



**UNIVERSITÉ
JEAN LOROUGNON GUÉDÉ**
UFR ENVIRONNEMENT

REPUBLIQUE DE CÔTE D'IVOIRE

Union-Discipline-Travail

Ministère de l'Enseignement Supérieur et
de la Recherche Scientifique

ANNEE ACADEMIQUE :
2020-2021

N° D'ORDRE : 0449

N° CARTE D'ETUDIANT :
CI0416008993

LABORATOIRE :
DES SCIENCES ET
TECHNOLOGIES DE
L'ENVIRONNEMENT

MASTER

PHYSIQUE CHIMIE

Option : Physique Chimie appliquée à l'Environnement

THEME

**Etude comparée de l'élimination d'un colorant par
deux argiles naturelles et une argile activée de Côte
d'Ivoire**

Présenté par :

YEO Kolo

JURY

**Président : M. KOUASSI Kouakou Lazare, Professeur Titulaire,
Université Jean Lorougnon Guédé**

**Directeur : M. SEI Joseph, Professeur Titulaire,
Université Felix Houphouet-Boigny**

**Encadreur : M. KEDI Atolé Brice Bienvenu, Maître-Assistant,
Université Jean Lorougnon Guédé**

**Examineur : Mme. KOFFI Akissi Lydie Chantal, Maître-
Assistant, Université Jean Lorougnon Guédé**

Soutenu publiquement
le : 12 / 10 / 2021

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire des Sciences et Technologies de l'Environnement (LSTE) à l'Université Jean Lorougnon Guédé de Daloa (UJLoG) et a été possible grâce à l'appui de plusieurs personnes à qui nous prions de trouver ici notre profonde gratitude.

Je tiens à remercier vivement Madame TIDOU ABIBA Sanogo épouse Koné, Professeur Titulaire, Présidente de l'Université Jean Lorougnon Guédé de Daloa pour avoir mis tout en œuvre pour notre formation.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur KOUASSI Kouakou Lazare, Professeur Titulaire, Directeur de l'UFR Environnement de l'Université Jean Lorougnon Guède de Daloa pour la qualité de l'encadrement de notre formation et le bon déroulement des années académiques.

Je remercie particulièrement Monsieur. DIBI Brou, Maitre de Conférences et Directeur du LSTE à UJLoG pour avoir accepté de nous accueillir dans son laboratoire.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur SEI Joseph, Professeur Titulaire à l'Université Felix Houphouet-Boigny, pour avoir accepté la direction scientifique de ce travail.

Je remercie chaleureusement Monsieur KEDI Atolé Brice Bienvenu, Maitre-Assistant, pour son encadrement. Merci Monsieur KEDI pour votre humilité, disponibilité et la franchise intellectuelle qui nous ont permis de surmonter bien des obstacles, je mesure la chance que j'ai eue de vous avoir comme encadreur.

J'exprime ma profonde reconnaissance aux membres du jury, notamment au Président du jury et à l'Examineur qui nous ont fait l'honneur de lire ce travail et d'accepter de le juger.

J'adresse également ma reconnaissance à tous les enseignants de l'Université Jean Lorougnon Guédé de Daloa qui ont participé à ma formation.

Mes remerciements les plus vifs sont destinés à mes parents, à mes tuteurs, à mes frères et sœurs. Leur soutien moral et leurs prières m'ont été d'une grande aide tout le long de cette année académique.

Enfin un grand merci à tout le personnel et à tous mes amis du laboratoire pour leur disponibilité et leur soutien ; ainsi qu'à mes amis du Master 2 Physique-Chimie.

TABLE DES MATIERES

pages

LISTE DES SIGLES ET ABREVIATIONS	v
LISTE DES TABLEAUX pages	vi
LISTE DES FIGURES pages	vii
INTRODUCTION.....	1
PREMIERE PARTIE : GENERALITES	3
I. Agiles	3
I.1. Définition	3
I.2. Structure cristalline des argiles	3
I.3. Classification des argiles.....	4
I.3.1. Minéraux de type 1-1 (minéraux T-O).....	4
I.3.2. Minéraux de type 2-1 (minéraux T-O-T).....	5
I.3.2.1. Sans couche brucitique	5
I.3.2.2. Avec couche brucitique : cas des chlorites	5
I.3.3. Minéraux interstratifiés	6
I.4. Propriétés des argiles	6
I.4.1. Plasticité.....	6
I.4.2. Surface spécifique	7
I.4.3. Capacité d'échange cationique (CEC)	7
I.4.4. Rétention des métaux par les argiles.....	8
I.4.5. Echanges ioniques.....	8
I.4.6. Capacité d'échanges d'eau (CEE).....	8
I.5. Composition chimique	9
I.6. Applications	9
II. Colorants.....	10
II.1. Définition.....	10
II.2. Classification des colorants	10
II.2.1. Classification chimique	11

II.2.2. Classification tinctoriale	11
II.2.2.1. Colorants réactifs	12
II.2.2.2. Colorants basiques (cationiques)	12
II.2.2.3. Colorants acides (anioniques)	12
II.2.2.4. Colorants dispersés	12
II.2.2.5. Colorants de cuve	12
II.2.2.6. Colorants directs	13
II.2.2.7. Colorants azoïques insolubles	13
II.2.2.8. Colorants à mordants	13
II.2.2.9. Pigments	13
II.3. Applications des colorants	13
II.4. Impacts environnementaux	14
II.5. Toxicités des colorants	14
II.6. Procédés d'élimination des colorants	14
II.6.1. Procédés chimiques	15
II.6.2. Procédés physico-chimiques	15
II.6.3. Procédés biologiques	15
II.6.4. Procédés physiques	16
III. Notion d'adsorption	16
III.1. Définition	16
III.2. Types d'adsorption	17
III.2.1. Adsorption physique	17
III.2.2. Adsorption chimique	17
III.3. Paramètres influençant l'adsorption	17
III.4. Mécanisme d'adsorption	18
III.5. Cinétique d'adsorption	19
III.6. Modèles cinétiques	19
III.6.1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre	19
III.6.2. Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre	20

III.7. Isothermes d'adsorption	20
III.8. Modélisation des isothermes	21
III.8.1. Modèle de Freundlich.....	21
III.8.2. Modèle de Langmuir	21
DEUXIEME PARTIE : MATERIEL ET METHODES	23
I. Matériel	23
I.1. Appareillage	23
I.2. Verrerie	23
I.3. Produits chimiques	23
I.4. Adsorbant (argiles).....	23
I.5. Adsorbat (Noir Eriochrome T).....	24
II. Méthodes	25
II.1. Activation des argiles	25
II.2. Spectre d'adsorption du Noir Eriochrome T	25
II.3. Courbe d'étalonnage.....	25
II.4. Préparation des solutions du Noir Eriochrome T	26
II.5. Test d'élimination du NET	26
II.5.1 Temps de contact	26
II.5.2. Influence de la masse d'adsorbant.....	26
II.5.3. Influence de la concentration initiale du NET.....	26
II.5.4. Influence du pH	26
II.6. Détermination de la cinétique d'adsorption.....	27
II.7. Détermination de l'isotherme d'adsorption.....	27
TROISIEME PARTIE : RESULTATS ET DISCUSSION	28
I. Résultats	28
I.1. Détermination de la longueur d'onde maximale.....	28
I.2. Courbe d'étalonnage	28

I.3. Paramètres d'adsorption du Noir Eriochrome T	29
I.3.1. Temps de contact	29
I.3.2. Influence de la masse d'adsorbant	30
I.3.3. Influence de la concentration initiale de l'adsorbat	30
I.3.4. Influence du pH de la solution	31
I.4. Modèles cinétiques d'adsorption	32
I.5. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	34
II. Discussion.....	36
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	39
REFERENCES	40

LISTE DES SIGLES ET ABREVIATIONS

CEC :	Capacité d'Echange Cationique
CEE :	Capacité d'Echange d'Eau
O :	Octaédrique
T :	Tétraédrique
NET :	Noir Eriochrome T
pH :	Potentiel d'Hydrogène
UV :	Ultra-Violet
Y :	Yaou
F :	Fronan
Fa :	Fronan activée

LISTE DES TABLEAUX

pages

Tableau I : Surface Spécifique et CEC de quelques minéraux argileux (Koffi, 2017).....	8
Tableau II : Principaux groupements chromophores et auxochromes (Auta & Hameed, 2014)	10
Tableau III : Classification chimique des colorants synthétiques (Hunger, 2003).	11
Tableau IV : Composition minéralogique des argiles	24
Tableau V : Compositions granulométriques des échantillons.....	24
Tableau VI : Composition chimique des échantillons.....	24
Tableau VII : Paramètres caractéristiques des cinétiques d'adsorption du NET.	33
Tableau VIII : Constante de Langmuir et Freundlich.	35

LISTE DES FIGURES

pages

Figure 1 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicates (Amirouche, 2011) ...	4
Figure 2 : Représentation schématique de la structure d'une argile de type T-O	4
Figure 3 : Représentation schématique de la structure d'une argile de type T-O-T (Grim, 1962)	5
Figure 4 : Structure cristalline des chlorites (Grim, 1962).....	6
Figure 5 : Etapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption	19
Figure 6 : Echantillons d'argile de Yaou (Y) et de Fronan (F).....	24
Figure 7 : Structure chimique (a) et apparence (b) du noir Eriochrome	25
Figure 8 : Spectre UV d'adsorption du Noir Eriochrome T (NET).....	28
Figure 9 : Courbe d'étalonnage du Noir Eriochrome T.....	29
Figure 10 : Influence du temps de contact sur l'adsorption du NET par les argiles (F, Fa et Y).	29
Figure 11 : Effet de la masse des argiles sur l'adsorption du NET.	30
Figure 12 : Effet de la concentration sur l'adsorption du NET.	31
Figure 13 : Effet du pH sur l'adsorption du NET sur l'argile F, Y et Fa.	31
Figure 14 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre du NET sur l'argile F, Y et Fa.	32
Figure 15 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du pseudo second ordre du NET sur l'argile F, Y et Fa.	33
Figure 16 : Modèle de Langmuir pour l'argile de Y, de F et de Fa.....	34
Figure 17 : Modèle de Freundlich pour l'argile de Y, de F et de Fa	34

INTRODUCTION

INTRODUCTION

La forte croissance d'utilisation des colorants synthétiques dans divers domaines (industries textiles, imprimeries et cosmétiques) constitue des facteurs d'augmentation de la pollution du milieu naturel par les matières organiques ou inorganiques. Cette pollution présente des risques pour la santé et des nuisances pour l'environnement dans le monde. En effet, l'hétérogénéité de la composition chimique de ces substances fait qu'une fois dans les eaux usées, ils sont difficilement biodégradables et le manque ou l'insuffisance de système de traitement mène ainsi à leurs accumulations dans le cycle de l'eau (Hammami, 2008). Par ailleurs, la protection et la préservation de l'environnement sont des piliers du développement durable qui est actuellement un enjeu majeur pour l'avenir de l'homme.

Ainsi, les eaux résiduaires industrielles chargées en colorants doivent être traitées avant leur rejet dans les milieux naturels pour mieux protéger et préserver l'environnement (Zemouri & Zougagh, 2019).

Pour limiter les effets néfastes de ces colorants, il existe plusieurs méthodes physique, chimique et biologique pour traiter et décolorer des effluents pollués tel que la filtration membranaire, l'oxydation chimique, la biodégradation, la coagulation et floculation, les méthodes électrochimiques et l'adsorption etc. La technique d'adsorption est l'une des méthodes les plus simples et efficaces pour l'élimination des polluants (colorants, composés phénoliques) et les métaux lourds (cadmium, plomb etc) (Bennadji & Radouani, 2017). Elle est moins coûteuse et très efficace pour transférer les polluants.

Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant. Les adsorbants utilisés pour l'élimination des colorants sont soit issus de la biomasse (résidus agricoles, bio polymères, tourbe) ou-bien des matériaux poreux (aluminés activées, argiles brutes ou activées, zéolites, charbon activé) (Melouki *et al.*, 2020).

Les argiles sont de petites particules remarquables, par leur réactivité, leur petite taille et leur structure en feuillets leur offre une grande surface spécifique qui leur permet d'adsorber une quantité importante de polluants. Cependant, l'intérêt qui lui est accordé se justifie par l'importance de la surface développée par ce matériau, par la présence de charges sur leur surface, leur possibilité d'échanger les anions et par une large disponibilité dans la nature (Errais, 2011)

Plusieurs auteurs ont étudié l'adsorption des colorants par les argiles en raison de leurs disponibilités et leurs faibles coûts par rapport aux autres adsorbants (charbon actif) (Guiza & Bagane, 2013). Il existe plusieurs sites de matériaux argileux en Côte d'Ivoire qui peuvent permettre de protéger et de préserver l'environnement.

L'objectif de ce travail est de comparer la capacité d'élimination de trois argiles sur un colorant acide : le Noir Eriochrome T (NET).

Les objectifs spécifiques de ce travail de mémoire se résument en trois points :

- déterminer l'influence des paramètres (temps, masse, concentration initiale et pH) sur les équilibres d'adsorption ;
- déterminer la cinétique d'adsorption du colorant (NET) par les argiles ;
- modéliser les isothermes d'adsorption du colorant (NET).

Ce travail est présenté en trois parties. La première partie concerne la généralité sur les argiles, les colorants et l'adsorption. La deuxième partie porte sur la présentation du matériel et les méthodes utilisés. La troisième partie est consacrée aux résultats et discussion. Enfin ce travail s'achève par une conclusion.

