

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة البحث العلمي ووزارة التعليم العالي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mustapha STAMBOULI
Mascara
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie



جامعة مصطفى اسطمبولي
معسكر

THESE de DOCTORAT en Sciences

Spécialité : Chimie des Matériaux

Intitulée

**Elaboration des complexes d'organo et inorgano-argileux
en vue de l'utilisation dans le traitement des eaux**

Présentée par : M^{me} LELLOU Salima

Le 13/05/2024

A la salle de conférences de la faculté SE

Devant le jury :

Président	YAHIAOUI Ahmed	Professeur	Université de Mascara
Examineur	BENKOUIDER Mustapha Ali	Professeur	Université de Mascara
Examineur	GHERRAS Hammou	MCA	Université de Mascara
Examineur	CHOUAIIH Abdelkader	Professeur	Université de Mostaganem
Co-Rapporteur	BENHEBAL Hadj	Professeur	Université de Tiaret
Rapporteur	MAROUF Réda	Professeur	Université de Mostaganem

Année Universitaire : 2023/2024

LISTE DES ABREVIATIONS

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

SOMMAIRE

CHAPITRE I

GENERALITES

I.1 LES ARGILES	6
I.1.1. Introduction	6
I.1.2. Définitions	6
I.1.3. Familles de minéraux argileux	8
I.1.4. La Bentonite	10
I.1.5. Les propriétés des argiles	12
I.2. LES NANOCOMPOSITES	13
I.2.1. Introduction	13
I.2.2. Définition	14
I.2.3. Type des nanocomposites	14
I.2.4. Préparation des nanocomposites	15
I.2.5. Applications des nanocomposites	16
I.3 MINERAUX D'ARGILES A PILIERS	16
I.3.1 Synthèse des argiles intercalées à piliers (PILC)	18
I.4 LES COLORANTS	23
I.4.1 Définition	23
I.4.2. Les colorants acides ou anioniques	24
I.4.3. Les colorants basiques ou cationiques	24
I.4.4. Toxicité et impact environnemental	25
I.5. LES DIFFERENTES METHODES DE TRAITEMENTS DE LA POLLUTION	26
I.5.1.Méthode biologique	26
I.5.2. Méthode chimique	27

I.5.3. Méthode thermique	27
I.6. PHENOMENE D'ADSORPTION	28
I.6.1. Définition	29
I.6.2. Types d'adsorption	29
I.6.3. Le mécanisme de l'adsorption	30
I.6.4. L'isotherme d'adsorption	31
I.7. METHODES DE CARACTERISATION	33
I.7.1. Diffraction aux rayons X pour les poudres	33
I.7.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	35
I.7.3. Analyse thermique	37
I.7.4 Microscopie électronique à balayage	38
I.7.5. Généralités sur la surface spécifique	40
I.8. CONCLUSION	44

CHAPITRE II

SYNTHESE ET CARACTERISATION DES NANOCOMPOSITES

II.1. INTRODUCTION	50
II.2. CARACTERISATION DE LA BENTONITE PURIFIEE	50
II.2.1. Provenance de la bentonite de M'Zila	50
II.2.2. Composition chimique	51
II.2.3. Analyse par diffraction des rayons X	52
II.2.4. Spectrométrie infrarouge (IR)	53
II.2.5. Analyse thermique	54
II.2.6. Microscopie électronique à balayage	55
II.3. SYNTHESE ET CARACTERISATION DES NANOCOMPOSITES BENTONITE/ POLYMER	55
II.3.1. Introduction	56
II.3.2. Synthèse et caractérisation des nano composites	56

II.3.4. Analyse par diffraction des rayons X	57
II.3.5. Analyse par FTIR	58
II.3.6. Microscopie électronique à balayage	59
II.3.7 Point de charge zéro	62
II.3.8. Caractérisation texturale	63
II.3.9. Enthalpie libre de la phase adsorbée	67
II.3.10. Chaleur isostérique	68
II.4 CONCLUSION	69

CHAPITRE III

RECUPERATION DU BLEU TRIACRYL PAR LES NANOCOMPOSITES BENTONITE-POLYMERE

III.1. INTRODUCTION	72
III.2. RECUPERATION DU BLEU TRIACRYL (BT)	73
III.2.1. Le bleu de triacryl	73
III.2.2. Conditions opératoires	74
III.2.3 Effet du ratio solide/solution	76
III.2.4 Effet du Ph	76
III.3 CINETIQUE D'ADSORPTION	78
III.3.1 Modèle de pseudo-premier ordre	79
III.3.2 Modèle de pseudo-second ordre	80
III.3.3 Modèle de diffusion intraparticulaire	82
III.3.4 Modèle de diffusion de Boyd	84
III.4 ISOTHERMES D'ADSORPTION	86
III.5 AFFINITE D'ADSORPTION	88
III.6 DESCRIPTION DES ISOTHERMES	89
III.6.1 Généralités	89

III.6.2 Isotherme de Langmuir	89
III.6.3 Isotherme de Freundlich	91
III.6.4 Modèle de Langmuir – Freundlich	92
III.7 GRANDEURS THERMODYNAMIQUES	93
III.8 CONCLUSION	96

CHAPITRE IV

SYNTHESE ET CARACTERISATION DE LA BENTONITE PONTEE

IV.1 INTRODUCTION	104
IV.2 SYNTHESE ET CARACTERISATION DE LA BENTONITE PONTEE	104
IV.2.1 Synthèse des nanocomposites	104
IV.2.2 Analyse par diffraction des rayons X	105
IV.2.3 Analyse par FTIR	106
IV.2.4 Microscopie électronique à balayage	108
IV.2.5 Point de charge zéro	111
IV.2.6 Caractérisation texturale	111
IV.2.7 Enthalpie libre de la phase adsorbée	111
IV.2.8 Chaleur isostérique	115
IV.3 CONCLUSION	116

CHAPITRE V

RECUPERATION DU VIOLET DE GENTIANE PAR LA BENTONITE PONTEE

V.1 INTRODUCTION	120
V.2 RECUPERATION DU VIOLET DE GENTIANE (VG)	121
V.2.1 Violet de gentiane	121

V.2.2 Conditions opératoires	121
V. 3. ETUDE DE PARAMETRES D'ADSORPTION	123
V.3.1 Rapport solide-liquide	123
V.3.2. Effet du pH	124
V.4 CINETIQUE D'ADSORPTION	125
V.4.1 Modèle de pseudo premier ordre	126
V.4.2 Modèle de pseudo-second ordre	128
V.4.3 Modèle de diffusion intraparticulaire	129
V.5 ISOTHERMES D'ADSORPTION	130
V.5.1 Modèle de Langmuir	133
V.5.2 Modèle de Freundlich	135
V.5.3 Modèle de Langmuir – Freundlich	136
V.6. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES	139
V.7 CONCLUSION	140

LISTE DES ABREVIATIONS

- ATD : analyse thermique différentielle
ATG : analyse thermique gravimétrique
B : bentonite de M'Zila
BET.: Brunauer-Emmett-Teller
BJH ; Barrett-Joyner-Halenda
BO 120 : bentonite modifiée par l'oxyde spinelle $ZnCr_2O_4$ traité à 120°C
BO 650 : bentonite modifiée par l'oxyde spinelle $ZnCr_2O_4$ traité à 650°C
BP : bentonite modifiée par le poly para hydroxyde benzoïque acide
BT : bleu triacryl
Ce : la concentration à l'équilibre (mg/L)
d : distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller h, k, l
ERM : l'erreur relative moyenne
DRX : diffraction des rayons des rayons X
 I_{001} : Intensité de la première réflexion de la phase intercalée
 I_{-001} : Intensité de la réflexion résiduelle (0 0 1) dans l'intercalaire.
I.E.P : point isoélectrique
IRTF: Infra rouge à transformée de Fourier
 K_1 : constante de vitesse d'adsorption de pseudo- ordre un (g/mg.h)
 K_2 : constante de vitesse apparente de la seconde -order (g/mg.h)
 K_F : Constante tenant compte de la capacité d'adsorption (L/g)
 K_L : Constante d'équilibre d'adsorption, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg).
 K_{LF} : Constante d'équilibre relative au modèle de Langmuir – Freundlich $(L/mg)^{1/n}$.
 K_{id} : constante de la diffusion intra particule ($mg\ g^{-1}\ min^{-1/2}$)
m : la masse d'argile (g)
MEB: microscope électronique à balayage
PZC : point de charge zéro
n : Nombre entier représentant l'ordre de diffraction
 Q_t : Quantité d'adsorbat au temps t ($mg\ .g^{-1}$)
 Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)
 Q_m : quantité maximale d'adsorption ($mg\ .g^{-1}$)
 R^2 : coefficient de détermination
t : temps de contact (min)
V ; le volume (ml)
VG : violet de gentiane
 θ : Angle de Bragg
 λ : longueur d'onde de la radiation utilisée Coefficient d'extinction molaire (L/mole.cm)

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Classification des phyllosilicates selon la séquence d'empilement	9
Tableau I.2 : Caractéristiques des minéraux	12
Tableau I.3 : La différence entre adsorption physique et adsorption chimique	30
Tableau II.1 : Composition chimique exprimée en pourcentage massique d'oxyde	51
Tableau II.2: Paramètres texturaux des différents matériaux	65
Tableau II.3: Chaleur isostérique d'adsorption de N_2 d'après l'équation de D.R	65
Tableau III.1. Les principales caractéristiques physico-chimiques du bleu triacryl	74
Tableau III.2: Conditions opératoires considérées pour l'adsorption du bleu triacryl	75
Tableau III.3: Paramètres cinétiques du pseudo-premier ordre pour le bleu triacryl	80
Tableau III.4: Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre pour le bleu triacryl	81
Tableau III.5: Paramètres cinétiques de la diffusion intraparticulaire pour le bleu triacryl	84
Tableau III.6: Paramètres cinétiques de la diffusion de Boyd pour le bleu triacryl	85
Tableau III.7 : Capacités d'adsorption des différents matériaux adsorbants pour l'élimination du colorant bleu triacryl	88
Tableau III.8: Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir pour l'adsorption de bleu triacryl	90
Tableau III.9: Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich pour l'adsorption de bleu triacryl	91
Tableau III.10: Paramètres ajustés estimés par régression non-linéaire pour l'adsorption de bleu triacryl	93
Tableau III.11 : Grandeurs thermodynamiques pour le bleu triacryl	96
Tableau VI.1: Paramètres texturaux des différents matériaux	113
Tableau IV.2: Chaleur isostérique d'adsorption de N_2 d'après l'équation de Dubinin-Radushkevich.	116
Tableau V.1. Les principales caractéristiques physico-chimiques du violet de gentiane	121
Tableau V.2: Conditions opératoires considérées pour l'adsorption du VG	122

Tableau V.3 : Constantes cinétique du modèle pseudo premier ordre	127
Tableau V.4 : Paramètres cinétique du modèle pseudo second ordre	128
Tableau V.5 : Paramètres cinétiques du modèle de diffusion intra-particulaire	130
Tableau V.6 : Capacités d'adsorption des différents matériaux adsorbants pour l'élimination du violet de gentiane	133
Tableau V.7: Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir pour l'adsorption du VG	134
Tableau V.8: Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich pour l'adsorption du VG	135
Tableau V.9: Paramètres ajustés par régression non-linéaire pour l'adsorption du VG	137
Tableau V.10: Grandeurs thermodynamiques pour l'adsorption du VG	139

LISTE DES FIGURES

Figure I.1: Structures élémentaires des feuillets d'argile	7
Figure I.2: La structure d'une montmorillonite	11
Figure I.3 : Représentation de la structure des nanocomposites	15
Figure I.4. Représentation schématique du processus de pilier d'argile	23
Figure I.5. Structure chimique du rouge acide 57	24
Figure I.6. Structure chimique du bleu de méthylène	25
Figure I.7 : Schéma du mécanisme de transfert de matière dans le procédé d'adsorption : 1-diffusion externe ; 2-diffusion de surface ; 3-diffusion interne ; 4 dans les pores	27
Figure 1.8: Classification des isothermes d'adsorption en phase aqueuse	32
Figure I.9: Principe du diffractomètre à poudre dans la géométrie de Bragg Brentano	34
Figure I.10: Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier	36
Figure I.11 : Schéma représentatif du SETARAM Netzsch Sta 409C instruments (Germany)	37
Figure I.12 : Schéma d'un microscope électronique à balayage	39
Figure I.13: Schéma de l'appareil d'adsorption 2100 E	43
Figure II.1: Localisation du Gisement de M'Zila	51
Figure II.2: Diffractogrammes de la bentonite purifiée	53
Figure II.3: Spectre FTIR de la bentonite purifiée	54
Figure II.4 : Analyse thermique différentielle et gravimétrique de la bentonite de M'Zila	55
Figure II.5 : Clichés MEB de la bentonite purifiée agrandissement x15000 et x50000	56
Figure II.6 : Spectre DRX de la bentonite purifiée et modifiée	57
Figure II.7: Spectres FTIR de la bentonite purifiée (B) et modifiée (BP).	58
Figure II.8 : Photo M.E.B de la bentonite purifiée et modifiée	60
Figure II.9 : Schéma de l'exfoliation partielle de la bentonite de M'Zila	61
Figure II.10 : EDX de la bentonite non modifiée (G) et modifiée (H)	61
Figure II.11 : Détermination PZC de la bentonite purifiée (B) et modifiée (BP)	62
Figure II.12: Isothermes d'adsorption-désorption de N ₂ de la bentonite purifiée et modifiée	63
Figure II.13: Distribution de la taille des pores de la bentonite purifiée (B) et modifiée (BP)	66
Figure II.14: Evolution de l'enthalpie libre de la bentonite purifiée et modifiée par le poly p-hydroxybenzoïque acide	67
Figure III.1: Effet de la concentration solide/liquide sur la quantité adsorbée du BT par la	76

bentonite purifiée et modifiée

Figure III.2: Effet du pH sur l'adsorption du BT adsorbée par la bentnite purifiée et modifiée	77
Figure III.3: Cinétique d'élimination de BT par la bentonite (T=25°C, pH = 7, [BT] _o = 40 mg/L, v = 20 mL, m = 20 mg)	78
Figure III.4 : Application du modèle pseudo-premier ordre à l'adsorption du BT	79
Figure III.5 : Application du modèle de pseudo second- ordre à l'adsorption du BT	81
Figure III.6 Application du modèle de diffusion intraparticulaire	83
Figure III.7: Application du modèle de diffusion de Boyd à l'adsorption du BT par la bentonite purifiée et modifiée	84
Figure III.10: Isothermes d'adsorption du BT par la bentonite purifiée et modifiée	87
Figure III.11: Affinité d'adsorption BT par la bentonite purifiée et modifiée (T = 20 °C, t = 60 min, pH =7, V = 20 mL, m = 20 mg)	89
Figure III.13 : Isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir – Freundlich appliqués aux bentonites purifiée et modifiée (pH = 7, V = 20 mL, masse = 20 mg, t = 1h)	94
Figure III. 14 : Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$	95
Figure IV.1: Spectres DRX de la bentonite modifiée par $ZnCr_2O_4$	106
Figure IV.2: Spectres FTIR de la bentonite modifiée par $ZnCr_2O_4$	107
Figure IV.3 : Photos M.E.B de la bentonite purifiée et modifiée par $ZnCr_2O_4$	109
Figure IV.4 : EDX de la bentonite purifiée et modifiée par $ZnCr_2O_4$	110
Figure IV.5 : Détermination du point zéro charge de la bentonite purifiée et modifiée par $ZnCr_2O_4$.	111
Figure IV.6: Isothermes d'adsorption-désorption de N_2 de la bentonite purifiée et modifiée par $ZnCr_2O_4$	112
Figure IV.7: Distribution de la taille des pores de la bentonite purifiée et modifiée par $ZnCr_2O_4$	114
Figure IV.8: Evolution de l'enthalpie libre purifiée et modifiée par $ZnCr_2O_4$	115
Figure V.1 : L'influence du rapport solide/liquide sur l'adsorption du VG (V=20 ml, C= 40 ml, T= 25 °C, t = 2 h)	123
Figure V.2 : Effet du pH sur l'adsorption de VG par la bentonite modifiée (V= 20 ml, C = 40 mg/l, R=1, T =25 °C, t = 2h)	125
Figure V.3 : Effet du temps de contact sur la fixation du VG par la bentonite modifiée (V= 20 ml, R=1g/l, T = 25 °C, pH = 4)	126

Figure V.4 : Application du modèle de pseudo 1 ^{ier} ordre à l'adsorption du VG par la bentonite modifiée	127
Figure V.5 : Application du modèle de pseudo second-ordre à l'adsorption VG par la bentonite modifiée	128
Figure V.6: Application du modèle diffusion intraparticulaire à l'adsorption du violet de gentiane par la bentonite modifiée.	129
Figure V.7: Isothermes d'adsorption du VG par la bentonite purifiée et modifiée	132
Figure V.8: Evolution du facteur de séparation en fonction de la concentration à l'équilibre du VG	136
Figure V.9 : Isothermes du modèle de Langmuir – Freundlich (—) et données expérimentales (. . .) appliquées aux bentonites purifiée et modifiée, pour le VG. (pH = 4 V = 20 ml, m = 20 mg, t = 1h).	138
Figure V.10: L'évolution de $d\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du VG. (m= 20 mg, V = 20 mL, t = 1h, pH = 4).	139

A mes parents

A mon époux

A mes fils Mohamed Amine et Imad Eddine

A mes sœurs et frères

A mes neveux et nièces

A tous les miens

A tous mes amies

En témoignage de mon affection

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physiologie Végétale Appliquée aux Cultures Hors Sol de l'université de Tiaret, en collaboration avec le Plateau Technique d'Analyses Physico-Chimiques de Laghouat et le Laboratoire Géoscience Environnement Toulouse (GET, Paul Sabatier, Toulouse).

Je remercie vivement Pr Réda Marouf, professeur à l'université de Mostaganem, pour avoir largement contribué, de par la qualité de ses conseils, de par ses encouragements à l'aboutissement de travail.

Je remercie également Pr Hadj Benhebal, professeur à l'université de Tiaret pour son aide et ces orientations et ces encouragements.

Je suis très reconnaissant, à Pr Abelhalim Zoukel, professeur à l'université de Laghouat et directeur du plateau technique d'analyses physico-chimiques de Laghouat pour avoir mis à notre disposition l'équipement disponible dans son laboratoire.

Je voudrai également exprimer mes sincères remerciements à Pr. Jaques. Schott, directeur de recherche au CNRS, pour avoir mis à notre disposition l'équipement disponible dans son laboratoire.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Pr Ahmed Yahiaoui, professeur à l'université de Mascara, pour avoir accepté de présider le jury.

Je remercie à Pr Abdelkader Chouaih, professeur à l'université de Mostaganem, pour avoir accepté d'être membre de jury.

Je voudrai également exprimer mes remerciements à Pr Mustapha Ali Benkouider, professeur à l'université de Mascara, pour avoir accepté d'être membre de jury.

Je remercie à Dr Hammou Gherras, Maitre de conférence, A, à l'université de de Mascara, pour avoir accepté d'être membre de jury

J'exprime également mes sincères remerciements, à monsieur Samir Kadi, Maitre de conférence A, à l'université de de Tiaret, pour ça précieuse aide et ces encouragements.

.

INTRODUCTION

GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'utilisation croissante des colorants, en particulier des colorants cationiques, a connu un essor important. Cela est dû à leur grande solubilité et à leur large éventail d'applications, en particulier dans différents types d'industries telles que le textile, le papier, le cuir, les produits pharmaceutiques, les cosmétiques, la médecine vétérinaire et la médecine [1, 2]. Les colorants sont généralement des substances synthétiques avec des structures moléculaires aromatiques complexes qui les rendent plus stables et nocifs [3, 4]. L'utilisation intensive de colorants dans l'industrie a provoqué une grave pollution de l'eau due au rejet d'eaux usées industrielles. Leur présence dans les systèmes aquatiques réduit la pénétration de la lumière et inhibe la photosynthèse [5]. Ils ont également des effets néfastes sur l'homme, provoquant des dermatites allergiques, des brûlures cutanées, des lésions oculaires graves, voire des effets mutagènes et/ou cancérogènes [6]. Le violet de gentiane mutagène est aussi une toxine. C'est un puissant mutagène et cancérogène qui provoque la formation de cancers chez certains poissons [7, 8].

Plusieurs stratégies de traitement des eaux usées ont été développées, par exemple, la filtration membranaire, la floculation, l'oxydation, la précipitation et l'adsorption [9, 10]. Cette dernière s'est avérée la plus idéale en raison de sa facilité de mise en œuvre et de son efficacité élevée [11, 12].

La recherche de nouveaux matériaux écologiques, utilisables et peu coûteux qui peuvent éliminer les colorants a suscité l'intérêt de plusieurs chercheurs. Parmi ces adsorbants, on peut citer les argiles, qui sont largement utilisées dans le traitement de l'eau en raison de leur disponibilité, stabilité, capacité d'adsorption élevée et de leur capacité de régénération [13-19].

Les modifications des argiles ont fait l'objet d'une attention particulière ces dernières années [20]. L'intercalation d'argile est l'une des modifications les plus souhaitables car elle permet la synthèse de composés hybrides [21, 22]. L'intercalation de minéraux argileux est définie comme l'insertion de molécules ou d'ions dans l'espace intercalaire des minéraux argileux avec préservation de la structure en couches engendrant l'augmentation de la distance basale, ce qui constitue un domaine de recherche important dans le développement de matériaux hybrides. Les minéraux argileux intercalés ont été largement utilisés comme catalyseurs,

absorbants très efficaces et charges pour la préparation de matériaux hybrides à base de minéraux argileux [23, 25].

Dans ce contexte, on a essayé dans ce travail d'appliquer la bentonite de M'Zila (Mostaganem, Algérie) comme adsorbant. Cette argile de type montmorillonite a subi des modifications par insertion dans les feuillets un intercalant organique tel que le poly para hydroxyde benzoïques acide et un autre inorganique comme l'oxyde spinelle $ZnCr_2O_4$. Les matériaux issus de la modification structurale ont été caractérisés par différentes techniques d'analyse telles que : la diffraction des rayons X, l'infrarouge à transformé de Fourier, la microscopie électronique à balayage et l'adsorption d'azote. L'application de ces solides comme des adsorbants a été réalisée sur certains colorants cationiques tels que le bleu triacryl et le violet de gentiane.

Plusieurs paramètres ont été mis en considération pour la réalisation de l'expérience de l'adsorption en phase aqueuse en citant, la concentration solide/solution, le pH, le temps de contact, les isothermes d'équilibre et l'effet de la température.

