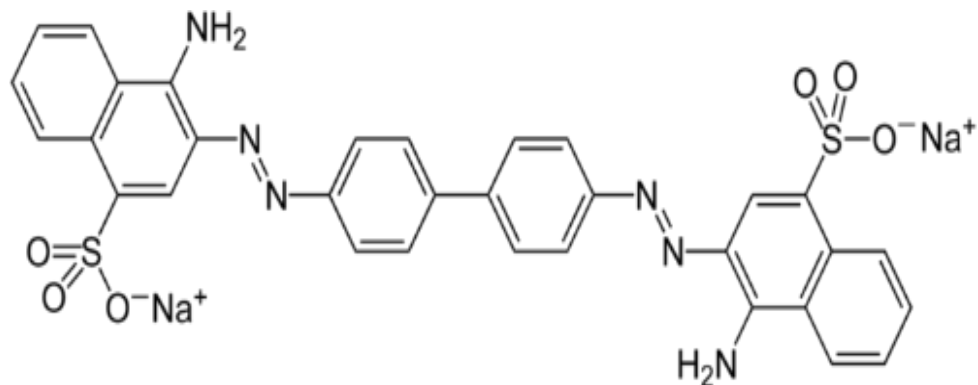


Figure II.1. Structure chimique du rouge Congo.

Tableau II. 2. Propriétés chimiques et physiques du Rouge Congo.

Structure moléculaire	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$
Poids moléculaire (g/mol)	696.67
Point de fusion (°C)	>360
Nom IUPAC	Acide benzidinediazo-bis-1-naphtylamine-4-sulfonique
Tension de vapeur	Faible
Pression d'ébullition	760 mm Hg
Solubilité	25 g·l ⁻¹ dans l'eau à 20 °C très soluble dans l'alcool
λ_{max} (nm)	498

Techniques de caractérisation

Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X est une technique utilisée pour déterminer la composition minéralogique d'un matériau. Cette méthode est basée sur le phénomène de diffusion cohérente

des rayons X par les couches électroniques des atomes. Chaque espèce cristalline donne un diagramme de rayon X spécifique.

La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angströms), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible ; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », obéissent à la loi de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (\text{II.1})$$

où :

λ : est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident ;

d_{hkl} : est la distance inter-réticulaire des plans cristallins d'indice de Miller h, k et l, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ;

θ : angle d'incidence ou de déviation des rayons X.

n : est l'ordre de réflexion (nombre entier).

Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller (hkl), on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices.

La structure de l'argile a été déterminée par diffraction des rayons X. Les mesures ont été effectuées sur un diffractomètre à poudre de type INEL, le rayonnement monochromatique irradiant l'échantillon est produit par une anticathode de cuivre ($\text{CuK}\alpha = 1,54 \text{ \AA}$). Le diffractogramme a été enregistré de 0° à 80° (2θ) avec un pas de $0,01^\circ$ et un temps de comptage de 10 secondes [73].

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge est une technique largement utilisée pour l'identification des groupements fonctionnels. Les bandes spectrales sont divisées en proche infrarouge ($10000 - 4000\text{cm}^{-1}$), en zone intermédiaire (de 4000 à 400cm^{-1}) et en infrarouge lointain ($400 - 50\text{cm}^{-1}$) [74].

La partie la plus riche en informations et la plus accessible d'un point de vue expérimental est celle du moyen IR. Dans ce domaine, des absorptions correspondant à des nombres d'onde inférieurs à 800 cm^{-1} forment une sorte d'empreinte digitale des composés permettant de les reconnaître et celles supérieures à 800 cm^{-1} sont caractéristiques des liaisons chimiques présentes dans l'échantillon, ce qui permet l'analyse fonctionnelle et structurale.

Le spectre infrarouge de l'adsorbant (argile) a été réalisé à l'aide d'un spectromètre *Cary 630 FTIR*, sur une gamme de de 400 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} .

II.3. 3. Mesures texturales (Méthode BET)

3.1. Généralités

La texture d'un solide est définie par sa surface spécifique et sa structure poreuse. Une méthode couramment employée pour caractériser la texture poreuse des matériaux, est l'analyse des isothermes d'adsorption et de désorption. Dans notre cas, la surface spécifique des argiles est estimée par la méthode B.E.T (Brunauer, Emmett et Teller). Cette technique consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à une température voisine de son point d'ébullition (77 K). Ces mesures d'adsorption nécessitent une surface bien dégazée et il faut en particulier retirer l'eau adsorbée pour que les surfaces soient accessibles aux molécules d'azote.

II.3.3.2. Surface spécifique

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules, y compris la surface des pores ouverts. Elle peut être déterminée expérimentalement par adsorption physique d'un gaz à basse température. Ce type de procédé repose sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller (1938) qui ont proposé une théorie sur l'adsorption physique reposant sur plusieurs hypothèses [75] :

- ✓ La surface est homogène, tous les sites possédant la même énergie, une molécule s'adsorbe par site et il n'y a aucune interaction entre elles.
- ✓ L'adsorption se fait en plusieurs couches, les molécules de la première couche servant de site d'adsorption pour celles de la deuxième.
- ✓ Existence d'un équilibre permanent entre le nombre de molécules qui s'adsorbent à la surface et celles qui s'en désorbent.

L'équation qui en découle (équation B.E.T.) est la suivante :

$$V_{ads} \left(\frac{P}{P_0} - \frac{P}{P_0} \right) = \frac{V_m}{m} C + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (\text{II. 2})$$

Avec :

V_{ads} : Volume de vapeur adsorbée par gramme de solide sous la pression P

P_0 : Pression de vapeur saturante du gaz adsorbé à la température d'expérience

V_m : Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche mono moléculaire d'adsorbant.

C : Constante caractéristique du système gaz-solide avec $C = \text{Exp}((E_1 - E_L) / R \cdot T)$.

E_1 : Chaleur différentielle d'adsorption des molécules à la surface du solide

E_L : Chaleur latente de liquéfaction de la vapeur à la température considérée

R : constante des gaz parfaits

T : Température absolue (K)

Suivant les valeurs de c et de V_m introduites, on obtient les isothermes d'adsorption. Néanmoins, l'équation BET n'est généralement applicable que sur un certain domaine de pressions relatives (entre 0.05 et 0.1) où les courbes théoriques et pratiques concordent (car la théorie BET ne tient pas compte de l'hétérogénéité du solide).

D'après la relation précédente, on reporte graphiquement les valeurs de $P/(V_{ads}(P_0-P))$ en fonction de P/P_0 , on obtient une droite du type $y = \alpha \cdot x + \beta$, avec $\alpha = (C - 1/V_m \cdot C)$ et $\beta = (1/V_m \cdot C)$. On peut alors déterminer à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de cette droite V_m et C ($V_m = 1/(\alpha + \beta)$ et $C = 1/(\beta \cdot V_m)$). Connaissant V_m , on peut alors déterminer la surface spécifique (S_{BET}) avec la relation suivante :

$$S_{BET} = \sigma \cdot \frac{V_m}{V_M} N \quad (\text{II. 3})$$

Avec

σ : Surface occupée par une molécule de vapeur

N : Nombre d'Avogadro ($6.025 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

V_M : Volume molaire (22.4 L/mole pour les gaz parfaits)

Si le gaz utilisé est l'azote, à 77°K, $\sigma = 16.2 \text{ \AA}^2$, $V_M = 22414 \text{ cm}^3/\text{mol}$, et la relation devient

$$S_{BET} = 4.37 \cdot V_m \quad (\text{II. 4})$$

II.3.4. Spectroscopie UV-visible

Le colorant choisi dans cette étude a été dosé par spectrophotométrie UV-visible. En effet, ce colorant est capable d'absorber des photons dans la gamme de longueurs d'onde 400nm – 800nm. Le spectrophotomètre utilisé est un appareil de marque SHIMADZU 1800 UV piloté par un ordinateur à lecture directe des absorbances avec des cuves de 1 cm de trajet optique. C'est un spectrophotomètre à double faisceaux : une source de lumière blanche émet un rayon lumineux ; celui-ci passe dans un monochromateur permettant de sélectionner une longueur d'onde, puis est séparé en deux faisceaux. L'un est dirigé vers la cuve de référence contenant le solvant, l'autre traverse l'échantillon à analyser. Deux photorécepteurs permettent de mesurer l'intensité lumineuse de chaque faisceau [76].



Figure II.2. Spectrophotométrie UV-visible SHIMADZU 1800 UV piloté par un ordinateur

a. La transmittance (T) : elle représente la fraction du rayonnement électromagnétique incident qui est transmis par un échantillon, elle est exprimée par la loi de Lambert :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{II. 5})$$

I_0 : Intensité de la lumière incidente.

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

T : Transmittance, souvent exprimée en %.

b. 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, elle est exprimée par la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = -\log T \quad (\text{II. 6})$$

Le domaine spectral de l'UV/Visible est largement exploité en analyse quantitative. Les mesures reposent sur la loi de Beer-Lambert qui relie l'absorption de la lumière par un composé à sa concentration

c. Loi de Beer Lambert : l'absorbance (A) de la solution est calculée à partir de l'équation de Beer Lambert, qui est une loi additive qui s'applique aux différentes molécules présentes en solution ou pour une même molécule aux différentes formes qu'elle peut prendre :

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \sum_{i=1}^n \varepsilon_{\lambda,i} \cdot l \cdot C_i \quad (\text{II. 7})$$

Où

A : Absorbance (sans unité) ;

l : Epaisseur de la solution traversée (cm) ;

C_i : Concentration molaire du composé i (mol.L^{-1}) ;

ε : Coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde à laquelle on fait la mesure ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$), c'est un coefficient intrinsèque du composé et dépend de la longueur d'onde, de la température et du solvant.

λ : Longueur d'onde du rayon lumineux traversant la solution (nm) ; La longueur d'onde de travail est choisie suite à un balayage spectral de l'échantillon : cette longueur d'onde correspond à un maximum d'absorbance.

La loi de Beer-Lambert, qui ne concerne que la fraction absorbée, n'est vérifiée que dans les conditions suivantes :

- La lumière utilisée doit être monochromatique ;
- Les concentrations doivent être faibles ;
- La solution ne doit être ni fluorescente ni hétérogène ;
- Le soluté ne doit pas donner lieu à des transformations photochimiques ;

Le détecteur du spectrophotomètre utilisé étant saturé pour une absorbance supérieure à 3, il est nécessaire de diluer les échantillons les plus concentrés avant leur dosage [77].

Le protocole expérimental

Tous les essais d'adsorption réalisés dans ce travail (quel que soit le paramètre étudié) ont été réalisés dans un réacteur batch agité (figure II. 3). Une masse de 0,1 g d'adsorbant (argile) est introduite dans un erlenmeyer à laquelle est ajoutée 100 ml d'une solution contenant le colorant (rouge congo) à la concentration désirée C_i ($mg \cdot L^{-1}$) portée auparavant à des valeurs de pH et de température désirées (dans un bain thermostaté). Le mélange est soumis à une agitation magnétique à l'air libre et protégé de la lumière par du papier aluminium afin d'éviter la décomposition du colorant. Après un temps d'agitation donné, les échantillons sont centrifugés et la concentration résiduelle de l'échantillon est suivie par spectrophotométrie UV-visible à une longueur d'onde maximale de 498 nm, après établissement d'une courbe d'étalonnage.

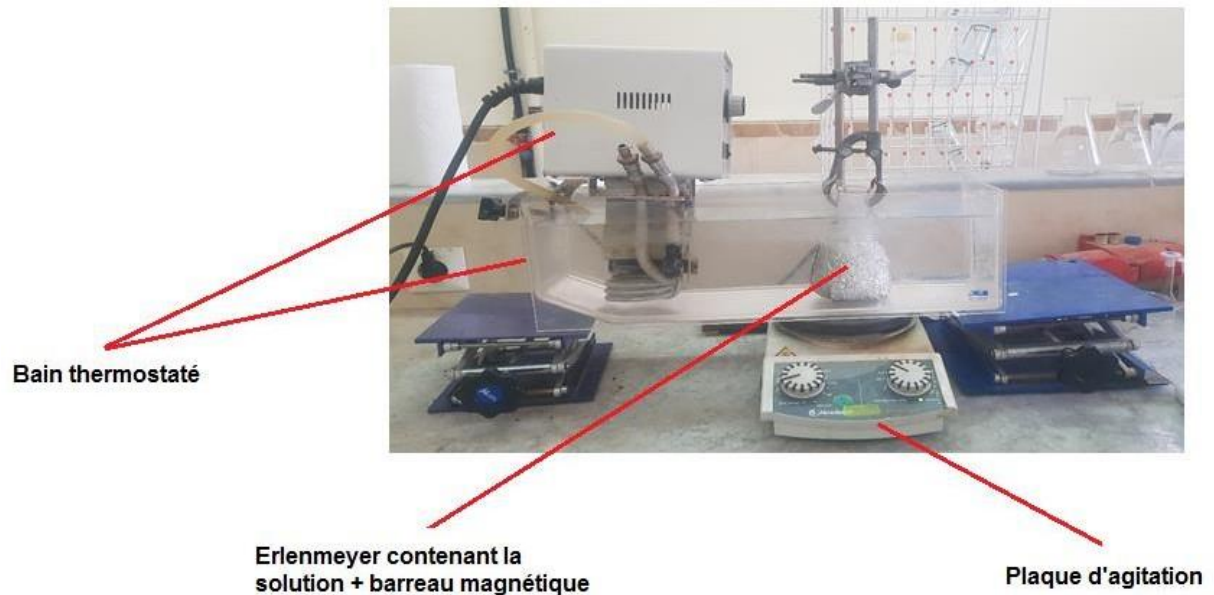


Figure. II. 3. Dispositif expérimental utilisé pour les tests d'adsorption.