PREMIERE PARTIE :
GENERALITES

PREMIERE PARTIE : GENERALITES

I. Agiles

Produits naturels par excellence, les matériaux argileux sont utilisés dans divers domaines, notamment dans la construction, la céramique, la poterie, l'élevage, la pharmacie (Coulibaly, 2013). Ces usages multiples sont liés à leurs caractéristiques, qui varient selon la structure, la composition minérale et la source. Elle est une roche tendre, fragile à l'état sec et douée d'un grand pouvoir absorbant.

I.1. Définition

Une argile est le produit de la décomposition de roche riche en feldspath. Le mot est cependant plus récent, il vient du grec « Argilos » qui signifie blanc. C'est précisément à cause de la couleur du matériau utilisé dans la céramique que ce nom lui a été attribué. Les argiles sont des produits de décomposition des roches siliceuses, par désagrégation physique et mécanique puis par altération chimique. L'argile brute contient généralement des particules élémentaires de très petites tailles (diamètre des grains inférieur à deux micromètres (**2 μm**)). Ces particules appelées minéraux argileux sont responsables des propriétés telles que le gonflement, la plasticité, et les propriétés d'adsorption des argiles (Mouaziz, 2012).

I.2. Structure cristalline des argiles

Les minéraux argileux sont des phyllosilicates et leur structure se compose de différents types de couches : couches tétraédriques et octaédriques. Le réseau de base se compose de deux éléments de base, le silicium et l'aluminium entourés d'oxygène et/ou d'hydroxyde. L'indentification des différents groupes de minéraux argileux dépend de la disposition de ces deux couches. La structure du silicate stratifié est basée sur le squelette des ions O^{2-} et OH^- . Des cations de différentes tailles (Si^{4+} ; Al^{3+} ; Fe^{3+} ; Fe^{2+} et Mg^{2+}) sont localisés dans les cavités de ces unités structurales de base, situées dans des positions tétraédriques ou octaèdres (Figure 1). Le nombre de couches octaédriques et tétraédriques formées peut déterminer l'épaisseur de la feuille. L'espace entre deux feuilles successives est appelé espace inter foliaire (Caillère *et al.*, 1982).

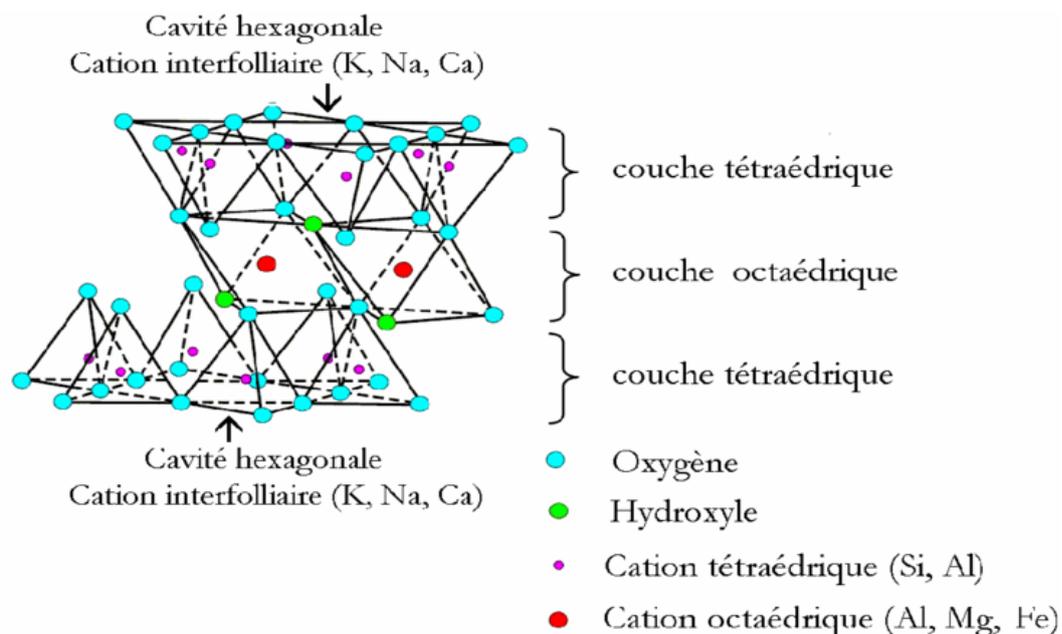


Figure 1 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicates (Amirouche, 2011)

I.3. Classification des argiles

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes (Jozja, 2003).

I.3.1. Minéraux de type 1-1 (minéraux T-O)

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Son épaisseur est d'environ 7 Å. Dans la couche tétraédrique, chaque tétraèdre SiO_4 est lié aux tétraèdres voisins par trois de ses sommets, le 4^{ème} assure le lien avec le cation octaédrique (Figure 2). Quant à la couche octaédrique, elle est formée de deux plans (O, OH). (Djeffal, 2008)

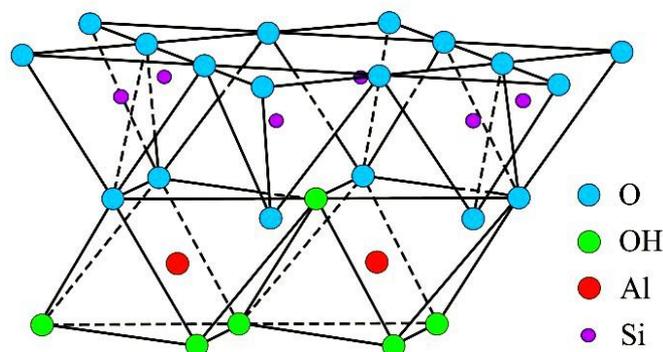


Figure 2 : Représentation schématique de la structure d'une argile de type T-O

I.3.2. Minéraux de type 2-1 (minéraux T-O-T)

I.3.2.1. Sans couche brucitique

Il est composé d'une couche octaédrique O contenant de l'aluminium entourée par deux couches tétraédrique T contenant du silicium (Figure 3). Ces argiles ont des structures de base symétrique, comprenant de nombreux groupes, et leur structure et leurs propriétés sont très variables. Son épaisseur est d'environ 10 Å.

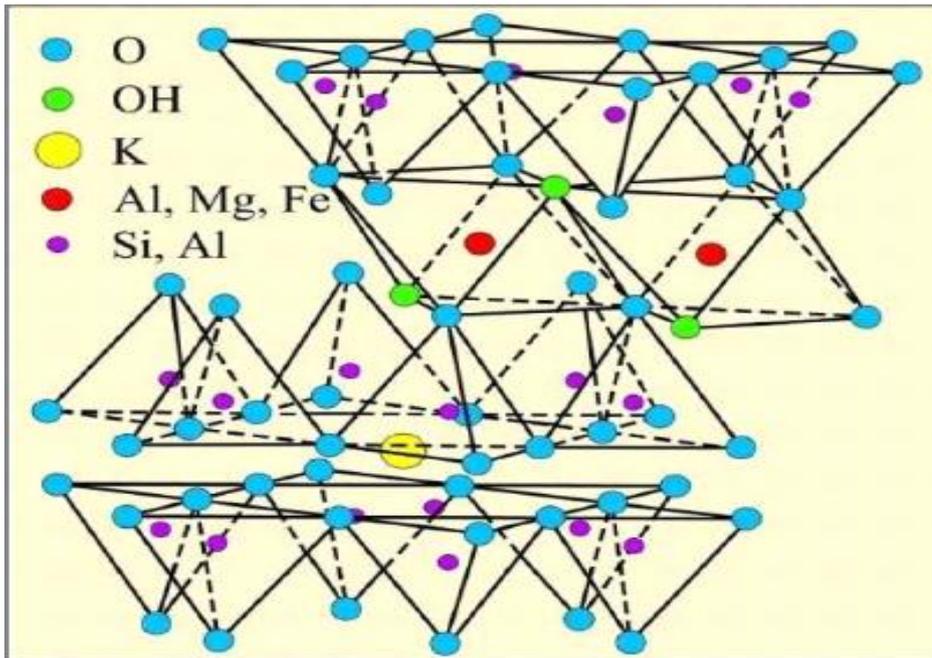


Figure 3 : Représentation schématique de la structure d'une argile de type T-O-T (Grim, 1962)

I.3.2.2. Avec couche brucitique : cas des chlorites

Le feuillet (couche brucitique) est formé en alternant des feuilles TOT et une couche octaédrique inter foliaire (Figure 4). Alors, l'équidistance est d'environ 14 Å. La couche tétraédrique est formée de SiO_4 où Si est souvent remplacé par Al^{3+} , et est rarement remplacé par Fe^{3+} . Le défaut de charge qui en résulte peut-être compensé par l'excès de charge de la couche octaédrique dans la feuille TOT.

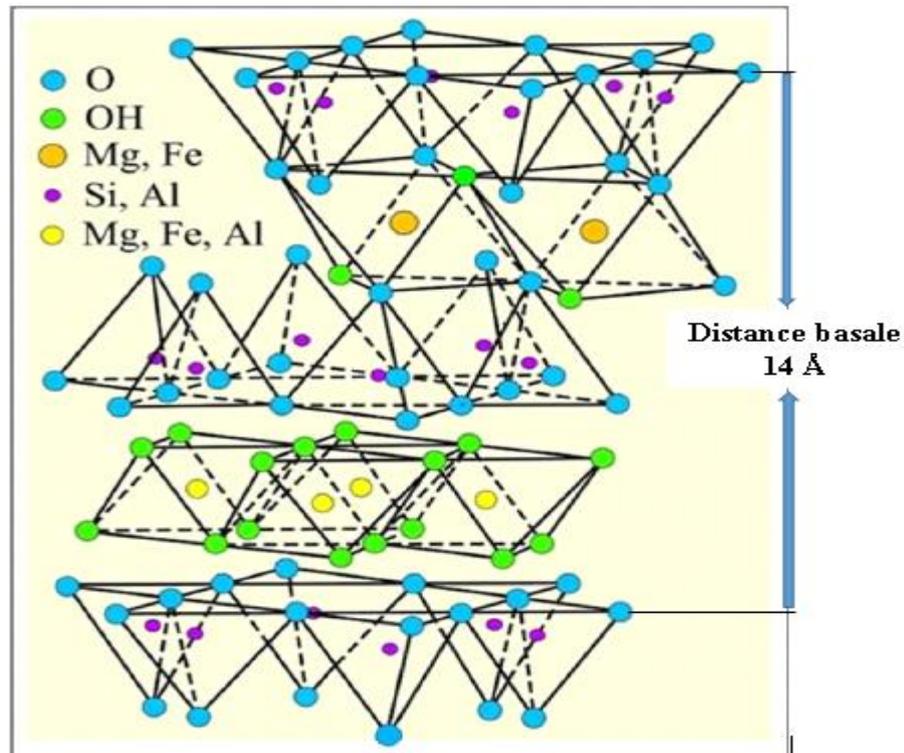


Figure 4 : Structure cristalline des chlorites (Grim, 1962)

I.3.3. Minéraux interstratifiés

Il existe également des minéraux interstratifiés, qui sont composés de deux types différents d'empilements réguliers ou irréguliers. Il s'agit :

- les minéraux interstratifiés ordonnés où les feuillets différents, A et B, alternent suivant une séquence régulière (ABABAB... ou AABBBAA...);
- les minéraux interstratifiés désordonnés où aucune loi ne régit l'alternance de feuillets (ABBB... ou BAABABB... (Boumelik, 2016).

I.4. Propriétés des argiles

Les minéraux argileux se caractérisent par trois propriétés principales : leur forme et leur surface spécifique, leur capacité d'adsorption d'eau et de gonflement et de multiples possibilités d'échange ioniques (Koffi, 2017)

I.4.1. Plasticité

La plasticité des argiles est due à la possibilité du déplacement des feuillets les uns sur les autres qui a pour conséquence la malléabilité de l'argile.

I.4.2. Surface spécifique

La surface spécifique des minéraux argileux représente la surface totale par unité de masse. Elle s'exprime généralement en m^2/g (elle peut s'exprimer aussi par unité de volume). Cette surface est importante par rapport au volume des particules à cause de la taille fine des minéraux. La surface relative augmente avec la diminution du diamètre. La surface des minéraux argileux est supérieure à celles des minéraux de même taille mais de forme différente (Valencia, 2008). Les propriétés des argiles sont principalement contrôlées par leur surface interne et externe. La surface totale comprend la surface externe, comprise entre les particules argileuses, et la surface interne, correspondant à l'espace inter foliaire (Djellabi, 2015).

I.4.3. Capacité d'échange cationique (CEC)

Afin d'établir l'électroneutralité au niveau de l'interface solide-liquide, les charges de surface seront compensées par des ions de charges opposées provenant de la solution, généralement des cations pour les argiles. La CEC est définie comme la concentration totale des sites superficiels disponibles aux cations. Ce paramètre est exprimé en quantité de charge par unité de masse (meq/100g). Le principe général d'évaluation de la CEC consiste à mesurer la quantité totale fixée d'un cation indicateur introduit en excès dans la suspension argileuse. Cette mesure est réalisée à pH fixe puisque la CEC est tributaire aussi du pH suite à la présence des groupements silanol (Si - OH) et aluminol (Al - OH) sur les surfaces latérales susceptibles de se protoner ou déprotoner (Bentahar, 2016). Les argiles sont capables de fixer les cations contenus dans la solution de manière échangeable. L'échange des cations n'est possible que s'ils sont retenus par les liaisons faibles sur des surfaces externes ou internes (zone inter foliaires) des cristaux (Koffi, 2017). Le tableau I présente la surface spécifique et la capacité d'échange cationique de quelques minéraux argileux.