Le manuscrit est structuré en trois parties, la première comprenant le premier chapitre consacré aux études bibliographiques de notre intérêt, qui incluent les argiles et leur classification, la toxicité des colorants, les techniques de dépollution, notamment l'adsorption et les différentes techniques de caractérisation. Dans la deuxième partie, composée des chapitres II et III, nous étudions la modification in situ des hydroxydes d'acide polytéréphtalique et les applications de ces matériaux modifiés comme adsorbants pour le colorant cationique le bleu triacryl utilisé dans l'industrie textile. La dernière partie, composée des chapitres IV et V, est consacrée à la modification inorganique par l'oxyde spinelle $ZnCr_2O_4$ et à son application dans l'élimination du violet de gentiane,

Références bibliographiques

- [1] Pereira, L., & Alves, M. (2012). Dyes environmental impact and remediation. Environmental protection strategies for sustainable development, 111-162.
- [2] Hatab, F., Kadi, S., Lellou, S., Marouf, R., & Benhebal, H. (2022). Synthesis, characterization and application of intercalated and tubular kaolinite for the removal of basic yellow 28. Journal of the Iranian Chemical Society, 1-11.
- [3] Belkassa, K., Khelifa, M., Batonneau-Gener, I., Marouf-Khelifa, K., & Khelifa, A. (2021). Understanding of the mechanism of crystal violet adsorption on modified halloysite: Hydrophobicity, performance, and interaction. Journal of Hazardous Materials, 415, 125656.
- [4] Lellou, S., Kadi, S., Ouadjenia, F., Benhebal, H., Schott, J., & Marouf, R. (2021). Synthesis and application of montmorillonite nanocomposites/phenolic resins for the elimination of Basic Blue 41. DESALINATION AND WATER TREATMENT, 218, 389-400.
- [5] Lellou, S., Kadi, S., Guemou, L., Schott, J., & Benhebal, H. (2020). Study of methylene blue adsorption by modified kaolinite by dimethyl sulfoxide. Ecological Chemistry and Engineering S, 27(2), 225-239.
- [6] Sun, Y., & Cheng, J. (2002). Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. Bioresource technology, 83(1), 1-11.
- [7] Parshetti, G. K., Parshetti, S. G., Telke, A. A., Kalyani, D. C., Doong, R. A., & Govindwar, S. P. (2011). Biodegradation of crystal violet by *Agrobacterium radiobacter*. Journal of environmental sciences, 23(8), 1384-1393.
- [8] Kadi, S., Lellou, S., Lellou, A., Hatab, F., Benhebal, H., Boussoum, M. O., ... & Schott, J. (2023). Study of the biosorption of two cationic dyes in aqueous media by heat-treated lichens (*Xanthoria parietina*). International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 1-20.
- [9] Khan, M., Tiehu, L., Zhao, T. K., Ali, Z., Malik, A., Khan, A., ... & Xiong, C. (2017). Effect of multi walled carbon nanotubes and diamond nanoparticles on the structure and properties of carbon foams. Diamond and Related Materials, 79, 119-126.
- [10] Guemou, L., Kadi, S., Lellou, S., Moussaoui, B., Benzohra, N., & Sassi, M. (2021). Biosorption applications of lichen *Pseudevernia furfuracea* (L) for elimination of

- Bezacryl Red GRL 180 from aqueous solution: equilibrium and kinetic studies. *Desalination and Water Treatment*, 221, 428-439.
- [11] M. Khan, L. Tiehu, T.K. Zhao, A. A. Khurramc, I. Khanb, A. Ullah, A. Hayat, A.L. Lone, F. Alid, S. Iqbal S. (2018). *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **73**, 46-52.
- [12] Kadi, S., Lellou, S., Marouf-Khelifa, K., Schott, J., & Khelifa, A. (2018). Cadmium (II) and lead (II) removal from aqueous solutions by heat-treated Algerian halloysite. *Desalination and Water Treatment*, 113, 213-226.
- [13] Mahrez, N., Bendenia, S., Marouf-Khelifa, K., Batonneau-Gener, I., & Khelifa, A. (2015). Improving of the adsorption capacity of halloysite nanotubes intercalated with dimethyl sulfoxide. *Composite Interfaces*, 22(6), 403-417.
- [14] Fu, J., Chen, Y. J., Ju, J. Y., Li, Q. S., An, S. Q., & Zhu, H. L. (2011). Treating dye wastewater of reactive brilliant red K-2BP by cetyltrimethylammonium chloride-modified bentonite with polyacrylamide flocculant. *Polish Journal of Environmental Studies*, 20(1), 61-66.
- [15] Tehrani-Bagha, A. R., Nikkar, H., Mahmoodi, N. M., Markazi, M., & Menger, F. M. (2011). The sorption of cationic dyes onto kaolin: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Desalination*, 266(1-3), 274-280. 17. Guerra, D. L., & Airoidi, C. (2008). Anchored thiol smectite clay—kinetic and thermodynamic studies of divalent copper and cobalt adsorption. *Journal of solid state chemistry*, 181(9), 2507-2515.
- [16] Helali, E. L. I. W. M. (2022). Emmanuel Ikechukwu Ugwua, Rama Rao Karrib, Chidozie Charles Nnajic, d, Juliana Johne, VC Padmanabanf, Amina Othmanig. *Sustainable Nanotechnology for Environmental Remediation*, 321.
- [17] Rady, D., Shaban, M., Elsayed, K. N., Hamd, A., Soliman, N. K., Abd El-Mageed, H. R., ... & Ahmed, S. A. (2021). Experimentally and theoretically approaches for Congo red dye adsorption on novel kaolinite-alga nano-composite. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1-23.
- [18] Bergaya, F., & Lagaly, G. (2013). *Handbook of clay science*. Newnes.
- [19] Salaa, F., Bendenia, S., Lecomte-Nana, G. L., & Khelifa, A. (2020). Enhanced removal of diclofenac by an organohalloysite intercalated via a novel route: Performance and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 396, 125226.
- [20] Mehdi, K., Bendenia, S., Lecomte-Nana, G. L., Batonneau-Gener, I., Rossignol, F., Marouf-Khelifa, K., & Khelifa, A. (2019). A new approach about the intercalation of hexadecyltrimethylammonium into halloysite: preparation, characterization, and mechanism. *Chemical Papers*, 73, 131-139.

- [21] YHu, Y. H., & Liu, X. W. (2003). Chemical composition and surface property of kaolins. *Minerals Engineering*, 16(11), 1279-1284.
- [22] Qiao, Q., Yang, H., Liu, J. L., Zhao, S. P., & Ren, X. M. (2014). Intercalated supramolecular compounds of kaolinite with ethanolamine and ethylene glycol: structures and dielectric properties. *Dalton Transactions*, 43(14), 5427-5434.
- [23] Cheng, H., Zhou, Y., Feng, Y., Geng, W., Liu, Q., Guo, W., & Jiang, L. (2017). Electrokinetic energy conversion in self-assembled 2D nanofluidic channels with Janus nanobuilding blocks. *Advanced Materials*, 29(23), 1700177.
- [24] Kotal, M., & Bhowmick, A. K. (2015). Polymer nanocomposites from modified clays: Recent advances and challenges. *Progress in Polymer Science*, 51, 127-187.
- [25] Zhang, S., Liu, Q., Gao, F., Ma, R., Wu, Z., & Teppen, B. J. (2018). Interfacial structure and interaction of kaolinite intercalated with N-methylformamide insight from molecular dynamics modeling. *Applied clay science*, 158, 204-210.

CHAPITRE I

GENERALITES

CHAPITRE I

GENERALITES

I.1. ARGILES

I.1.1. Introduction

L'argile est une matière première utilisée depuis la plus haute antiquité. Le mot argile vient du grec "argilos" dérivé de "argos" qui veut dire blanc, ou du latin "argila"; c'est la couleur du matériau utilisé en céramique qui a conduit les anciens à lui donner ce nom. A l'état de fines particules, les minéraux argileux sont les constituants de nombreuses formations géologiques et des sols particulièrement recherchés pour certains types de cultures. De nos jours, l'utilisation des argiles, notamment celles qui sont riches en SiO_2 et Al_2O_3 , connaît un nouvel essor dans la construction, la céramique industrielle et artisanale, l'industrie pharmaceutique, la poterie et dans d'autres diverses applications.

I.1.2. Définitions

I.1.2.1. Roches argileuses

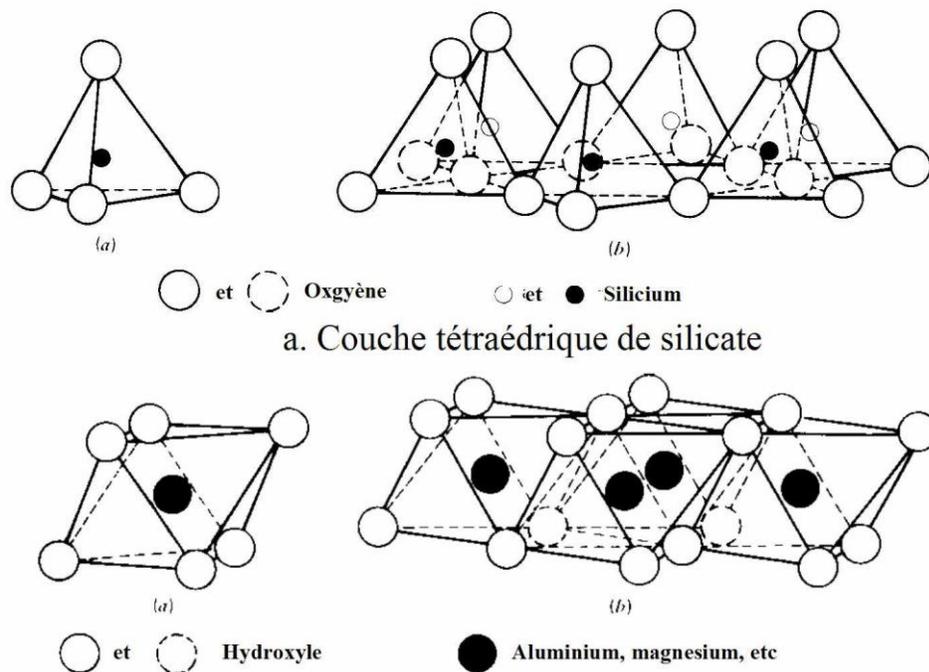
Les argiles ou roches argileuses sont constitués d'un mélange de minéraux et d'impuretés cristallines, souvent hydratés, de forme lamellaire ou fibreuse. Il existe un certain nombre de variétés d'argile telles que les argiles sableuses, calcaires ou marnes et les bitumeuses.

Le terme argile désigne aussi un domaine granulométrique comprenant une proportion élevée des particules minérales (plus de 50%) dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2 \mu\text{m}$) [1]. Ces deux critères communiquent au matériau ses propriétés principales finesse, fragilité, plasticité, propriétés adsorbantes, durcissement à la cuisson. Il est donc indispensable de distinguer les constituants que sont les minéraux argileux de leur assemblage que sont les argiles.

I.1.2.2. Les minéraux argileux

Les argiles sont des aluminosilicates plus ou moins hydratés et la majorité des minéraux argileux appartiennent au groupe des phyllosilicates. Ces minéraux sont formés par un empilement de feuillets, eux même constitués d'un empilement de couches planes infinies, caractérisées par l'équidistance basale, d , laquelle est la somme des épaisseurs du feuillet et de l'interfeuillet. Le feuillet est constitué d'unités structurales tétraédriques et octaédriques, reliées par leurs sommets. La structure de base des phyllosilicates comme de tous les silicates est l'ion SiO_4 , où le silicium est tétra coordonné par rapport à l'oxygène. L'ion aluminium Al^{3+} peut être éventuellement tétra coordonné, jouant ainsi le même rôle que Si^{4+} ; mais il est le plus souvent le centre d'un octaèdre et est alors hexa coordonné (figure I.1) [2].

Ce type de structure à très grande surface spécifique associée à des caractéristiques physicochimiques très particulières, explique la capacité des argiles à admettre de nombreux échanges de cations et d'anions dans le réseau ou d'adsorber en surface.



b. Arrangement octaédrique de la couche d'hydroxyde d'aluminium ou de magnésium

Figure I.1: Structures élémentaires des feuillets d'argile [3]

I.1.3. Familles de minéraux argileux

I.1.3.1. Classification

Selon les critères suivants, il est possible de distinguer les types de minéraux argileux phylliteux par [4] :

- Le nombre de couches d'octaèdres et de tétraèdres dans le feuillet élémentaire (une ou deux) ;
- L'équidistance entre deux feuillets dans les conditions naturelles ;
- La variabilité de l'équidistance entre deux feuillets sous l'action de traitements variés.

I.1.3.2. Types de minéraux argileux [5]

Selon le nombre de couches octaédriques (O) et tétraédriques (T), on distingue trois principaux types de minéraux :

- les minéraux de type 1:1 (ou T-O) à une couche d'octaèdres et une couche de tétraèdres. L'équidistance caractéristique est d'environ 7,1 Å. A ce type correspond le groupe de la kaolinite.
- les minéraux de type 2:1 (ou T-O-T) à une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques. L'équidistance caractéristique varie de 9,4 à 15 Å, selon le contenu de l'inter feuillet. A ce type correspondent les groupes du talc, des smectites, des vermiculites et celui des micas.
- les minéraux de type 2:1:1 (ou T-O-T-O) à une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, et un interfeuillet constitué par une couche d'octaèdres. L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14 Å ; à ce type correspond le groupe du chlorite.

La plupart des groupes de minéraux argileux se divisent en deux sous-groupes principaux : les minéraux dioctaédriques et les minéraux trioctaédriques. La distinction entre les deux sous groupes se fait à partir de la composition des couches d'octaèdres : si les six valences négatives du site octaédrique sont compensées par trois cations divalents tels que Fe^{2+} ou Mg^{2+} , la couche est dite trioctaédrique. Si la compensation est assurée par deux cations trivalents comme Fe^{3+} ou Al^{3+} , on a une structure dioctaédrique. Le tableau I.1 donne la classification des phyllosilicates.

Tableau I.1 : Classification des phyllosilicates selon la séquence d'empilement [6]

Type de feuillet	Nature du mineral	Formule générale	Caractère de la couche octaédrique	Substitution en couche octaédrique	Substitution en couche tétraédrique	Equidistance entre les couches
1/1	Kaolinite	$\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	Di	Sans	Sans	Stable
	Halloysite	$\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4, n\text{H}_2\text{O}$	Di	Sans	Sans	Variable
	Dombassite	$\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x \text{Al}_{2+x/3} \text{O}_5(\text{OH})_4$	Di	Avec	Sans	Stable
	Antigorite	$\text{Si}_2(\text{R}^{2+}_3)\text{O}_5(\text{OH})_4$	Tri	Sans	--	Stable
	Berthiérite	$\text{Si}_{2-x}(\text{R}^{2+}_x) (\text{R}^{3+}_x \text{R}^{2+}_{3-x}) \text{O}_5 (\text{OH})_4$	Tri	Avec	--	Stable
2/1	Pyrophyllite	$\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Di	Sans	Sans	Stable
	Montmorillonite	$\text{Si}_4(\text{Al}_{2-x}\text{R}_{2+x})\text{O}_{10} (\text{OH})_2\text{CEx}n\text{H}_2\text{O}$	Di	Sans	Avec	Variable
	Beidellite	$(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x) \text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Cex}$	Di	Avec	Sans	Variable
	Vermiculite	$(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)(\text{Al}_{2+y/3})\text{O}_{10} (\text{OH})_2\text{CEx-y}$	Di	Avec	Avec	Variable
	Illite	$(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x) \text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{K}_x$	Di	Avec	--	Stable
	Talc	$\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Tri	Sans	--	Stable
	Stévensite	$\text{Si}_4(\text{Mg}_{3-x}\text{R}^+_x) \text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Cex}$	Tri	Sans	Avec	Variable
	Saponite	$(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)(\text{R}^{2+}_3)\text{O}_{10} (\text{OH})_2 \text{Cex}$	Tri	Avec	--	Variable
	Vermiculite	$(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x) (\text{R}^{3+}_y-x\text{R}^{2+}_{3-y}) \text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{CEx-y}$	Tri	Avec	Avec	Variable
	Ledikite	$(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)(\text{R}^{2+}_3)\text{O}_{10} (\text{OH})_2\text{K}_x$	Tri	Avec	--	Stable
2/1/1	Chlorites vrais	$\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x (\text{R}^{2+}_3) \text{O}_{10} (\text{OH})_2 (\text{R}^{3+}_x\text{R}^{2+}_{3-x}) (\text{OH})_6$	Tri			Stable

I.1.4. La Bentonite

I.1.4.1. Définition

Les matériaux argileux ont été nommés tout d'abord taylorite, d'après les études de William Taylor sur leurs gisements aux États Unis. En 1898, Knight a utilisé le terme bentonite parce que le premier site découvert était proche de Fort Benton dans la région Wyoming/Montana, aux États Unis. La bentonite est une roche volcanique qui s'est déposée sous forme de cendres volcaniques. La bentonite sodique est formée des cendres déposées dans l'eau de mer, tandis que la bentonite calcique est formée des cendres déposées dans l'eau douce. Ces cendres se sont chimiquement modifiées en bentonite. Elle provient aussi de l'altération de roches siliceuses comme le basalte et le granite [7].

I.1.4.2. Origine de la bentonite

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectite. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75 % de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de Vienne (France). En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'oranie (ouest Algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'Zila) avec des réserves de deux Millions de tonnes [8].

I.1.4.3. Structure et composition de la bentonite

La bentonite est une roche argileuse, friable, tendre et onctueuse au toucher, sa teinte dépend des composés minéraux et impuretés (matière organique et oxydes des métaux) qui lui sont étroitement associés. Elle est blanche, grise ou légèrement jaune. Elle se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement. Elle est constituée, principalement, par un minéral argileux appelé montmorillonite dont la structure est schématisée par la figure I.2 [8].

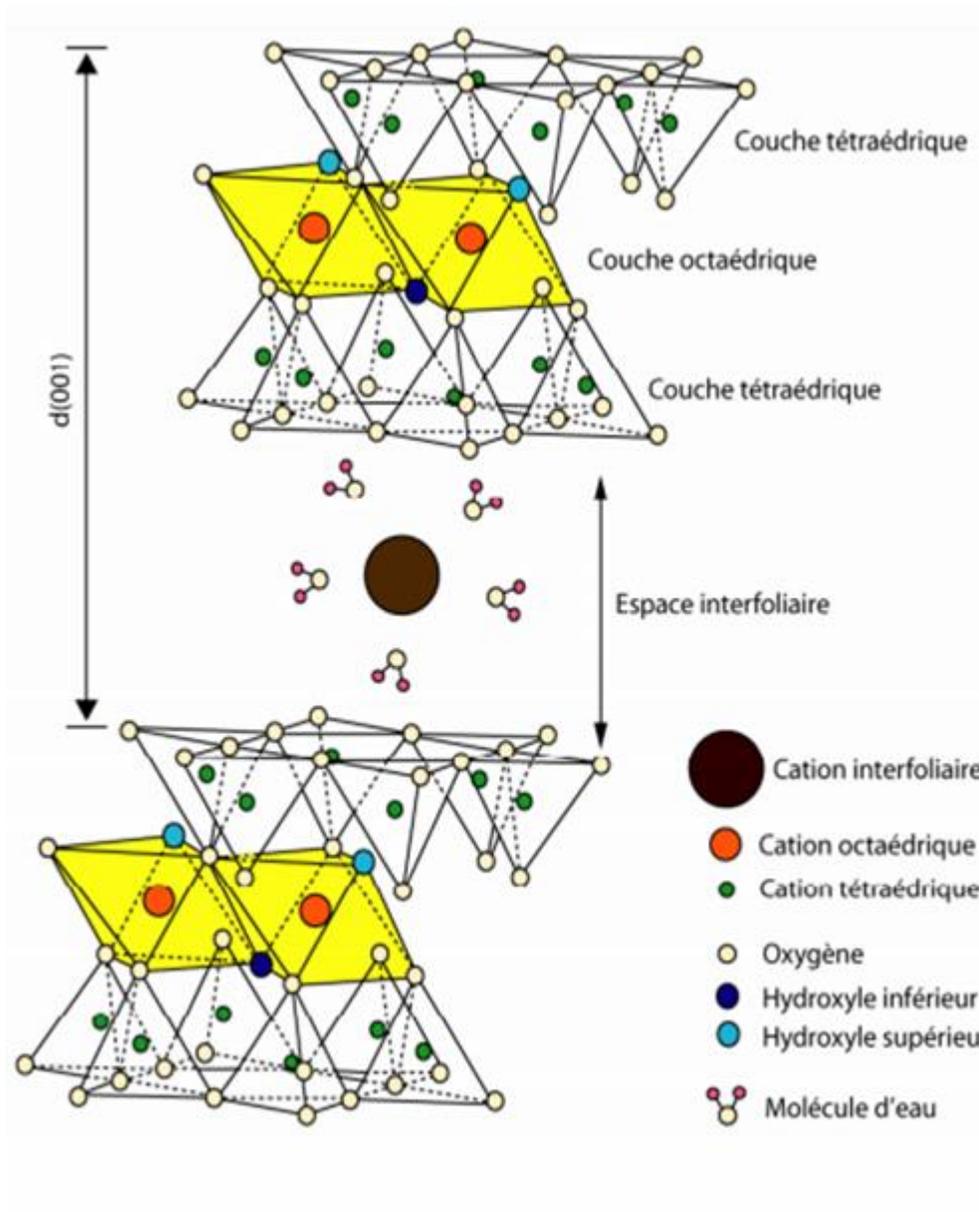


Figure I.2: La structure d'une montmorillonite (Grim,1968 [8]).

I.1.5. Les propriétés des argiles

Les propriétés particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille, à la structure en feuillet et à la charge négative des particules, donc pour définir ces minéraux argileux de façon très précise, nous présentons ci-dessous les propriétés les plus importants des argiles [17] :

I.1.5.1. Capacité d'échange cationique(CEC)

Les argiles ont la propriété de fixer de façon réversible (échangeable) des cations contenus dans les solutions environnantes.

La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de charges négatives susceptible de fixer des cations de cette manière. Elle s'exprime en centi-moles par Kg ce qui est traduit dans le système des unités internationales par des milliéquivalents pour 100g de **solide** (meq/100g). L'échange de cations n'est possible que s'ils sont retenus par des liaisons faibles sur les surfaces externes ou internes (zone inter foliaires) des cristaux [9].

Tableau I.2 : Caractéristiques des minéraux

Minéraux	CEC (meq/100g)
Kaolinite	3-15
Montmorillonite	80-150
Illite	10-40
Vermiculite	100-150
Chlorite	10-40

Les capacités d'échange cationique de la montmorillonite sont les plus important (dans la gamme de 80-150 meq/100g) parmi tous les minerais d'argile en raison de leur substitution isomorphe élevée dans les couches octaédriques et tétraédriques, respectivement, qui a comme conséquence une grande insuffisance ionique [10].