Calcul des quantités adsorbées et du taux d'élimination

La quantité du rouge Congo adsorbée (mg) par unité de masse (g) de l'adsorbant à l'instant t , q_t (mg/g) est calculée par la relation suivante :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \cdot V \cdot 10^{-3} \quad (\text{II.8})$$

Avec :

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

C_t : Concentration du colorant dans le surnageant à l'instant t ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

m : Masse de l'adsorbant (g).

V : Volume de la solution (mL).

L'adsorption du rouge Congo par l'argile peut être exprimée également par le taux d'élimination, qui est défini comme étant le rendement de la réaction d'adsorption. Il se calcule selon la formule suivante :

$$\% \text{ élimination} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (\text{II.9})$$

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSION

Dans ce chapitre, nous exposerons les différents résultats obtenus au cours de notre étude à savoir :

- Les résultats de caractérisation par différentes techniques de l'argile utilisée.
- Les résultats expérimentaux d'adsorption du rouge Congo sur l'argile, la modélisation de l'isotherme d'adsorption ainsi qu'une étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption.

Caractérisation physico-chimique de l'argile

Diffraction des rayons X (DRX)

Les différentes phases minéralogiques qui constituent l'argile étudiée ont été caractérisées par Diffraction des Rayons X sur un diffractomètre de poudre de type INEL. Le diffractogramme obtenu est représenté sur la figure. III.1.

L'identification des différentes phases qui constituent notre argile a été effectuée sur la base des informations données sur la fiche technique du produit et sur les travaux de la littérature. D'après la fiche technique donnée par l'entreprise, cette argile interstratifiée est de type kérolite-stévensite. Les principales phases cristallines présentes sur le diffractogramme sont données sur la figure. III.1.

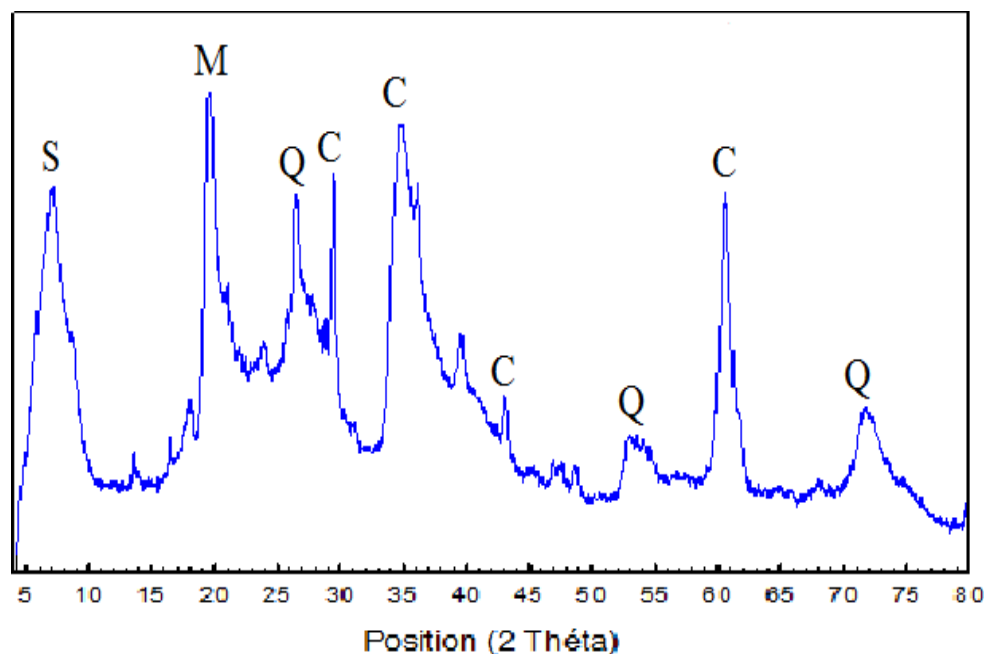


Figure III.1. Spectre DRX de la kérolite-stévensite.

Cette Argile est composée à 98% de minéraux argileux [78]. Les principales phases cristallines présentes sur le diffractogramme sont : la sépiolite (S) ($2\theta = 7,1^\circ$), les minéraux argileux (CM) ($2\theta = 19,5^\circ$), la calcite (C) ($2\theta = 29,4^\circ ; 36^\circ, 43,1^\circ$ et $60,5^\circ$) et le quartz (Q) à $2\theta = 26,4^\circ, 52,8^\circ$ et $71,8^\circ$.

La fraction argileuse de notre matériau est largement dominée par une grande proportion de la kérolite-stévensite.

Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Le spectre d'analyse infrarouge a été réalisé en mode transmittance à l'aide d'un spectrophotomètre de marque Cary 630 FTIR. Le domaine de nombre d'onde balayé s'étend de 4000 à 400 cm^{-1} . L'analyse a été faite directement sur la poudre argileuse. Le spectre d'analyse infrarouge enregistré est représenté sur la figure. III.2 ci-dessous.

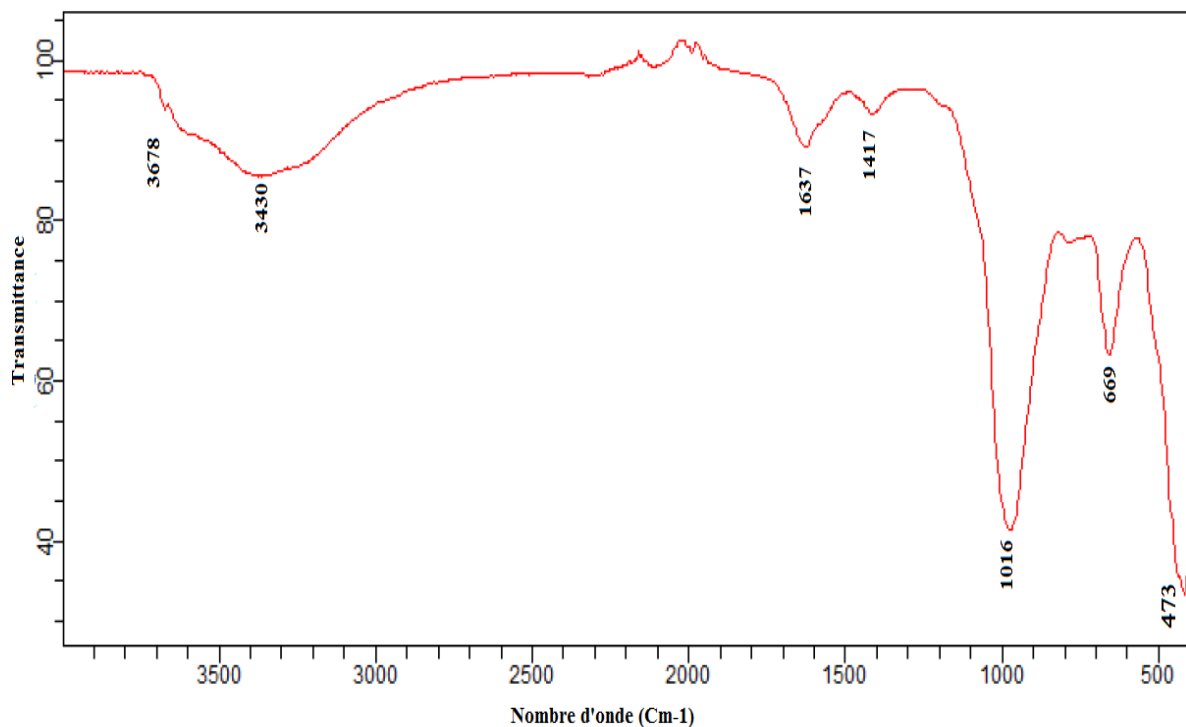


Figure III.2. Spectres IRTF de l'argile utilisée.

L'examen du spectre infrarouge a fait apparaître des bandes d'absorption que nous présentons comme suit :

- La bande située à 3678 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation des groupements OH liés aux cations octaédriques Mg (Mg_3OH stretching) [79]. Ce pic confirme le caractère trioctaédrique des différents minéraux argileux constituant l'argile (la kérolite, la stévensite et la sépiolite).

- Les bandes de vibration à 3430 cm^{-1} et 1637 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de déformation des molécules de H_2O adsorbées entre les feuillets [80].
- La bande intense située 1016 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation des groupements Si-O des sites Q [81].
- Les bandes à 669 cm^{-1} et 473 cm^{-1} sont caractéristiques des vibrations Si-O-R où R = Mg, Fe, ou Al [82-83].

La bande à 1417 cm^{-1} est due à la présence d'une petite quantité de calcite dans le mélange [84].

Propriétés texturales

Les mesures texturales de l'adsorbant ont été réalisées à partir de l'isotherme d'adsorption à l'azote à 77 K (figure III.3) qui a été obtenue à l'aide d'un banc volumétrique (ASAP 2020, Micromeritics). Ces résultats ont été relevés dans la littérature [85]. L'isotherme d'adsorption et de désorption est obtenue par l'introduction continue de quantités connues d'azote à la température d'ébullition de l'azote liquide (77 K) et sous pression atmosphérique. On détermine alors la quantité de gaz adsorbée ou désorbée en fonction de la pression d'équilibre. L'isotherme obtenue permet d'accéder à la surface spécifique de l'échantillon déterminée selon la méthode BET qui est décrite dans la partie II.

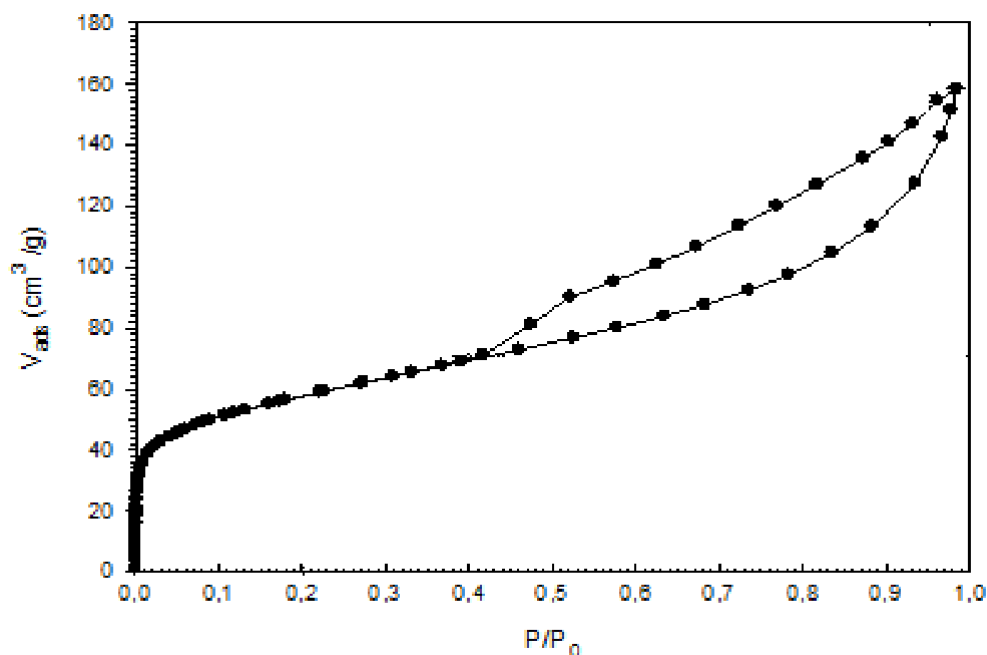


Figure. III. 3. Isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote à 77 K par l'argile.

La figure III. 3 montre que l'isotherme d'adsorption et de désorption de l'azote sur l'argile est du type IV avec une hystérésis de type H3 selon la classification de l'IUPAC. Ce type

d'isotherme est obtenu avec des adsorbants mésoporeux qui contiennent des micropores. La forme de la boucle d'hystérésis (type H3) peut être attribuée aux solides ayant des pores en fente [86]. Les propriétés texturales (surface spécifique BET (S_{BET}), volume spécifique microporeux (V_{mic}), surface spécifique externe (S_{ext}), surface spécifique microporeuse (S_{mic}) et la surface spécifique totale (S_{Tot}) de l'argile ont été déterminées par l'application des différentes expressions mathématiques (BET, modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R), méthode αS). Les propriétés poreuses de l'argile sont données dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Propriétés structurales de l'argile étudiée.

V_{Tot} ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	V_{mic} ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	S_{ext} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	S_{mic} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	S_{Tot} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)
0,25	0,05	207	139	49	188

Détermination du pH à charge nulle (pH_{PZC})

Le pH_{PZC} correspond à la valeur de pH pour lequel la charge nette de la surface du matériau est nulle. Ce paramètre permet de déterminer le caractère acide ou basique de l'adsorbant et de connaître, selon le pH de la solution, la charge de surface nette du matériau.

Ainsi, si le pH de la solution est inférieur au pH_{PZC} de l'adsorbant, les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par excès d'ions H^+ et le support devient un échangeur anionique. Si le pH de la solution est supérieur au pH_{PZC} , les groupes fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence des ions OH^- de la solution et le support devient un échangeur cationique [85].