Tableau I : Surface Spécifique et CEC de quelques minéraux argileux (Koffi, 2017)

Minéral	Surface interne (m ² /g)	Surface externe (m ² /g)	Surface totale (m ² /g)	CEC Milliéquivalent/100g)
Kaolinite	0	10 - 30	10 - 30	5 - 15
Smectites	600 - 700	80	700 - 800	80 - 150
Chlorite	-	100 - 175	100 - 175	10 - 40
Illite	20 - 55	80 - 120	100 - 175	10 - 40

I.4.4. Rétention des métaux par les argiles

L'étude du comportement des argiles dans le cadre de l'interaction argile-polluant est un sujet de grand intérêt depuis de nombreuses années. Les différents mécanismes peuvent faire en sorte que des éléments restent sur la surface solide (Jozja, 2003). Ces mécanismes sont :

- la précipitation, provoquant l'apparition d'une nouvelle phase solide à la surface du minéral ;
- l'absorption, qui correspond à la migration des substances dissoutes dans l'intérieur solide (l'espace inter foliaire) ;
- l'adsorption, qui correspond à la fixation physique ou chimique ou d'élément dissous (à la surface solide) ;
- l'échange ionique qui correspond au remplacement des ions initialement présents en position échangeables (dans l'espace inter foliaire ou à la surface d'un solide).

I.4.5. Echanges ioniques

L'échange ionique correspond en effet à la compétition entre le cation considéré et le cation électrolysé au site d'échange. Ce mécanisme est considéré comme non spécifique et domine à faible pH et à force ionique relativement faible ($I < 0,1$ M). La plupart des données d'adsorption obtenues pour les cations monovalents (le césium) ne sont généralement interprétées que par ce processus.

I.4.6. Capacité d'échanges d'eau (CEE)

La réactivité des argiles en milieu aqueux est également liée à la CEE (Swartzen-Allen & Egon, 1974). Ceci est plus ou moins étroitement lié aux structures suivantes :

- eau libre entre les particules (macropores, action capillaire, eau dite hygroscopique) ;

- eau piégée entre différents couches d'ions de compensation (nano pores, appelée eau d'hydratation), et permettre à ces mêmes couches de se séparer ou de gonfler ;
- eau intégrée à la structure même des feuillets (hydroxyle, eau dite constitution ou cristallisation), qui ne sera libérée que lorsque ceux-ci seront détruits par une trop forte cuisson.

Grace à leurs propriétés d'absorption, les argiles sont capables de caper les liquides environnant.

I.5. Composition chimique

L'argile est une roche sédimentaire (issue de la précipitation ou du dépôt de particules) et forme en association avec d'autres roches plus de 50% des roches sédimentaires. Elle est composée de différents minéraux à savoir du quartz, de la calcédoine, du fer, l'aluminium, des carbonates (dolomite, calcite).

I.6. Applications

Pour leurs diverses propriétés physico-chimiques (adsorption et absorption de divers ions et molécules, adhésion, émulsion, malléabilité, résistance), les argiles ont été utilisées depuis la plus haute antiquité et déjà par nos ancêtres de la préhistoire pour la fabrication des poteries rudimentaires (Wetshondo, 2012).

Aujourd'hui, les argiles sont utilisées dans plusieurs domaines industriels tels que :

- l'industrie agricole ;
- l'industrie céramique ;
- l'industrie du bâtiment ;
- l'industrie pétrolière.

Les argiles sont aussi utilisées dans les domaines liés à l'environnement :

- le transport des polluants et des éléments métalliques dans le sol ;
- les problèmes de santé : fabrication des médicaments ;
- la conception des barrières d'étanchéité dans les décharges.

II. Colorants

Les rejets de certaines industries, entre autres, l'industrie textile, les tanneries ou encore l'industrie de pulpe sont parfois très chargées de colorants. La plupart de ces colorants sont peu biodégradables et résistent aux traitements biologiques (Mekhalef *et al.*, 2018). Les colorants sont utilisés dans presque tous les domaines de notre vie quotidienne, pour la peinture, la teinture du papier, de la peau et de vêtements. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation (Errais, 2011).

II.1. Définition

Les colorants sont des substances chimiques qui peuvent se fixer sur le support et la coloration de diverses substances est plus ou moins liée à leur composition chimique. Les matières colorantes sont d'origine végétale (garance, indigo, Campeche) ou encore d'origine animale (cochenille). Ils possèdent des groupements, appelés chromophores, qui leur confèrent la couleur et des groupements auxochromes permettant leur fixation (Tableau II). En effet, les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750) (Errais, 2011).

Tableau II : Principaux groupements chromophores et auxochromes (Auta & Hameed, 2014)

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NH-CH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl -OH)
Nitro (-NO ₂ ou NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupements donateurs d'électrons (les métaux et les groupes alkyles).

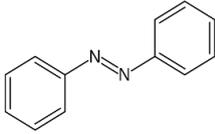
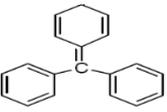
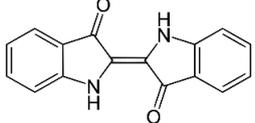
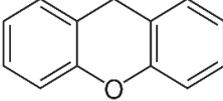
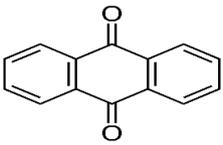
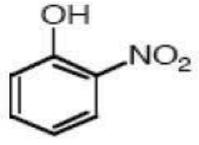
II.2. Classification des colorants

Les colorants présentent des structures différentes et ils sont classifiés de plusieurs manières, en fonction de leur structure chimique et de leur application aux fibres. Les colorants peuvent être également classifiés suivant leur solubilité (Kushwaha *et al.*, 2014).

II.2.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (Tableau III) (Swamy, 1998).

Tableau III : Classification chimique des colorants synthétiques (Hunger, 2003).

Classe de colorant	Caractéristiques et application	Structure chimique de base
Les colorants azoïques	Présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque, reliant deux noyaux benzéniques	
Les colorants triphénylméthanes	Ils sont les plus anciens colorants synthétiques, dont la gamme de couleur va du jaune au bleu, plus le rouge et le vert	
Les colorants indigoïdes	De plus en plus utilisés pour la teinture indigo, ils tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent	
Les colorants xanthènes	Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture	
Les colorants anthraquinoniques	Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou groupes amino	
Les colorants nitrés et nitrosé	Leur structure moléculaire est caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO ₂) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes amines)	

II.2.2. Classification tinctoriale

Cette classification indique les domaines d'application des colorants. Elle est principalement basée sur la solubilité des colorants dans le bain de teinture et ses affinités avec différentes fibres textiles. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes.

II.2.2.1. Colorants réactifs

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores, principalement dérivés des familles azoïques, anthraquinones et phalocyanines. Leurs noms sont liés à l'existence d'une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone pour assurer la formation d'une forte liaison covalente avec les fibres. Soluble dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine des polyamides.

II.2.2.2. Colorants basiques (cationiques)

Les colorants basiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. Ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes (Shore, 2002)

II.2.2.3. Colorants acides (anioniques)

Ces colorants sont ainsi dénommés car ils permettent de teindre certaines fibres (fibres animales protéiniques, polyamides, laines, soies) en bain acide. Ils sont constitués d'un groupe chromophore (responsables de l'effet de coloration) et d'un ou plusieurs groupes sulfonates permettant leur solubilisation dans l'eau (Acho, 2015).

II.2.2.4. Colorants dispersés

Ces colorants sont très peu solubles dans l'eau et la teinture s'effectue non plus en les solubilisant mais en les mettant en suspension dans l'eau sous forme d'une fine dispersion, d'où le nom de colorant dispersés. Ils pénètrent dans les fibres synthétiques (polyester, polyamide, acryl, etc.) et s'y fixent sous la forme d'une solution solide. Cette diffusion exige une haute température ($T > 120^{\circ}\text{C}$) (Acho, 2015).

II.2.2.5. Colorants de cuve

Ce sont des colorants insolubles qui doivent être transformés en dérivés incolores par réduction alcaline. La teinture se termine par la ré-oxydation du colorant in situ initialement insoluble. Ce type de colorant est connu pour sa bonne résistance aux réactifs de dégradation. Ces colorants de cuve ont des propriétés qui les rapprochent des colorants au soufre mais, contrairement à ces derniers, ils sont de constitution bien définie.

II.2.2.6. Colorants directs

Colorants hydrosolubles à haute affinité pour les fibres cellulosiques. Ces colorants contiennent ou peuvent former des charges positives ou négatives, qui sont attirées par la charge sur la fibre. Leur affinité est également due à leur forme linéaire et à la coplanarité des cycles aromatiques. Ces colorants offrent également une variété de couleur et sont faciles à appliquer.

II.2.2.7. Colorants azoïques insolubles

Ils sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol ou copulant. Les précurseurs de la molécule, suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres, sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque (Shore, 2002).

II.2.2.8. Colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou du fer pour donner différents complexes colorés avec le textile (Mansour *et al.*, 2011).

Ces colorants sont généralement employés pour teindre le papier, le cuivre, la laine, l'encre, la soie et le coton (Hunger, 2003).

II.2.2.9. Pigments

Les pigments sont des molécules insolubles dans le milieu où ils sont appliqués, ce qui nécessite d'ajouter des liants pour assurer la cohésion avec le support (Amirouche, 2011).

II.3. Applications des colorants

Les colorants sont appliqués dans plusieurs domaines dans le but d'améliorer l'aspect des produits mis en marché. On peut citer entre autres :

- l'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaires, de décoloration, du bâtiment du transport, textiles à usage médicale) ;
- l'industrie des cosmétiques et l'industrie agro-alimentaire ;
- l'industrie de matières plastiques (pigments) ;
- l'industrie pharmaceutique ;

- l'imprimerie (encre, papier) ;
- l'industrie du bâtiment : peintures (pigments), matériaux de construction, céramiques ;
- l'industrie automobile (carburants et huiles).

II.4. Impacts environnementaux

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations ($C < 1$ mg/L). Ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée (Tafer, 2007). Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et perturbation de la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire (Acho, 2015).

II.5. Toxicités des colorants

De nombreuses stations d'épuration des industries textiles rejettent des quantités importantes d'eau et des boues colorées dans la nature. Ces rejets d'effluents des industries textiles chargés en colorants peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales, aux microorganismes vivant dans ces milieux. L'accumulation des doses du colorant sur certains sites de l'organisme provoque des cancers (Acho, 2015). Cette toxicité pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, leur confère un caractère toxique pouvant être élevé ou faible. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (diminution du pouvoir d'autoépuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques) et dans la faune (décimation d'une certaine catégorie de poissons, de microorganismes). Dans ces conditions, la Dose Létale (DL50) reste le meilleur paramètre pour évaluer les effets toxiques causés par ces déversements. Ainsi une DL50 signifie la mort de 50% d'espèces animales restées en expérimentation (Kebiche, 1996).

II.6. Procédés d'élimination des colorants

Le traitement des déchets textiles, compte tenu de l'hétérogénéité de leur composition, se fait en deux étapes successives. La première étape consiste à éliminer les pollutions insolubles par un prétraitement (tamisage, désensablement, déshuilage) et/ou un traitement physico-chimique pour assurer la séparation solide-liquide. Les techniques de dépollution

intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles se divisent en trois types : physique, chimique et biologique (Vincent, 2008).

II.6.1. Procédés chimiques

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées pour le traitement des composés organiques dangereux présents en faible concentration, en prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante, le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation et en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique. Les deux réactifs les plus souvent cités pour ce type de traitement sont le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et le dichlore (Cl_2). Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie (Vincent, 2008). Parmi les méthodes de traitement chimique, les procédés d'oxydation avancée (AOP) restent les plus fréquemment utilisés. Ceux-ci sont fondés sur la formation d'une entité radicalaire extrêmement réactive : le radical hydroxyle (OH^\bullet) qui possède un temps de vie très court, un potentiel d'oxydation élevé et une forte réactivité vis-à-vis de nombreux composés organiques (Mansour *et al.*, 2011). On a aussi les procédés d'oxydation classique qui utilisent les oxydants puissants et variés (l'hypochlorite de sodium ($NaClO$), l'ozone (O_3), et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)) en présence ou non d'un catalyseur.

II.6.2. Procédés physico-chimiques

Il comprend la neutralisation de la coagulation, la floculation aux sels métalliques et la décantation suivant le type de colorant et la proportion de colorants insolubles utilisés. La couleur sera éliminée à raison de 50 à 90%. L'inconvénient de ce type de traitement est la production de boues assez hydrophile et non valorisables.

II.6.3. Procédés biologiques

L'élimination des polluants organiques dans les eaux ou dans le sol par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes : traitements en aérobie qui s'effectuent en présence de l'oxygène et traitements en anaérobie (les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène).