I.1.5.2. Capacité de gonflement

Mise en suspension aqueuse, l'argile peut fixer une quantité notable d'eau (c'est plus particulièrement le cas de la montmorillonite) ce qui a pour effet d'écarter les uns des autres en traduisant ainsi un gonflement. On a deux types de gonflement.

a- Gonflement interfoliaire :

L'eau pénètre à l'intérieur des particules et s'organise en couches mono moléculaires. Le gonflement cristallin intervient à l'échelle la plus petite de la structure argileuse, il permet une augmentation des distances interfoliaires de 0,96 à 2 nm et il dépend du nombre de couches de molécules d'eau adsorbées entre deux feuillets voisins (c'est le cas des smectites telles que la montmorillonite et des chlorites). L'eau pénètre à l'intérieur des particules et s'organise en couches monomoléculaire, le gonflement interfoliaire présente une ampleur très importante [11].

b- Gonflement interparticulaire :

L'eau ne pénètre pas à l'intérieur des particules d'argile. L'hydratation de l'argile est un phénomène réversible, elle peut être séchée ou gonflée à nouveau en gardant ces propriétés. Le degré d'hydratation dépend de la charge du réseau cristallin, de la nature de contres ions, des énergies d'hydratation, la mise en jeu de la force ionique du milieu environnant et de la quantité d'eau totale [20]. Il a pu être établi pour la montmorillonite que le gonflement allait croissant dans l'ordre suivant des cations compensateurs : Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cs^+ , NH_4^+ , Rb^+ , K^+ , Na^+ , Li^+ [12].

1.1.5.3. Colloïdalité

La Colloïdalité de l'argile vient du fait des charges négatives présentes à la surface des particules sollicitent des forces répulsives entre les grains argileux, et les particules n'auront plus tendance à se réunir en agrégats assurant la stabilité de la suspension. Dans le cas de la Mt, la charge négative est formée par un noyau argileux entouré d'ion O^{2-} et OH^- fortement liés, autour duquel gravite un nuage d'ions positifs assurant la neutralisation du système (H^+ et cations échangeables). Les propriétés colloïdales sont d'une grande importance pour les procédés de purification des argiles, car elles nous permettent d'éliminer des impuretés non argileuses de densité relativement élevées par sédimentation [13].

I.2. LES NANOCOMPOSITES

I.2.1. Introduction

L'évolution des matériaux polymères est passée par le développement de composites à matrice organique renforcée par des particules de taille micronique (ex : talc, fibre de verre, copeaux de bois, etc.), encore appelées charge. L'introduction de charges permet d'améliorer les propriétés mécaniques et physiques de la matrice pour un coût de revient modéré.

Depuis quelques d'années, on a pu assister à un intérêt grandissant pour une nouvelle classe de matériaux renforcés par des particules de taille submicronique, les nanocomposites. [14] La spécificité de ces nouvelles particules réside dans le fait qu'au moins une de leur dimension est à l'échelle nanométrique. Dans la vaste famille des nanocomposites, les élastomères renforcés avec du noir de carbone figurent sans contestation parmi les premiers nanocomposites développés par les manufacturiers de pneumatique. Aujourd'hui, les enjeux économiques pour le développement de ces matériaux sont multiples et touchent déjà de nombreux domaines d'application comme celui de la construction, des transports, de l'emballage alimentaire, des articles de sport, du textile, etc... Ainsi, selon des prévisions établies en 2004, l'impact économique mondial des biens et des services liés aux nanocomposites a atteint par exemple 340 M€ en 2010 [15].

I.2.2. Définition

Les nanocomposites sont une simple incorporation de particules lamellaires ayant des dimensions nanométriques dans un polymère ne peut être qu'abusif. Si les feuillets élémentaires ou individuels d'un phyllosilicate ont bien des tailles proches du nanomètre, les argiles utilisées se présentent sous forme d'agrégats de particules aussi appelés « agrégat primaire » ou « amas » ayant des dimensions micrométriques [16].

I.2.3. Type des nanocomposites

Trois types de nanocomposites (figure I.3) peuvent être obtenus avec des argiles dans une matrice polymère :

a. Microcomposite :

Le polymère n'est pas intercalé entre les couches de silice. Les phases sont séparées et on retrouve les propriétés des microcomposites.

b. Nanocomposite intercalée :

Une (ou parfois plusieurs) chaîne polymère est intercalée entre les couches de silice. Le résultat est une structure relativement ordonnée avec une alternance de couches polymères et inorganique.

c. Nanocomposite exfolie :

Les couches de silice sont complètement et uniformément réparties dans la matrice polymère.

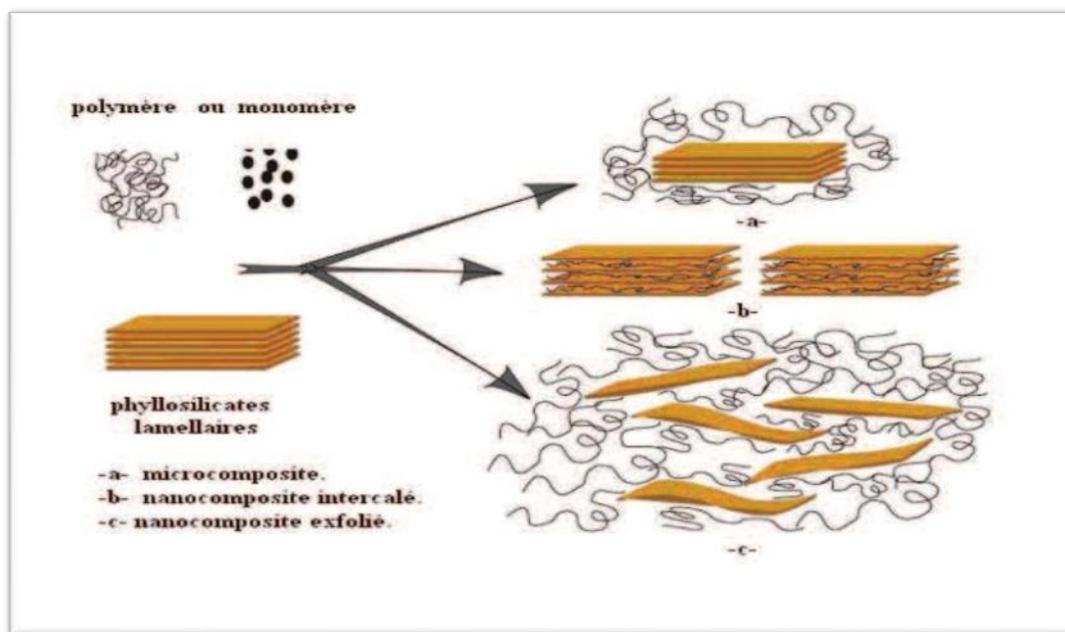


Figure I.3 : Représentation de la structure des nanocomposites.

La structure des nanocomposites peut être déterminée par différentes méthodes d'analyse telles que la diffraction des rayons X, qui permet d'identifier la nature des structures intercalées, la microscopie électronique à transmission, qui est utilisée pour les structures exfoliées, dont les domaines sont trop réduits et dispersés pour être détectés par les rayons X, la RMN peut être également utilisée pour caractériser quantitativement la dispersion d'argile dans la matrice polymère [17].

I.2.4. Préparation des nanocomposites

La fabrication de nanocomposites utilisant des argiles se fait en deux étapes :

Modification des lamelles d'argiles pour les rendre compatibles avec les polymères. Les argiles sont généralement hydrophiles et naturellement incompatibles avec la plupart des polymères. L'étape préalable consiste donc en une altération de la polarité de l'argile par échange de cations dans l'espace entre les deux couches de silice : en insérant un cation de taille plus importante, la distance entre les deux couches de silices augmente, ainsi que le caractère hydrophobe de l'argile. Les facteurs influençant la délamination de l'argile incluent la capacité d'échange de cation de l'argile, la nature chimique de l'inter-couche cationique, la polarité du milieu réactif, cette étape de prétraitement augmente ainsi le coût de fabrication du composite.

Intercalation de l'argile modifiée avec le polymère : le polymère peut être incorporé dans l'intercouche soit sous forme de polymère ou de monomères qui polymériseront in-situ pour aboutir au nanocomposites finales. Trois stratégies peuvent être utilisées :

1.2.4.1. La polymérisation in-situ

Le monomère liquide ou en solution migre vers la « gallery » entre les couches de silicates, la réaction de polymérisation peut être déclenchée par chauffage, rayonnement ou en utilisant un initiateur intercalé également entre les couches.

1.2.4.2. L'utilisation des solvants polaires

L'argile est mélangée à un solvant (toluène par exemple). On ajoute ensuite à la solution le polymère (dissout également dans ce dernier) qui va s'intercaler entre les lamelles d'argiles. Le solvant est ensuite éliminé par évaporation sous vide. Cette méthode est utilisée pour des polymères sans ou avec une faible polarité mais a l'inconvénient d'utiliser de grandes quantités de solvants.

1.2.4.3. La Melt-intercalation

Le principe est de mélanger, à l'état fondu, l'argile et le polymère (thermoplastique) avec ou sans cisaillement. L'intercalation à l'état fondu est plus rapide que l'autodiffusion [18].

1.2.5. Applications des nanocomposites

Même si les nanocomposites sont très présents au niveau de la recherche, peu sont viables commercialement. Cependant, certaines applications accélèrent la transition notamment dans l'automobile, le conditionnement (packaging) ou la tenue au feu. La plupart de ces applications concernent les matériaux à matrice polymère car les procédés de fabrication sont largement maîtrisés et à faible coût [19].

1.3 MINÉRAUX D'ARGILES A PILIERS

L'utilisation de la chimie verte et de l'ingénierie verte implique la conception de produits chimiques, de processus qui réduisent ou éliminent l'utilisation ou la génération de substances dangereuses de toutes les sources et la minimisation des coûts globaux [19]. De plus, la minimisation de la toxicité et des dangers ainsi que la maximisation des pratiques de sécurité sont des considérations importantes. Lorsque ces termes sont appliqués aux performances de réactions chimiques individuelles, de processus chimiques et d'usines de synthèse chimique, ils traitent les

mêmes problèmes. Les progrès de la chimie verte et de l'ingénierie verte traitent la présence de substances toxiques dans l'environnement, des risques associés aux problèmes mondiaux tels que, la demande énergétique, le réchauffement climatique, la disponibilité d'un approvisionnement en eau sûr et adéquat et l'intérêt pour la durabilité.

Ces concepts sont alors devenus très populaires. Ces dernières années, il y a eu un intérêt croissant pour l'utilisation de minéraux d'argiles à piliers, également appelés argiles inter couchés à piliers (PILC), en tant que catalyseurs hétérogènes verts dans le traitement des eaux usées [20–22]. Leurs sites actifs diminuent leurs performances pour les réactions catalytiques. Néanmoins, la modification des minéraux argileux naturels par pilier à l'aide d'agents de pilier appropriés est apparue comme une technique prometteuse car elle permet l'ouverture des couches d'argile, produisant une résistance et une stabilité thermique élevées, une porosité, une surface et un espacement basaux accrus ainsi que d'autres facteurs caractéristiques physico-chimiques [25,26].

La méthode de pilier est basée sur un mécanisme d'échange cationique dans lequel des molécules inorganiques robustes sont introduites dans l'espace intercouches des minéraux argileux formant des oxydes fortement liés aux couches de minéraux [27]. Les polycations hydroxyle de métaux polynucléaires, tels que Al, Fe, Zr, Cr et Ti, sont des types d'agents piliers inorganiques qui ont été largement étudiés. De nombreuses études ont discuté de ces matériaux solides en détail et sont citées dans la littérature [28,29]. L'incorporation d'un deuxième agent pilier (par exemple, M^{1/4} Zr, Fe, Cr et Ti) dans les agents inorganiques Al pour créer des PILC à oxydes mixtes ont vu le jour [29, 30]. Le processus général de préparation des agents de piliers d'oxydes mixtes (par exemple Al/M) est similaire à la préparation d'un seul agent d'oxyde métallique, sauf que la solution de base (par exemple NaOH ou Na₂CO₃) est titrée dans les piliers Al(NO₃)₃ et M solutions d'agent avec différents rapports molaires Al/M.

L'incorporation d'un deuxième oxyde métallique améliorerait encore la structure en augmentant le volume des pores et la surface spécifique (200–300 m²g⁻¹), la stabilité thermique et l'acidité du catalyseur par rapport aux PILC à oxyde métallique unique. La préparation conventionnelle des PILC consiste en deux étapes importantes : la préparation de l'agent de pilier d'oxyde métallique en solution et le mélange de l'agent de pilier avec une suspension (typique 2 % en poids) d'argile dans l'eau [31]. Cette méthode implique de longues périodes de temps et une grande quantité d'eau, et de telles exigences représentent une lacune considérable lorsque l'on tente d'étendre la méthode de pilier à l'échelle industrielle [32]. Par conséquent, l'utilisation des PILC en tant que catalyseurs solides hétérogènes n'a pas été portée à des niveaux commerciaux,

en raison du fait qu'il a été difficile d'effectuer la méthode de synthèse de laboratoire conventionnelle à l'échelle industrielle [33]. Afin de réduire le grand volume d'eau nécessaire, la méthode de pilierage se concentre actuellement sur l'application d'une suspension d'argile concentrée, d'argile sèche et d'une solution concentrée d'agent de pilier [22]. De même, l'ajout direct d'argile aux solutions de pilier diminue le temps nécessaire au processus de préparation.

Les méthodes telles que les ultrasons [22], les micro-ondes [34] et la synthèse à haute température en une étape [35] sont récemment apparues comme des approches puissantes et vertes pour la synthèse des PILC. Tous ces procédés permettent d'obtenir des matériaux solides avec des caractéristiques comparables à celles des matériaux solides synthétisés au moyen du procédé classique, cependant dans des délais plus courts pour le procédé. De plus, plusieurs études ont rapporté que lors de l'utilisation de la méthode conventionnelle, le temps de vieillissement peut varier en heures ou en jours (1 à 5 jours) selon les piliers [35–37]. Avec les méthodes de synthèse par ultrasons, micro-ondes et à haute température en une étape, le vieillissement et le processus d'échange d'ions se produit en quelques minutes (5 à 30 minutes), facilitant ainsi son extension à une échelle industrielle. Cependant, la commercialisation des catalyseurs PILC n'est pas seulement influencée par l'optimisation des paramètres de préparation, mais également par la capacité à façonner le matériau pulvérulent en produits conformés tels que des pastilles, des monolithes et des agglomérats, etc.

Les matériaux solides catalytiques préparés sont censés conserver leurs propriétés chimiques et leur activité catalytique ainsi que de maintenir leur stabilité pendant le processus de réaction. Mohino et al [38] et Sanabria et al [39] ont utilisé la méthode d'extrusion pour fabriquer des anneaux, des pastilles et des monolithes Raschig qui impliquent des minéraux d'argile de bentonite piliers. De nombreuses études disponibles dans la littérature sur la fabrication d'extrudés sont liées à des monolithes céramiques tels que la sépiolite, la cordiérite, le mellite, la zircone, l'oxyde de titane, l'alumine α et γ et le mélange de ces matériaux [40, 41]. Cependant, peu d'études ont été rapportées concernant la fabrication d'extrudés à base de catalyseurs d'argile à piliers, qui reste un aspect important pour les PILC à utiliser à l'échelle industrielle.

1.3.1 Synthèse des argiles intercalées à piliers (PILC)

Les argiles intercouches à piliers (PILC) sont un groupe impératif de solides inorganiques microporeux avec un grand potentiel catalytique pour les applications dans les procédés catalytiques [42]. Les PILC ont attiré une attention croissante, en particulier de l'industrie, en

raison de leur nature microporeuse et de leur large éventail d'applications telles que l'oxydation catalytique, l'hydrogénation, la déshydrogénation, l'hydroxylation, l'estérification, le craquage catalytique et autres [31]. Toutes les réactions mentionnées ci-dessus sont potentiellement intéressantes dans les méthodes industrielles générales d'ingénierie verte et les techniques de chimie verte.

Le phénomène utilisé dans la synthèse des argiles pontées est l'échange d'ions de cations interlamellaires par des espèces cationiques volumineuses qui agissent comme des supports pour maintenir la structure ouverte. Il est bien connu que seuls les minéraux argileux gonflants capables d'échange de cations tels que le groupe smectite (bentonite) peuvent être piliers. La première étape du pilier des PILC implique la synthèse de l'agent pilier. Dans cette étape, la solution de pilier subit une hydrolyse, une polymérisation et une complexation avec l'anion dans la solution [43]. Les conditions d'hydrolyse telles que la température, le pH et le temps de vieillissement jouent un rôle important dans la formation des PILC. Dans le cas de la polyoxocation Al^{3+} , une base (NaOH ou Na_2CO_3) est ajoutée aux solutions $AlCl_3$ ou $Al(NO_3)_3$ avec des rapports OH/ Al^{3+} allant jusqu'à 2,5.

Le processus conventionnel implique des temps prolongés et cela rend le processus de pilier non applicable à l'échelle industrielle. Cette étape du processus de synthèse a attiré une attention considérable avec de nombreuses études visant à réduire les coûts de temps et d'énergie en trouvant des moyens d'économiser le processus pour une faisabilité commerciale. Martinez-Ortiz et al [44], Olaya et al [20] et Sivaiah et al [45] ont utilisé le rayonnement micro-ondes lors de la synthèse de la solution de pilier avec une réduction du temps de synthèse nécessaire de plusieurs heures à moins de 30 minutes. Tomul4 a récemment étudié l'utilisation du traitement par ultrasons lors de la préparation d'une solution de pilier fer-chrome. Les solutions de piliers Fe/Cr ont été vieilles pendant moins de 20 minutes par rapport aux heures ou aux jours nécessaires lorsque la méthode conventionnelle est utilisée.

Les caractéristiques et le comportement catalytique des solides piliers résultants ont confirmé l'effet bénéfique de l'utilisation du traitement par ultrasons. La synthèse de l'agent de pilier est suivie d'un ajout lent de la solution de pilier de polyoxocation à la suspension d'argile. Cela permet aux cations inorganiques intercouches dans l'argile d'échanger avec la polyoxocation en solution par intercalation [24]. Cela se traduit par une augmentation jusqu'à cinq fois de l'espacement basal (d_{001}) du minéral argileux, qui est généralement déterminé par XRD. Lorsque la méthode conventionnelle est utilisée, ce processus peut prendre jusqu'à des heures ou des jours

selon les piliers, car la solution de pilier est ajoutée goutte à goutte et le mélange est agité pendant au moins des heures avec de la chaleur fournie [28,44, 46-48]. Bien que cette méthode ait été couronnée de succès dans la synthèse en laboratoire d'argiles à piliers, ce n'est pas une méthode idéale pour la production à l'échelle industrielle en raison des grandes quantités d'eau et de chaleur nécessaires. Cependant, en utilisant une méthode de traitement par ultrasons ou micro-ondes, l'échange d'ions se produit en quelques minutes.

Duong et al [49], ont étudié l'intercalation de la montmorillonite et ont découvert que le traitement par ultrasons réduisait le temps d'intercalation de plusieurs heures avec la méthode conventionnelle à moins de 20 minutes. Ils ont cependant trouvé un traitement prolongé aux ultrasons entraîné la destruction partielle de la structure à piliers. Les solides obtenus étaient comparables en termes de propriétés physiques et catalytiques à ceux du procédé conventionnel. Plus important encore, aucune chaleur n'était nécessaire dans le processus de pilierage, avec les avantages supplémentaires d'une réduction des coûts et d'un minimum de risques pour la sécurité.

Enfin, la quantité d'eau utilisée et l'espace ont été minimisés par l'utilisation d'une suspension d'argile plus concentrée par rapport à la méthode conventionnelle. Par conséquent, la synthèse des PILC à l'échelle commerciale peut être atteinte depuis l'intercalation des complexes de piliers peuvent être obtenus en un court laps de temps sans perdre l'activité catalytique. De nombreuses études ont également conclu que la méthode de traitement par ultrasons peut améliorer et favoriser la dispersion du métal actif sur le support, améliorant ainsi les performances catalytiques des catalyseurs d'argile à piliers [30, 37, 50-51]. Il a également été rapporté que l'application d'un rayonnement micro-ondes réduisait le temps de synthèse pendant l'étape d'intercalation. Olaya et al [30] ont rapporté la synthèse d'un catalyseur d'argile à piliers Al en utilisant une suspension concentrée de la solution de pilier et de l'argile avec un rayonnement micro-ondes. Il a été constaté que les solides synthétisés à l'aide d'une irradiation aux micro-ondes présentaient de meilleures caractéristiques que celles des solides synthétisés par la méthode conventionnelle. Ils ont conclu que la synthèse d'argiles à piliers Al à l'aide de suspensions concentrées d'argile et de micro-ondes offrait des avantages au niveau industriel, par rapport à la méthode conventionnelle. Ceci peut être attribué au fait qu'il diminue le temps et le volume d'eau requis dans le processus, et génère également des solides à haute activité catalytique.

Un certain nombre d'études ont également rapporté des matériaux PILC synthétisés à l'aide d'une irradiation par micro-ondes avec des caractéristiques qui peuvent être comparées à celles des matériaux PILC synthétisés au moyen des méthodes conventionnelles [26, 47, 52, 53].

Un autre problème qui entrave la commercialisation des PILC à l'échelle industrielle est que la dispersion d'argile est diluée par l'utilisation de grands volumes d'eau pendant le processus de synthèse, et l'ajout de solutions de pilier à la suspension d'argile prend beaucoup de temps. Comme indiqué par de nombreuses études, la consommation d'eau peut être considérablement réduite en utilisant des suspensions d'argile concentrées et de l'argile sèche [32, 48, 54]. Il a été rapporté que commencer avec de l'argile sèche a généré le plus haut degré de modification. Cela pourrait être attribué à une forte interaction des molécules vibrantes due au rayonnement micro-ondes et à la génération d'une résistance plus élevée dans le milieu, ce qui entraîne également un chauffage diélectrique plus élevé que dans un système dilué.

L'étape finale est le lavage puis la calcination des solides séchés obtenus. Cette étape entraîne la déshydratation et la déshydroxylation du polyoxocation où il se transforme en amas d'oxydes stables. Cette étape est également appelée activation thermique. Des solides poreux thermiquement stables sont obtenus après calcination. Au cours de la calcination, on pense que la liaison entre les espèces intercouches et les couches d'argile passe d'ionique à quasi covalente, ce qui entraîne la stabilisation du réseau poreux, en convertissant les piliers d'hydroxyde en oxydes stables [24] L'espacement basal peut diminuer, mais ne doit pas s'effondrer due à la calcination à haute température. Il est également suggéré que les espèces d'intercalation ne doivent pas remplir tout l'espace intercalaire argileux afin d'avoir une porosité accessible avec des surfaces spécifiques élevées [55]. Les ions en excès tels que les chlorures ou les nitrates qui peuvent encore être trouvés dans les matériaux solides avant la calcination peuvent également être éliminés dans cette étape.