Pour le protocole expérimental, des aliquotes de 50 mL de solution de NaCl (0,01 M) sont introduites dans des réacteurs batchs (100 mL) contenant 0,15 g d'argile. Le pH de chaque réacteur est ajusté (variation des valeurs comprises entre 2 et 12, par pas de 1) par addition de solution de NaOH ou HCl 0,1 M. L'agitation est maintenue pendant 48 heures à l'aide d'un système multi – agitation, à une température de 25 °C [87]. Le contenu de ces réacteurs est ensuite filtré à l'aide de membranes filtrantes de diamètre de pores 0,45 μm . Le pH final de chaque filtrat est alors mesuré à l'aide d'un pH mètre. Le pH_{PZC} est déterminé par le point d'intersection de la courbe ($pH_{\text{final}} - pH_{\text{initial}} = pH_{\text{initial}}$) et l'axe des abscisses (figure III.4).

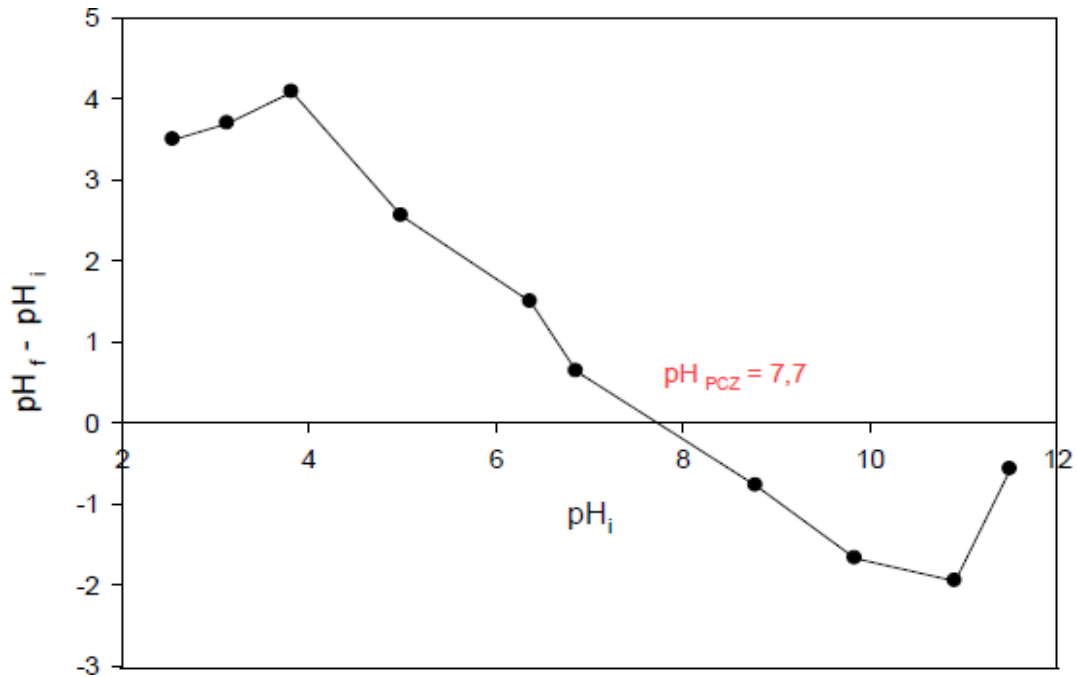


Figure. III.4. Détermination du point de charge nulle (pH_{PZC}) de l'Argile utilisée [85].

De la figure III.4, on constate que le point de charge nulle, pH_{PZC} , de l'argile correspond à un pH compris entre 7 et 8. Cela signifie que pour les pH de solution inférieur à cette valeur, l'argile est chargée positivement et elle est attracteur de charges négatives, et pour des pH des solutions supérieurs à cette valeur l'argile est chargée négativement et elle est attracteur de charges positives.

Résultats d'adsorption du rouge Congo

Dans cette partie, nous présentons les résultats expérimentaux de l'élimination du rouge Congo par l'adsorbant argileux. Dans un premier temps, nous présenterons les résultats de l'influence de certains paramètres sur la quantité du colorant adsorbée. Puis, nous étudierons la cinétique d'adsorption du colorant par l'adsorbant, ainsi que la modélisation des isothermes d'adsorption et une étude thermodynamique.

Etude de l'influence de quelques paramètres sur le phénomène d'adsorption

Dans cette partie, nous étudions l'influence du temps de contact de la concentration en RC, de la masse d'argile, du pH de la solution, de la vitesse d'agitation et de la température du milieu réactionnel sur la quantité du colorant adsorbée. Nous nous intéressons également à la cinétique d'adsorption, ainsi qu'à la modélisation des isothermes d'adsorption du RC sur l'argile. Toutes les analyses ont été réalisées à une longueur d'onde $\lambda_{max} = 498$ nm, qui correspond à la

longueur d'onde maximale du rouge Congo, obtenue par balayage automatique entre 400 et 800 nm (figure III.5).

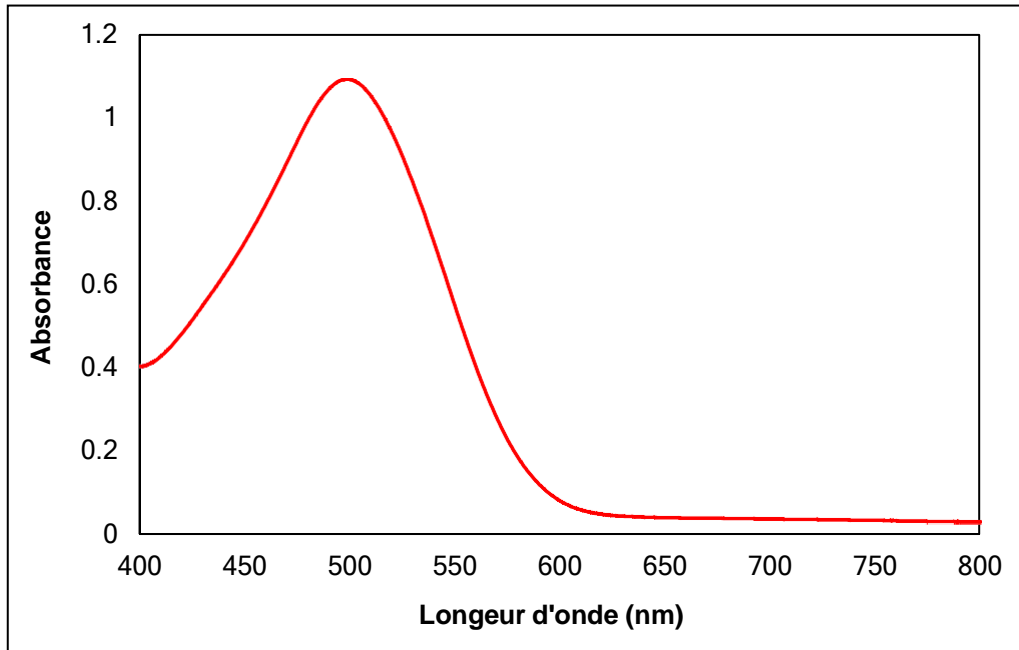


Figure. III.5. Spectre UV-visible du rouge Congo.

Les concentrations résiduelles du rouge Congo dans la solution aqueuse ont été obtenues grâce à l'établissement d'une courbe d'étalonnage (figure III. 6), qui a été établie par l'analyse des solutions de colorant à différentes concentrations (de 1 à 15 mg.l⁻¹) par spectroscopie UV-Visible à la longueur d'onde maximale ($\lambda_{max} = 498$ nm).

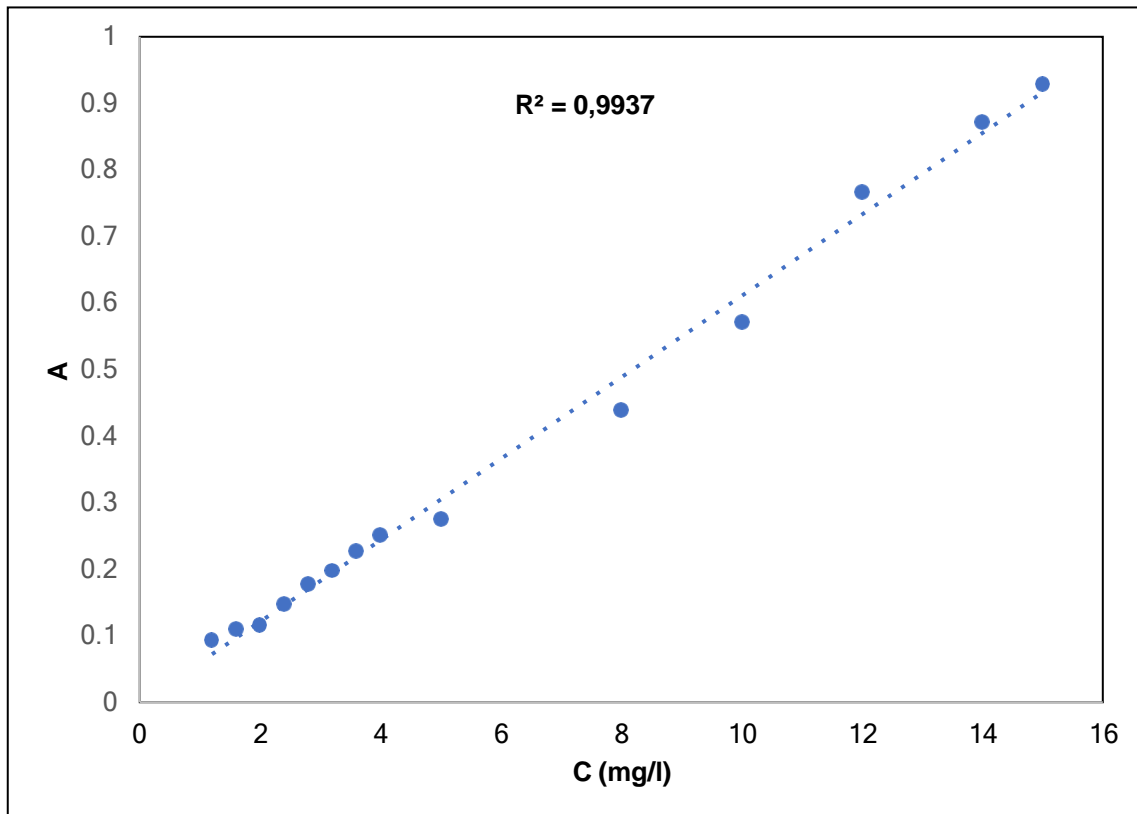


Figure. III.6. Courbe d'étalonnage du rouge Congo.

Influence du temps de contact et de la concentration initiale du rouge Congo

L'étude de l'influence du temps de contact et de la concentration initiale du RC a été réalisée pour des concentrations en colorant qui varient de 20 à 100 mg/L. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III. 7, qui montre l'évolution de la quantité de colorant adsorbée q_t (mg/g) par l'adsorbant en fonction du temps de contact t (min).

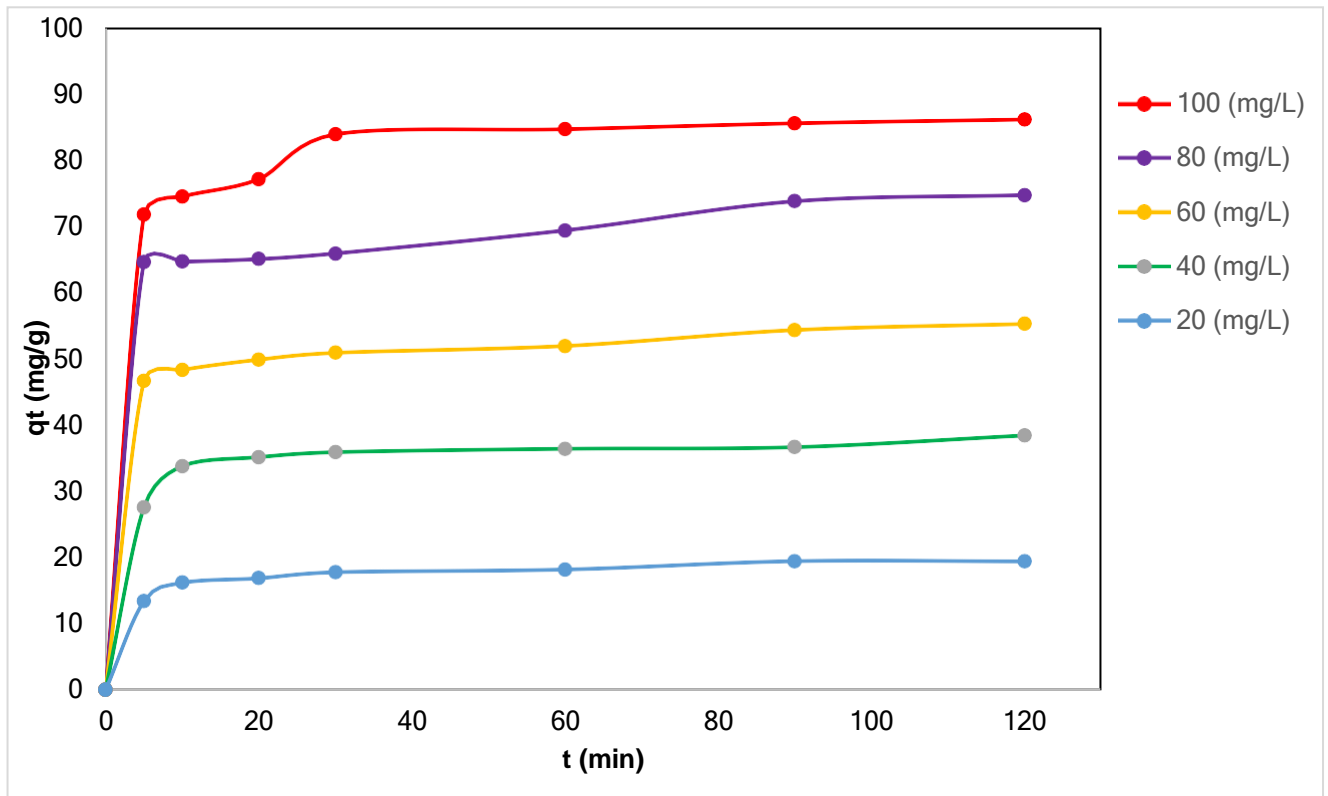


Figure. III. 7. Evaluation de la quantité de colorant adsorbée en fonction du temps de contact (pH = 7, m = 0,1 g, w = 300 tr/min et T = 25 °C).