II.6.4. Procédés physiques

Il existe plusieurs méthodes physiques pour éliminer les colorants dans les eaux et dans le sol, on peut citer entre autres :

- l'adsorption : c'est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquide que gazeux. Par ce procédé, le polluant est transféré de la phase fluide vers la surface du solide (Cardot, 1999)
- la filtration sur membrane : les polluants sont retenus par une membrane semi-perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Par pression hydraulique, la filtration sur membrane se décline en microfiltration, ultrafiltration, nano filtration et osmose inverse.

III. Notion d'adsorption

Le mot « adsorption » a été proposé au début du 20^{ème} siècle par le physico-chimiste américain Langmuir pour désigner une adsorption des molécules d'un fluide en surface d'un solide, sans pénétration dans la structure même de solide. L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans l'effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide (Montgomery, 1985). Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât (Weber *et al.*, 1991). Il est aussi : spontané et provient de l'existence, à la surface du solide, de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique.

III.1. Définition

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules de gaz ou de liquides (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus plus ou moins intenses comme les interactions de Van Der Waals ou les interactions dipolaires. En d'autre terme, c'est un processus de transfert de matière, d'une phase liquide, ou gazeuse vers un solide. En générale, l'adsorption se rapporte toujours à l'étude des interfaces gaz-liquide ou liquide-gaz, qui sont les plus répandus. Elle est liée à la structure du solide à savoir sa porosité (Busca *et al.*, 1989). L'adsorption est donc un procédé de traitement bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air.

III.2. Types d'adsorption

Selon les forces intervenant entre les molécules de l'adsorbat et la surface d'adsorption, on peut classer les phénomènes d'adsorption en deux catégories.

III.2.1. Adsorption physique

La physisorption ou adsorption physique se produit à la des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20kcal/mole (Montgomery, 1985 ; Weber *et al.*, 1991). Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôle, liaison hydrogène ou Van der Waals (la liaison physique est plus faible) (Khan, 1980). La physisorption est réversible, rapide et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées.

III.2.2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique ou chimisorption est un processus qui conduit à la formation, entre la surface du solide et la molécule adsorbée, de liaison covalentes ou électrovalences du même type que celles qui lient entre eux les atomes d'une molécule. Cette adsorption chimique se caractérise par une chaleur importante, généralement supérieure à 50 kJ/mole. La valeur de la chaleur d'adsorption peut être considérée comme une mesure quantitative de la force d'adsorption, autrement dit la stabilité des liaisons qui se forment entre la surface du solide et les molécules adsorbées. L'adsorption chimique se limite à la formation d'une seule couche moléculaire, contrairement à la physisorption. La méthode consiste à adsorber sur les atomes d'agent actif (solide) superficiels une molécule susceptible de donner lieu en surface à une réaction complète conduisant à une monocouche (Miyata & Hirose, 1998).

III.3. Paramètres influençant l'adsorption

Le processus d'adsorption peut être influencé par différents facteurs, liés soit à l'adsorbat, les conditions opératoires ou l'adsorbant (Bougedah, 2007 ; Yahiaoui, 2012 ; Kushwaha *et al.*, 2013). Autrement dit, lorsqu'une solution est mise en contact avec un solide, une compétition se manifeste entre le solvant et le soluté pour s'adsorber en surface du solide ce qui crée une concurrence entre ces deux adsorptions et cela dépendra de plusieurs facteurs comme :

- **Facteurs liés aux conditions opératoires :**

- le temps de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant ;
- le pH ;
- la vitesse d'agitation du milieu réactionnel ;
- la température du milieu.

▪ **Facteurs liés à l'adsorbant :**

- la surface spécifique ;
- la nature des groupements fonctionnels ;
- la masse ;
- la distribution des diamètres.

▪ **Facteurs liés à l'adsorbat :**

- la masse molaire ;
- la solubilité de l'adsorbat ;
- la polarité ;
- la taille des particules.

III.4. Mécanisme d'adsorption

Il s'agit d'un transfert d'une phase liquide ou gazeuse contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface de l'adsorbant (Figure 6) (Bouziane, 2007).

C'est un processus qui se déroule en quatre étapes :

- transfert de l'adsorbat de la phase liquide vers la couche limite du film liquide lié à la particule solide (par convection ou diffusion). Etape très rapide ;
- transfert de l'adsorbat à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant. Etape rapide ;
- diffusion à l'intérieur de l'adsorbant selon deux voies, sous l'influence du gradient de la concentration. Etape lente. Sous l'état adsorbé, par diffusion de surface. A l'état libre, par diffusion de pore ;
- adsorption dans les micropores. Etape très rapide.

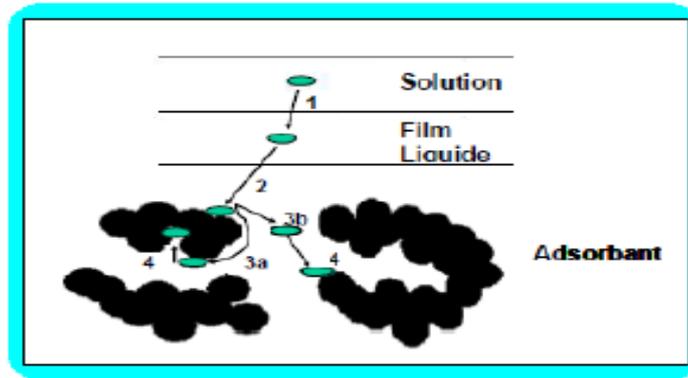


Figure 5 : Etapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption

III.5. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption permet de déterminer le temps nécessaire à la mise en équilibre entre le soluté et l'adsorbant. Elle permet d'avoir aussi une idée sur le mécanisme d'adsorption et le mode de transfert entre le deux phases liquide et solide. Plusieurs modèles cinétiques ont été développés pour décrire la cinétique d'adsorption et pour spécifier la nature des interactions à l'interface solide-liquide (Bentahar, 2016).

III.6. Modèles cinétiques

Les modèles cinétiques permettent de connaître le type de relation existant entre l'adsorbant et l'adsorbat. Pour ce type de réaction équilibrée, deux types classiques de modèles peuvent être envisagés :

- modèle cinétique du pseudo-premier ordre
- modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre

III.6.1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre

Ce modèle est souvent formulé par l'équation de Lagergren (équation (1)) de la forme :

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (1)$$

Après intégration de cette équation et l'application des conditions limites ($t = 0, q = 0$) et ($t = t, q = q_t$) on obtient l'équation (2) :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \longrightarrow \quad q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (2)$$

t : Temps de contact (min) ;

q_t : Quantité adsorbée (mg/g) à l'instant t ;

q_e : Quantité adsorbée (mg/g) à l'équilibre;

k_1 : Constante de vitesse d'adsorption (min^{-1}), qui est déterminée à partir du tracé linéaire de l'équation (3) :

$$\ln(q_e - q_t) = f(t) \quad (3)$$

III.6.2. Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre

Ce modèle 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 est exprimé selon l'équation (4) :

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

Après intégration, l'équation (4) devient :

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} * \frac{1}{t} + \frac{1}{q_e} \quad (5)$$

III.7. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une représentation graphique de la quantité adsorbée (Q_e) par unité de masse ou unité de surface en fonction de la concentration du soluté à l'équilibre (C_e). Cette représentation permet de caractériser les interactions adsorbant/adsorbat en étudiant l'effet de la concentration initiale (C_i) du soluté sur la capacité d'adsorption des adsorbants. Q_e est déterminée par la relation de l'équation (6) :

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e)}{m} V \quad (6)$$

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g) ;

C_e : Concentration du soluté à l'équilibre en (mg/L) ;

C_i : Concentration initiale du soluté en (mg/L) ;

m : Masse d'adsorbant en (g) ;

V : Volume du soluté en litre (L)

III.8. Modélisation des isothermes

Il existe plusieurs modèles d'isothermes pour la caractérisation des interactions adsorbant-adsorbat, mais le modèle de Freundlich et le modèle de Langmuir donnent dans la plupart des cas une représentation correcte des isothermes d'adsorption (Bentahar, 2016).

III.8.1. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich suppose que la surface de l'adsorbant est hétérogène avec une distribution énergétique non uniforme des sites d'adsorption sur la surface. C'est une équation empirique utilisée pour décrire les systèmes hétérogènes, caractérisés par le facteur hétérogénéité. Ce modèle s'exprime par l'équation (7) :

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (7)$$

La forme linéaire de l'équation (7) s'écrit comme suite :

$$\ln(Q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (8)$$

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre en mg/g ;

K_F : Constante de Freundlich qui exprime l'affinité d'adsorption (L/g);

C_e : Concentration à l'équilibre du soluté en mg/L ;

$\frac{1}{n}$: Constante de Freundlich qui traduit l'intensité d'adsorption (facteur d'hétérogénéité).

Les constantes $\frac{1}{n}$ et K_F sont déterminées à partir de la forme linéaire.

III.8.2. Modèle de Langmuir

Ce modèle est basé sur les approximations suivantes :

- L'adsorption est limitée à la monocouche ;
- La surface de l'adsorption est idéalement uniforme, c'est-à-dire tous les sites d'adsorption ont les mêmes propriétés d'adsorption ;
- Ils n'y a pas d'interaction entre le soluté adsorbé et celui en solution.

Ce modèle est exprimé par l'équation (10) :

$$Q_e = \frac{K_L Q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (10)$$

La forme linéaire de l'équation (11) peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_m} * \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_m} \quad (11)$$

K_L : Constante de Langmuir ;

Q_m : Quantité d'adsorption maximale du soluté sur la phase solide en (mg/g).

Ces deux constantes sont déterminées à partir de la forme linéaire de l'équation.

Le facteur de séparation(R_L) est déterminé par la relation de l'équation (12)

$$R_L = \frac{1}{1+K_L*C_i} \quad (12)$$

Avec ; R_L : facteur de séparation ;

C_i : concentration initiale (mg/L)

Selon les valeurs de R_L obtenue le procédé d'adsorption est jugé comme suit :

- Défavorable si $R_L > 1$
- Linéaire si $R_L = 1$
- Irréversible si $R_L = 0$
- Favorable si $0 < R_L < 1$.

DEUXIEME PARTIE :
MATERIEL ET
METHODES

DEUXIEME PARTIE : MATERIEL ET METHODES

I. Matériel

I.1. Appareillage

Pour mener à bien cette étude, différents appareils ont été utilisés dont :

- un spectrophotomètre d'adsorption UV-Visible pour les analyses quantitatives des échantillons (lecture des densités optiques) ;
- un agitateur magnétique modèle MS-H280-PRO pour homogénéiser les solutions ;
- une balance électronique du type Ohaus/PA 2102C pour la pesée ;
- une étuve de type Memmert qui sert à sécher nos échantillons d'argile ;
- un pH-mètre de type Hanna pour la détermination du pH des solutions ;
- une centrifugeuse pour séparer la phase liquide à la phase solide.

I.2. Verrerie

La verrerie du laboratoire nécessaire au prélèvement des échantillons et aux différents essais est composée de : fioles jaugées, pipettes graduées, béchers et tubes à essais.

I.3. Produits chimiques

Comme produits chimiques nous avons :

- hydroxyde de sodium (NaOH), pureté 98%, de masse molaire 40 g/mol ;
- acide chlorhydrique (HCl), pureté 37%, de masse molaire 36,5 g/mol, densité 1,19 ;
- acide sulfurique (H₂SO₄), pureté 96%, de masse molaire 98,079 g/mol, de densité 1,83 ;
- Noir Eriochrome T (NET).

I.4. Adsorbant (argiles)

Les argiles utilisées proviennent des régions du Sud-Comoé et du Hambol plus précisément de Yaou (noté Y) dans le département d'Aboisso et de Fronan (noté F) dans le département de Katiola respectivement au Sud-Est et Nord de la côte d'Ivoire. Ces argiles ont été broyées dans un mortier en porcelaine et tamisées avec un tamis de type *Retsch* de 100 µm (figure 6).



Figure 6 : Echantillons d'argile de Yaou (Y) et de Fronan (F)

La surface spécifique (m^2/g) de ces argiles est de 18,3 pour l'argile F et de 41,6 pour l'argile Y. Les autres caractéristiques de ces argiles (Kouamé, 2021) sont consignées dans les tableaux IV, V et VI.

Tableau IV : Composition minéralogique des argiles

Echantillons	Kaolinite (%)	Quartz (%)	Illite (%)	Muscovite (%)	Rutile (%)	Hématite (%)	Goethite (%)
F	35,14	45,5	-	17,87	0,26	-	-
Y	41,9	42,41	10,5	-	1,52	-	10,3

Tableau V : Compositions granulométriques des échantillons

Echantillons	Gravier(%)	Sable(%)	Limon(%)	Argiles(%)	Nature du sol
F	5	43	36	16	Sablo-limoneux
Y	0	6	52	42	Limono-argileux

Tableau VI : Composition chimique des échantillons

Echantillons	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
F	69,92	20,76	4,65	0,33	2,11	0,53	1,45	0,26	3,37
Y	66,61	20,57	9,27	0,05	1,23	0,18	0,57	1,52	3,24

I.5. Adsorbat (Noir Eriochrome T)

Dans cette étude, l'adsorbat utilisé est un colorant azoïque sulfonique appartenant à la classe des colorants acides (anionique) appelé Noir Eriochrome T (NET) ou encore Acide 3-hydroxy-4-(2-hydroxy-4-4sulfo-1-naphtylazo)-naphtalène-2-2carboxylique correspondant à la

formule brute $C_{20}H_{12}N_3NaO_7S$ de masse molaire 461,38 g/mol, d'apparence poudre noire (figure (b)), soluble dans l'eau, l'éthanol et le méthanol dont la structure est représentée à la figure (a). Il est très utilisé dans les industries textiles à cause de sa forme tinctoriale (Djepang *et al.*, 2014).