En raison de la remise en suspension des minéraux argileux séparés dans de l'eau de haute pureté, l'étape de lavage est également considérée comme une étape qui prend plus de temps. L'étape de lavage est répétée plusieurs fois jusqu'à ce que les ions chlorures ou nitrates soient complètement éliminés des matériaux argileux solides. Le volume élevé d'eau nécessaire lors de l'étape de lavage entrave la mise à l'échelle industrielle des matériaux argileux solides. L'effet de l'étape de lavage sur les Al-PILC a été étudié par Thomas et Occelli [56]. Les échantillons qui ont été lavés à plusieurs reprises jusqu'à 4 fois avec 400 cm³ d'eau de haute pureté et les échantillons sans lavage ont été comparés. Les résultats XRD ont révélé un large pic faible pour l'échantillon non lavé, qui est ensuite passé à 18,9 Å avec le premier lavage, puis est devenu plus net avec les

lavages consécutifs. Leur étude a conclu que les cations initiaux présents dans l'espace intercalaire étaient formés "in situ" par hydrolyse basique de différentes oligomères présentes à la place de Keggin. Par conséquent, l'étape de lavage s'avère nécessaire pour former des Al-PILC stables car leur stabilité est liée à la création d'ions Keggin. Molina [57] a été le premier à publier une méthode dans laquelle des boues d'argile concentrées (40 % p/p), contenues dans des sacs de dialyse, étaient équilibrées dans une solution de pilier Al. Par la suite, Del Riego et al [58] ont utilisé la même méthode pour pilierer de l'argile de bentonite brute et purifiée concentrée (10 % p/p) et ont découvert que l'utilisation de membranes de dialyse aidait à récupérer les suspensions concentrées de matériaux d'argile pilier et le nombre de cycles de lavage a été diminué. Cependant, la procédure prenait du temps et des volumes élevés de solutions étaient nécessaires car la solution de pilier restait diluée.

L'utilisation de la dialyse par rapport aux méthodes de lavage conventionnelles a été examinée par Aceman et al [59] qui ont découvert qu'au début Al était adsorbé dans l'espace intercouches soit à l'état monomère soit sous forme de petits oligomères. L'oligomérisation hydrolytique pour former des ions Keggin avec ces espèces a été obtenue après un certain nombre de jours, étant donné que les ions en excès tels que Al, Cl et Na ont été éliminés par lavage ou dialyse. L'échantillon d'argile intercalée à l'intérieur du sac de dialyse Visking a été placé dans de l'eau bidistillée pendant 7 jours à température ambiante dans les expériences de dialyse. La stabilité thermique des échantillons d'argile montmorillonite intercalée dialysée était similaire à celle des échantillons non dialysés, tandis que les échantillons d'argile laponite et hectorite intercalés ont entraîné une stabilité thermique médiocre pour les échantillons dialysés et les échantillons lavés. Les échantillons d'argile de beidellite et de saponite intercalés dialysés ont démontré une stabilité thermique élevée, comme l'ont révélé des pics XRD plus intenses et plus nets par rapport à ceux lavés 4 fois. Sampieri et al [60] ont étudié l'effet du lavage. Pour les échantillons solides lavés avec un grand volume d'eau (2 L g⁻¹ d'argile montmorillonite), les plus grandes espèces de silice ont été expulsées quelle que soit la méthode de synthèse utilisée dans l'étude. L'étude a conclu que l'étape de lavage est essentielle dans les méthodes de synthèse, car elle détermine l'espace intercouches, la stabilité thermique et la porosité de la montmorillonite à piliers.

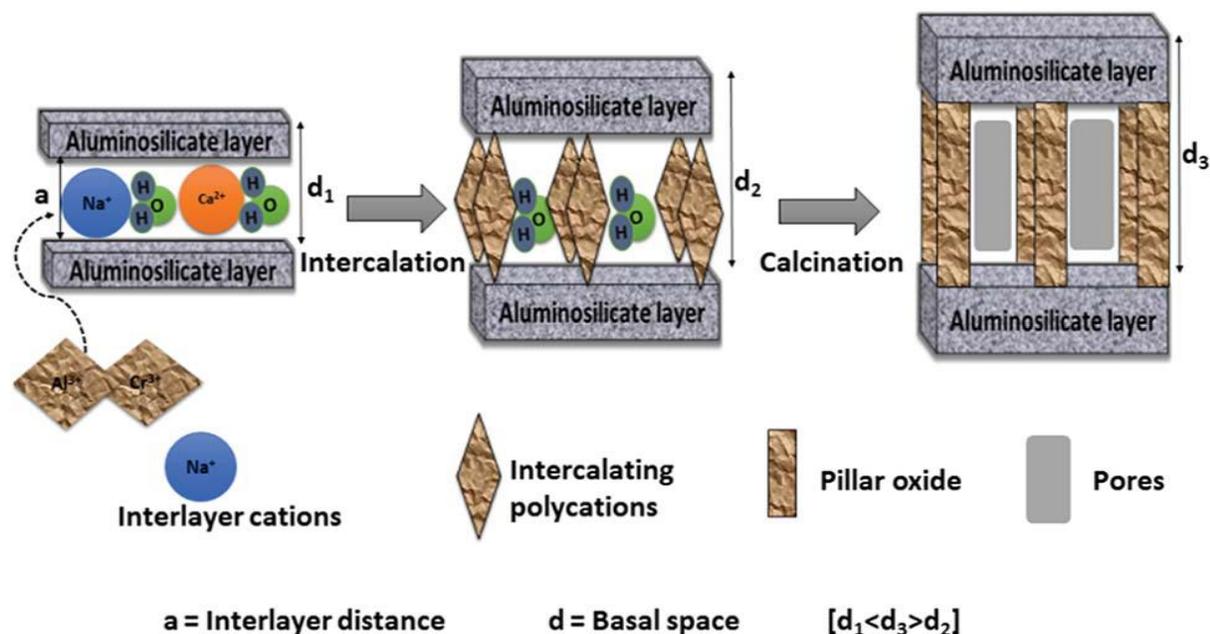


Figure I.4. Représentation schématique du processus de pilier d'argile [61]

Cependant, les structures à piliers étaient stables jusqu'à 600 °C, mais se sont effondrées à 700 °C. La figure I.4 montre schématiquement le processus de pilier. En général, les problèmes actuels associés à la procédure de préparation ci-dessus sont de longues périodes de synthèse et des coûts énergétiques élevés, des volumes élevés d'utilisation d'eau et le mélange de solutions d'argile. Par conséquent, en raison des problèmes mentionnés ci-dessus, les PILC n'ont pas été appliqués en tant que catalyseurs commerciaux. Cela est dû aux difficultés d'escalader le processus de pilierage développé à l'échelle du laboratoire à une échelle industrielle. Afin de produire des PILC à l'échelle industrielle, la procédure mentionnée ci-dessus doit être simplifiée.

I.4 LES COLORANTS

I.4.1 Définition

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Les colorants furent, pendant très longtemps, extraits du milieu naturel : plantes, animaux et minéraux. Le coût d'obtention était souvent très élevé, et les procédés d'application plus ou moins reproductibles et très fastidieux. Les premiers colorants synthétiques datent du milieu du 19^{ème} siècle. L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée au développement de la teinture synthétique et de la chimie en général. Un colorant proprement dit

est une substance qui possède deux propriétés spécifiques, indépendantes l'une de l'autre, la couleur et l'aptitude à être fixée sur un support tel qu'un textile [62].

I.4.2. Les colorants acides ou anioniques :

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [62]. La figure suivante illustre la structure d'un colorant anionique qui est un colorant utilisé dans l'industrie textile qui est le rouge acide 57.

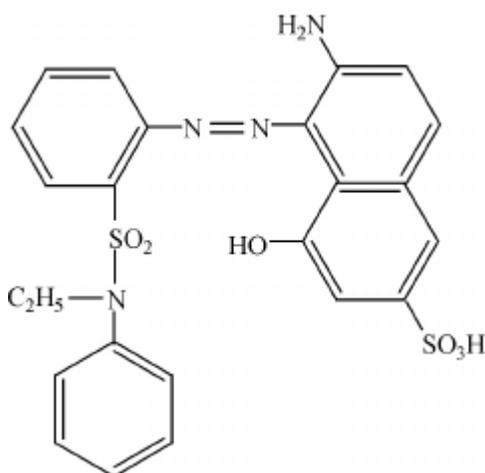


Figure I.5. Structure chimique du rouge acide 57

I.4.3. Les colorants basiques ou cationiques :

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [62]. Parmi les colorants cationiques les plus connus, nous pouvons citer le bleu de méthylène. La structure de ce colorant est représentée sur la figure I.6.

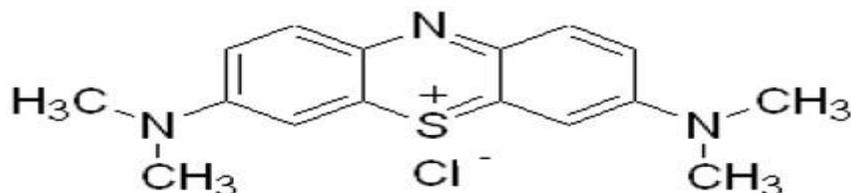


Figure I.6. Structure chimique du bleu de méthylène

I.4.4. Toxicité et impact environnemental

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

I.4.4.1 Toxicité sur la santé humaine

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés. En effet, des chercheurs [63, 64], ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermatites. Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane [63]. Des réactions allergiques, asthme quelquefois et surtout des dermatites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes (chélite de rouge). Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérogènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie [64]. En 1913, pour la première fois, on se rendit compte qu'il y avait une relation entre la production d'aniline et l'apparition de cancers de la vessie : ces maladies ont particulièrement touché les ouvriers allemands [65]. D'autres recherches ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le prurit, l'œdème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite [66].

Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition de hépatomes chez l'homme. Les colorants métallifères sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme. La granulomatose pulmonaire est signalée chez les femmes utilisant des laques colorées et parfumées plusieurs fois par jour pendant des années [67].

I.4.4.2 Toxicité des milieux aquatiques par les rejets industriels

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers micro-organismes

vivant dans ces eaux. Cette toxicité, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, leurs très faibles biodégradabilités, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible [68]. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une 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 testés en expérimentation [69]. Les données bibliographiques ont mentionné que :

- Les algues peuvent être inhibés (à 35 %) ou stimulés (à 65 %) par les rejets d'effluents dans les industries textiles. Ces résultats ont été obtenus lors des prélèvements effectués sur la côte est des U.S.A [70].
- Le colorant "noir de l'uxanthol G" est très nocif pour les jeunes guppies à la concentration de 5 mg/L.
- La fuchsine inhibe la croissance des algues et des petits crustacés pour des concentrations minimales de 1mg/L et 20 mg/L respectivement [71].
- Le bleu de méthylène est toxique pour les algues et les petits crustacés à partir des concentrations de 0,1 à 2 mg/L [72].
- Le bleu de victoria, le violet de méthyle, le noir anthracite BT et le vert diamant sont très toxiques pour la faune et la flore à partir de concentrations de 1 mg/L [73].

I.5. LES DIFFERENTES METHODES DE TRAITEMENTS DE LA POLLUTION

Les principales méthodes de traitement des effluents aqueux chargés de polluants organiques seront brièvement discutées.

I.5.1. Méthode biologique

La décomposition des composés organiques par voie biologique est assurée par l'action des microorganismes. C'est une technique stable, économique et extrêmement efficace pour le traitement des effluents industriels sans utilisation de réactifs chimiques. Cette technique connaît des limites :

- Si la biodégradation de la matière organique par voie biologique peut être complète, elle exige souvent des volumes de rétention importants [74, 75].

- Cette technique n'est pas toujours applicable sur les effluents industriels lorsque de trop fortes variations de concentration de polluant se produisent car les microorganismes sont lents à s'adapter aux variations de la toxicité [76].

I.5.2. Méthode chimique

L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et /ou toxiques et à de fortes concentrations que les autres procédés ne peuvent pas traiter ou transformer en produits biodégradables et/ou non toxiques.

Les oxydants les plus fréquemment utilisés sont l'ozone, le chlore et ses dérivés, le peroxyde d'hydrogène et l'oxygène de l'air (oxydation en voie humide) ; des oxydants plus spécifiques sont parfois utilisés parmi lesquels on peut citer le permanganate et le ferrate. Ces procédés présentent certains inconvénients qui freinent leur emploi dans l'industrie, comme un coût élevé, mais aussi, pour certains, une minéralisation assez faible due au pouvoir d'oxydation faible [77].

I.5.3. Méthode thermique

Le procédé thermique le plus employé industriellement est l'incinération. Cette méthode est couramment utilisée pour des effluents contenant une grande fraction de composés non biodégradables, elle repose sur la minéralisation des composés organiques par combustion à hautes températures. Ces procédés génèrent de fortes dépenses énergétiques et devraient donc être limités au traitement d'effluents fortement concentrés en matière organique dont la combustion compense au mieux l'énergie de vaporisation de l'eau. Par ailleurs, ils nécessitent dans la plupart des cas la mise en place d'un dispositif de traitement des fumées émises [78].

I.5.4. Méthode physique

Les traitements physiques utilisent des techniques séparatives pour séparer les polluants de l'eau à traiter. On peut citer comme exemple la floculation, la filtration, la flottation et l'adsorption. Ces techniques de séparation ne modifient pas la nature des espèces et sont dites non destructives [74].

1.5.4.1 Adsorption

L'adsorption est un procédé de séparation simple et très efficace. La technique est basée sur la propriété de certains matériaux adsorbants de fixer des molécules organiques de la phase liquide. Il s'agit donc d'un transfert de masse de la phase liquide vers la phase solide à laquelle le composé organique a tendance à se lier en raison d'interactions préférentielles [79].

L'élimination des polluants organiques dans les solutions aqueuses par adsorption a fait l'objet d'un grand nombre de travaux [80].

1.5.4.2. Filtration membranaire

La filtration membranaire est une technique de filtration basée sur l'application d'une différence de pression (ou de potentiel électrique) de part et d'autre d'une membrane dont les propriétés sont spécifiques. Elle permet de séparer des substances contenues dans l'eau ; le spectre de ces substances va des particules solides jusqu'aux molécules [81].

1.5.4.3. Coagulation/floculation

La coagulation/floculation est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants : elles permettent de rassembler des ions, des molécules ou des colloïdes par un jeu complexe de phénomènes physico-chimiques (précipitation, adsorption...) dans le but de réduire la demande chimique en oxygène (DCO) avant d'un traitement biologique. Elle peut aussi être utilisée comme procédé principal de traitement. Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des floccs avec les polluants organiques. Ces floccs sont ensuite éliminés par décantation et filtration.

I.6. PHENOMENE D'ADSORPTION

L'adsorption est 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. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible.

I.6.1. Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption est un phénomène de surface tandis que l'absorption est un phénomène de profondeur et de volume. L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène de concentration des molécules d'une phase gazeuse ou liquide sur la surface géométrique du solide mais aussi à sa surface interne développée dans sa porosité. Le corps qui s'adsorbe à la surface est appelé adsorbat, par contre, le support est nommé substrat ou adsorbant.

I.6.2. Types d'adsorption

I.6.2.1. Adsorption chimique (*chimisorption*)

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 kcal/mol. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption [82]

I.6.2.2. Adsorption Physique (*physisorption*)

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mole. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals.

La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées. La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles [82]. Les principales différences entre la physisorption et la chimisorption sont représentées dans le tableau I.3.

Tableau I.3 : La différence entre adsorption physique et adsorption chimique [83]

	Adsorption chimique	Adsorption physique
Nature des interactions	Liaison forte (grande affinité adsorbat/adsorbant)	Liaisons faibles force de van der Waals
Quantité adsorbée	Déterminée par le nombre de sites de la surface (monocouche au minimum)	Possibilité de superposition de plusieurs couches d'atomes adsorbés
Caractère de la surface	Homogène : les sites ne sont pas équivalents de point de vue énergétique	Plus ou moins homogène
Caractéristique de phénomène	Spécifique	Non spécifique
Chaleur d'adsorption	Ne dépasse pas 50KJ/mol	De 100 à 1000 kJ/mol
Vitesse d'adsorption	Limitée	Très marquée
Mobilité des espèces Adsorbées	Limitée	Très grande
Influence de l'élévation de la température	Faible et parfois favorable suite à l'activation de la surface	Diminue avec l'augmentation de la température

I.6.3. Le mécanisme de l'adsorption

Le processus d'adsorption d'un soluté à la surface d'un adsorbant (Figure I.7) peut être décomposé en étapes élémentaires successives. Chacune de ces étapes peut contrôler le phénomène global dans des conditions données.

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. L'adsorption se produit principalement en quatre étapes:

- 1^{ère} étape (la diffusion externe) : le transfert des molécules de soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide liée à la particule solide (par diffusion et par convection).
- 2^{ème} étape (la diffusion interne) : le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant.
- 3^{ème} étape : la diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration.
- 4^{ème} étape : la réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [38].

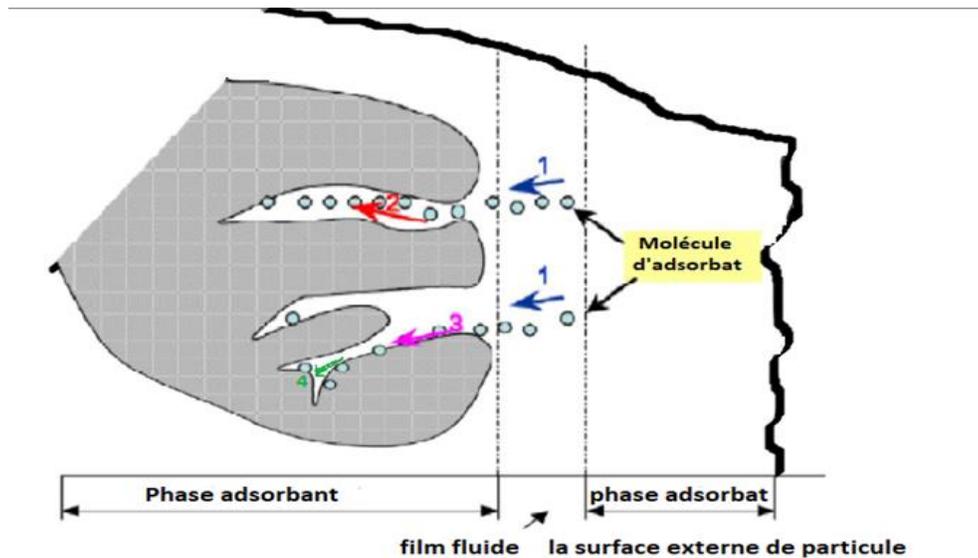


Figure I.7 : Schéma du mécanisme de transfert de matière dans le procédé d'adsorption :
1-diffusion externe ; 2-diffusion de surface ; 3-diffusion interne ; 4 dans les pores [83]

I.6.4. L'isotherme d'adsorption

Tous les systèmes adsorbate/adsorbant ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme.

L'isotherme d'adsorption est généralement représentée sous forme graphique. Il représente la relation entre la quantité adsorbée Q_e (mg/g) et la concentration en soluté adsorbé C_e (mg/L) à une température constante.

La relation obtenue est appelée « isotherme d'équilibre ».

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

Où :

V : volume de la solution (L) ;

m : masse de solide adsorbant (g) ;

C_0 : concentration initiale du soluté en phase (mg/L) ;

C_e : concentration à l'équilibre du soluté en phase (mg/L).

I.6.4.1. La classification d'isothermes d'adsorption en phase aqueuse

Giles et collaborateurs, ont proposé une classification des isothermes d'adsorption en phase aqueuse basée sur leur forme et leur pente initiale (figure I.8).

a. Classe L (Langmuir) :

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [84].

b. Classe S (Sigmoide) :

Les isothermes de cette classe présentent à faible concentration, les isothermes de cette classe présentent, 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 [84].

c. Classe H (Haute affinité) :

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

d. Classe C (partition Constante) :

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant.

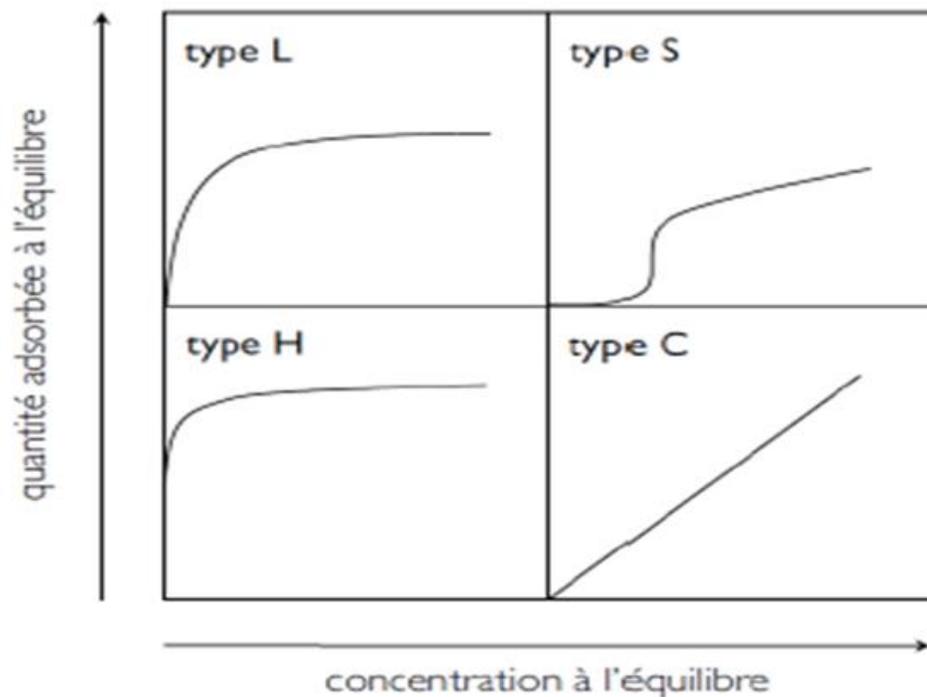


Figure 1.8: Classification des isothermes d'adsorption en phase aqueuse.