D'après la figure III. 7, on constate que la vitesse d'adsorption du RC par l'argile évolue rapidement pendant les 10 premières minutes puis, ralentit à l'approche de l'équilibre. La grande vitesse d'adsorption qui caractérise la première étape est due au grand nombre de sites actifs disponibles sur la surface de l'adsorbant utilisé.

La deuxième étape d'adsorption qui est caractérisée par une faible vitesse est due probablement au fait que les sites d'adsorption non occupés durant la première étape deviennent difficilement accessibles à cause des forces de répulsion pouvant apparaître entre les molécules de soluté en solution et celles adsorbées [88].

Cette figure montre également que lorsque la concentration de RC augmente dans la solution, la quantité adsorbée augmente. Ce phénomène peut être expliqué par l'augmentation du gradient de la concentration en soluté entre la solution et la surface de l'adsorbant agissant comme une force motrice croissante pour surmonter toutes les résistances de transfert de masse des molécules de colorant entre la phase aqueuse et la phase solide, conduisant à une sorption croissante à l'équilibre jusqu'à ce que la saturation soit atteinte. Une tendance similaire a été observée pour l'adsorption du RC à partir d'une solution aqueuse par des racines d'*Eichhornia crassipes* [89]. Le temps d'équilibre est atteint après 30 minutes. Pour cette raison, nous avons fixé le temps de contact à 60 minutes pour le reste de nos expériences.

Modélisation de la cinétique d'adsorption

Les résultats obtenus pour le processus d'adsorption du RC par l'argile ont été analysés par le biais des trois modèles : le pseudo-premier ordre, le pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire discutés précédemment dans le chapitre I.

Le tracé de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps nous a révélé que le modèle cinétique du pseudo premier ordre ne décrit pas l'adsorption du RC sur le matériau argileux. Par conséquent, la cinétique d'adsorption n'est pas du premier ordre. Ainsi, les données cinétiques d'adsorption ont été analysées par le modèle de pseudo second ordre.

Modèle cinétique du second ordre

La modélisation des résultats expérimentaux d'adsorption du RC pour les différentes concentrations initiales à $T = 25^\circ\text{C}$ par le modèle du pseudo-second ordre est définie par la linéarisation des courbes t/q_t en fonction du temps. Les résultats obtenus pour les différentes concentrations initiales sont tracés sur la figure III.8.

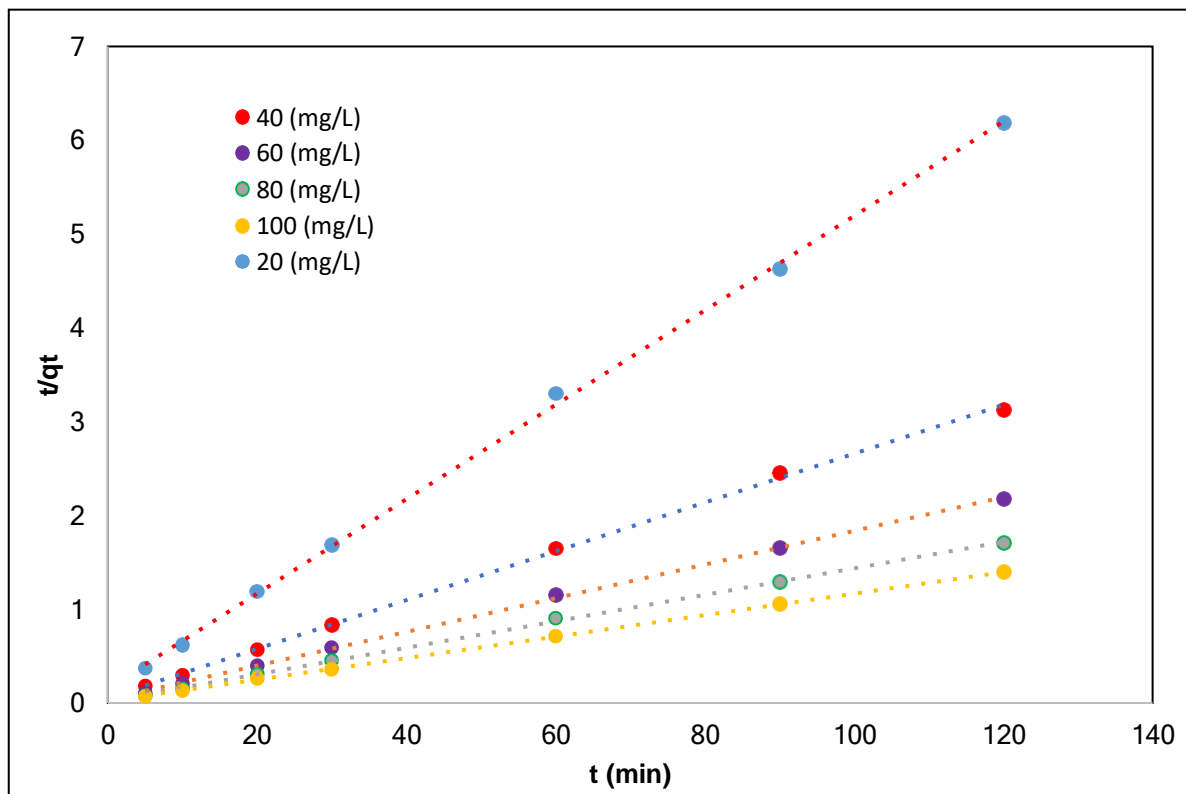


Figure III.8. Représentation graphique selon le modèle du second ordre pour les différentes concentrations à $T = 25^\circ\text{C}$.

La figure III. 8 montre que, le modèle pseudo-second ordre conduit à une très bonne linéarité avec des droites qui ne passent pas par l'origine. La constante de vitesse de pseudo second ordre k_2 et la quantité adsorbée à l'équilibre q_e aux différentes conditions expérimentales, sont déterminées graphiquement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine des droites de la figure III.8. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III. 2.

Tableau III. 2. Constantes de vitesse k_2 et quantités adsorbées à l'équilibre (q_e) du rouge congo sur l'argile.

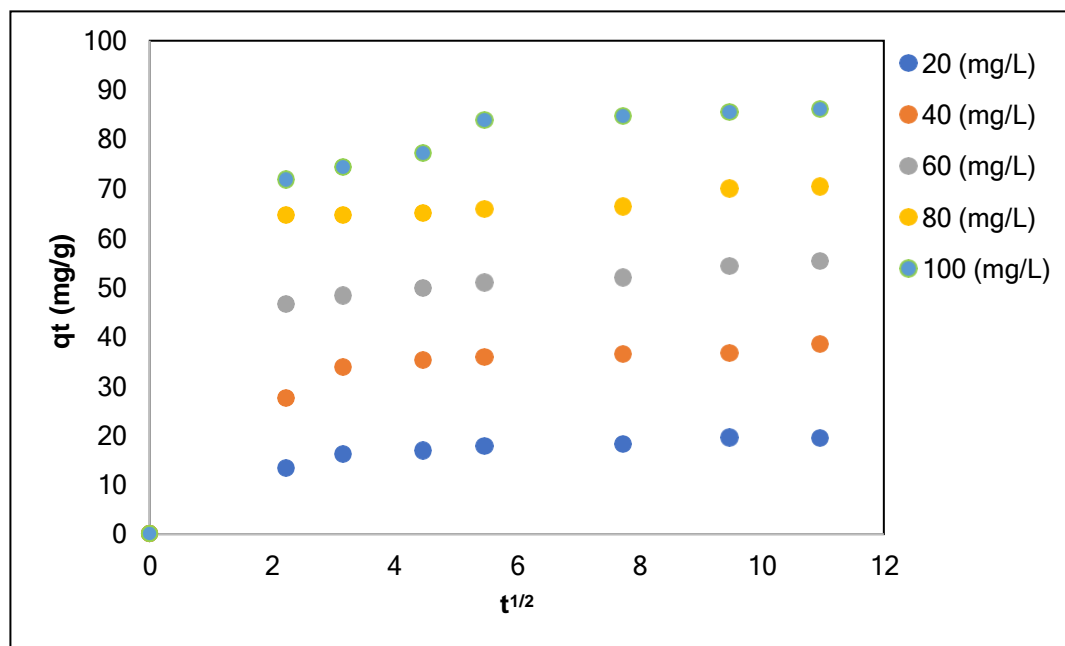
Concentration (mg/l)	k_2 (g.mg.1.min ⁻¹)	q_e calculée (mg/g)	q_e expérimentale (mg/g)	Δq_e	R^2
20	$1,59.10^{-2}$	19.88	18.18	1.7	0,999
40	$1,21.10^{-2}$	38.46	36.40	2.06	0,999
60	$8,331.10^{-3}$	55.55	51.91	3.64	0,999
80	$8,84.10^{-3}$	70.92	69.36	1.56	0,999
100	$6,92.10^{-3}$	86.96	84.62	2.34	0,999

L'analyse des résultats du tableau III.2, montre que les coefficients de corrélation des droites t/q_t en fonction du temps sont très proches de 1 ($> 0,99$), ce qui signifie que ce modèle décrit correctement la cinétique d'adsorption du RC par l'argile.

En outre, les écarts entre les valeurs des quantités de colorant adsorbées à l'équilibre calculées à l'aide du modèle du second ordre et celles observées expérimentalement sont faibles ($\Delta q_e < 4\%$). Ces résultats suggèrent que le modèle du second ordre se révèle être le plus adapté pour décrire le phénomène d'adsorption du RC sur l'argile [90].

III.2.1.1.1.2. Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire

L'application du modèle de diffusion intra-particulaire aux résultats expérimentaux, conduit aux valeurs de la constante de vitesse de diffusion k_D qui est la pente de la droite représentative $q_t = f(t^{1/2})$. Les résultats obtenus pour les différentes concentrations initiales sont représentés sur la figure III. 9.



Figure

III.9. Variation de q_t en fonction de $t^{1/2}$.

Comme le montre la figure III. 9, le tracé des courbes q_t en fonction de $t^{1/2}$ pour différentes concentrations initiales ne présente pas des portions de droites dans l'intervalle de temps considéré. Cela signifie que la cinétique n'est pas régie par la diffusion intra-particulaire. Ceci peut être expliqué par l'adsorption des molécules de colorant sur la surface externe de l'argile qui n'entrent pas dans la porosité du matériau, ce qui confirme l'hypothèse que le colorant s'adsorbe sur les sites d'adsorption présents à la surface du solide (mésopores).

Isotherme d'adsorption

Afin de compléter l'étude de l'adsorption du RC par l'argile, nous avons examiné l'isotherme d'adsorption à température ambiante (25 °C). D'une manière générale, une isotherme d'adsorption est la représentation à température constante de la quantité d'entités adsorbées à l'équilibre (q_e) sur un matériau en fonction de leur concentration en solution à l'équilibre (C_e).

Types d'isothermes d'adsorption

La présentation de la quantité de colorant adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration de la solution en RC à l'équilibre, conduit aux tracés de l'isotherme d'adsorption (figure III.10) obtenue pour différentes concentrations (20, 40, 60, 80 et 100 $mg \cdot L^{-1}$) dans les conditions suivantes : température 25°C, pH= 7, vitesse d'agitation égale 300 tr/min et une masse d'adsorbant de 0.1g.

Pour définir le type d'isotherme d'adsorption qui correspond à l'adsorption du RC sur l'argile, on a comparé l'isotherme d'adsorption obtenu aux modèles des isothermes d'adsorption selon la classification de Giles et al [23].

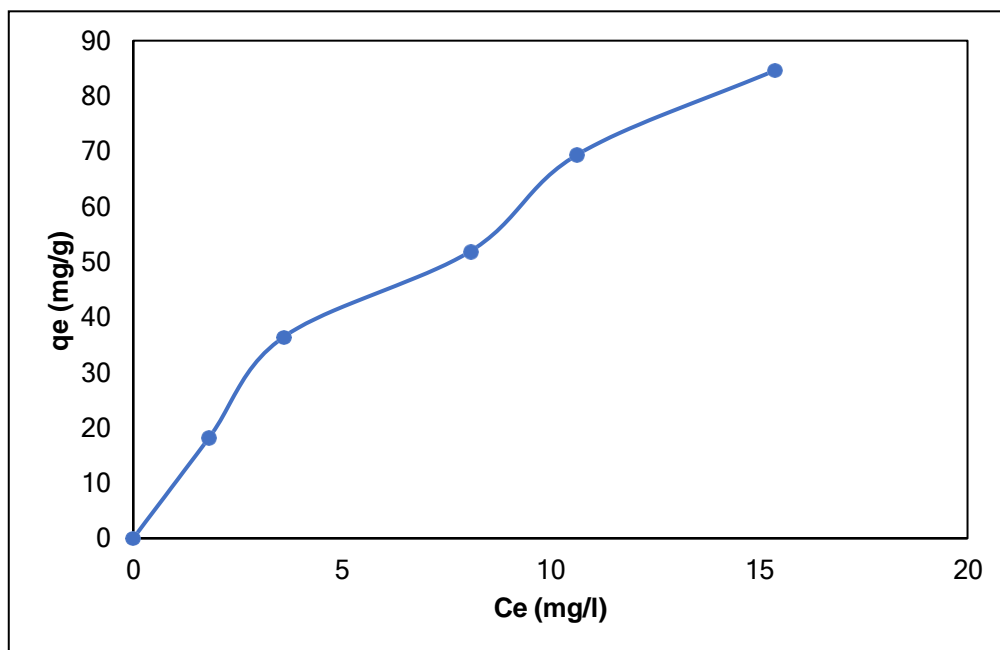


Figure III.10. Isotherme d'adsorption du rouge Congo sur l'argile.