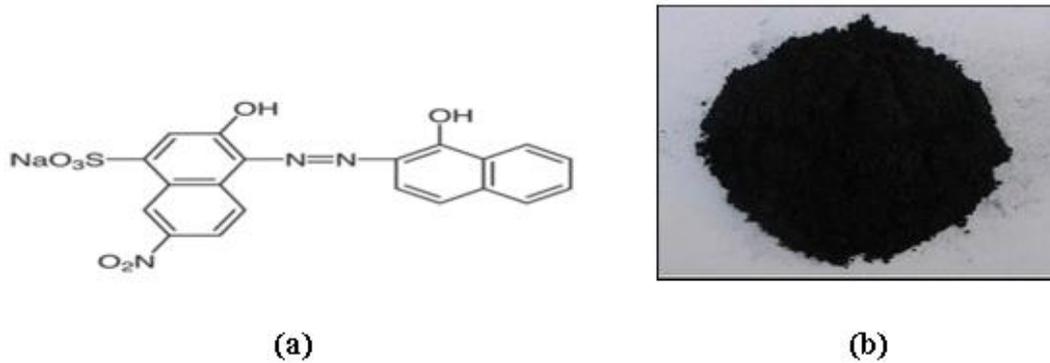


Figure 7 : Structure chimique (a) et apparence (b) du noir Eriochrome

II. Méthodes

II.1. Activation des argiles

Une partie de l'argile F a été activée (notée Fa) selon le protocole suivant :

- 40g de l'argile F a été mis dans 500 ml d'acide sulfurique de concentration 2 mol/L et agité pendant 24 heures à 60°C ;
- filtration du mélange argile/acide ;
- lavage de la phase solide avec l'eau distillée pour éliminer l'excès d'acide sulfurique ;
- séchage à l'étuve à 100°C pendant 48 heures ;
- broyage de l'argile.

II.2. Spectre d'adsorption du Noir Eriochrome T

Le spectre d'absorption a été étudié en vue de déterminer la valeur de la longueur d'onde maximale d'absorption (λ_{max}) du NET. Le spectre est obtenu par analyse d'une solution fille du NET de concentration 5 mg/L, au spectrophotomètre à détecteur UV. Les mesures de l'absorbance sont effectuées en fonction des longueurs d'onde de (400–660 nm).

II.3. Courbe d'étalonnage

Pour réaliser la courbe d'étalonnage, on prépare des solutions filles du NET de concentrations (5, 10, 15, 20, et 25 mg/L). Ces concentrations sont analysées au spectrophotomètre UV-visible. Les résultats obtenus permettent la réalisation de la courbe

d'étalonnage. Le domaine de linéarisation est vérifié de façon à obtenir un coefficient de corrélation de la courbe d'étalonnage $R^2 \geq 0,9500$.

II.4. Préparation des solutions du Noir Eriochrome T

La solution mère du Noir Eriochrome T (NET) a été préparée avec une concentration de 1 g/L en dissolvant une masse de 1 g de Noir Eriochrome T (NET) dans un litre (1L) d'eau distillée. Le mélange est agité jusqu'à obtenir une solution homogène, à partir de laquelle les solutions filles ont été préparées par dilution pour les tests d'adsorption.

II.5. Test d'élimination du NET

II.5.1 Temps de contact

Le temps de contact nécessaire à l'équilibre entre le NET et les différents adsorbats (argile Y ou argile F ou argile Fa) a été déterminé selon le protocole suivant : Une solution de NET de volume 40 mL, de concentration 30 mg/L et de pH = 5,7 est mis en contact avec 0,2 g d'adsorbant dans des béchers de 50 mL pendant 5 min , 10 min , 20 min, 30 min, 40 min, 50 mn , 60 mn, 90 mn et 120 mn à température ambiante

II.5.2. Influence de la masse d'adsorbant

L'effet de la masse sur la capacité d'absorption a été étudié avec une solution de NET de volume 40 mL, de concentration 30 mg /L et de pH = 5,7 en contact avec différentes masses d'adsorbants, soient 0,01 g, 0,03 g, 0,05 g, 0,07 g, 0,1 g, 0,15 g, 0,2 g, 0,25 g, et 0,3 g. le temps d'agitation a été de 60 mn, temps optimal à température ambiante.

II.5.3. Influence de la concentration initiale du NET.

Pour montrer l'effet de la concentration du NET sur la capacité d'adsorption, des expériences ont été effectuées à différentes concentrations du NET : 10 mg/L, 20 mg/L, 30 mg/L, 40 mg/L, 60 mg/L, 80 mg/L et 100 mg/L avec un volume de 40 mL, une masse de 0,1 g d'adsorbants. L'agitation a duré 60 min à température ambiante, avec le pH de la solution (pH = 5,7).

II.5.4. Influence du pH

Pour étudier l'effet du pH sur la capacité d'adsorption, des expériences d'adsorption du colorant sur les adsorbants ont été réalisées à différents pH (2, 3, 5, 7, 10 et 12). Un volume de

40 mL de la solution de concentration 30 mg/L a été mis en contact avec 0,1 g d'adsorbant. Le pH des solutions a été ajusté par l'ajout de la solution de soude NaOH ou d'acide chlorhydrique (HCl) à 0,1N.

II.6. Détermination de la cinétique d'adsorption

Afin de déterminer la cinétique d'adsorption, on met en contact 0,1 g d'argile à 40 mL, de pH = 2 de la solution à différentes concentrations initiales (10 mg/L, 20 mg/L, 30 mg/L et 40 mg/L) et l'ensemble est agité pendant 60 min à la température ambiante. Ensuite la solution est filtrée par centrifugation à 4000rp pendant 10 min et enfin analysée par spectrophotométrie.

II.7. Détermination de l'isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption a été réalisée à la température ambiante. Pour ce fait, 0,1 g de l'argile est ajouté à 40 mL de la solution du NET à pH = 2 à concentrations variables de 10 mg/L à 80 mg/L. Le mélange est mis sous agitation de 300 tr/min pendant les temps optimums. Chaque solution est centrifugée à la fin du processus d'adsorption puis analysée par spectrophotomètre. Les équations (8 et 11 pages 21- 22) ont été utilisées pour modéliser les isothermes d'adsorption.

TROISIEME PARTIE :
RESULTATS ET
DISCUSSION

TROISIEME PARTIE : RESULTATS ET DISCUSSION

Dans cette partie, nous étudierons l'influence de certains paramètres : Le temps de contact, la concentration de l'adsorbat, le pH de la solution de colorant, et la masse de l'adsorbant, sur la quantité de colorant (NET) adsorbée.

Nous nous intéresserons aussi à la cinétique d'adsorption du NET, ainsi qu'à la Modélisation des isothermes d'adsorption.

I. Résultats

I.1. Détermination de la longueur d'onde maximale

Après analyse d'une solution de concentration 5 mg/L du NET dans le spectrophotomètre, on obtient le spectre d'adsorption (figure 8). La longueur d'onde maximale est déterminée à partir de la valeur de l'absorbance maximale. L'absorbance maximale correspondre à une longueur d'onde de 540 nm. Par la suite toutes les mesures de solution de NET se feront à cette longueur d'onde.

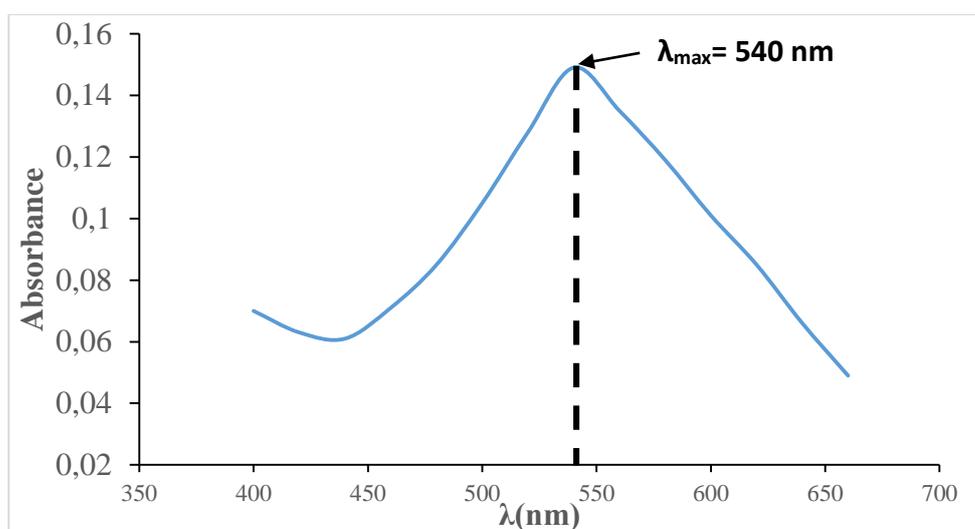


Figure 8 : Spectre UV d'adsorption du Noir Eriochrome T (NET)

I.2. Courbe d'étalonnage

La courbe étalonnage est représentée sur la figure 9. La valeur du coefficient de corrélation R^2 est égale à 0,9957 avec comme équation de droite : $y = 0,0182x + 0,0131$. Cette valeur de R^2 tend vers l'unité et nous permet d'accepter la courbe d'étalonnage. La concentration d'une solution de NET est calculée à partir de l'équation de la droite étalonnage.

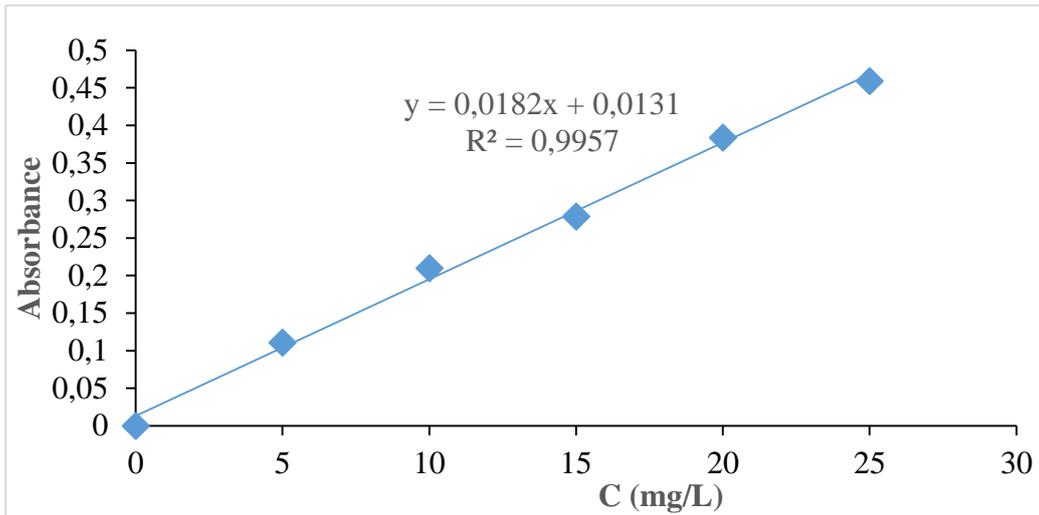


Figure 9 : Courbe d'étalonnage du Noir Eriochrome T.

I.3. Paramètres d'adsorption du Noir Eriochrome T

I.3.1. Temps de contact

La figure 10 indique l'évolution de la quantité du NET adsorbée par les différentes argiles en fonction du temps de contact.

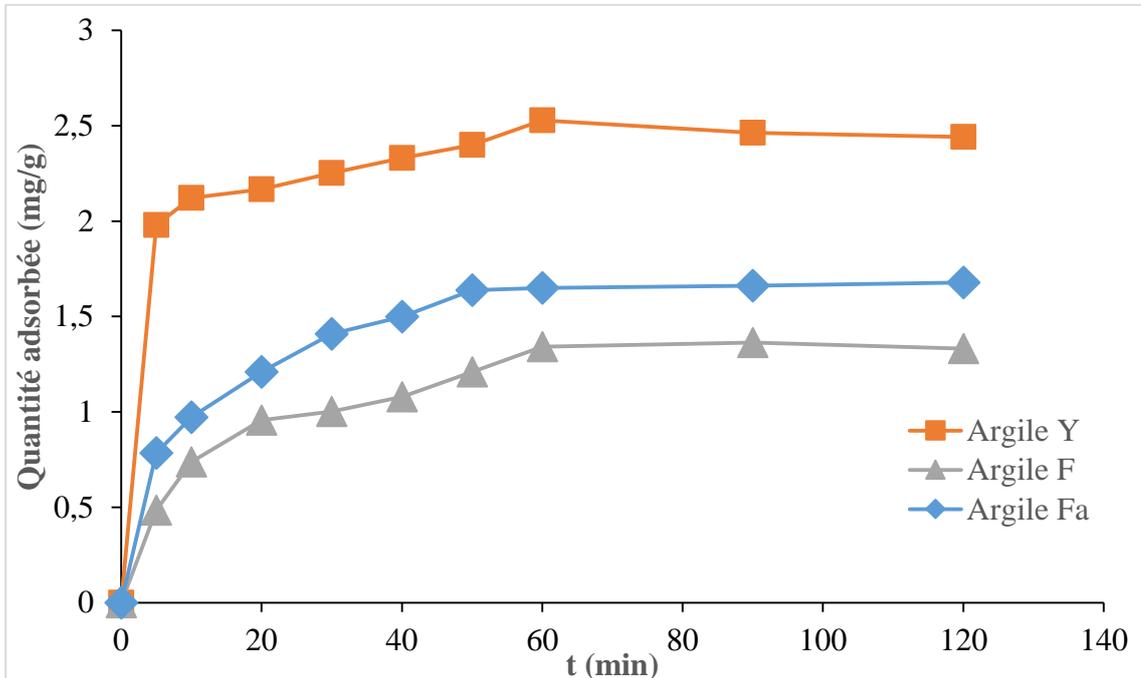


Figure 10 : Influence du temps de contact sur l'adsorption du NET par les argiles (F, Fa et Y).