I.7. METHODES DE CARACTERISATION

I.7.1. Diffraction aux rayons X pour les poudres

I.7.1.1. Généralités

Les rayons X sont particulièrement utilisés dans les domaines scientifiques, industriels et médicaux. Dans la recherche, l'étude de ce type de rayonnement a joué un rôle essentiel en physique théorique, en particulier dans le développement de la mécanique quantique. Ils ont permis aux physiciens de confirmer expérimentalement les théories de la cristallographie. Pratiquement, toutes les connaissances actuelles dans ce domaine ont été découvertes ou vérifiées par examen aux rayons X. Les éléments chimiques et leurs isotopes peuvent être identifiés par la spectrographie des rayons X, qui détermine les longueurs d'onde des raies caractéristiques de leurs spectres. Outre leurs applications dans le domaine de la recherche en physique, chimie, minéralogie, métallurgie et biologie, ils sont également utilisés dans l'industrie pour de nombreux processus de test.

I.7.1.2. Identification par diffraction des rayons X

La radiocristallographie est une excellente technique d'identification des espèces cristallines, parce qu'elle s'adresse à la structure des corps mais aussi eu égard aux précieux renseignements qu'elle peut fournir.

Comme on ne dispose pas toujours d'un cristal bien formé se prêtant à une étude complète par la méthode du cristal tournant, on est obligé de se contenter d'une poudre cristalline. Ce cas se présente le plus fréquemment dans l'utilisation de la radiocristallographie comme méthode d'analyse.

Le terme poudre signifie simplement que le faisceau incident tombe sur un ensemble de cristallites, orientées aléatoirement, suffisamment nombreuses pour que toutes les orientations soient réalisées. La figure I.9 montre le montage le plus courant, celui de réflexion de Bragg Brentano [85].

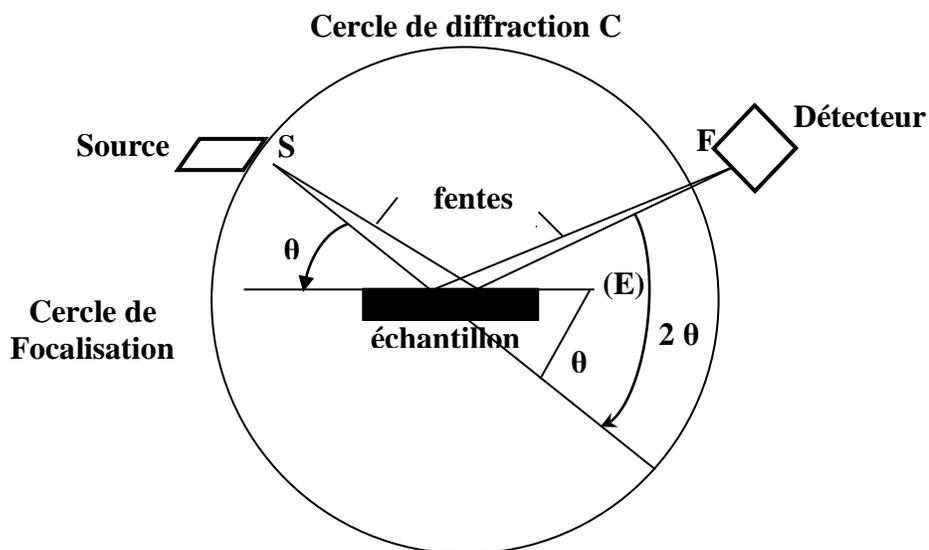


Figure I.9: Principe du diffractomètre à poudre dans la géométrie de Bragg Brentano

Le rayonnement incident est monochromatique. La source S est linéaire et perpendiculaire au plan d'incidence. Elle est placée sur le cercle (C) du diffractomètre. L'échantillon (E) est tel que son plan de référence passe par l'axe du diffractomètre (c) et tourne autour de cet axe avec une vitesse ω réglable. La fenêtre (F) du compteur se déplace également sur le cercle (C), à une vitesse angulaire double, 2ω . Pour un angle d'incidence nul S, f et C sont alignés. On réalise alors un balayage (θ , 2θ).

Lorsque l'angle d'incidence, θ , correspond à un angle de Bragg, pour la longueur d'onde fixée, on enregistre un pic de diffraction dont on mesure l'intensité, I . La méthode des poudres fournit une liste des couples (θ, I) . La longueur d'onde étant connue, on peut convertir directement les angles θ en distance inter réticulaire, en utilisant la loi de Bragg ci-dessous :

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (\text{I.2})$$

I.7.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

L'analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier est une méthode complémentaire à la diffraction X pour l'étude des matériaux mal cristallisés. Elle a surtout été utilisée dans la chimie organique entre son apparition à la fin du siècle dernier et la guerre mondiale. Pour l'observation des minéraux et des roches, son développement n'a commencé qu'à partir des années 1950 [86]. Les mesures sont en général, réalisées par transmission. Quels que soient leurs arrangements, les atomes, les ions et les électrons peuvent vibrer autour de leur position d'équilibre. Ils deviennent de véritables oscillateurs dont les fréquences propres sont variables selon la nature des types de liaisons. Irradiés, ces oscillateurs sont excités et lorsque la fréquence de rayonnement est égale à l'une des fréquences propres du système, il ya une absorption d'énergie électromagnétique. Les spectres IR constituent de véritables empreintes digitales de la matière.

Dans les argiles, la molécule d'eau donc ion hydroxyles jouent un rôle important dans le degré d'organisation d'amorphisation de la matière de la matière, le repérage des bandes d'adsorption associées est fondamental. La spectrométrie infrarouge permet de reconstituer la nature chimique d'un produit minéral par identification de bandes d'adsorption présentes sur un spectre [87-89]. Cette méthode consiste à analyser une pastille constituée d'un mélange intime de poudre broyée et tamisée à 100 μm et de bromure de potassium. Le mélange homogène est mis dans un moule et est pressé à quelques MPa.

La théorie esquissée s'applique difficilement aux argiles car leur maille cristalline est à la fois trop complexe et contient trop de défauts. En conséquence, on étudie surtout le comportement de groupes fonctionnels considérés comme approximativement indépendants du squelette cristallin du minéral. Ces groupes sont en quelque sorte une « sonde spectroscopique infrarouge locale de la structure ». On utilise surtout les OH^- structuraux mais aussi des ions ou molécules

présents dans l'espace interfoliaire. Par ailleurs, toutes les autres liaisons existantes dans la structure sont à l'origine de bandes d'absorption qui peuvent souvent être attribuées empiriquement, par comparaison.

- Dispositif utilisé

L'appareil utilisé est constitué principalement d'une source émettant un faisceau infrarouge, un interféromètre de Michelson (permettant de moduler les longueurs d'onde du faisceau) et d'un détecteur (Figure I.10.).

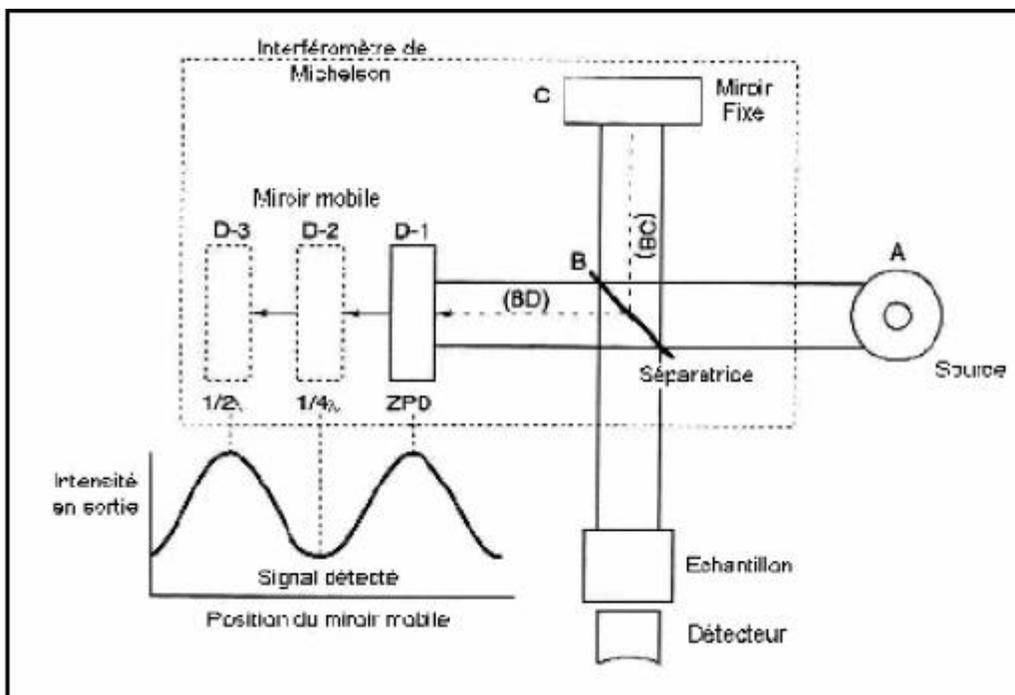


Figure I.10: Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Le principe consiste à envoyer un rayonnement infrarouge sur l'échantillon, qui va en absorber une partie. Ceci va entraîner une diminution de l'intensité transmise ou réfléchie pour les longueurs d'ondes auxquelles le matériau absorbe. Les résultats sont présents sous forme d'un spectre infrarouge. Le domaine infrarouge étudié situé en nombre d'onde entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} , est le domaine de vibration des molécules. Les bandes du spectre obtenu correspondent aux différents modes vibrationnels des groupements chimiques (élongations et déformations). Le spectre permet de déduire le type de groupement chimique (longueur d'onde) et leur concentration qui est reliée à l'intensité de l'absorption. Cette méthode d'analyse est simple à mettre en oeuvre, tout se fait sous pression atmosphérique. L'appareil utilisé dans le cadre de

cette étude est un Nexus NICOLET, de type ATR multi-réflexions, associé au logiciel EZ OMNIC.

I.7.3. Analyse thermique

Les analyses thermiques différentielle et thermogravimétrique (ATD/ATG) ont été réalisées en utilisant un équipement SETARAM Netzsch Sta 409 C instruments (Germany) schématisé sur la figure I.11. Le matériau de référence était de l'alumine calcinée. Environ 190 mg de l'halloysite a été chauffé dans un creuset en alumine avec une vitesse de chauffage de 17 °C / min, sous une atmosphère de N₂ de haute pureté.

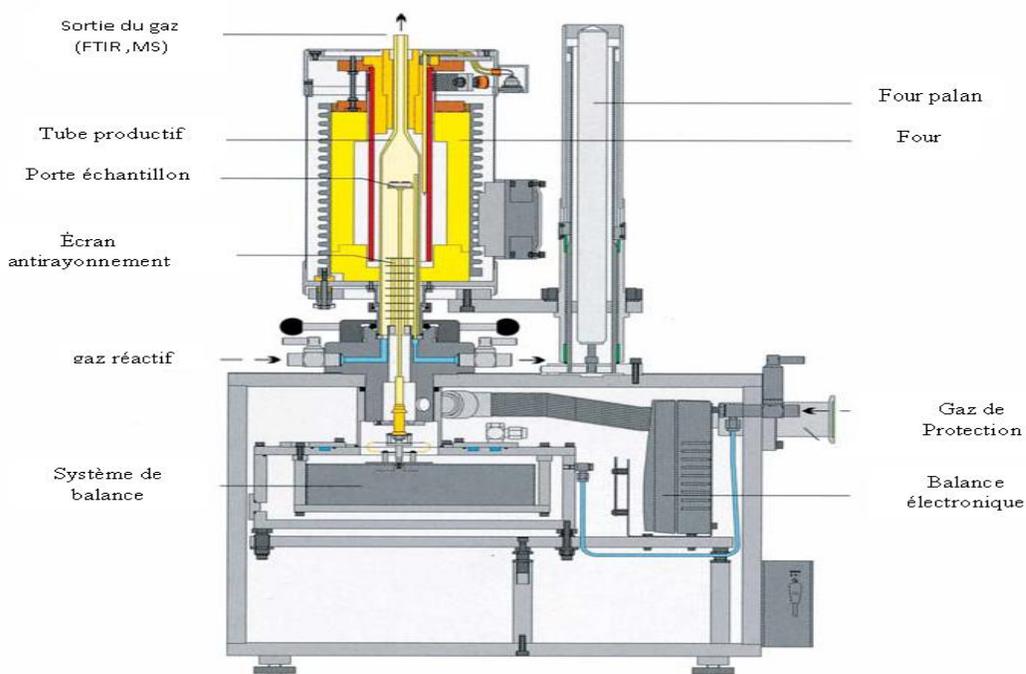


Figure I.11 : Schéma représentatif du SETARAM Netzsch Sta 409C instruments (Germany).

L'analyse thermique différentielle (ATD) repose sur l'étude de la chaleur dégagée ou absorbée par la matière pendant les transformations physiques ou chimiques qu'elle subit. On enregistre, au cours d'un cycle thermique, la différence de température entre l'échantillon et 50 un matériau de référence chimiquement inerte. Tout changement de phases, cristallisation ou réaction chimique qui consomme ou libère de la chaleur au sein de l'échantillon, fait apparaître

une différence entre la température de celui-ci et celle de la référence. Cette différence atteint son maximum lorsque la vitesse de consommation ou de libération de la chaleur par l'échantillon cesse d'être supérieure à la vitesse d'échange de chaleur entre cet échantillon et son environnement [90].

L'ATD est donc une technique adaptée pour la caractérisation des phénomènes endo- ou exothermiques, à cinétique rapide, propres aux minéraux et autres constituants des matériaux argileux ; seuls les phénomènes brutaux (non diffusifs) sont caractérisables. Les résultats des analyses ATD ne dépendent pas seulement de la nature minéralogique des constituants, ils sont aussi influencés par l'atmosphère de chauffage, la conductivité thermique de l'échantillon et celle de la référence, la nature du thermocouple, la vitesse de chauffe, la taille des particules et bien d'autres facteurs [91].

L'analyse thermogravimétrique (ATG), quant à elle, consiste à enregistrer les variations de masse au cours d'un cycle thermique, liées à des réactions chimiques ou à des départs de constituants volatils adsorbés ou combinés dans un matériau. Les températures où interviennent ces pertes de masses constituent des informations complémentaires à celles obtenues par ATD pour l'identification des phénomènes physico-chimiques impliqués. Les deux caractérisations sont effectuées simultanément dans le même appareil.

I.7.4 Microscopie électronique à balayage

I.7.4.1 Généralités

Au cours des dernières années et grâce aux progrès réalisés dans les domaines de l'électronique, de l'imagerie, de l'acquisition et de traitement des données, les techniques de microscopie électronique se sont considérablement développées et perfectionnées.

Parmi toutes ces techniques, la microscopie électronique à balayage, M.E.B., est l'une des méthodes d'observation et d'analyse les plus utilisées en géologie, science des matériaux et biologie. Elle a permis, du fait de la profondeur de champ exploré, l'observation du relief d'échantillon massif.

I.7.4.2 Principe

Les microscopes électroniques à balayage ne fournissent pas, comme les microscopes électroniques à transmission, une image simultanée de l'ensemble du champ. Ils la forment, point par point, en balayant, le champ, par un pinceau d'électrons très fin. Pratiquement, en microscopie par transmission (A), un objectif forme sur l'objet une image très fine, de l'ordre de 0,2 nm, du faisceau d'électrons. Des bobines défectrices assurent la déviation périodique du faisceau dans deux directions perpendiculaires, pour que ce spot électronique balaie la partie observée de l'objet. Les électrons transmis, soumis à l'action de nouvelles bobines défectrices, sont orientés vers un multiplicateur d'électrons ou une surface photosensible, émettrice de photons transmis par un guide d'onde à un photomultiplicateur. L'intensité du signal de ce récepteur est adressée à un moniteur à balayage synchrone de celui du faisceau d'électrons. Ce type d'instrument est plus répandu dans sa version travaillant en microscopie par réflexion (B) (figure I.12).

Les images produites sont formées par les électrons secondaires, émis par l'objet au cours de son bombardement par le faisceau d'électrons incidents. Il est aussi possible de recueillir d'autres types d'information et de former des images dues à la rétrodiffusion des électrons, dans une direction donnée, ou à leur absorption. Il est de même possible d'analyser le rayonnement X, émis par l'échantillon, ou de détecter le rayonnement photonique ou infrarouge émis par l'échantillon, bombardé par le faisceau d'électrons. La tension d'accélération des électrons incidents est réglable entre 100 V et 30 kV, environ, pour répondre aux différents types d'analyse.

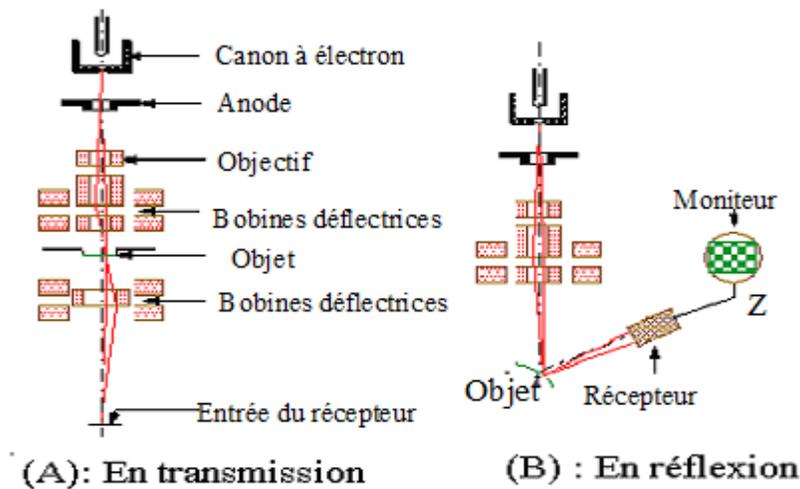


Figure I.12 : Schéma d'un microscope électronique à balayage

I.7.5. Généralités sur la surface spécifique

La surface spécifique, S_g , appelée aussi aire massique d'un matériau, comprend à la surface géométrique externe ainsi que la surface interne, développée par le solide. Elle tient compte de toutes les irrégularités de surface à l'échelle moléculaire et de la surface développée par les parois des pores, le tout rapporté à l'unité de masse.

La connaissance de la surface spécifique est d'une grande importance dans la caractérisation d'une poudre ou d'un solide, quels que soient les domaines d'application. La vitesse d'une réaction chimique varie, en effet, avec l'état de division des solides. Diverses techniques sont disponibles, afin de mesurer la surface spécifique. L'adsorption de gaz (c.-à-d., la condensation des molécules sur une surface minérale) détermine la superficie à partir du rapport entre la pression appliquée et le volume de gaz forcés dans le spécimen. Une autre technique est l'absorption des molécules de la solution sur une surface pleine [92].

I.7.5.2 Adsorption de gaz

L'examen au microscope électronique à balayage montre, en général, les imperfections de la surface et des pores. Toutefois, les domaines inférieurs à la résolution du microscope, tels que la structure interne des pores, leur forme et dimensions ainsi que leur contribution à la surface, demeurent inconnus. En enveloppant chaque particule de l'échantillon de poudre par un film adsorbé, la méthode de sorption de gaz permet d'atteindre ces pores et ces imperfections même au niveau atomique. C'est une méthode très puissante pour obtenir une information très détaillée sur la morphologie des surfaces. D'une certaine façon, l'adsorption de gaz a toujours lieu lorsqu'un solide propre est exposé à un gaz (ou vapeur). La quantité adsorbée sur une surface solide dépendra toujours de la température absolue, T , de la pression, P et du potentiel d'interaction entre la vapeur (adsorbât) et la surface (adsorbant).

I.7.5.2. Principe de la détermination de la surface spécifique par la méthode B.E.T

La surface spécifique d'un corps est le rapport entre l'aire de sa surface développée et sa masse. Elle est exprimée en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Elle peut être déterminée à partir de l'analyse de l'isotherme d'adsorption d'un gaz par le solide, en utilisant la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET). Pour ce faire, les hypothèses suivantes doivent être vérifiées :

- ❖ La surface, énergiquement homogène, peut être recouverte de plusieurs couches de molécules adsorbées, pour une même pression d'équilibre ;
- ❖ Dans la couche adsorbée, les liaisons qui régissent l'adsorption sont du type van der Waals-London et les liaisons latérales sont négligeables ;
- ❖ Une couche supplémentaire ne peut se former avant que les couches précédentes ne soient complètes.

Dans ces conditions, la relation suivante est vérifiée :

$$\frac{V}{V_m} = \frac{Cx}{(1-x)[1+(C-1)x]} \quad (I.3)$$

Où

V : est le volume du gaz adsorbé par gramme d'échantillon, à la pression relative $x = P/P_0$, ramené aux conditions normales de température et de pression ;

V_m: est le volume de gaz, ramené aux conditions normales de température et de pression, nécessaire pour recouvrir, d'une couche monomoléculaire, toute la surface développée par gramme d'échantillon;

P : est la pression du gaz au-dessus de la surface ;

P₀: est la pression de référence, prise égale à la pression de vapeur saturante du gaz adsorbé à la température de l'adsorption ;

C : est une constante, fonction de l'énergie molaire d'adsorption de la première couche et de la chaleur molaire de liquéfaction de l'adsorbat.

1.7.5.3. Appareil volumétrique Micromeritics 2100 E

La caractérisation des échantillons traités, par adsorption d'azote, à 77 K, a été réalisée sur un appareil volumétrique : Micromeritics 2100 E. Cet appareil utilise la méthode manométrique. Celle-ci repose sur la mesure des pressions d'équilibre permettant le calcul, par bilan matière, des quantités absorbées par le solide étudié.

- Principe de fonctionnement

Ce type d'appareil comporte principalement (figure I.13) :

- une partie introduction : elle comprend le manomètre relié au vide et aux arrivées de gaz. Le volume de l'ensemble est connu et sa température est maintenue constante ;
- une partie adsorption : elle est constituée d'une cellule contenant l'échantillon, connectée à la partie introduction. Cette cellule est en grande partie dans une enceinte thermostatée à la température de travail, l'autre partie étant à la température ambiante.

De manière classique, on détermine, au préalable, le volume de cellule ou volume mort, par un étalonnage avec de l'hélium. Le volume mort représente le volume du porte échantillon non occupé par l'échantillon lui-même. L'adsorption de l'hélium à la surface de l'échantillon à basse température est considérée, en effet, comme négligeable.

Connaissant la pression dans chaque partie de l'appareil, l'application de l'équation d'état des gaz donne, à l'équilibre, le nombre de moles d'adsorbât en phase gazeuse. Pour tracer une isotherme d'adsorption, on pratique donc une suite d'introductions de gaz, dans la partie introduction, et détentes entre celle-ci et la cellule. La différence entre le nombre de moles en phase gazeuse avant et après détente est égale au nombre de moles adsorbées au cours de l'opération. Chaque introduction permet de déterminer un point de l'isotherme.

- Mesure de pression et thermostatisation

L'élément essentiel de l'appareil est l'instrument de mesure de la pression. Deux capteurs à membranes, de type capacitif (Datametrics) et de grande précision (0,1 % d'erreur sur la pleine échelle), sont utilisés. L'un couvre une gamme de pressions allant de 0 à 40 Torr et l'autre de 40 à

1000 Torr. Un dispositif électronique permet d'augmenter la résolution sur la partie basse de chacune de ces gammes ($P < 4$ Torr ou $40 < P < 400$ Torr).