D'après la figure III.10, on remarque que l'allure de l'isotherme est de type L d'après la classification de Gilles et al. La forme de cette isotherme indique que l'espèce adsorbée se fixe sur un site bien défini du solide, que chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule molécule de colorant et que l'adsorption de la molécule de soluté se fait à plat sur la surface de l'adsorbant.

En outre, la compétition entre les molécules de solvant et de soluté pour l'occupation des sites d'adsorption est faible [23].

Modélisation de l'isotherme d'adsorption

La modélisation de l'isotherme d'adsorption du RC par l'argile a été faite par les quatre modèles cités dans la partie I. Le modèle de Temkin et Dubinin-Radushkevich ne présentent pas une bonne linéarité et ne décrivent pas l'adsorption du RC sur l'argile. Pour cela la présentation est limité au modèles de Langmuir en utilisant la forme linéaire $1/q_e = f(1/C_e)$ de l'équation de Langmuir obtenues précédemment par l'équation (I. 5), et par le modèle de Freundlich par le tracé de $\ln(q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$ qui nous permet de déterminer les constantes de Freundlich K_F et n à partir de la formule précédente (équation I. 3).

Les figures III.11 et III. 12 montrent la linéarisation des données expérimentales $1/q_e = f(1/C_e)$ et $\ln(q_e) = f(\ln C_e)$ obtenues lors de l'adsorption du RC par l'argile.

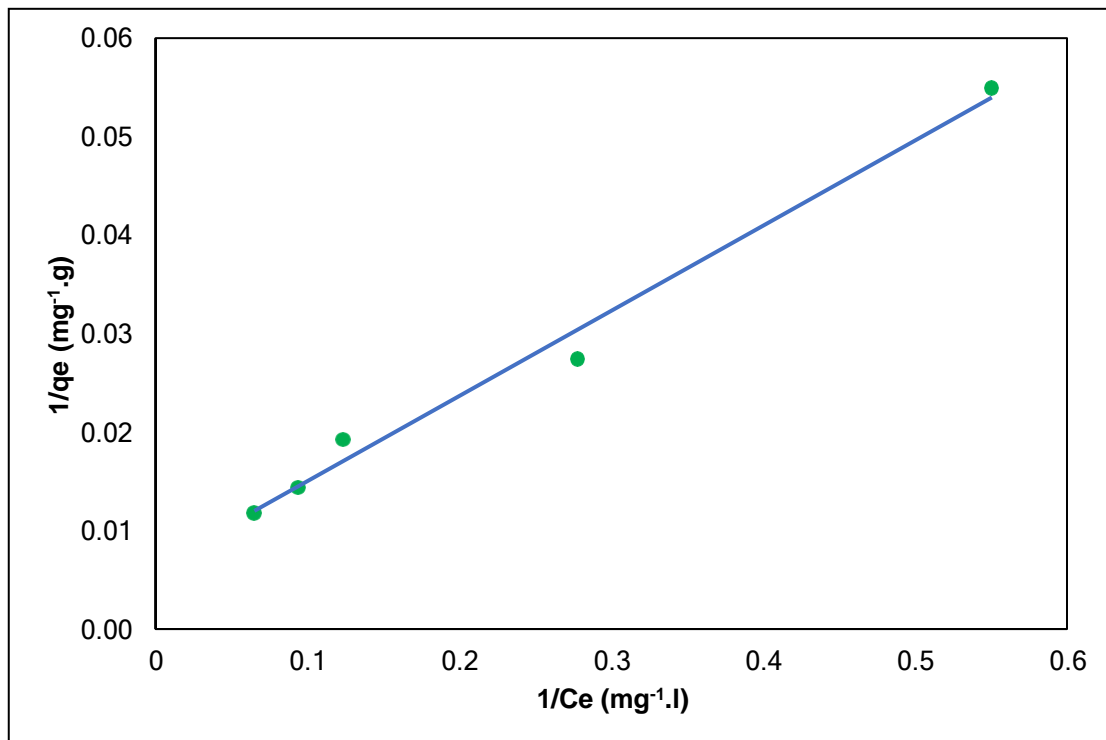


Figure III.11. Variation de $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$
($m = 0,1$ g, $w = 300$ tr/min, $pH = 7$, $t = 60$ min et $T = 25$ °C)

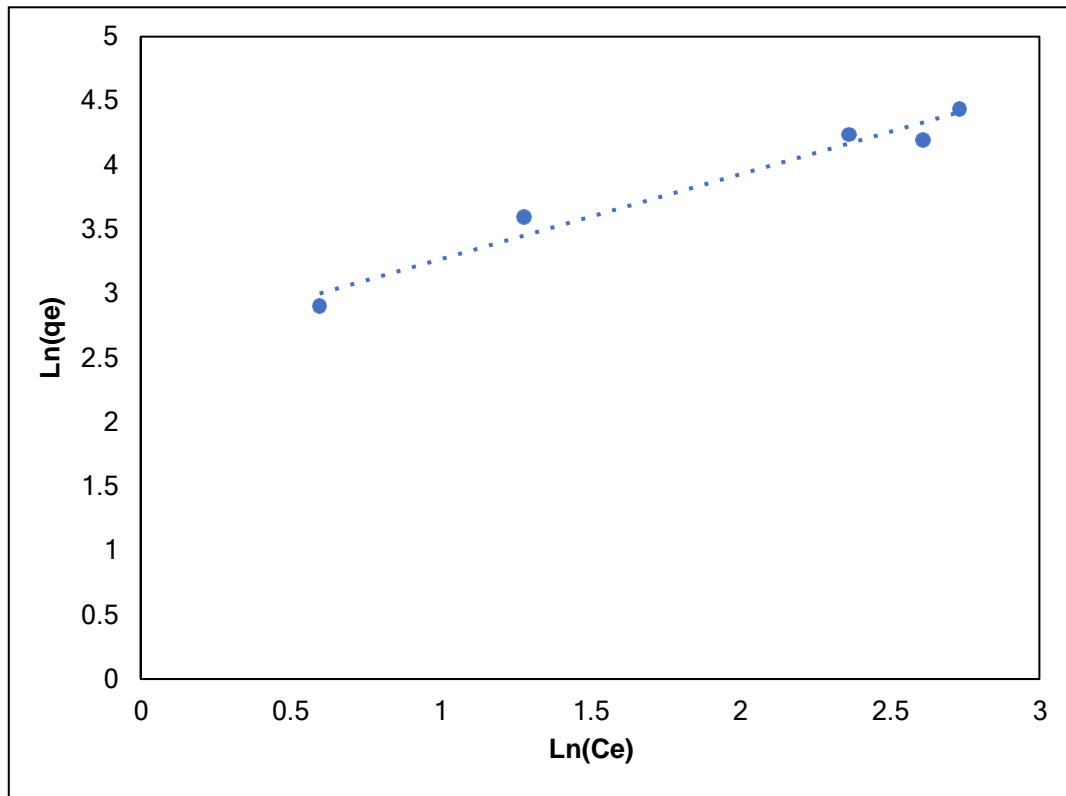


Figure III.12. Variation de Ln (qe) en fonction de Ln (Ce)
 (m = 0,1 g, w = 300 tr/min, pH = 7, t = 60 min et T = 25 °C)

Les constantes isothermiques de Langmuir et Freundlich calculées à partir des droites obtenues dans les figures III.11 et III.12 sont résumées dans le tableau III. 3.

Tableau III. 3. Paramètres relatifs aux modèles de Langmuir et Freundlich.

Langmuir	R^2	0,9882	
	q_m (mg/g)	156,25	
	K_L (L mg ⁻¹)	0,073	
	R_L	R_L	Concentration
		0,40	20 (mg.L ⁻¹)
		0,25	40 (mg.L ⁻¹)
0,18		60 (mg.L ⁻¹)	
0,14		80 (mg.L ⁻¹)	
0,11	100 (mg.L ⁻¹)		
Freundlich	R^2	0,9656	
	N	1,51	
	K_f (mg ^{1-1/n} . L ^{1/n} . g ⁻¹)	13,55	

D'après les résultats obtenus dans le tableau III. 3, on remarque que le coefficient de corrélation (R^2) obtenu à partir de la droite de l'isotherme de Langmuir est plus grand et plus

proche de 1 que celui obtenu de la droite de l'isotherme de Freundlich. On peut conclure alors que l'adsorption du colorant RC par l'argile utilisée obéit au modèle de Langmuir. Cette affirmation met en évidence que les sites d'adsorption à la surface sont tous énergiquement équivalents, chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule, il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées et l'adsorption se fait en monocouche [91-92].

L'examen des résultats du tableau III. 3 montre que la quantité maximale du RC adsorbée sur l'argile est de $156,25 \text{ mg g}^{-1}$. Les valeurs de R_L calculées pour les différentes concentrations initiales en RC sont toutes comprises entre 0 et 1, ce qui est conforme aux exigences d'un processus d'adsorption favorable [93]. De plus, les valeurs de R_L diminuent pour une augmentation de la concentration initiale en RC et tendent vers zéro pour des hautes concentrations, ceci signifie que le processus d'adsorption dans ce cas est quasiment irréversible. Des résultats similaires sont obtenus par Hameed sur le bleu de méthylène [94].

Influence de la masse d'adsorbant

La masse de l'adsorbant est un facteur très important dans le phénomène d'adsorption. L'influence de la dose d'adsorbant sur la quantité de RC adsorbée, a été étudiée par la mise en contact de la solution de colorant à une concentration initiale de 100 mg. L^{-1} avec des masses d'adsorbant qui varie de 0,1 à 0,5 g. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III. 13, qui donne la variation de la quantité de colorant adsorbée en fonction de la masse d'adsorbant.

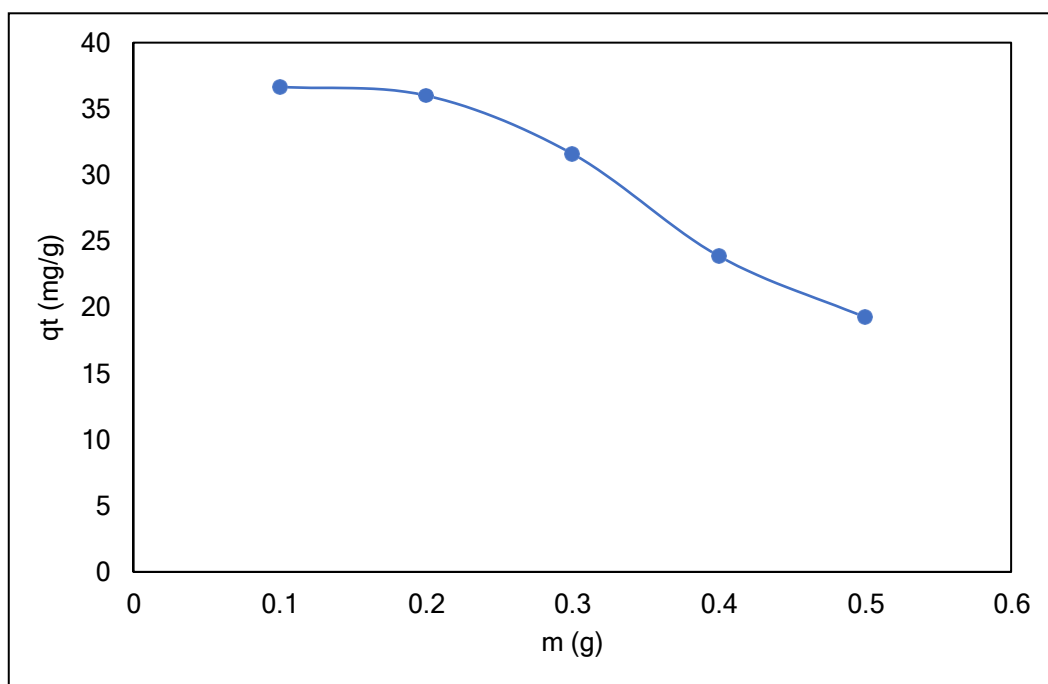


Figure III.13. Influence de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du rouge Congo

($C_i = 100 \text{ mg. L}^{-1}$, $w = 300 \text{ trs/min}$, $\text{pH} = 7$, $T = 25^\circ\text{C}$ et $t = 60 \text{ min}$)

La figure III. 13 montre clairement que la capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la dose d'adsorbant. Cela est dû au fait que de nombreux sites efficaces et actifs sont sous-

utilisés à une dose d'adsorbant plus élevée en raison de l'agréation et du chevauchement des particules d'adsorbant dans la solution, ce qui entraîne une diminution de la surface d'absorption accessible par les molécules du RC [95]. Ce résultat est en bon accord avec les données rapportées par différents chercheurs [94]. Pour cette raison, la masse d'adsorbant de 0,1 g a été choisie pour le reste des expériences.