En observant ces courbes, on constate une adsorption maximale du NET après un temps de contact de 60 min quasiment pour les trois argiles (Y, F et Fa). Au-delà de ce temps, on

observe un palier indiquant une saturation d'adsorption du NET. Cela montre que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est 60 min pour les trois argiles.

I.3.2. Influence de la masse d'adsorbant

Les résultats obtenus en faisant varier la masse de l'adsorbant sont représentés sur la figure 11. Les courbes obtenues montrent que la quantité adsorbée diminue avec l'augmentation de la masse d'adsorbant de 0,01 à 0,1 g et reste constante au-delà de 0,1 g pour les argiles F et Y. Mais la quantité adsorbée augmente avec la masse d'adsorbant et reste constante à près 0,1 g pour l'argile Fa. Ainsi une masse de 0,1 g des argiles (F, Y et Fa) est donc nécessaire pour l'adsorption de NET.

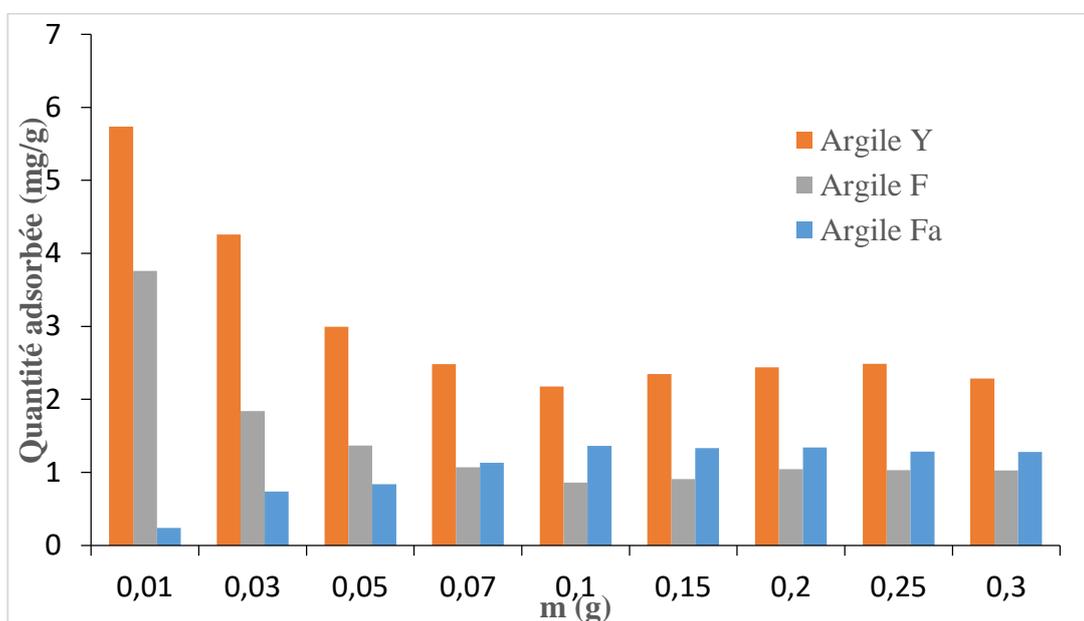


Figure 11 : Effet de la masse des argiles sur l'adsorption du NET.

I.3.3. Influence de la concentration initiale de l'adsorbat

Les résultats obtenus en faisant varier la concentration initiale sont représentés sur la figure 12. Ces résultats montrent l'influence de la concentration du NET sur l'adsorption.

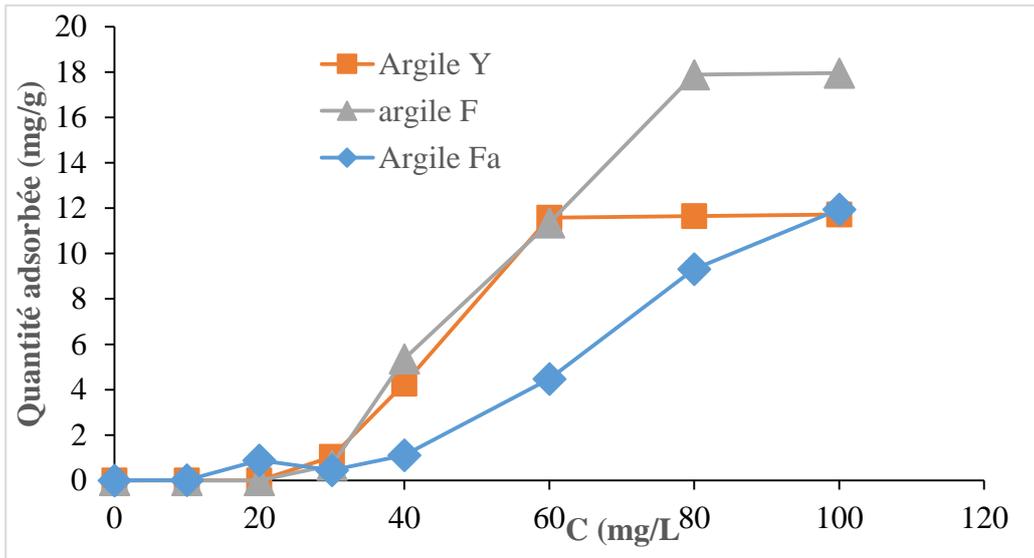


Figure 12 : Effet de la concentration sur l'adsorption du NET.

Pour les différentes argiles, on observe une évolution similaire de la quantité adsorbée, elle augmente avec l'augmentation de la concentration jusqu'à atteindre des paliers à des valeurs de 60 mg/L pour l'argile Y et 80 mg/L pour l'argile F. Avec l'argile activée Fa, nous n'avons malheureusement pas pu atteindre un palier dans la gamme de concentration étudiée.

I.3.4. Influence du pH de la solution

La figure 13 montre une évolution similaire de la quantité d'adsorption de toutes les argiles.

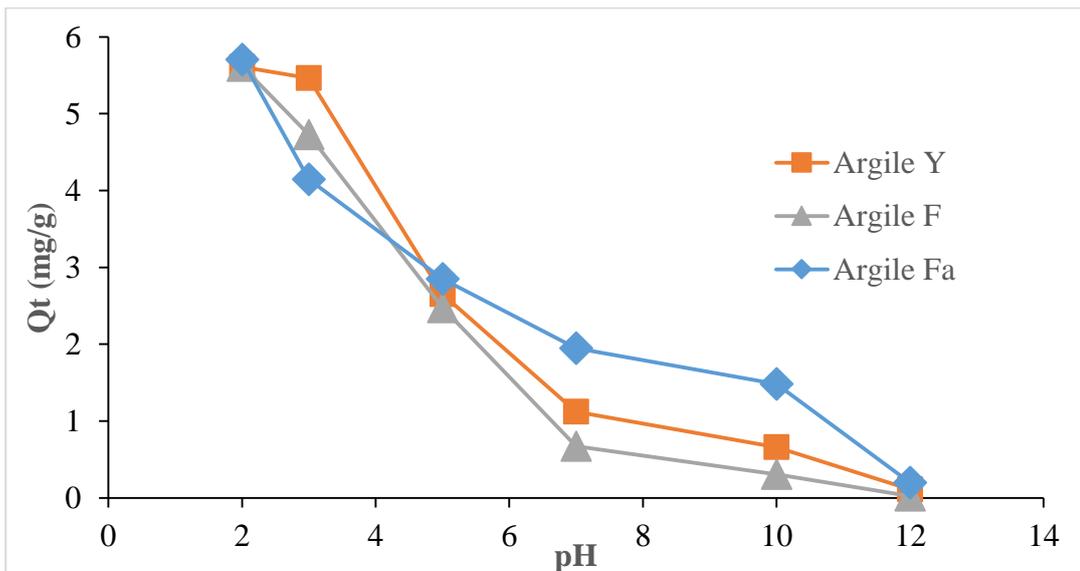


Figure 13 : Effet du pH sur l'adsorption du NET sur l'argile F, Y et Fa.

Cette quantité adsorbée diminue avec l'augmentation du pH de la solution utilisée jusqu'à s'annuler au pH = 12 pour toutes les argiles. On a donc une meilleure adsorption de la solution de NET aux pH très acides.

I.4. Modèles cinétiques d'adsorption

Les figures 14 et 15 représentent respectivement les cinétiques d'adsorption du pseudo premier ordre et du pseudo second ordre.

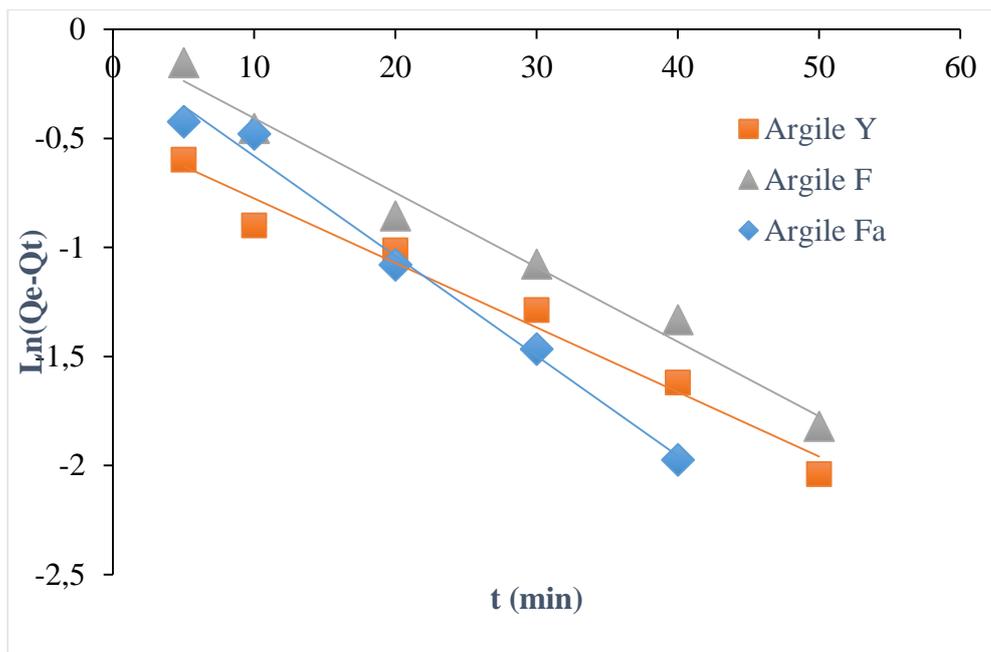


Figure 14 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre du NET sur l'argile F, Y et Fa.

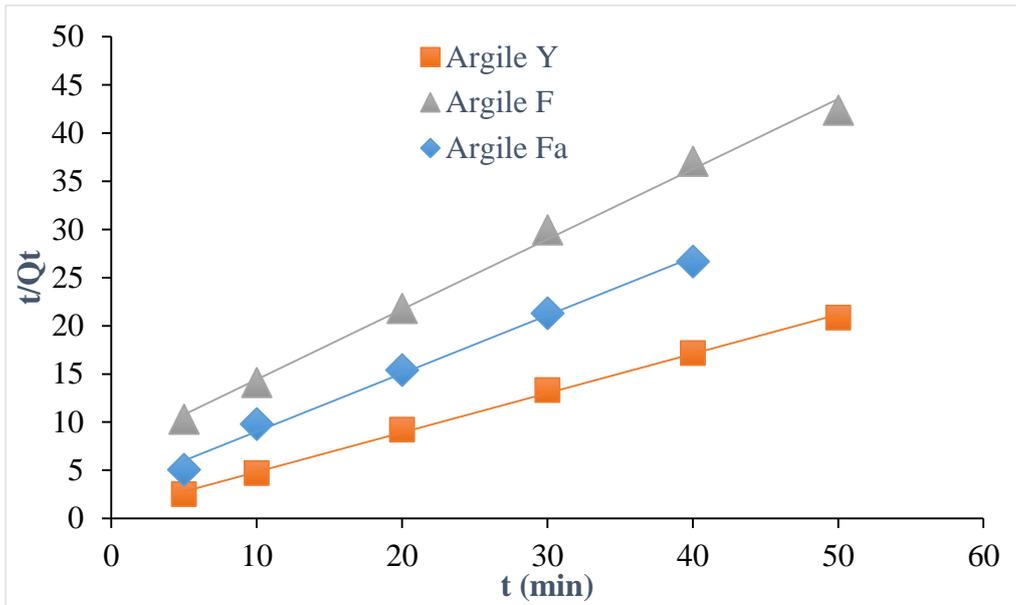


Figure 15 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du pseudo second ordre du NET sur l'argile F, Y et Fa.