En ce qui concerne la thermostatisation de la cellule d'adsorption, pour la caractérisation des échantillons, à 77 K, on utilise un vase de Dewar d'azote liquide. La température au sein de la cellule est mesurée de manière précise, à l'aide d'une sonde à thermistance.

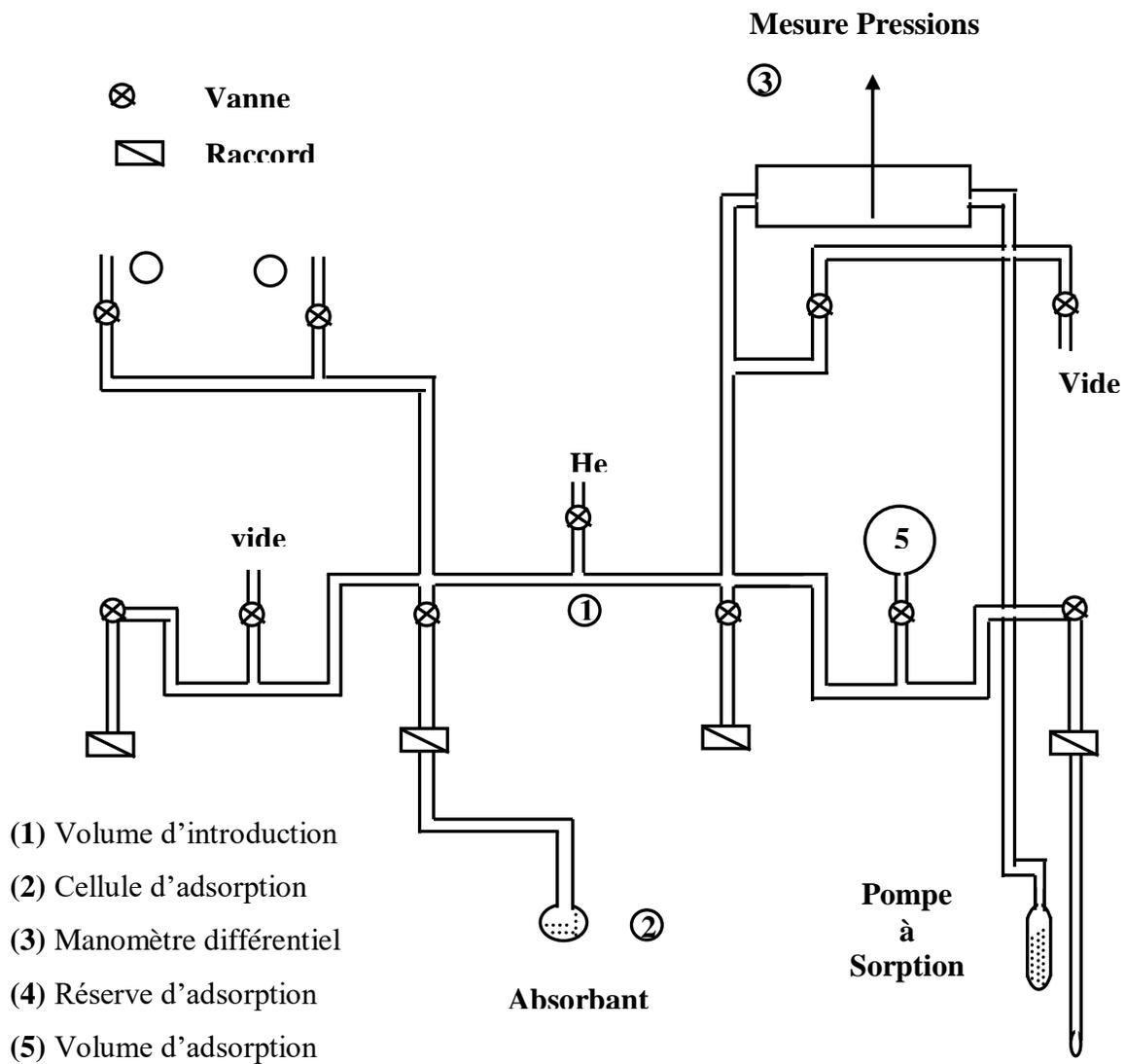


Figure I.13: Schéma de l'appareil d'adsorption 2100 E

I.8. CONCLUSION

A l'issue de ce chapitre consacré à des considérations théoriques, nous avons présenté un certain nombre de résultats relatifs aux minéraux argileux, de façon générale, et ceux de type 2 :1, en particulier. C'est ainsi que la structure de la bentonite et l'effet des modifications chimiques sur ses propriétés ont été examinés de façon exhaustive. Par la suite, nous avons passé en revue les caractéristiques des colorants, afin de justifier leur élimination par les solides bentonitiques.

La dernière partie consistait à examiner les différentes techniques utilisées, afin de caractériser la bentonite de M'Zila. C'est ainsi que nous avons présenté l'analyse thermique, DRX, FTIR, MEB et la détermination de la surface spécifique par la méthode de BET.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. Beauchamp, Sédimentologie. (1989) CRDP Grenoble.
- [2] S. Caillère, S. Hénin, M. Rautureau, "Minéralogie des argiles" Masson, Tomes 1 et 2, 184p et 189 p. (1982).
- [3] R. Calvet , Le sol, propriétés et fonctions. Tome 1 : Constitution et structure, phénomènes aux interfaces, Dunod, Paris, 2003.
- [4] C.N. Statterfield., heterogenous catalysis in practice ; cours dispensé au Massassuch et institut of technology, (1978).
- [5] M. Greanga, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradable, 2004.
- [6] V.A. Drits, C. Tchoubar, X-ray diffraction by disordered lamellar structures: theory and application to microdivided silicates and carbons, Springer-Verlag, Berlin (1990).
- [7] L. MRAH, synthèses et caractérisation de poly (oxyde de propylène) et polystyrène/ Montmorillonite nanocomposites, 2016.
- [8] J. N. HAY, S. J. SHAW, A review of nanocomposites. In : Nanocomposites 2000 conference. 2000.
- [9] A. Meunier, Argiles. Edition scientifique GB. (2002)
- [10] J. M. Adams and S. Evans, Determination of cation-exchange capacity (layer charge) of small quantities of clay minerals by nephelometry. Edward Davies chemical laboratories, university college of Wales, Aberystwyth, Dyfed, SY23NE, U.K. (1978).
- [11] M. Borisover, N. Bukhanovsky, I. Lapidés, S. Yariv, S, Appl. Clay. Sci. 67 (2012), 151-157.
- [12] B. Frédéric, Prise en compte du gonflement des terrains pour le dimensionnement des revêtements des tunnels. Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris (2001).
- [13] R. Issaadi, F. Garin, C. Chitour , G. Maire , Appl.Catal. A-GEN 207(1-2) (2001), 323-332.
- [14] J. L. Dorman, M. Nagues, J. Phys. Condens. Matter. 2 (1990) 1223-1237.
- [15] A. Hutlova, D. Niznansky, J. L. Rehspringer, C. Estournès, M. Kurmoo, Adv. Mater. 15(2003), 1622-1625.
- [14] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, Journal of Materials Research. 8(5) (1993), 1185-1189.
- [15] Etude prospective sur les nanomatériaux réalisée pour le compte du MINEFI – Développement et Conseil. DIGITIP, SIMAP. Paris : DIGITIP, Mai 2004, 112 p.

- [16] A. Kelly, Concise Encyclopedia of Composite Materials, New York, (1994)
- [17] D. Belhadji, synthèse et caractérisation composites polyéthylène dioxyde thiophéne/Maghnite-Fe, Université D'Oran ES-SENIA, 2010.
- [18] MRAH Lhouari, synthèses et caractérisation de poly (oxyde de propylène) et polystyrène/Montmorillonite nanocomposites, thèse de doctorat, Université d'Oran Es-Senia, 2016.
- [19] Y. Lin, J. Jin, M. Song, S. J. Shaw, C. A. Stone. Polym, 2011, 52(8), 1716-1724.
- [20] K. Okada, N. Otsuka, J. Am. Ceram. Soc. 69(1986) 652
- [21] R. L. Lankey and P. T. Anastas, Ind. Eng. Chem. Res., 2002, 41, 4498–4502.
- [22] C. Molina, J. Casas, A. Pizarro and J. Rodriguez, Clay: Types, Properties and Uses, 2011, pp. 435–474.
- [23] L. A. Galeano, A. Gil and M. A. Vicente, Appl. Catal., B, 2010, 100, 271–281.
- [24] F. Tomul, Appl. Clay Sci., 2016, 120, 121–134.
- [25] J. G. Carriazo, M. A. Centeno, J. A. Odriozola, S. Moreno and R. Molina, Appl. Catal., A, 2007, 317, 120–128.
- [26] A. Gil, L. M. Gandía and M. A. Vicente, Catal. Rev., 2000, 42, 145–212.
- [27] S. Zhou, C. Zhang, X. Hu, Y. Wang, R. Xu, C. Xia, H. Zhang and Z. Song, Appl. Clay Sci., 2014, 95, 275–283.
- [28] W. Ye, B. Zhao, H. Gao, J. Huang and X. Zhang, J. Porous Mater., 2016, 23, 301–310.
- [29] M. F. Brigatti, E. Galan and B. K. G. Theng, in Developments in Clay Science, ed. B. K. G. T. Faïza Bergaya and L. Gerhard, Elsevier, 2006, vol. 1, pp. 19–86.
- [30] M. Ding, S. Zuo and C. Qi, Appl. Clay Sci., 2015, 115, 9–16.
- [31] M. Kurian and R. Babu, J. Environ. Chem. Eng., 2013, 1, 86–91.
- [32] A. Olaya, S. Moreno and R. Molina, Appl. Catal., A, 2009, 370, 7–15.
- [33] J. T. Klopogge, L. V. Duong and R. L. Frost, Environ. Geol., 2005, 47, 967–981.
- [34] G. Fetter and P. Bosch, in Pillared Clays and Related Catalysts, Springer, 2010, pp. 1–21.
- [35] M. Vicente, A. Gil and F. Bergaya, Handbook of Clay Science, 2013, 5, p. 524.
- [36] N. R. Sanabria, M. A. Centeno, R. Molina and S. Moreno, Appl. Catal., A, 2009, 356, 243–249.
- [37] J. Klopogge, J. Porous Mater., 1998, 5, 5–41.
- [38] V. Singh, V. Sapehiyia and G. L. Kad, J. Mol. Catal. A: Chem., 2004, 210, 119–124.

- [39] M. R. P´erez, I. Pavlovic, C. Barriga, J. Cornejo, M. C. Hermos´ın and M. A. Ulibarri, *Appl. Clay Sci.*, 2006, 32, 245–251.
- [40] F. Mohino, A. B. Martin, P. Salerno, A. Bahamonde and S. Mendioroz, *Appl. Clay Sci.*, 2005, 29, 125–136.
- [41] N. R. Sanabria, P. ´Avila, M. Yates, S. B. Rasmussen, R. Molina and S. Moreno, *Appl. Clay Sci.*, 2010, 47, 283–289.
- [42] P. Forzatti, D. Ballardini and L. Sighicelli, *Catal. Today*, 1998, 41, 87–94.
- [43] P. Avila, M. Montes and E. E. Mir´o, *Chem. Eng. J.*, 2005, 109, 11–36.
- [44] N. Sanabria, A. ´Alvarez, R. Molina and S. Moreno, *Catal. Today*, 2008, 133–135, 530–533.
- [45] L. C. A. Oliveira, R. M. Lago, J. D. Fabris and K. Sapag, *Appl. Clay Sci.*, 2008, 39, 218–222.
- [46] M. J. Martinez-Ortiz, G. Fetter, J. M. Dominguez, J. A. Melo-Banda and R. Ramos-G´omez, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2003, 58, 73–80.
- [47] M. V. Sivaiah, S. Petit, J. Brendl´e and P. Pattrier, *Appl. Clay Sci.*, 2010, 48, 138–145.
- [48] A. Gil, S. A. Korili, R. Trujillano and M. A. Vicente, *Pillared clays and related catalysts*, Springer, 2010.
- [49] S. T. Khankhasaeva, D. V. Dambueva, E. T. Dashinamzhilova, A. Gil, M. A. Vicente and M. N. Timofeeva, *J. Hazard. Mater.*, 2015, 293, 21–29.
- [50] F. Tomul, F. Turgut Basoglu and H. Canbay, *Appl. Surf. Sci.*, 2016, 360, 579–593.
- [51] L. V. Duong, J. T. Klopogge, R. L. Frost and J. Van Veen, *J. Porous Mater.*, 2007, 14, 71–79.
- [52] M. J. P´erez-Zurita, G. J. P´erez-Quintana, H. Alfonso, J. A. Maldonado, C. U. De Navarro, A. De Abrisqueta and C. E. Scott, *Clays Clay Miner.*, 2005, 53, 528–535.
- [53] F. Rahmani, M. Haghghi and P. Estifae, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2014, 185, 213–223.
- [54] G. Fetter, V. Hernandez, V. Rodriguez, M. A. Valenzuela, V. H. Lara and P. Bosch, *Mater. Lett.*, 2003, 57, 1220–1223.
- [55] M. E. Gyfopoulou, M. Millan, A. V. Bridgwater, D. Dugwell, R. Kandiyoti and J. A. Hriljac, *Appl. Catal., A*, 2005, 282, 205–214.
- [56] A. Aouad, T. Mandalia and F. Bergaya, *Appl. Clay Sci.*, 2005, 28, 175–182.
- [57] J. G. Carriazo, E. Guelou, J. Barrault, J. M. Tatibouet and S. Moreno, *Appl. Clay Sci.*, 2003, 22, 303–308.

- [58] S. Thomas and M. Occelli, *Clays Clay Miner.*, 2000, 48, 304–308.
- [59] R. Molina, *Clays Clay Miner.*, 1992, 40, 480–482.
- [60] A. del Riego, I. Herrero, C. Pesquera, C. Blanco, I. Benito and F. Gonzalez, *Appl. Clay Sci.*, 1994, 9, 189–197.
- [61] S. Aceman, N. Lahav and S. Yariv, *Appl. Clay Sci.*, 2000, 17, 99–126.
- [62] A. Sampieri, G. Fetter, P. Bosch and S. Bulbulian, *J. Porous Mater.*, 2004, 11, 157–162.
- [63] J. Baloyi, T. Ntho, J. Moma, *RSC Adv.*, 2018, 8(10), 5197-5211.
- [64] F. ZAHAF, « Etude Structurale des argiles modifiées Appliquées à l'adsorption des polluants ». Thèse de doctorat Université Mustapha Stambouli de Mascara 2017.
- [65] H. Desoille, J. Scherrer, R. Truhauter, « Précis de médecine du travail », 5ème Edition Masson, 1987.
- [66] C. Bliefert, R. Perraud, « Chimie de l'environnement : air, eau, sols, déchets ». Editions de boeck, Bruxelles, 2004.
- [67] R. Han, D. Ding, Y. Xu, W. Zou, Y. Wang, Y. Li, L. Zou, « Use of rice husk for adsorption of congo red from aqueous solution in column mode », *Bioresour. Technol.*, 99, 2938–2946, 2008.
- [68] S. Chatterjee, B P. Chatterjee, A K. Guha, « Adsorptive removal of congo red, a carcinogenic textile dye by chitosan hydrobeads: binding mechanism, equilibrium and kinetics », *Colloids Surf, A: Physicochem. Eng.*, 2007.
- [69] A. Rais, K. Rajeev, « Adsorptive removal of congo red dye from aqueous solution using basel shell carbon », *App. Surf. Sci.*, 257, 1628–1633, 2010.
- [70] O. Kebiche, « Biodégradabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants cationiques présents dans les effluents liquides de la teinturerie de l'unité couvertex de Ain.Djasser. » Thèse de Magistère, Université Mentouri Constantine, 1996.
- [71] G E. Walsh, L H. Bahner, W B. Houninig, *Env. Pollut. Ser.*, 21, 169-179, 1980.
- [72] O. Baghriche, « Contribution de méthodes destructives (Photolyse et P.O.A's) et non destructives à l'élimination de deux colorants (Bleu de méthylène et rouge Congo) en solution aqueuse » Thèse de Magister, Université Mentouri Constantine, 2005.
- [73] F. Meink, H. Stoof, H. Korschuter, « Les eaux résiduaires industrielles » Masson 2ème édition, 1977.

- [74] S. Bouafia, « Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton, application a la dépollution des rejets industriels » Thèse Université PARIS-EST, 2010.
- [75] B. K. Ines, « Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique », 2014.
- [76] M. A.M. Martins, N. Lima, A. J. D. Silvestre, M.J. Queiroz, (2003). *Chemosphere*, 2003,52(6), 967-973
- [77] M.Beccari, G. Carucci, M. Majone, L. Torissi , *Environ. Technol.*, 1999, 20(1), 105-110.
- [78] T. Robinson, G. Mc.Mullan, R. Marchant, P. Nigam , *Bioresour. Technol.*, 2001, 77(3), 247-255 .
- [79] H. Debellefontaine, M. Chakchouk, J.N. Foussard, *Environ. Pollut.*, 1996, 92(2), 155-164.
- [80] G. Walker, L. Weatherley, *Water Res*, 1997, 31(8), 2093-2101.
- [81] S. A. Snyder, S. Adham, A. M. Redding, F. S. Cannon, J. DeCarolis, J. Oppenheimer, E. C. Wert, Y. Yoon, *Desalination*, 2007, 202(1-3), 156-181.
- [82] A. M. Deegan, B. Shaik, K. Nolan, K. Urell, M. Oelgemöller, J. Tobin, A. Morrissey, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 2011, 8, 649–666.
- [83] G. Crini, P.M. Badot, « Traitement et épuration des eaux industrielles polluées ». PUF, Besançon, 2007.
- [84] M. Laabd, A. El Jaouhari, H. Chafai, N. Aarab, M. Bazzaoui, A Albourine, J. Mater. *Environ. Sci.*, 2015, 6(4), 1049-1059.
- [85] J. L. Martin , A. George , *Caractérisation expérimentale des matériaux*, (1998), 107-108 , Presses polytechniques et universitaires romandes.
- [86] C.A Jouene, *traité des céramiques et matériaux minéraux*, (1980) Paris, p 657 .
- [87] J.D Russel, *Infrared methods. In a handbooks of determinative methods in clay mineralogy*: New York: M.J. Wilson(1987),p133-172.
- [88] J.R. Ferraro, *the saltler infrared spectra handbook of mineral and clay* (1982), p 260
- [89] M.Avrar, G.H.Maatex, *spectroscopie infra roué*, Dunod (1970) Paris, p 180
- [90] R. Bouaziz, A.P. Rollet, "L'analyse thermique : l'examen des processus chimiques (tome 2)", Ed. Gauthier-Villars, Paris(1972), p.227.
- [91] W.S. Kloss, "Differential thermal analysis". New York : Springer-Verlag(1974), p 185.
- [92] C.E.Chitour, *interface des surfaces gaz solide et liquide solide*, volume2 (1984) APU,Algérie.

CHAPITRE II

CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE DE LA BENTONITE MODIFIEE PAR UN POLYMERE

CHAPITRE II

CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE DE LA BENTONITE MODIFIEE PAR UN POLYMERE

II.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à la caractérisation physicochimique de la bentonite de Mostaganem (B) qui a été modifiée par un polymère : poly p-hydroxy benzoïque acide (B-PPHBA). Les solides obtenus ont été analysés par différentes techniques.

La caractérisation structurale a été réalisée par diffraction des rayons X. La morphologie des cristallites bentonitiques a été déterminée par microscopie électronique à balayage (MEB). Grâce à l'ATG-ATD, nous avons pu suivre le comportement thermique de la bentonite brute et modifiée. L'analyse spectroscopique par infrarouge à transformée de Fourier et texturale par adsorption d'azote, à 77 K, parachève l'étude physicochimique. A travers l'adsorption d'azote, l'analyse de l'allure des isothermes d'adsorption-désorption, le calcul de la surface spécifique par BET, le suivi de la distribution des pores par la méthode BJH et la détermination des grandeurs thermodynamiques, telles que l'énergie libre de Gibbs et l'enthalpie d'adsorption, ont été examinés.

II.2. CARACTERISATION DE LA BENTONITE PURIFIEE

II.2.1. Provenance de la bentonite de M'Zila

Le gisement est situé à 40 kilomètres au nord-est de Mostaganem région appelée M'Zila. La superficie du gisement est de 369 hectares (Fig. II.1). Géologiquement, le gisement de M'Zila appartient au bassin sédimentaire du Chlef. Ce dernier est constitué de strates du Miocène inférieur, du Miocène supérieur, du Pliocène et du Quaternaire.

A l'échelle du gisement de M'Zila, la séquence du Miocène supérieur affleurant dans la zone des carrières débute au fond par une épaisse marche de marnes bleues denses. Cette dernière est recouverte d'une couche de bentonite, intercalée de grès à biotite. Cette séquence a ensuite été recouverte de marnes argileuses [1].

Quatorze couches de bentonite ont été trouvées dans le gisement de M'Zila et sont numérotées de la plus ancienne à la plus récente. Les couches sont pliées en une structure synclinale avec son axe incliné à un angle de 25° vers l'ouest.



Figure II.1: Localisation du Gisement de M'Zila

II.2.2. Composition chimique

L'argile de M'Zila est de type bentonite de couleur crémeuse, onctueuse au toucher, utilisée essentiellement dans les boues de forage et la décoloration des huiles. Cette argile est commercialisée par la société ENOF, situé au niveau du port de Mostaganem. Elle n'a subi aucun traitement préalable contrairement à celle de forage. Sa composition chimique, déterminée par fluorescence X, est représentée dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Composition chimique exprimée en pourcentage massique d'oxyde

Constituants	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	P.F.*
Proportions (%)	64,22	11,62	4,88	9,32	3,47	0,46	3,38	0,03	1,06	1,55

*P. F. : Perte au feu

La silice et l'alumine ainsi que la chaux sont les principaux oxydes constitutifs de ce matériau. Le rapport massique $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la bentonite naturelle est de 5,52. Ceci peut s'expliquer par la forte teneur en silice libre. Certains auteurs expriment ce rapport comme la pureté de la bentonite, en fonction de sa teneur en smectite, en particulier sa valeur varie entre 2 et 5,5 [2,3].

La teneur en oxyde de fer de notre bentonite est assez élevée. Selon la littérature [4, 5], le fer existe sous forme d'oxyhydroxydes, à savoir la goéthite ($\text{FeOOH}\alpha$) et/ou des oxydes tels que l'hématite ($\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$) et la maghémite ($\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$).