Influence de la vitesse d'agitation

L'influence de la vitesse d'agitation sur la capacité d'adsorption du RC a été étudiée par la mise en contact de 100 ml de solution de colorant (100 mg. L^{-1}) avec 0,1 g d'argile à la température de 25°C à différentes vitesses d'agitation allant de 0 à 700 trs/min. Les résultats obtenus sont regroupés dans la figure III. 14.

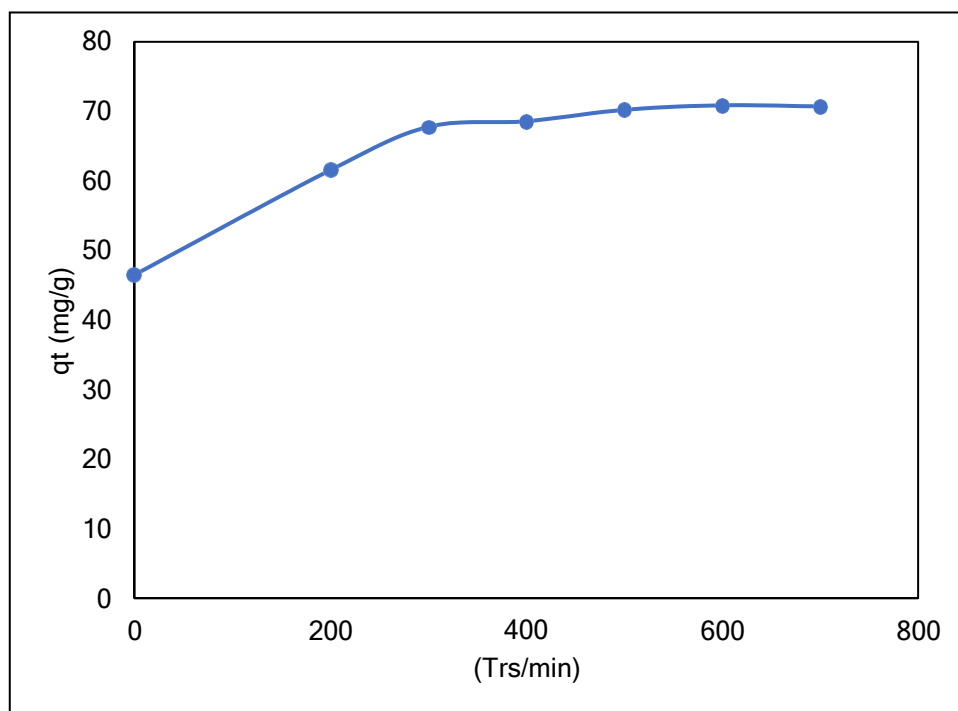


Figure III. 14. Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du rouge Congo

($C_i = 100 \text{ mg. L}^{-1}$, $m = 0,1 \text{ g}$, $\text{pH} = 7$, $T = 25^\circ\text{C}$ et $t = 60 \text{ min}$)

La figure III. 14 révèle que la quantité de RC adsorbée reste inchangée au-delà d'une vitesse d'agitation de 300 tr/min. Toutefois, il est clair que la quantité de RC adsorbée avec agitation (vitesses d'agitation allant de 200 à 700 trs/min) est plus importante que celle adsorbée sans agitation. Cela est dû à une dispersion incomplète des particules de l'argile. Ceci a pour conséquence une agglomération de ces particules et donc une diminution de la surface de contact entre l'adsorbant et l'adsorbé induisant une augmentation de la résistance au transfert de matière à l'intérieur du film d'interface liquide-solide. Pour cela, il est préférable d'effectuer les tests d'adsorption avec agitation magnétique.

Influence du pH

Le pH joue un rôle important dans le processus d'adsorption, car il peut influencer les propriétés chimiques de l'adsorbant et de l'adsorbat. Beaucoup d'études ont montré que le pH est un facteur important pour la détermination du potentiel d'adsorption des composés organiques cationiques et/ou anioniques [96].

L'influence du pH sur l'adsorption du RC sur l'argile a été réalisée par la mise en contact de 100 mL de la solution de colorant (100 mg. L^{-1}) avec 0,1 g de l'adsorbant pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 11. Le pH est ajusté avec l'acide chlorhydrique (0,1 N) ou l'hydroxyde de sodium (0,1 N). Sachant que le RC est un indicateur acide-base et un zwitterion moléculaire dû au groupe amine (NH^{3+}) et au groupe sulfoné (SO^{3-}) [97], il présente trois couleurs différentes en fonction de la valeur du pH, il est bleu dans un milieu acide fort ($\text{pH} < 3$), rose pour des valeurs de pH comprises entre 3 et 5,2 et rouge pour des valeurs de $\text{pH} \geq 6$. Pour déterminer la quantité de RC adsorbée pour $\text{pH} = 2$, l'analyse a été faite à une longueur d'onde $\lambda_{\text{max}} = 665 \text{ nm}$ qui correspond à la longueur d'onde maximale du RC (lorsqu'il devient bleu). Pour $\text{pH} = 4$, l'analyse a été faite à une longueur d'onde $\lambda_{\text{max}} = 521 \text{ nm}$ qui correspond à la longueur d'onde maximale du RC (lorsque il devient rose). Les deux λ_{max} ont été obtenues par balayage automatique entre 400 et 800 nm. Les résultats obtenus pour l'influence du pH sur la quantité de RC adsorbée sont présentés sur la figure III. 15.

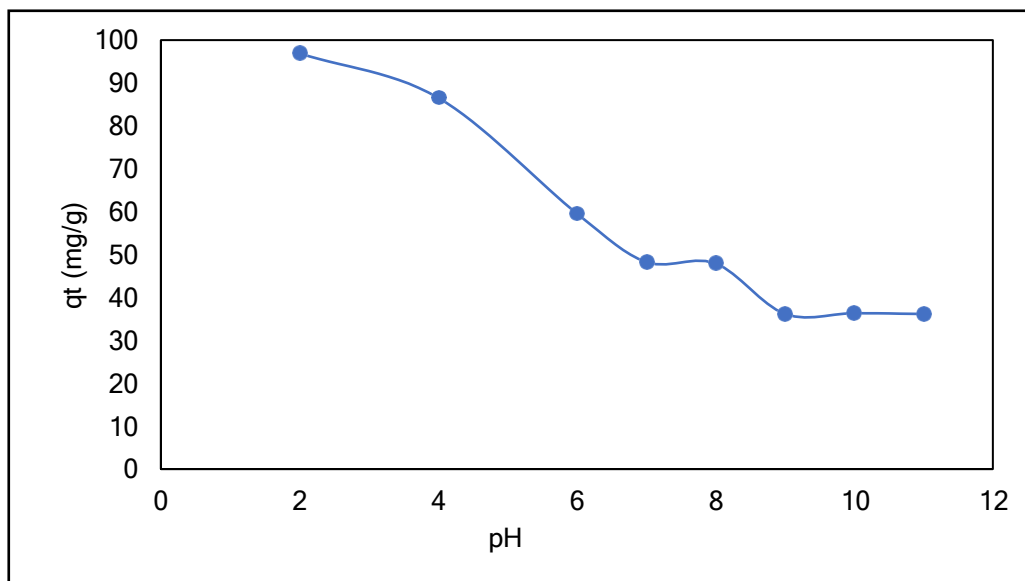


Figure III. 15. Influence du pH sur l'adsorption du colorant rouge Congo
($C_i = 100 \text{ mg. L}^{-1}$, $m = 0,1\text{g}$, $w = 300 \text{ tr/min}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ et $t = 60 \text{ min}$)

De la figure III. 15, il est clair que la quantité de RC adsorbée diminue avec l'augmentation du pH de la solution. D'après les résultats de la détermination du point de charge nulle (pH_{PZC}) de l'argile (Figure. III.4), la surface de notre adsorbant acquiert une charge positive dans un

milieu acide en absorbant les ions H^+ , et adsorbe le RC chargé négativement en raison du groupe sulfoné par attraction électrostatique, ce qui conduit à une plus grande capacité d'adsorption de l'argile. Par contre, dans un milieu basique ($pH > 8$), la surface de l'argile est chargée négativement en absorbant les ions OH^- et peut rejeter le RC chargé négativement en raison du groupe sulfoné par répulsion électrostatique [98], ce qui entraîne une plus faible capacité d'adsorption de l'argile. Le plateau observé entre $pH = 7$ et 8, peut être expliqué par le fait que la surface de notre adsorbant est neutre dans ce domaine (pH_{PZC} de l'argile correspond à un pH compris entre 7 et 8).

Influence de la température

L'étude de l'influence de la température sur la capacité d'adsorption du RC sur l'argile a été réalisée par la mise en contact de 100 mL de solution de colorant ($100 \text{ mg} \cdot L^{-1}$) avec une masse d'adsorbant de 0,1 g à cinq températures différentes (25, 35, 45, 55 et 65 °C). Les résultats obtenus sont regroupés sur la figure III.16.

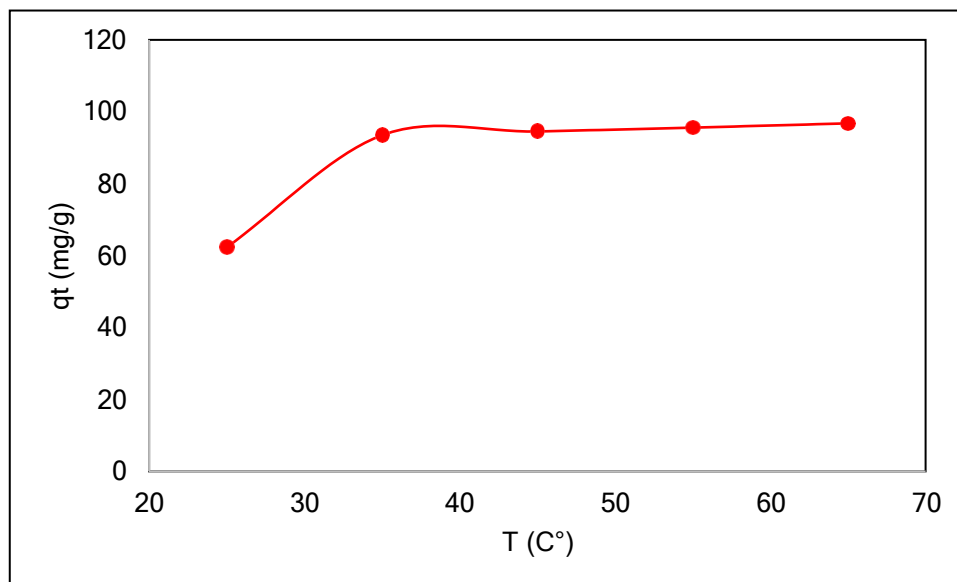


Figure III.16. Influence de la température sur l'adsorption du colorant rouge Congo

($C_i = 100 \text{ mg} \cdot L^{-1}$, $m = 0,1 \text{ g}$, $w = 300 \text{ tr/min}$, $pH = 7$ et $t = 60 \text{ min}$)

La figure III.16 montre que la quantité du colorant adsorbée sur l'argile augmente avec l'augmentation de la température puis, reste stable au-delà d'une température de 35 °C. Puisque la quantité du RC adsorbée est favorisée par l'augmentation de la température, cela indique que la mobilité des molécules du colorant augmente avec une élévation de la température. L'augmentation de la quantité du colorant adsorbée avec l'augmentation de la température peut être attribuée à la création d'un effet de gonflement dans la structure interne de l'argile par l'augmentation de la température, faisant pénétrer davantage la grosse molécule de Rouge Congo [99]. Il se peut également que la réaction entre les molécules du colorant et les groupes

fonctionnels extérieurs de l'argile est augmentée par l'augmentation de la température [100]. Ces résultats peuvent également être expliqués par l'agrandissement de la taille des pores et/ou l'activation de la surface d'adsorbant aux températures élevées [101].

III. 2.1.5.1. Etude thermodynamique de l'adsorption

Cette étude est effectuée dans le but d'approfondir notre travail d'un point de vue thermodynamique. Elle nous permet de déterminer les grandeurs thermodynamiques (l'enthalpie, l'entropie et l'enthalpie libres) qui nous renseignent sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption (ΔH), sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide (ΔS) et de préciser la spontanéité du processus d'adsorption (ΔG).

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sur la quantité de RC adsorbée ont été déterminés à partir de la relation de van't Hoff qui met en jeu le coefficient de distribution K_d défini par la relation suivante : [102]

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{III.1})$$

Avec :

q_e : Quantité du colorant adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

C_e : Concentration du colorant dans le surnageant à l'équilibre (mg/l).

La variation de l'enthalpie libre (ΔG) d'un système subissant une transformation à température et pression constantes est défini comme suit :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{III.2})$$

Avec :

ΔH : Variation d'enthalpie ;

ΔS : Variation d'entropie.

La variation d'enthalpie libre peut être également exprimée en fonction du coefficient de distribution K_d :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K_d \quad (\text{III.3})$$

A l'équilibre $\Delta G = 0$, par conséquent :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (\text{III.4})$$

D'autre part :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (\text{III.5})$$

Par conséquent :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (\text{III.6})$$

Qui n'est autre que la loi de Van't Hoff.

Le tracé des résultats expérimentaux, à partir de l'équation Van't Hoff pour l'adsorption du RC par l'argile, est représenté sur la figure III.17.