Sur les figures 14 et 15, on observe une meilleure linéarité sur la représentation du pseudo second ordre (figure 15) que celle du pseudo premier (figure 14). Les différents paramètres des représentations graphiques des équations de pseudo premier ordre et pseudo second ordre obtenus sont résumés dans le tableau VII.

Tableau VII : Paramètres caractéristiques des cinétiques d'adsorption du NET.

Modèles	Paramètres	Argile Y	Argile F	Argile Fa
Pseudo premier ordre	$q_{e_{exp}}$ (mg/g)	2,528	1,341	1,638
	$q_{e_{cal}}$ (mg/g)	0,619	0,935	0,884
	k_1 (min^{-1})	0,029	0,034	0,045
	R^2	0,975	0,982	0,989
Pseudo second ordre	$q_{e_{exp}}$ (mg/g)	2,528	1,341	1,638
	$q_{e_{cal}}$ (mg/g)	2,548	1,372	1,659
	k_2 (L/mol.min)	0,223	0,074	0,121
	R^2	0,998	0,998	0,994

L'analyse du tableau VII montre que les valeurs des quantités adsorbées à l'équilibre calculées ($q_{e_{cal}}$) et les coefficients de corrélation (R^2) des équations de pseudo second ordre sont plus élevées que ceux de l'équation de pseudo premier ordre pour toutes les argiles. En plus, la

valeur de $q_{e,exp}$ est quasiment égale à celle de $q_{e,cal}$ dans le pseudo second ordre, alors qu'ils sont nettement différents dans le cas du pseudo premier ordre.

I.5. Modélisation des isothermes d'adsorption

Il existe plusieurs modèles qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption, mais dans notre étude nous avons utilisés deux modèles : modèles de Langmuir et de Freundlich, car ils sont les plus simples et les plus répandus. Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures 16 et 17.

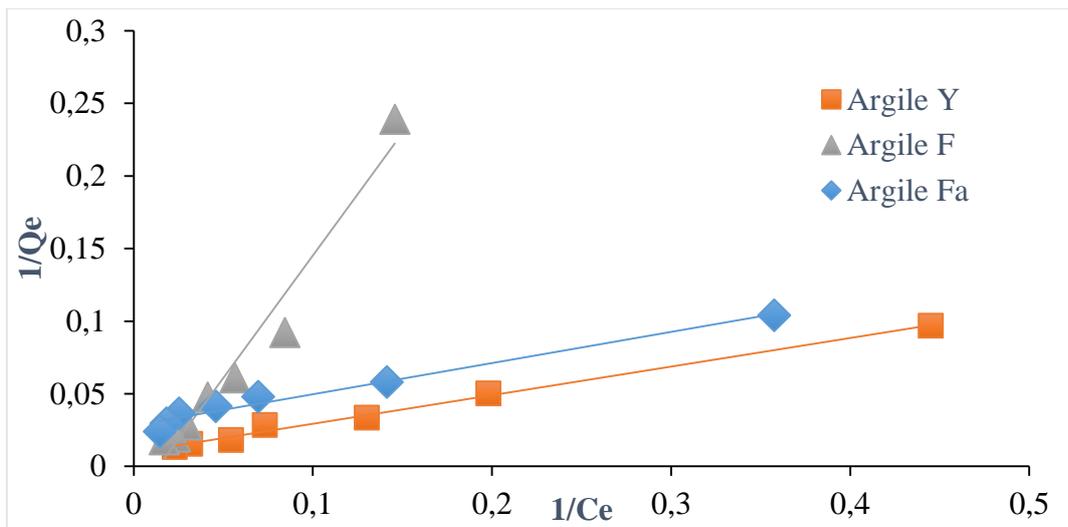


Figure 16 : Modèle de Langmuir pour l'argile de Y, de F et de Fa

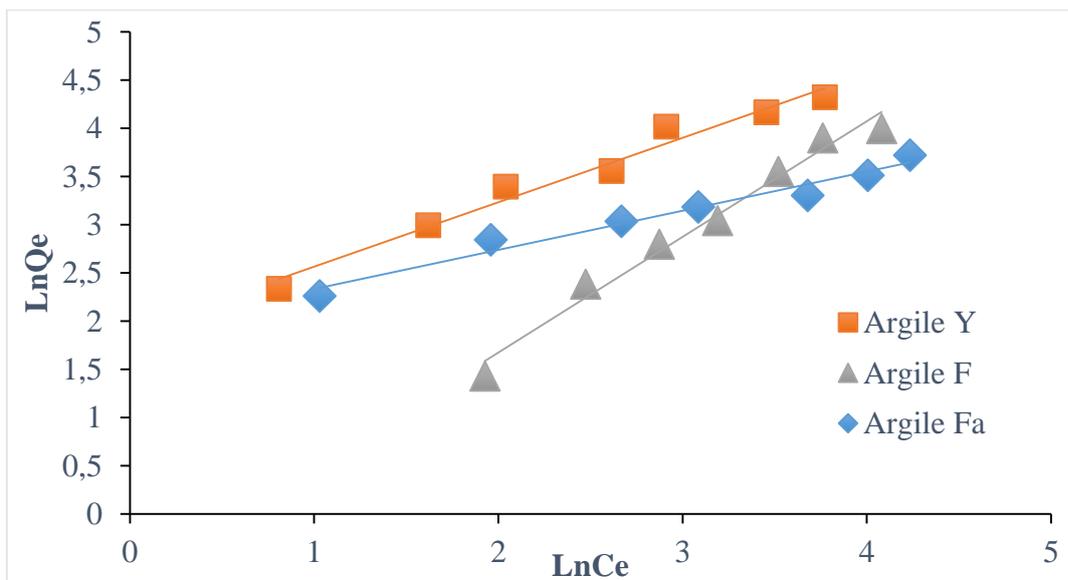


Figure 17 : Modèle de Freundlich pour l'argile de Y, de F et de Fa

Les représentations linéaires (figure 16 et 17) des valeurs expérimentales de ce processus d'adsorption nous ont permis de déterminer les paramètres d'équilibre et les valeurs des constantes de Langmuir et de Freundlich. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau VIII.

Tableau VIII : Constante de Langmuir et Freundlich.

Modèles	Paramètres	Argile Y	Argile F	Argile Fa
Langmuir	R^2	0,994	0,964	0,976
	Q_m (mg/g)	103,09	35,33	42,92
	K_L	0,05	0,02	0,03
	R_L	0,25	0,38	0,32
Freundlich	R^2	0,974	0,959	0,968
	K_F	6,66	2,06	5,86
	$1/n$	0,66	1,2	0,40

D'après le tableau VIII, on remarque que le modèle de Langmuir présente des valeurs du coefficient de corrélation plus élevées que celles de Freundlich, bien qu'elles soient toutes très proche de l'unité. Les deux modèles sont donc adéquats pour une bonne description des isothermes d'adsorption du NET sur l'argile Y, F et Fa.

II. Discussion

L'étude des paramètres influençant l'adsorption du NET par l'argile F, Y et Fa montre l'importance de ces paramètres dans l'élimination du colorant (NET). En effet, la figure 10 présente une phase rapide et une phase lente. La phase lente peut s'expliquer par une diminution ou une saturation des sites d'adsorption des adsorbants (Benaïssa, 2012). Le phénomène d'adsorption rapide en début de contact signifie qu'il y a un nombre important de sites disponibles pour l'adsorption du colorant. Quant à la phase lente, elle signifie que les sites d'adsorption sont de plus en plus occupés, donc moins disponibles, il s'en suit une diffusion vers les sites moins accessibles ralentissant la vitesse d'adsorption avant d'atteindre l'état d'équilibre. La stabilité de la quantité adsorbée au-delà de 60 min pour les argiles F, Y et Fa est due à une saturation des sites d'adsorption des argiles.

A l'équilibre, on a une quantité d'adsorption élevée pour l'argile Y (2,52 mg/g) par rapport à l'argile F (1,34 mg/g) et Fa (1,64 mg/g). La comparaison des trois argiles nous permet facilement de conclure que l'argile Y présente un pouvoir adsorbant supérieur à celles de F et Fa. Cela s'explique par les caractéristiques des argiles contenues dans les tableaux (III, IV et V). En effet, l'argile Y est plus riche en minéraux argileux avec un taux de 52% contrairement à l'argile F qui possède 35% de minéraux argileux. De plus, l'argile Y contient, en plus de la kaolinite, des Illites (10%) qui sont des minéraux argileux de type 2/1 alors que l'argile F ne possède que de la kaolinite, de type 1/1 en pourcentage plus réduit que F. Les minéraux argileux de type 2/1 sont connus plus pour leur capacité d'adsorption plus élevée que celles de type 1/1 (Gu *et al.*, 2019). En outre, la goethite qui représente 10% de l'argile de Yaou et qui est absent de l'argile de Fronan, est un minéral qui a aussi des propriétés d'adsorption. Il contribue à la capacité élevée d'adsorption de Y par rapport à F et Fa. La surface spécifique est aussi un indicateur de comparaison des quantités adsorbées. La différence de capacités d'adsorption des trois argiles se justifie aussi par la surface spécifique de l'argile Y (41,6 m²/g) plus élevée que celles de l'argile Fa et F (18,3 m²/g).

La chute de la quantité adsorbée en fonction de la masse d'adsorbant (figure 11) pour l'argile F et Y, au moment où elle augmente pour l'argile Fa est dû à l'accessibilité des sites d'adsorption et la surface mise en contact (Bennadji & Radouani, 2017). Cela signifie que les sites d'adsorption diminuent pour l'argile F et Y et augmente pour l'argile Fa, mais l'argile Y a une quantité adsorbée meilleur que l'argile F et Fa. Au-delà 0,1 g, les sites d'adsorption sont saturés pour toutes les argiles provoquant l'invariabilité de la quantité adsorbée.

L'augmentation de la quantité adsorbée jusqu'à l'apparition d'un palier indiquant la saturation des sites d'adsorption pour l'argile F et Y obtenue sur la figure 12 peut être justifiée par l'épuisement de tous les sites actifs qui existent au niveau de la surface de ces supports (Wang *et al.*, 2009). On peut aussi l'expliquer par l'existence d'un fort gradient de la concentration en NET entre la solution et la surface des argiles. Par contre, l'absence de palier avec la courbe de Fa montre que la saturation n'est pas encore atteinte. L'argile Fa pourrait adsorber des quantités importantes du NET. Il aurait fallu augmenter les concentrations en colorant pour atteindre le seuil de saturation de l'argile Fa. Ces résultats obtenus sont similaires aux résultats de l'adsorption des colorants sur différents adsorbants tels que : la kaolinite, l'illite et d'autres adsorbants (Errais, 2011 ; Boumelik, 2016).

L'étude de l'effet du pH (figure 13) a montré que le processus d'élimination du NET est réellement influencé par le pH de la solution. La chute de la quantité d'adsorption avec l'augmentation du pH s'explique par la présence des ions OH^- dans la solution qui provoque une compétition avec le NET sur les sites d'adsorption des argiles. En effet, aux pH acides, le nombre de sites chargés positivement augmente favorisant l'adsorption des anions par le phénomène d'attraction électrostatique, par contre en milieu basique, les adsorbants prennent une charge négative qui entraîne la répulsion des charges des ions OH^- de la surface de l'adsorbant (Bennadji & Radouani, 2017). Ces résultats sont en accord avec d'autres études montrant que le pH joue un rôle important dans l'adsorption des colorants. En outre, cette augmentation du pH allant d'un milieu acide à basique s'explique par l'augmentation des charges négatives des particules d'argile agissant comme forces de répulsion envers les groupes SO_3 de la molécule de colorant, et par l'augmentation des ions OH^- (Nejib *et al.*, 2015).

Les modèles cinétiques représentés sur les figures 14 et 15 représentent respectivement les données expérimentales modélisées à l'aide des équations de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre. Selon les valeurs des paramètres issus de ces modélisations résumées dans le tableau VII, de meilleurs coefficients de corrélation ont été obtenues par l'application du modèle pseudo-second ordre. Selon Bennadji & Radouani (2017), plus le coefficient de corrélation est élevé plus le modèle est favorable. En s'appuyant sur ce résultat, on peut dire que le modèle pseudo-second ordre décrit correctement les données cinétiques. En plus, les valeurs de la quantité adsorbée calculée (2,55, 1,37 et 1,66 mg/g) sont très proche des valeurs expérimentales (2,53, 1,34 et 1,64 mg/g) respectivement de l'argile Y, F et Fa pour le second-ordre.

La modélisation des isothermes d'adsorption des argiles sur le NET a été effectuée avec deux modèles d'équilibre de Langmuir (figure 16) et de Freundlich (figure 17). Selon les résultats obtenus dans le tableau VIII, les coefficients de corrélation ($R^2 > 0,95$) des deux modèles sont proches de 1. Mais les valeurs R^2 de Langmuir sont plus élevées que celles de Freundlich. Ceci signifie que le modèle de Langmuir décrit mieux les isothermes que celui de Freundlich. Le mécanisme d'adsorption du NET sur nos argiles est donc décrit par le modèle de Langmuir qui suppose que l'adsorption est monocouche et a lieu aux sites homogènes spécifiques de l'adsorbant.