Enfin, les teneurs en CaO et MgO sont élevées. Le magnésium et le calcium peuvent faire partie de la structure de la montmorillonite et de l'espace intercouche, respectivement. Cette teneur très élevée en CaO et MgO indique également la présence de minéraux tels que la calcite CaCO_3 et la dolomie $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ qui sera confirmée par l'analyse de DRX. L'analyse chimique de l'échantillon de la bentonite brute montre aussi une teneur en sulfate ce qui indique la présence de gypse.

La perte au feu est assez élevée. Elle est due à l'élimination de l'eau de constitution et à la décomposition de certains minéraux associés tels que les carbonates ainsi qu'à la combustion des matières organiques.

II.2.3. Analyse par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X constitue aujourd'hui l'une des techniques les plus utiles et les plus répandues, elle est utilisée de façon préférentielle dans la caractérisation minéralogique des matériaux minéraux [6,7] à l'échelle de la maille cristalline avant et après traitements.

L'analyse minéralogique de la montmorillonite purifiée, a été réalisée par un diffractomètre de type Bruker phaser 2, utilisant la radiation $\text{CuK}\alpha$, de longueur d'onde $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, fonctionnant à 40 kV et 25 mA. Les données DRX ont été recueillies sur un intervalle de 2θ allant de 5 à 30°.

Le diffractogramme de la bentonite purifiée est représenté sur la figure II.2. D'après le spectre DRX, la bentonite purifiée (BP) montre un pic d'intensité importante à $2\theta = 5,887^\circ$, correspondant à la distance interarticulaire du plan (001) qui est égale à 15 Å caractéristique de la montmorillonite (M) [8]. D'autres pics relatifs à la kaolinite (K) sont observés à 2θ égal à 12,33, 19,803 et à 23,094° qui correspondent respectivement aux plans réticulaires (011), (020) et (0-21). Les pics enregistrés à 2θ égale à 20,82 et 26,59° sont caractéristiques du quartz (Q).

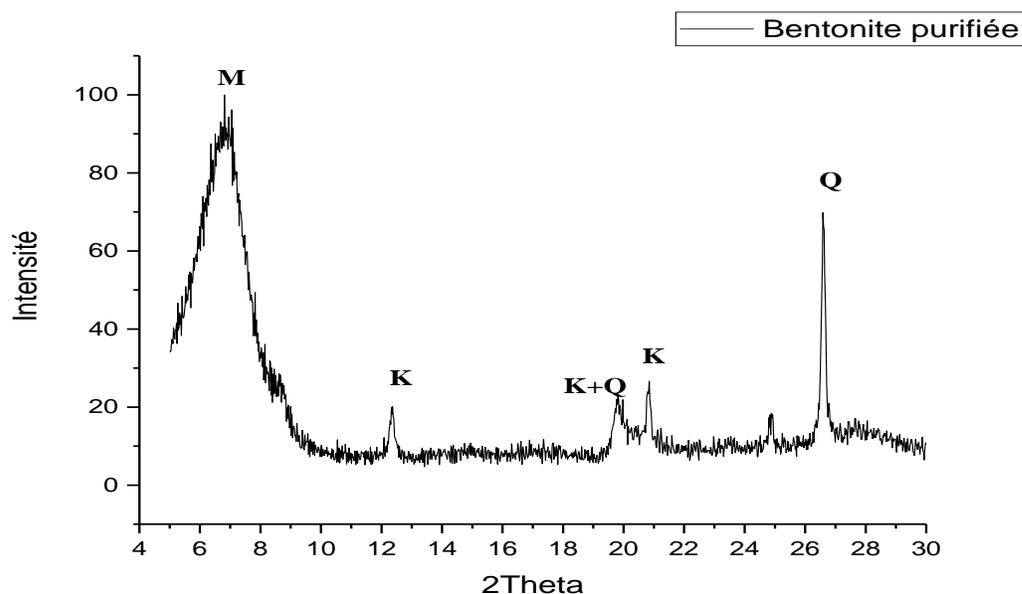


Figure II.2: Diffractogrammes de la bentonite purifiée

II.2.4. Spectrométrie infrarouge (IR)

La spectroscopie IR est l'une des méthodes spectrales, qui résulte du changement des états vibrationnel et rotationnel d'une liaison moléculaire fournissant des informations précieuses sur les molécules d'eau absorbées et les groupements hydroxyles structuraux des minéraux argileux [9, 10]. Les bandes d'absorption infrarouges correspondent à des transitions d'énergie de rotation de vibration moléculaire.

Les modes vibrationnels sont deux types :

- ✓ L'élongation γ avec variation de la distance interatomique.
- ✓ La déformation angulaire δ avec variation de l'angle entre deux liaisons adjacentes.

Les spectres d'absorption de nos échantillons ont été réalisés dans le domaine du moyen infrarouge entre 4000-400 cm^{-1} . L'appareil utilisé est un spectrophotomètre infrarouge à transformée du Fourier de type Agilent (FTIR) Cary 630.

Le spectre FTIR de la bentonite purifiée est présenté sur la figure II.3. Il met en évidence deux bandes dans la région 3700–3600 cm^{-1} . Cette région est particulièrement liée aux vibrations d'élongation (stretching) des groupements hydroxyles. La bande à 3688 cm^{-1} est attribuée aux

vibrations -OH de la surface interne. La bande à 3636 cm^{-1} est due à la vibration d'élongation des hydroxyles internes [11]. L'eau interfoliaire est représentée par la bande à 3550 cm^{-1} . La bande à 1630 cm^{-1} est assignée aux vibrations de déformation (bending) de l'eau adsorbée [12], tandis que celle à 1116 cm^{-1} est due au mode stretching de Si-O apical. Les bandes entre 1000 et 400 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations Si-O-Si, Al-OH et OH. Les bandes observées à 2899 et 2337 cm^{-1} sont dues à la présence de calcite et de quartz, respectivement [13]. La présence de ces deux minéraux a aussi été mise en évidence par diffraction des rayons X. Ce résultat n'est pas étonnant, étant donné que la majorité des argiles contiennent de très faibles quantités de quartz même après purification [13].

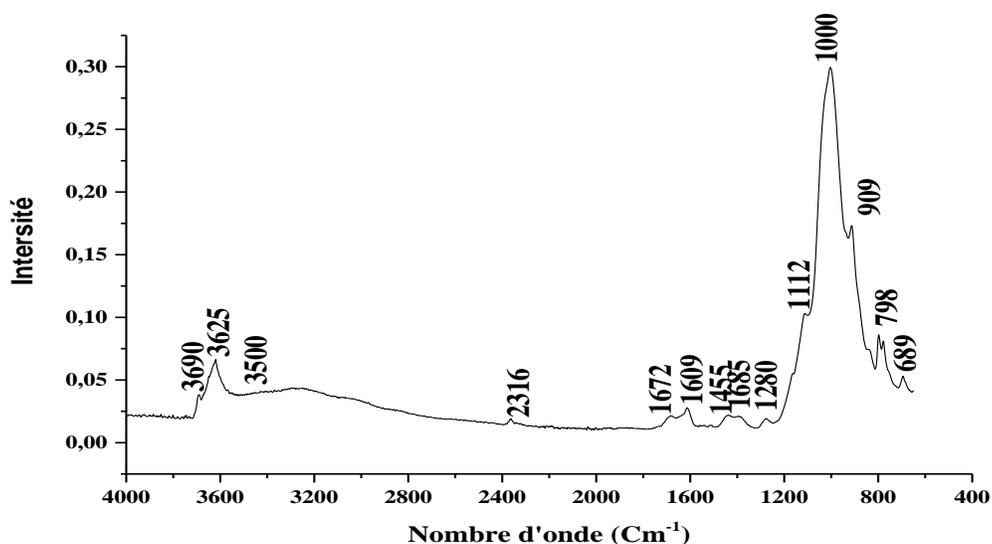


Figure II.3: Spectre FTIR de la bentonite purifiée

II.2.5. Analyse thermique

Les analyses thermo différentielle, A.T.D., et thermogravimétrique, A.T.G., ont été réalisées sur l'appareil Netzsch STA 409 C instruments (Allemagne). L'expérience a été effectuée sous un flux d'azote (atmosphère inerte), dans un intervalle compris entre la température ambiante et 1100 °C . Une masse de 190 mg de la bentonite a été chauffée dans un creuset en alumine avec une vitesse de 17 °C/min . Nous nous sommes particulièrement intéressés aux effets thermiques que peut produire une élévation de température sur notre argile.

Les courbes ATD-TG sont représentées sur la figure II.4. La courbe ATD se distingue par trois effets : (i) le premier pic endothermique, dans l'intervalle $50\text{--}200\text{ °C}$, correspond à la libération de l'eau adsorbée sur la surface des particules, (ii) la décomposition structurale de la

bentonite se produit à travers le second pic endothermique, entre 455 et 654 °C. (iii) le pic exothermique à 860 °C s'expliquerait par la formation de la silice amorphe et de l'alumine γ [9]. La courbe thermogravimétrique, TG, révèle une perte de masse continue entre 25 et 1000 °C. La perte cumulée est 10,06 %, elle résulte du départ de l'eau libre en premier temps à la température 100 °C. Après une seconde perte (6,69 %), se déclenche à environ 300 °C et se prolonge jusqu'à la température 700 °C, ensuite aucune perte n'est enregistrée. La seconde perte est due au départ des OH de la charpente de la bentonite ou simplement au départ d'eau de constitution de l'argile conduisant de ce fait à une nouvelle structure.

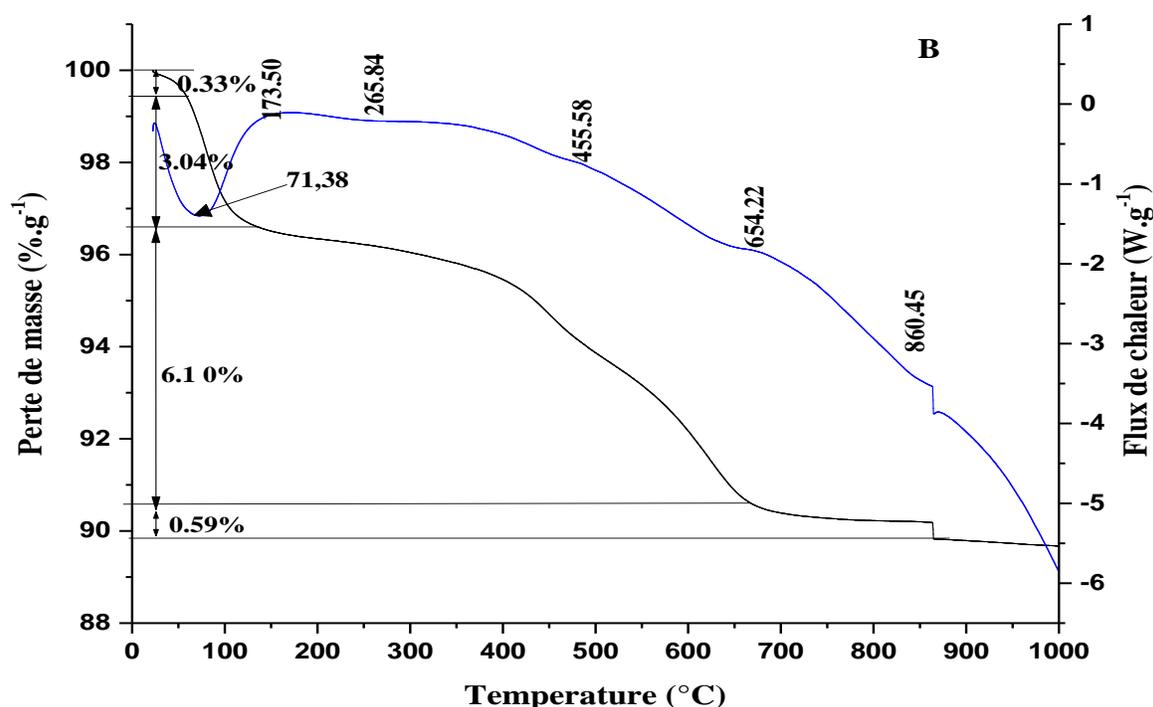


Figure II.4 : Analyse thermique différentielle et gravimétrique de la bentonite de M'Zila

II.2.6. Microscopie électronique à balayage

L'analyse morphologique de la bentonite purifiée a été réalisée par un microscope électronique à balayage type JSM-7200F à canon à effet de champ (Schottky).

Les images réalisées par le microscope électronique à balayage (MEB) de la bentonite purifiée BP, sont présentées sur la figure II.5. Cette dernière montre la présence des agrégats hétérogènes de formes et de tailles différentes. Il apparaît que ces grains constituent un empilement de feuillets représentant vraisemblablement les couches argileuses.

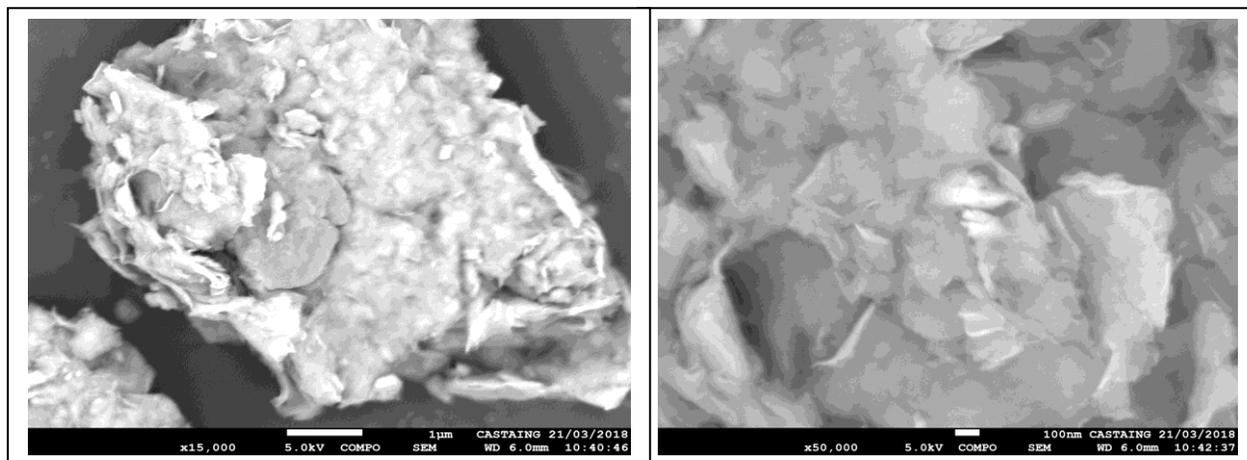


Figure II.5 : Clichés MEB de la bentonite purifiée agrandissement x15000 et x50000.

II.3. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES NANOCOMPOSITES BENTONITE/ POLYMER

II.3.1. Introduction

La montmorillonite est l'une des argiles les plus utilisées dans la synthèse de nanocomposites argile/polymère. En raison de sa très grande abondance et ces propriétés très intéressantes, comme sa grande surface spécifique et son excellente réactivité lors de la modification. Cela lui donne la possibilité d'intercalation et d'exfoliation par des polymères dans l'espace interfoliaire [14].

II.3.2. Synthèse et caractérisation des nano composites

La bentonite de M'Zila a été modifiée par le poly p-hydroxybenzoïque acide, (poly-PHABA) par polymérisation in-situ. Pour cela, 27,6 g d'argile ont été introduits dans un ballon tricol équipé d'un réfrigèrent (montage à reflux) mélangé avec 0,1 mol p-hydroxybenzoïque acide, 0,15 mol de formaldéhyde à 37 % et 70 mL d'eau distillée. Le mélange est chauffé à 90 °C pendant 10 min. A l'aide d'une ampoule à décanter, 7 mL d'hydroxyde d'ammonium NH_4OH (34%) sont ajoutés. Le mélange est laissé sous agitation pendant 3h. Après filtration, le filtrat est lavé plusieurs fois avec de l'eau froide puis une seconde fois avec de l'eau chaude pour éliminer l'excès de réactifs n'ayant pas réagi. Le complexe est séché à 70°C pendant 24 h puis broyé et tamisé à 80 μm [15].

II.3.4. Analyse par diffraction des rayons X

L'analyse minéralogique de la montmorillonite purifiée et modifiée, a été réalisée par diffraction de rayons X. Les diffractogrammes des différents échantillons sont représentés sur la figure II.6.

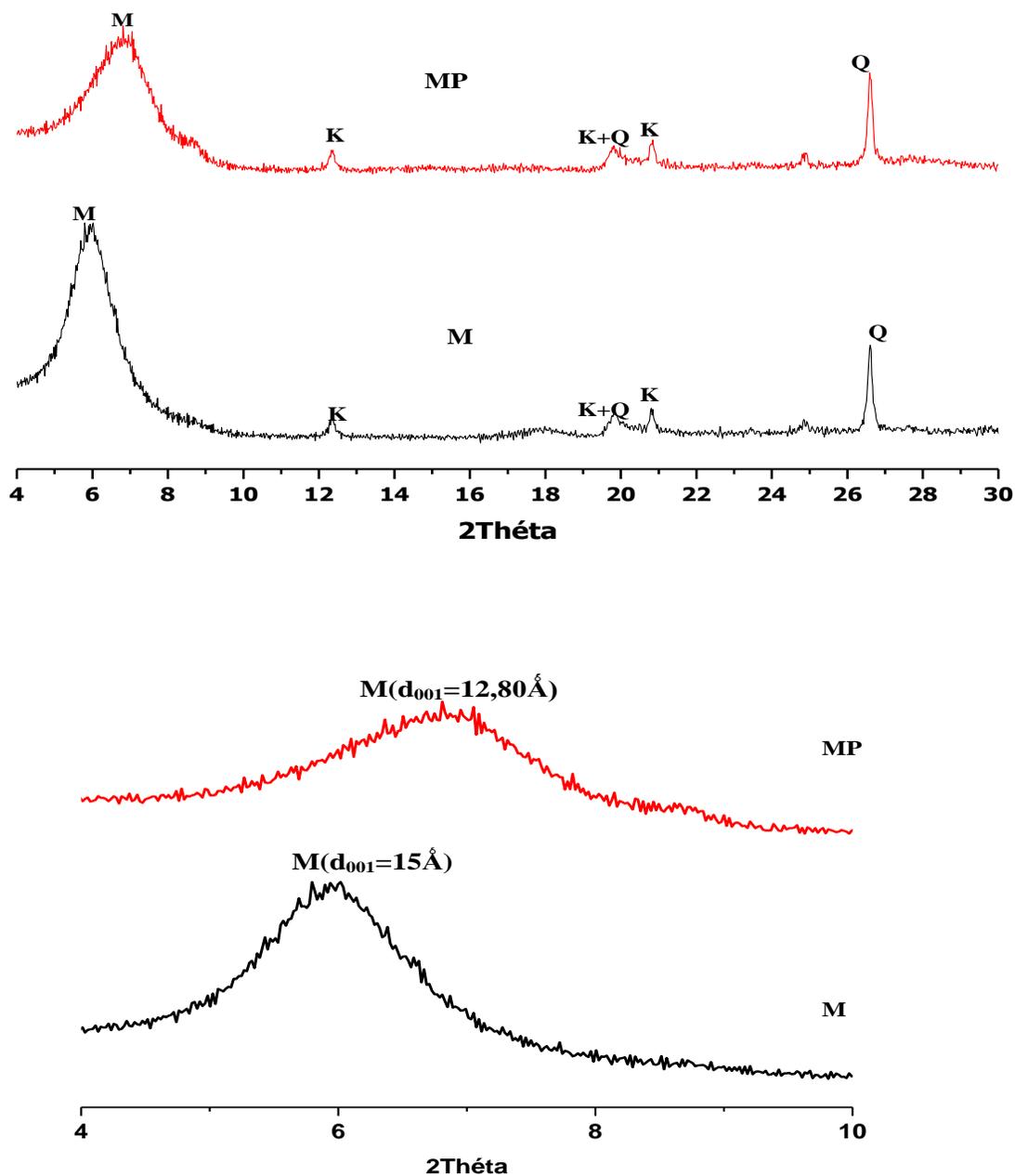


Figure II.6 : Spectre DRX de la bentonite purifiée et modifiée

La modification de la bentonite par le poly p-hydroxybenzoïque acide a provoqué des changements considérables au sein de la montmorillonite. En effet, on observe trois changements notables sur le pic caractéristique : une diminution de l'intensité, un élargissement du pic et diminution de la distance basale de 15 Å à 12,80 Å. Ceci révèle une structure mal organisée et une amorphisation progressive de la structure, due vraisemblablement à l'insertion et à la polymérisation du monomère in situ de l'espace interfoliaire de la montmorillonite [16-18]. On peut suggérer qu'il y a exfoliation partielle de l'argile.

II.3.5. Analyse par FTIR

Les spectres FTIR des deux échantillons sont présentés sur la figure II.7. La bentonite modifiée (BP) présente de nouvelles bandes dans le domaine de 1685 à 1165 cm^{-1} . Elles sont attribuées aux vibrations d'élongation aromatique de la liaison C=C. La bande 1278 cm^{-1} est affiliée à la vibration d'élongation asymétrique de la liaison C-C-O [19]. La bande observée à 1165 cm^{-1} est attribuée à la fois aux vibrations d'élongation de la liaison C-O du cycle aromatique et de l'acide carboxylique. La bande à 1685 cm^{-1} est due aux vibrations d'élongation de la liaison C=O de l'acide carboxylique. La bande 1397 cm^{-1} est octroyé aux vibrations C-OH.

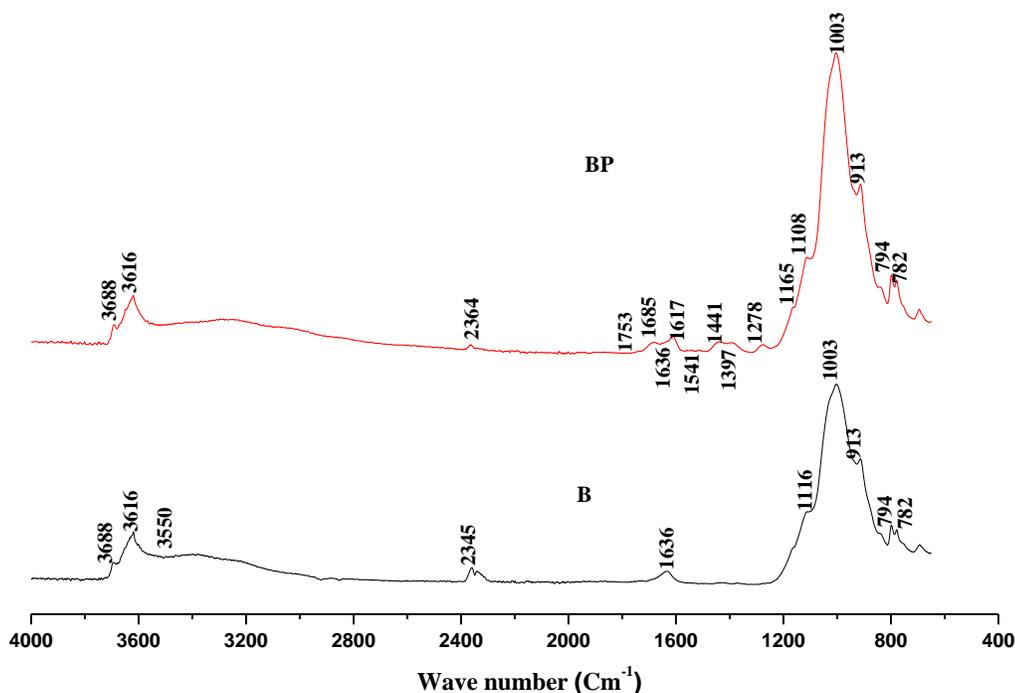


Figure II.7: Spectres FTIR de la bentonite purifiée (B) et modifiée (BP).