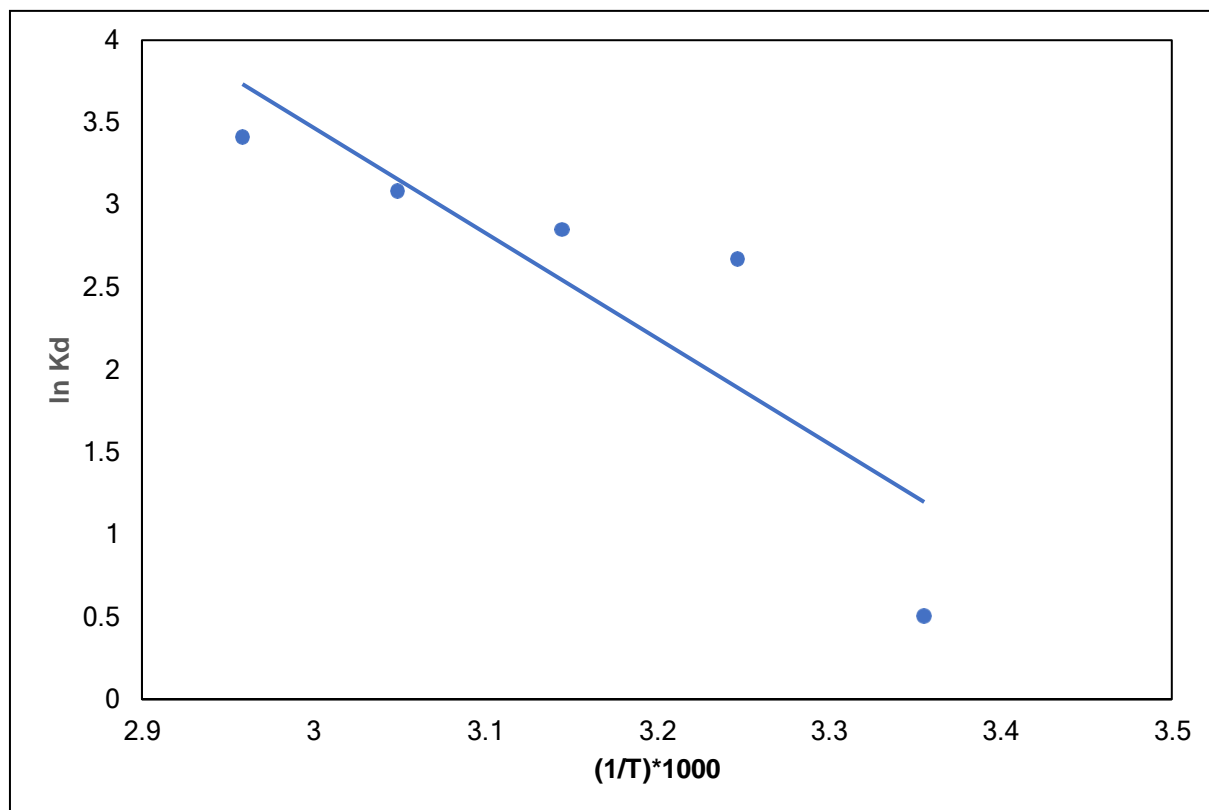


Figure III.17. Estimation des paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du rouge Congo sur l'argile

La tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ a donné lieu à une droite dont la pente nous permet de calculer l'enthalpie standard (ΔH°), et l'ordonnée à l'origine la valeur d'entropie standard (ΔS°). Ces deux valeurs permettent d'accéder à la valeur de l'enthalpie libre (ΔG°).

Les valeurs de toutes ces grandeurs sont rassemblées dans le tableau III.3.

Tableau III.4. Résultats de l'étude thermodynamique.

T(K)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)	ΔG° (kJ/mol)
298	53,13	188.15	-2,94
308			-4,82
318			-6,70
328			-8,59
338			-10,47

D'après les résultats du tableau III.3, on constate que le processus d'adsorption du RC sur l'argile est spontané ($\Delta G < 0$), et il est endothermique ($\Delta H^\circ > 0$). La valeur de ΔH° est légèrement supérieure à 40 kJ/mol. Par conséquent, le processus d'adsorption du colorant sur l'argile est physique. En outre, la valeur positive de ΔS° indique une augmentation irrégulière de l'aspect aléatoire à l'interface argile solution pendant l'adsorption [88]. On remarque également que, ΔG° diminue avec l'augmentation de la température. Cela indique que l'adsorption du colorant est favorisée par l'augmentation de la température [103 - 104].

CONCLUSION

L'objectif de ce travail est l'étude de l'élimination d'un colorant anionique (le rouge Congo) dans une solution aqueuse par un adsorbant argileux ainsi que l'influence de certains paramètres physico-chimiques.

Les différentes expériences d'adsorption ont montré que l'argile utilisée dans cette étude a de bonnes propriétés d'adsorption vis-à-vis du rouge Congo. L'influence des différents paramètres physico-chimiques sur l'adsorption du rouge Congo par l'argile a été mise en évidence. Les résultats obtenus montrent que :

- La quantité de rouge Congo adsorbée augmente avec l'augmentation du temps de contact et de la concentration initiale en colorant ainsi que le taux d'élimination maximal est de 97%.
- La vitesse d'agitation n'affecte pas l'adsorption lorsqu'elle est comprise entre 300 et 700 rpm. Toutefois cette étude a montré que l'adsorption est favorisée par l'agitation.
- La quantité du rouge Congo éliminée diminue avec l'augmentation de la masse de l'argile, et la masse optimale obtenue est de 0,1g.
- L'adsorption est plus favorisée en milieu acide et neutre et la quantité d'adsorption diminue significativement dans le milieu basique.
- La quantité de rouge Congo éliminée augmente avec l'augmentation de la température puis, elle se stabilise au-delà d'une température de 35 °C. La température optimale de fixation de ce colorant est de 35 °C.

La modélisation de l'isotherme d'adsorption a montré que le modèle qui décrit parfaitement les résultats d'adsorption du colorant par l'argile et le modèle de Langmuir et que l'isotherme d'adsorption est de type L.

Les valeurs de R_L calculées pour les différentes concentrations sont toutes comprises entre 0 et 1. Elles diminuent avec l'augmentation de la concentration initiale en RC. Ce qui confirme que l'adsorption du colorant RC par l'argile est favorable.

L'application des modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre ainsi que le modèle de diffusion intra-particulaire ont montré que le processus d'adsorption des molécules du rouge Congo sur l'argile suit une cinétique de deuxième ordre.

Enfin, l'étude thermodynamique de l'adsorption a révélé que le processus d'adsorption du rouge Congo sur l'argile est endothermique ($\Delta H^\circ > 0$) et que la fixation de ce colorant sur l'adsorbant argileux est spontanée ($\Delta G^\circ < 0$).

- [1] Gupta, V. K. "Application of low-cost adsorbents for dye removal—a review." *Journal of environmental management* 90.8 (2009): 2313-2342.
- [2] F, Esther, Tibor Cserhádi, and Gyula Oros. "Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review." *Environment international* 30.7 (2004) 953-971.
- [3] R, Harpreet Singh, et al. "Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: a review of emerging techniques with reference to biological treatment." *Critical reviews in environmental science and technology* 35.3 (2005) 219-238.
- [4] Rangabhashiyam, S., N. Anu, and N. Selvaraju. "Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents." *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1.4 (2013): 629-641.
- [5] A, Imran. "The quest for active carbon adsorbent substitutes: inexpensive adsorbents for toxic metal ions removal from wastewater." *Separation & Purification Reviews* 39.3-4 (2010) 95-171.
- [6] Besq, A., et al. "Physicochemical characterisation and flow properties of some bentonite muds." *Applied Clay Science* 23.5-6 (2003): 275-286.
- [7] A. Mittal, J. Mittal, A. Malviya, and V. K. Gupta, "Adsorptive removal of hazardous anionic dye "Congo red" from wastewater using waste materials and recovery by desorption," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 340 (2009) 16–26.
- [8] Du, Qiuju, et al. "Highly enhanced adsorption of congo red onto graphene oxide/chitosan fibers by wet-chemical etching off silica nanoparticles." *Chemical Engineering Journal* 245 (2014): 99-106.
- [9] A. R. Binupriya, M. Sathishkumar, K. Swaminathan, C. S. Kuz, and S. E. Yun, "Comparative studies on removal of Congo red by native and modified mycelial pellets of *Trametes versicolor* in various reactor modes," *Bioresource Technology*, vol. 99 (2008) 1080–1088.
- [10] A. Afkhami and R. Moosavi, "Adsorptive removal of Congo red, a carcinogenic textile dye, from aqueous solutions by maghemite nanoparticles," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 174 (2010) 398–403.
- [11] C, Anthony. Etude expérimentale multiéchelle du transport ionique et aqueux en milieu poreux chargé: argiles. Diss. Paris 6 (2005).

- [12] B. Rhaïem, H. "Analyse multiéchelle de phyllosilicates tunisiens par diffraction aux petits angles des RX et par MET. Relation entre structure, microtexture et propriétés macroscopiques d'hydratation au cours d'un cycle de dessiccation-humectation." *Clay and Clay Minerals* 19 (1999) 175-186.
- [13] G, Jérôme. Le gonflement des argiles et ses effets sur les ouvrages souterrains de stockage. Thèse doctorat. Palaiseau, Ecole polytechnique (2004).
- [14] D, Sylvain. Rôle des argiles dans la préservation et la fossilisation de la Matière Organique « pétrologène ». Diss. Université d'Orléans (2007).
- [15] J, Nevila. Étude de matériaux argileux albanais. Caractérisation " multi-échelle " d'une bentonite magnésienne. Thèse doctorat. Université d'Orléans (2003)
- [16] B. Lahcen. Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO₂ en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux. Thèse doctorat. Université Toulouse. (2012).
- [17] B, Isabelle. Les mécanismes d'hydratation de montmorillonites homoioniques pour des pressions relatives inférieures à 0.95. Thèse doctorat. Institut National Polytechnique de Lorraine (1991).
- [18] C, J. M., et al. "Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite: 3. The Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ and Ba²⁺ exchanged forms." *Clays and Clay Minerals*. 45.1 (1997) 8-22.
- [19] M, Jacques. "Gonflement, dispersion et hydratation des argiles." *Bulletin du Groupe français des Argiles* 14.9 (1964) 115-123.
- [20] B, Yassine. Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse. Thèse doctorat. Université Côte d'Azur (ComUE) (2016).
- [21] G. David. Le rôle des matériaux hybrides à base d'argiles dans la protection des œuvres d'art. thèse doctorat. Sorbonne Université (2018).
- [22] M. A. Slasli. Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale. Thèse de Doctorat, Université de Neuchâte (2002).
- [23] A. Dabrowski, P. Podkoscielny, Z. Hubicki, M. Barczak. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon-a critical review. *Chemosphere* 58(8) (2005) 1049-1070.
- [24] M.O. Benabderrahmane. Biosorption du plomb sur une biomasse (Pleurotus Mutilus). Ingénieur d'état, Ecole National Supérieure Polytechnique (2006).
- [25] P. Ribereau-Gavon. Les composés phénoliques des végétaux. Édition Dunod, Paris (1968).

- [26] C. Cavalier, M. Gibert, L. Vivien, P. Lamblin. Détermination des phénols dans les effluents aqueux. *Revue des Sciences de l'Eau*. 3 (1984) 19-28.
- [27] G. Limousin, J.-P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknet, V. Barthèse, M. Krimissa. Sorption isotherms: a review on physical bases, modelling and measurement. *Applied Geochemistry*. 22 (2007) 249-275.
- [28] I. Bounour. Modélisation des isothermes d'adsorption dans le cas de : phénol et de bleu de méthyle sur le charbon actif en grain. Ingénieur d'état, Ecole National Supérieure Polytechnique (2009).
- [29] C. E. Chitour. Chimie physique des phénomènes de surface. OPU Alger (1979).
- [30] C. F.Varela, M. C. Pazos, M. D Alba. "Organophilization of acid and thermal treated sepiolite for its application in BTEX adsorption from aqueous solutions." *Journal of Water Process Engineering* 40 (2021) 101949.
- [31] G, Fatima. Synthèses et caractérisations d'argiles cationiques et anioniques organophiles. Elimination des chlorophénols. Mémoire magester, UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF-UFAS (ALGERIE) (2018).
- [32] H. H. MURRA, "Current industrial applications of clays." *Clay Science* 12.Supplement2 (2006) 106-112.
- [33] Reungoat, Julien. Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels. Thèse Doctorat. Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (2007).
- [34] B, Yassine. Contribution à l'étude de l'adsorption d'un colorant textile basique par un complexe argile-oxyde métallique, modélisation par la méthode des plans d'expériences. Mémoire de magistère. Université de Béjaia-Abderrahmane Mira (2010).
- [35] M, Creanga. Procédé AD_OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables par adsorption puis oxydation catalytique, *thèse doctorat*, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2007).
- [36] L. E. S. Jabry, R. Moussa. Caractérisation physico-chimique d'argiles marocaines. *Journal de chimie physique*. 88 (1991) 2347-2353.
- [37] F. HUSSIN, M. K. AROUA, W. M. A. W. DAUD. Textural characteristics, surface chemistry and activation of bleaching earth: A review. *Chemical Engineering Journal*. 170 (2011) 90 – 106.
- [38] A, Hamouche. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Thèse doctorat. Université de Boumerdès-M'hamed Bougara (2013).