Dans l'ensemble, l'argile Fa présente une légère meilleure adsorption par rapport à l'argile F. Cela signifie que l'activation a apporté des modifications sur les propriétés de l'argile F que nous n'avons pas pu caractériser après l'activation.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Dans cette étude, l'argile de Yaou (Y), de Fronan (F) et de Fronan activée (Fa) ont été utilisées comme adsorbants pour l'élimination d'un colorant anionique (Noir Eriochrome T : NET), afin de comparer les capacités d'adsorption de ces trois argiles. Les valeurs ou quantités optimales des paramètres influençant l'adsorption ont été déterminées : temps d'équilibre (60 min), masse (0,1 g), concentration (60 mg/l, 80 mg/l) et pH (2). Avec ces valeurs optimales, le modèle cinétique du second ordre décrit mieux la cinétique d'adsorption. Quant à la modélisation des isothermes d'adsorption, les modèles de Langmuir et de Freundlich peuvent être appliqués sur l'adsorption du NET, mais le modèle de Langmuir est plus adapté. La quantité maximale de NET adsorbée est 103,09 mg/g pour l'argile Y, 35,33 mg/g pour l'argile F et 42,92 mg/g pour l'argile Fa.

On peut donc conclure que, par ordre de classement, l'argile de Yaou (Y) a la plus grande capacité d'adsorption de NET suivie de l'argile activée de Fronan (Fa) et enfin l'argile brute de Fronan (F) possède la capacité d'adsorption la plus faible. Bien que l'activation à l'acide sulfurique semble améliorer la capacité d'adsorption de l'argile de Fronan, cet effet n'était pas aussi important.

Comme perspectives, les travaux de cette étude devront se poursuivre dans le but :

- d'améliorer la méthode d'activation des argiles ;
- d'étudier l'influence de la température ;
- d'étudier d'autres colorants ;
- d'étudier l'influence de la goethite (α - FeOOH) sur l'adsorption du NET.

REFERENCES

REFERENCES

- Acho Y.F. (2015). Cinétique de dégradation photochimique du Crystal violet en milieu aqueux dilué. Mémoire de Master, Université Nangui Abrogoua (Abidjan, Côte d'Ivoire), 48 p.
- Amirouche L. (2011). Etude du pouvoir de sorption du cuivre (II), du Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes. Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (Tizi-Ouzou, Algérie), 107 p.
- Auta M. & Hameed B.H. (2014). Composite chitosan-argile comme adsorbant hautement efficace et peu coûteux pour l'adsorption discontinue et en lit fixe du bleu de méthylène. *Revue de génie chimique*, 237: 352–361.
- Benaissa A. (2012). Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle. Mémoire de Master, Université Abou Bakr Balkaid, (Tlemcen, Algérie), 65 p.
- Bennadji F.Z. & Radouani F.Z. (2017). L'élimination de méthyle orange par adsorption sur l'Argile Naturelle. Memoire de Master En Science Et Technologies, Genie Chimique, Université Echahid Hamma Lakhdar. El Oued (El Oued, Algeria), 65 p.
- Bentahar Y. (2016). Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse. Thèse de Doctorat, Université de Nice-Sophia Antipolis (Nice, France), 171 p.
- Bougedah N. (2007). Etude de l'adsorption de micropolluant organique sur la bentonite. Thèse de Magister, Université de Skikda (Skikda, Algérie), 90 p.
- Boumelik M. (2016). Etude de l'adsorption d'un polluant sur des matériaux de la région de Béchar. Mémoire de Magister, l'Université des sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf (Oran, Algérie), 66 p.
- Bouziane N. (2007). Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur le bentonite et le charbon actif en poudre. Mémoire de Master, Université Mentouri Constantine (Constantine, Algeria), 155 p.
- Busca G., Ramis G. & Lorenzelli V. (1989). FT-IR study of the surface properties of polycrystalline vanadia. *Journal of Molecular Catalysis*, 50(2): 231–240.

-
- Caillère S., Hénin S. & Rautureau M. (1982). Minéralogie des argiles. 1: Structure et propriétés physico-chimiques. 8, Paris, France, 184 p
- Cardot C. (1999). Les traitements de l'eau: procédés physico-chimiques et biologiques : cours et problèmes résolus : génie de l'environnement. Ellipses-Marketing, Paris, 247 p
- Coulibaly V. (2013). Contribution à l'étude des argiles consommées en Côte d'Ivoire : Minéralogie, Réactivité dans les conditions digestives, Radioactivité. Thèse de Doctorat, Université Félix Houphouët-Boigny (Abidjan, Côte d'Ivoire), 153 p.
- Djeflal L. (2008). Elimination, par adsorption sur argile locale, des ions métalliques contenus dans les eaux de rejet industriel de la région d'Annaba. Mémoire de Magister En Chimie Physique, Université Badji-Mokhtar, Annaba (Annaba, Algérie), 59 p.
- Djellabi R. (2015). Contribution de la photocatalyse à l'élimination des polluants industriels. Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar–Annaba (Annaba, Algérie), 148 p.
- Djepang S.A., Laminsi S., Djakaou I.-S. & Koyaouili T. (2014). Élimination du Noir Eriochrome T par plasma glidarc. *Revue des sciences de l'eau*, 27(1): 71–78.
- Errais E. (2011). Réactivité de surface d'argiles naturelles : Etude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de Doctorat En Géochimie de L'Environnement, Université de Strasbourg (Strasbourg, France), 210 p.
- Grim R.E. (1962). Applied clay mineralogy. New York, 422 p
- Gu S., Kang X., Wang L., Lichtfouse E. & Wang C. (2019). Clay mineral adsorbents for heavy metal removal from wastewater: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 17(2): 629–654.
- Guiza S. & Bagane M. (2013). Étude cinétique de l'adsorption du rouge de Congo sur une bentonite. *Revue des sciences de l'eau*, 26(1): 39–50.
- Hammami S. (2008). Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de Doctorat En Géomatériaux, Université Paris-Est et Tunis El Manar (Tunis, Tunisie), 175 p.
- Hunger K. (2003). Industrial dyes: chemistry, properties, applications. Wiley-VCH, Weinheim, 660 p

-
- Jozja N. (2003). Etude de matériaux argileux albanais: Caractérisation multi-échelle d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité. Thèse de Doctorat, Université d'Orléans (Orléans, France), 294 p.
- Kebiche O. (1996). Biodégradabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants. Thèse de Magistère, Université Mentouri Constantine (Constantine, Algérie), 117 p.
- Khan S.U. (1980). Pesticides in the soil environment. 5, Elsevier Scientific Pub. Co.; distributors for the U.S. and Canada, Elsevier/North-Holland, Amsterdam; New York: New York, 240 p
- Koffi A.A.A. (2017). Caractérisation physico-chimique de quelques matériaux argileux de Côte d'Ivoire. Mémoire de Master, Université Nangui Abrogoua (Abidjan, Côte d'Ivoire), 45 p.
- Kouamé N.A. (2021). Stabilisation, par le ciment, de blocs de terre argileuse incorporant des tourteaux de karité. Thèse de Doctorat En Physique-Chimie Des Matériaux Inorganiques, Université Félix Houphouët-Boigny (Abidjan, Côte d'Ivoire), 170 p.
- Kushwaha A.K., Gupta N. & Chattopadhyaya M.C. (2014). Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*. *Journal of Saudi Chemical Society*, 18(3): 200–207.
- Kushwaha S., Soni H., Ageetha V. & Padmaja P. (2013). An Insight Into the Production, Characterization, and Mechanisms of Action of Low-Cost Adsorbents for Removal of Organics From Aqueous Solution. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 43(5): 443–549.
- Mansour H.B., Boughzala O., Dridi dorra, Barillier D., Chekir-Ghedira L. & Mosrati R. (2011). Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau*, 24(3): 209–238.
- Mekhalef B., Kacha S., Leboukh A. & Belaid K.D. (2018). Étude comparative de l'adsorption du colorant Victoria Bleu Basique à partir de solutions aqueuses sur du carton usagé et de la sciure de bois. *Revue des sciences de l'eau*, 31(2): 109–126.
- Melouki S., Reffas A., Merrouche A., Reinert L. & Duclaux L. (2020). Biochars issus de roseau commun pour l'adsorption du méthylorange en solution aqueuse. *Revue des sciences de l'eau*, 32(4): 349–367.

-
- Miyata S. & Hirose T. (1998). Adsorption of N₂, O₂, CO₂ and I₂ on hydrotalcite- like system : [Fe(CN)₆]₁₄. *Clays and Clay Minerals*, 26: 441–447.
- Montgomery J.M. ed. (1985). *Water treatment principles and design*. Wiley, New York, 696p
- Mouaziz S. (2012). Préparation et caractérisation des bentonites modifiées par des sels de Bisimidazolium : application à l'adsorption du bleu de Telon. Mémoire de Master, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen (Tlemcen, Algérie), 86 p.
- Nejib A., Joelle D., Fadhila A., Sophie G. & Malika T.-A. (2015). Adsorption of anionic dye on natural and organophilic clays: effect of textile dyeing additives. *Desalination and Water Treatment*, 54(6): 1754–1769.
- Shore J. (2002). *Colorants and auxiliaries: organic chemistry and application properties*. Society of dyers and colourists, Bradford, West Yorkshire, England,
- Swamy J. (1998). The bio décoloration of textile dyes by the withe rot fungus trametes versicolor. Thèse de Doctorat, University Kingston (Kingston-upon-Thames, Angleterre), 217 p.
- Swartzen-Allen S.L. & Egon M. (1974). Surface and colloid chemistry of clays chemical reviews. 74(3): 385–400.
- Tafer R. (2007). Photodégradation directe et induite de micropolluant organique (cas d'un colorant Azoïque). Thèse de Doctorat, Université Mentouri Constantine (Constantine, Algerie), 129 p.
- Valencia F. (2008). Caractérisation des particules fines d'un matériau granulaire de fondation par l'essai au bleu de méthylène. Mémoire de Maîtrise, Université Laval (Québec, Canada), 109 p.
- Vincent R. (2008). Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique. Thèse de Doctorat, Université de pierre et Marie Curie (Paris, France), 270 p.
- Wang S., Nan Z., Li Y. & Zhao Z. (2009). The chemical bonding of copper ions on kaolin from Suzhou, china. *Desalination*, 249: 991–995.

- Weber W.J., McGinley P.M. & Katz L.E. (1991). Sorption phenomena in subsurface systems: Concepts, models and effects on contaminant fate and transport. *Water Research*, 25(5): 499–528.
- Wetshondo O.D. (2012). Caractérisation et valorisation des matériaux argileux de la Province de Kinshasa. Thèse de Doctorat, Université de Liège (Kinshasa, RD Congo), 218 p.
- Yahiaoui N. (2012). Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium hydroxyapatite et charbon actif. Mémoire de Magister, Université de TiziOuzou (TiziOuzou, Algérie), 258 p.
- Zemouri K. & Zougagh D. (2019). Etude de l'adsorption de colorants organiques (Bleu de Méthylène et Méthyle Orange) sur les coquilles de noix de coco. Mémoire de Master En Génie des Procédés, Génie Chimique, Université Abderrahmane Mira de Bejaïa (Bejaïa, Algérie), 80 p.

RESUME

L'objectif de ce mémoire était de comparer la capacité d'adsorption de l'argile de Yaou (Y) et Fronan (F) à l'état brute et l'argile activée de Fronan (Fa) sur un colorant anionique (Noir Eriochrome T : NET). Les paramètres réactionnels influant l'adsorption ont été étudiés et l'application des modèles cinétiques et isothermes ont été détaillés. Les résultats obtenus ont montré que les paramètres comme le pH, la masse et la concentration influence considérablement la capacité d'adsorption de chaque adsorbant. La modélisation cinétique a montré que le modèle de pseudo-second ordre traduit parfaitement les données expérimentales de l'adsorption avec une quantité d'adsorption à l'équilibre de 2,55 mg/g, 1,37 mg/g et 1,66 mg/g du NET respectivement pour Y, F et Fa. En outre, le modèle de Langmuir présente une meilleure description des données des isothermes expérimentales d'adsorption avec une quantité maximale adsorbée de 103,09 mg/g pour l'argile Y, 35,33 mg/g pour l'argile F et 42,92 mg/g pour l'argile Fa. Ainsi, l'argile Y présente une meilleure capacité adsorption suivi de l'argile Fa et enfin l'argile F. L'activation a eu un faible effet d'amélioration sur la capacité d'adsorption de l'argile de Fronan.

Mot clés : Argile, adsorption, Noir Eriochrome T, Fronan et You.

ABSTRACT

The objective of this work was to compare adsorption capacity of the clay from Yaou (Y), Fronan (F) and activated clay from Fronan (Fa) on an anionic dye (Eriochrome Black T : EBT). The reaction parameters influencing adsorption were investigated and the application of kinetic and isothermal models were detailed. The results obtained showed that parameters such as pH, mass and concentration considerably influence the adsorption capacity of each adsorbent. Kinetic modeling has shown that the pseudo-second order model perfectly reflects the experimental data of adsorption with an equilibrium quantity of 2.55 mg/g, 1.37 mg/g and 1.66 mg/g respectively for Y, F and Fa. In addition, the Langmuir model presents a better description of the experimental adsorption isotherms with a maximum quantity of EBT adsorbed of 103.09 mg/g for clay Y, 35.33 mg/g for clay F and 42.92 mg/g for clay Fa. Thus, clay Y has a better adsorption capacity followed by clay Fa and finally clay F. Activation had a weak effect of improvement on the adsorption capacity of Fronan clay.

Keywords: Clay, adsorption, Black Eriochrome T, Fronan and Yaou.