- [39] F. Rouesac, A. Rouesac. *Analyse chimique, méthodes et techniques instrumentales modernes*. Édition Dunod, Paris (2000).
- [40] A. Boivin. *Disponibilité spatio-temporelle et transfert des pesticides dans le sol*, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine (2003).
- [41] W. Rudzinski, A. William. Steele, G. Zgrablich. *Equilibria and Dynamics of Gas Adsorption on Heterogeneous Solid Surfaces*. Publisher: Elsevier Science et Technology Books (1997).
- [42] Vadi, Mehdi, et al. "Investigation of Langmuir, Freundlich and Temkin adsorption isotherm of tramadol by multi-wall carbon nanotube." *Asian Journal of Chemistry* 25.10 (2013) 5467.
- [43] B. H. Hameed, M. I. El-Khaiary. "Malachite green adsorption by rattan sawdust: Isotherm, kinetic and mechanism modeling." *Journal of hazardous materials* 159.2-3 (2008) 574-579.
- [44] Y, Foo Keng, B. H. Hameed. "Recent developments in the preparation and regeneration of activated carbons by microwaves." *Advances in colloid and interface science* 149.1-2 (2009) 19-27.
- [45] B. Emrah, M. Özacar, İ. Ayhan Şengil. "Equilibrium and kinetic data and process design for adsorption of Congo Red onto bentonite." *Journal of hazardous materials* 154.1-3 (2008) 613-622.
- [46] M. Chen, Y. Chen, G.W. Diao. "Adsorption kinetics and thermodynamics of methylene blue onto p-tert-butyl-calix [4, 6, 8] arene-bonded silica gel." *Journal of Chemical & Engineering Data* 55.11 (2010) 5109-5116.
- [47] H. Zheng, D. Liu, Y. Zheng, S. Liang, Z. Liu. "Sorption isotherm and kinetic modeling of aniline on Cr-bentonite." *Journal of hazardous materials* 167.1-3 (2009) 141-147.
- [48] C.T. Hsieh, H. Teng, « Langmuir and Dubinin-Radushkevich analyses on equilibrium adsorption of activated carbon fabrics in aqueous solutions», *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*,75(2000) 1066-1072.
- [49] S. Vasiliu, I. Bunia, S. Racovita, V. Neagu, Adsorption of cefotaxime sodium salt on polymer coated ion exchange resin microparticles: Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies, *Carbohydrate Polymers* 85 (2011) 376–387.
- [50] S. Rengaraj, J. W. Yeon, Y. Kim, Y. Jung, Y. K. Haa, W. H. Kim, Adsorption characteristics of Cu(II) onto ion exchange resins 252H and 1500H: Kinetics, isotherms and error analysis, *Journal of Hazardous Materials* 143 (2007) 469–477.

- [51] K. K. Anoop, and T. S. Anirudhan. "Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by steam-activated sulphurised carbon prepared from sugar-cane bagasse pith: Kinetics and equilibrium studies." *Water Sa* 29.2 (2003) 147-156.
- [52] A. Abouzaid. Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile. Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc (2001).
- [53] H. Yuh-Shan, G. McKay. "Pseudo-second order model for sorption processes." *Process biochemistry* 34.5 (1999) 451-465.
- [54] W.T. Tsai, Y.M. Chang, C.W. Lai, C.C. Lo. Adsorption of basic dyes in aqueous solution by clay adsorbent from regenerated bleaching earth. *Applied Clay Science* 29 (2005) 149–154.
- [55] Weber Jr, Walter J., and J. Carrell Morris. "Kinetics of adsorption on carbon from solution." *Journal of the sanitary engineering division* 89.2 (1963) 31-59.
- [56] H. Djalal, M. R. Boyer. « Les effluents industriels et leur traitement ». *Management avenir* 6(2008) 275-288.
- [57] Y. Lei, Y.M. Luo. "The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon." *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2.1 (2014) 220-229.
- [58] N. Azbar, T. Yonar, K. Kestioglu. Comparison of various oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal form a polyester and acetate fiber dyeing effluent. *Chemosphere* 55 (2004) 35-43.
- [59] K. Hunger. Industrial dyes: chemistry, proprieties, applications. Edition: Wiley vch (2003).
- [60] Mansour, H., et al. "Textiles dyes as a source of wastewater contamination: screening of the toxicity and treatment methods." *J. Water Sci* 24.3 (2011) 209-238.
- [61] Z, Heinrich. Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments. John Wiley & Sons (2003).
- [62] T. Platzek, et al. "Formation of a carcinogenic aromatic amine from an azo dye by human skin bacteria in vitro." *Human & experimental toxicology* 18.9 (1999) 552-559.
- [63] W, Jun, et al. "Biodegradation of leuco derivatives of triphenylmethane dyes by *Sphingomonas* sp. CM9." *Biodegradation* 22.5 (2011) 897-904.
- [64] S. Varjani, et al. "Microbial degradation of dyes: an overview." *Bioresource Technology* 314 (2020) 123728.
- [65] K.Vijayaraghavan, et al. "Aerobic treatment of palm oil mill effluent." *Journal of environmental management* 82.1 (2007) 24-31.

- [66] D, Burak, O. Yenigun, T. T. Onay. "Anaerobic treatment of dairy wastewaters: a review." *Process biochemistry* 40.8 (2005) 2583-2595.
- [67] B. Bestani, N. Benderdouche, B. Benstaali, M. Belhakem, A. Addou. Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant. *Bioresource Technology*. 99 (2008) 8441–8444.
- [68] I. Quinones, G. Guichon. Derivation and application of a Jovanovic-Freundlich isotherm model for component-adsorption on heterogeneous surface. *Journal of Colloid and Interface Science*. 62(1996) 206-216.
- [69] P.C. Nnaji, et al. "Potential of *Luffa cylindrica* seed as coagulation-flocculation (CF) agent for the treatment of dye wastewater: Kinetic, mass transfer, optimization and CF adsorption studies." *Arabian Journal of Chemistry* 15.2 (2022) 103629.
- [70] G. Abdelaziz, A. Amari, A. Bellagi. "Activation acide de quelques argiles du sud tunisien : II. Préparation de terres décolorantes pour huiles minérales usagées." *J. Société Chim. Tunis* 13 (2011) 157-171.
- [71] K. Yang, Y. Li, H. Zheng et al., "Adsorption of Congo red with hydrothermal treated shiitake mushroom" *Materials Research Express* 7.1 (2019) 015103.
- [72] Y. Zhou, L. Ge, N. Fan, and M. Xia. "Adsorption of Congo red from aqueous solution onto shrimp shell powder." *Adsorption Science & Technology* 36.5-6 (2018) 1310-1330.
- [73] G. Mathieu. Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes, thèse doctorat. Université d'Orléans (2008).
- [74] A. Qlihaa, et al. "Caractérisation physico-chimique d'une argile Marocaine [Physico-chemical characterization of a Moroccan clay]." *J. Mater. Environ. Sci* 7.5 (2016) 1741-1750.
- [75] R. Houria. Etude de l'oxydation des alkylaromatiques sur des argiles montmorillonitiques pontées par le TiO₂-photoirradié, Thèse doctorat. Saad Dahleb (2009).
- [76] O. L. Ghannoum. Synthèse et caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présents dans les eaux. Thèse doctorat. Université Pierre et Marie Curie-Paris VI (2014).
- [77] M. C. Carmen. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables : par adsorption puis oxydation catalytique. Thèse doctorat. Toulouse, INPT (2007).
- [78] M. I. Carretero, et al. Assessment of three Spanish clays for their use in pelotherapy. *Applied Clay Science*. 99 (2014) 131-143.

- [79] N. TAKAHASHI, M. TANAKA, T. SATOH, T. ENDO. Study of synthetic clay minerals. III. Synthesis and characterization of 2-dimensional talc. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 67 (1994) 2463 – 2467.
- [80] M. Yeniyol. Transformation of Magnesite to Sepiolite and Stevensite: Characteristics and Genesis (ÇAYIRBAĞI, Konya, Turkey). *Clays and Clay Minerals*, 68(4) (2020) 347-360.
- [81] D R M. Brew, F P. Glasser. Synthesis and characterisation of magnesium silicate hydrate gels. *Cement and Concrete Research*. 35(1) (2005) 85-98.
- [82] G. E. Christidis, I. Mitsis. A new Ni-rich Saponite from the ophiolites complex of Othrys, Central Greece. *Clays and Clay Minerals*, 54(2006) 653–666.
- [83] E. Eren. Removal of copper ions by modified Unye clay, Turkey. *Journal of Hazardous Materials*. 159(2-3) (2008) 235-244.
- [84] C. Matei, et al. Calcium carbonate as silver carrier in composite materials obtained in green seaweed extract with topical applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 93(2) (2020) 315-323.
- [85] C. MEZITI. Mise en valeur d'un déchet provenant d'une raffinerie d'huile alimentaire. Thèse de Doctorat, Université de Bejaia (2016).
- [86] F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denoyel, J. Rouquerol. Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation*. (2003) 1050-1051.
- [87] B. K. NANDI, A. GOSWAMI, M. K. PURKAIT. « Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin », *Journal of Hazardous Materials* 16 (2009) 387–395.
- [88] L. Lian, L. Guo, C. Guo. Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Cabentonite. *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 126–131.
- [89] W.W. Chisutia, et al. "Adsorption of Congo red dye from aqueous solutions using roots of *Eichhornia crassipes*: kinetic and equilibrium studies." *Energy Procedia* 50 (2014) 862-869.
- [90] E. Eren. Investigation of a basic dye removal from aqueous solution onto chemically modified Unye bentonite. *Journal of Hazardous Materials*. 166 (2009) 88-93.
- [91] A. B. KARIM, et al. « Removal of Basic Red 46 dye from aqueous solution by adsorption onto Moroccan clay », *Journal of Hazardous Materials* 168 (2009) 304 – 309.
- [92] S. Hans, N. P. Stadie. "Langmuir's theory of adsorption: A centennial review." *Langmuir* 35.16 (2019) 5409-5426.
- [93] L. Mohamed, et al. "Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monoazoïques sur la polyaniline." *J. Mater. Environ. Sci* 6.4 (2015): 1049-1059.
- [94] B. H. HAMEED. « Spent tea leaves: A new non-conventional and low cost adsorbent for

- removal of basic dye from aqueous solutions », *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 753 – 759.
- [95] Z. Zhao, et al. "Adsorption of congo red from aqueous solutions by porous soybean curd xerogels." *Polish Journal of Chemical Technology* 20.3 (2018).
- [96] S. Elbariji, et al. Traitement et valorisation des sous-produits du bois. Application à l'élimination des colorants industriels. *C. R. Chimie* 9 (2006) 1314–1321].
- [97] J. X. Lin, et al. "Adsorption of basic dye from aqueous solution onto fly ash." *Journal of Environmental Management* 87.1 (2008): 193-200.
- [98] L. Chen, et al. A large-area free-standing graphene oxide multilayer membrane with high stability for nanofiltration applications. *Chem. Eng. J.* 345(2018) 536–544.
- [99] K.G. Bhattacharyya, A. Sarma. Adsorption characteristics of the dye, Brilliant Green, on Neem leaf powder, *Dyes and Pigments*, 57 (3) (2003) 211-222.
- [100] E. A. Ofomaja. Sorption dynamics and isotherm studies of methylene blue uptake on to palm kernel fibre. *Chemical Engineering Journal*. 126 (2007) 35-43.
- [101] A. S. Özcan, Ö. Gök, A. Özcan. Adsorption of lead (II) ions onto 8-hydroxy quinolone - immobilized bentonite. *Journal of Hazardous Materials*. 161 (2009) 499–509.
- [102] S. H. Lin, R. S. Juang. Heavy metal removal from water by sorption using surfactant modified montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials*. B92 (2002) 315-326.
- [103] C. H. Weng, C. Z. Tsai, S. H. Chua, Y. C. Sharma. Adsorption characteristics of copper (II) onto spent activated clay. *Separation and Purification Technology* 54 (2007) 187-197.
- [104] A. Elabed. Réactivité thermique et cinétique de dégradation du bois d'arganier. Application à l'élaboration de charbon actif par activation chimique à l'acide sulfurique. Thèse de Doctorat, Université Mohammed V-Agdal Rabat (2007).
- [105] Drouin, Sylvain. Rôle des argiles dans la préservation et la fossilisation de la Matière Organique, Pétrologène. Thèse de doctorat. Université d'Orléans, 2007.

Résumé :

Cette étude consiste à utiliser l'argile pour la décoloration de l'eau contaminée par le rouge Congo, utilisée dans son état naturel et sans activation en étudiant sa capacité d'adsorption de ce colorant (RC).

Après avoir déterminé l'effet des divers facteurs ayant une incidence sur l'adsorption, tels que la température, le pH, la concentration, la masse d'argile et la vitesse d'agitation, une étude des isothermes et de la cinétique d'adsorption a été faite.

À la fin de cette étude, il a été établi que le taux d'élimination maximale est de 97% et les résultats expérimentaux de l'adsorption de rouge Congo sur l'argile sont bien représentés par le modèle de Langmuir et le modèle pseudo-second ordre, l'isotherme d'adsorption est de type L selon la classification de Giles et Al et l'étude thermodynamique a révélé que le processus d'adsorption est endothermique et que la fixation de ce colorant sur l'argile est spontanée.

Mots-clés : rouge Congo, argile, adsorption, isothermes d'adsorption, cinétique d'adsorption, étude thermodynamique.

Abstract :

This study consists of using clay for the decolourisation of Congo Red contaminated water, used in its natural state and without activation, by studying its adsorption capacity of this dye (RC).

After determining the effect of various factors affecting adsorption, such as temperature, pH, concentration, clay mass and stirring speed, a study of the isotherms and adsorption kinetics was carried out.

At the end of this study, it was established that the maximum removal rate is 97% and the experimental results of the adsorption of Congo red on clay are well represented by the Langmuir model and the pseudo-second order model, the adsorption isotherm is of type L according to the classification of Giles and Al and the thermodynamic study revealed that the adsorption process is endothermic and that the fixation of this dye on clay is spontaneous.

Keywords : Congo red, clay, adsorption, adsorption isotherms, adsorption kinetics, thermodynamic study.