II.3.6. Microscopie électronique à balayage

L'analyse morphologique de la bentonite purifiée et modifiée est réalisée par le même appareil et les images (MEB) obtenues des deux matériaux B et BP, sont présentées sur la figure II.8. La figure (II. 8a) montre la présence des agrégats hétérogènes de forme et de taille différente. Il apparaît que ces grains constituent un empilement de feuillets représentant vraisemblablement les couches argileuses.

Les figures II.8b, 8c et 8d, montrent un degré de désordre dans la morphologie de l'argile. Les plaquettes sombres correspondent aux monocouches, appelées également nanocouche de silicates. Les nanoplaquettes de silicate sont orientées dans toutes les directions, mais elles ne sont pas séparées les unes des autres ce qui est en faveur d'une structure exfoliée [20]. Les nanocouches de silicate sont de longueurs 55,625 nm, de largeur de 33,75 et de diamètre de 65,063 nm. Les figures II.8c et 8f, montrent qu'une partie de l'argile n'a pas été exfoliée, ce qui est en adéquation avec la diffraction des rayons X. la figure II.9 schématise l'exfoliation partielle de la bentonite M'Zila par le poly p-hydroxybenzoïque acide.

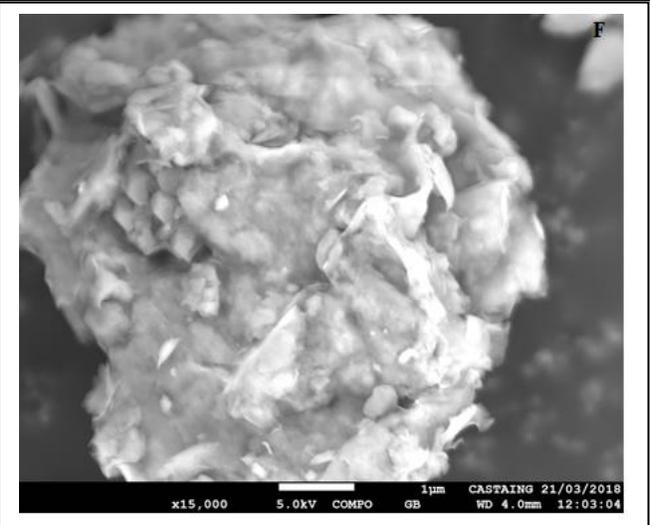
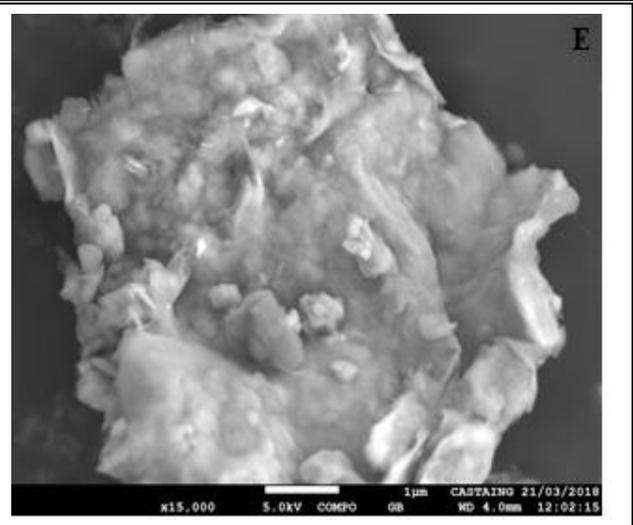
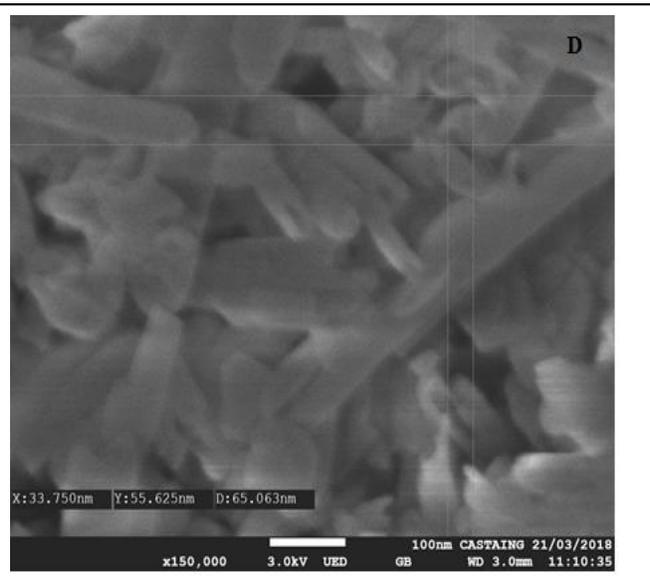
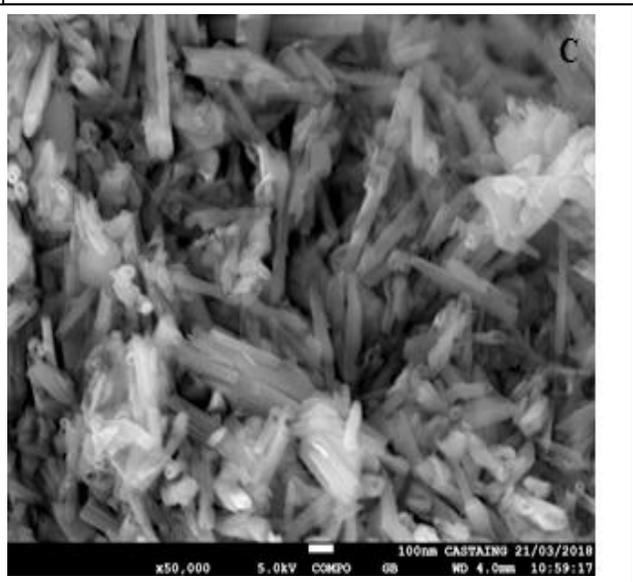
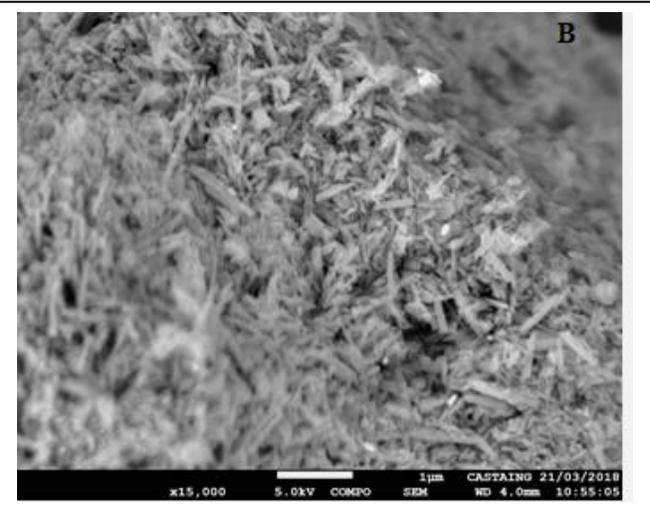
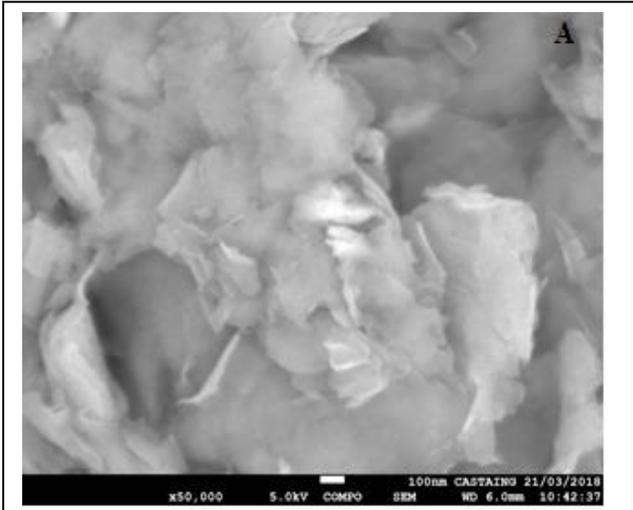


Figure II.8 : Photo M.E.B de la bentonite purifiée et modifiée

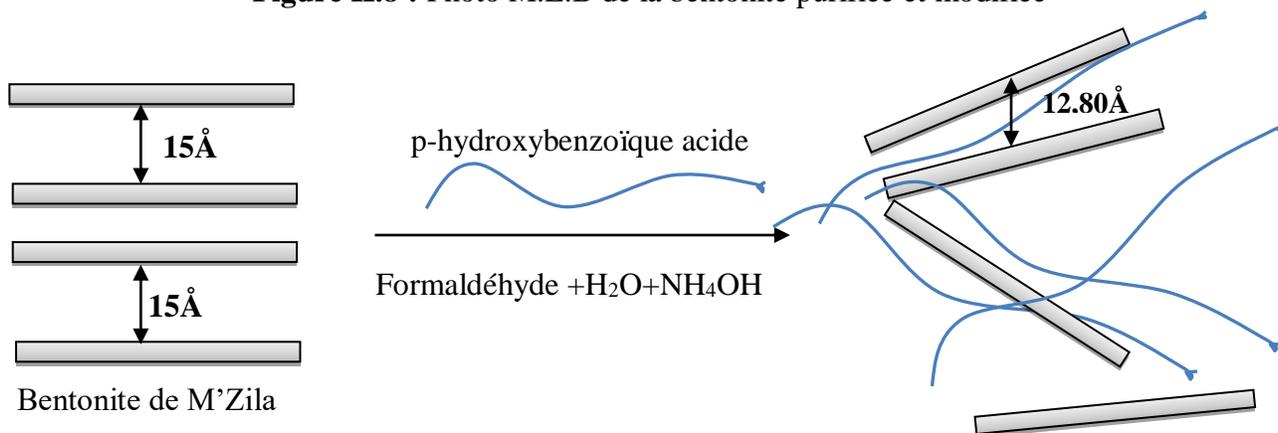


Figure II.9 : Schéma de l'exfoliation partielle de la bentonite de M'Zila

Les résultats de la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) pour la bentonite brute et modifiée sont présentés dans les Figures II.10 G et II.10 H respectivement.

Comme on peut le voir sur ces figures, la polymérisation in situ de l'acide p-hydroxybenzoïque a provoqué une modification substantielle de la composition chimique de l'argile. En effet, la polymérisation in situ a provoqué une augmentation significative de la teneur en carbone qui est passée de 3,9 % pour la bentonite non modifiée (B) à 14,5% pour la bentonite modifiée. Pour les autres constituants, leurs teneurs restent plus ou moins stables.

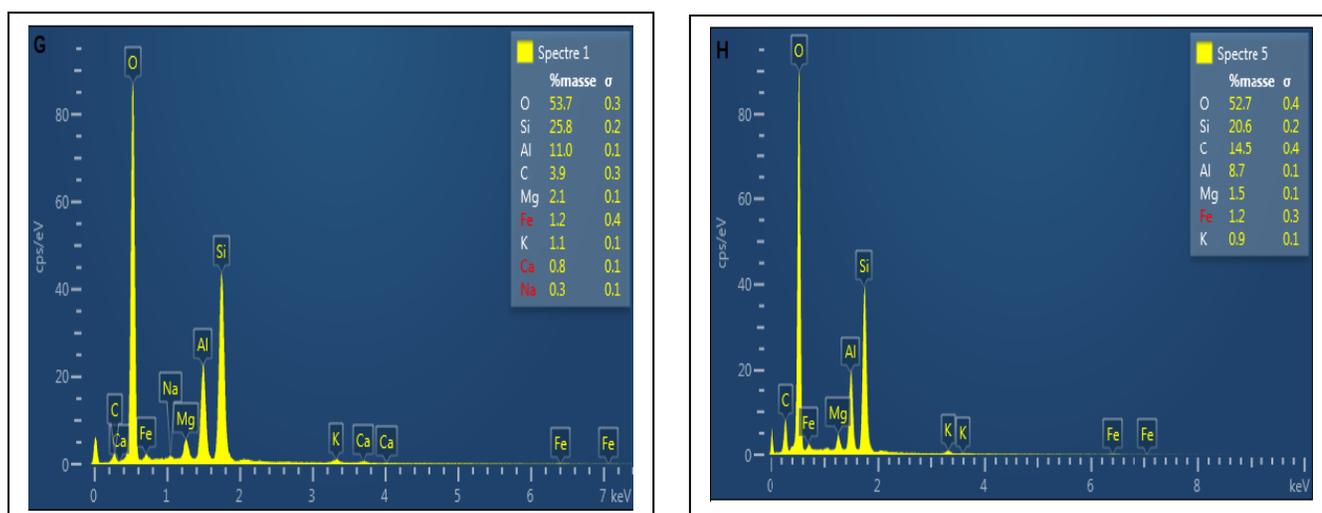


Figure II.10 : EDX de la bentonite non modifiée (G) et modifiée (H)

II.3.7 Point de charge zéro

Le point de charge zéro (PZC) connu aussi sous le nom du point isoélectrique (I.E.P), c'est le point où la charge à la surface du solide est alors globalement nulle. Afin de déterminer le pH_{PZC} on trace la différence ΔpH ($pH_i - pH_f$) en fonction du pH initial (figure II.11). Le point d'intersection de la courbe avec l'axe des abscisses, représente le point de charge zéro (pH_{PZC}) ou le pH de neutralité de la charge.

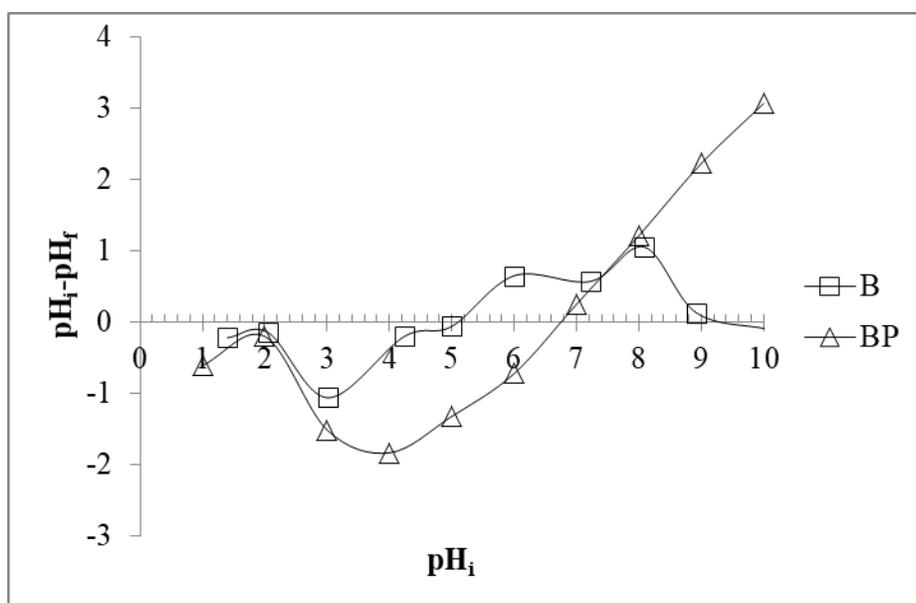


Figure II.11 : Détermination PZC de la bentonite purifiée (B) et modifiée (BP).

D'après la figure ci-dessus, la bentonite a un point de charge zéro égale à 5. Pour la bentonite modifiée, le point isoélectrique est observé à $pH = 6,9$. Ce qui montre que le poly p hydroxy benzoïque acide a provoqué un changement au niveau de notre argile.

La surface de la bentonite est chargée positivement lorsque le pH de la solution est inférieur à pH_{pzc} ; alors qu'elle devient négative lorsque le pH de la solution est supérieur au pH_{pzc} [21]. La nature de la charge de la surface d'argile peut être expliquée comme suit : la surface du la bentonite, abondante en Si – OH et Al – OH; peut-être ionisée de la manière suivante :



II.3.8. Caractérisation texturale

II.3.8.1. Isothermes d'adsorption d'azote

L'adsorption d'azote a été effectuée à 77 K, en utilisant un appareil de mesure volumétrique, de type ASAP 2020, de la société Micromeritics (Norcross, GA, USA). Les isothermes sont représentées sur la figure II.12, en coordonnées volume adsorbé ($\text{cm}^3/\text{g STP}$) = f (pressions relatives).

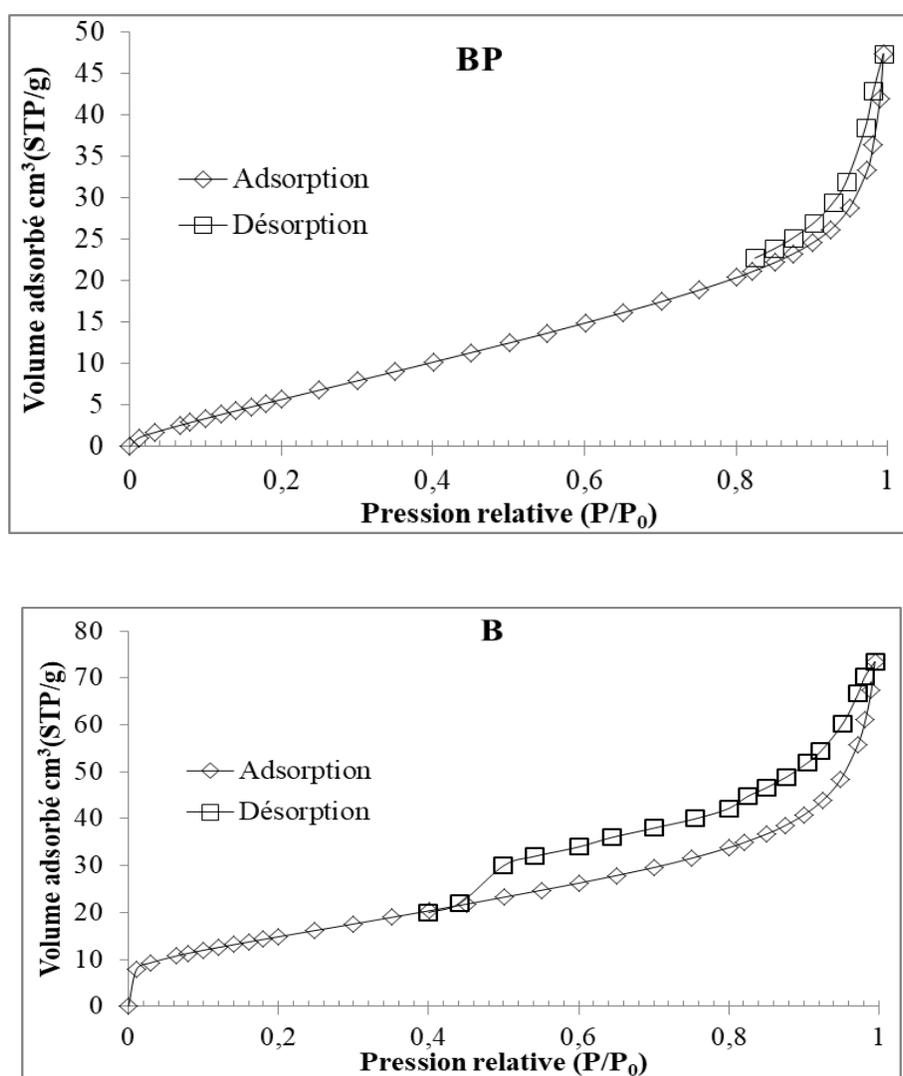


Figure II.12: Isothermes d'adsorption-désorption de N_2 de la bentonite purifiée et modifiée.

Pour les isothermes d'adsorption-désorption, nous remarquons que la branche de désorption ne coïncide pas avec celle d'adsorption. Les isothermes obtenues sont ainsi de type IV d'après la classification IUPAC [22]. De ce fait, les solides présentent une structure essentiellement mésoporeuse.

II.3.8.2. Aire spécifique

Pour déterminer la surface spécifique, il est nécessaire de définir la capacité de la monocouche (interface adsorbat-adsorbant). Cette capacité est la quantité de gaz (adsorbat) nécessaire pour couvrir le solide (adsorbant) d'une monocouche complète. L'aire spécifique est déterminée par la formule suivante :

$$SU = 0,269.Vm.S \tag{II.2}$$

avec :

SU: aire spécifique (m²/g)

Vm: volume de la monocouche (cm³ TPN/g)

S: surface occupée par une molécule (Å²)

La molécule d'azote occupe, à 77 K, une surface de 16,2 Å².

➤ **Selon le modèle de Brunauer Emmet et Teller (B.E.T.)**

Brunauer, Emmet et Teller développèrent l'équation suivante :

$$\frac{P}{V(P_s-P)} = \frac{1}{Vm.C} + \frac{(C-1).P}{Vm.C.P_s} \tag{II.3}$$

où :

V: quantité d'adsorbat fixée à la pression P exprimée en cm³ TPN par gramme

P_s : pression de vapeur saturée du gaz

V_m : capacité de la monocouche

C : constante liée aux énergies d'adsorption sur la première couche, E₁, et de liquéfaction, E_L :

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \tag{II.4}$$

L'équation II.4 représente l'isotherme d'adsorption, selon B.E.T., qui présente le plus souvent une partie linéaire, pour des pressions relatives, P/P_s , comprises entre 0,05 et 0,30. L'aire spécifique des différents échantillons est calculée à l'aide de l'équation proposée par Brunauer Emmet et Teller (B.E.T). On applique cette formule en traçant $P/V(P_s-P)$ en fonction de P/P_s . On obtient une droite dont la pente est désignée par A et l'intersection de cette droite avec l'axe des ordonnées, par B.

L'aire spécifique d'après B.E.T., S_{BET} , est obtenue par la formule ci-dessous :

$$S_{BET} = \frac{0,2687.S}{(A + B)} \quad (II.5)$$

Nous avons regroupé dans le tableau II.2 les résultats de S_{BET} ainsi que ceux d'un certain nombre de caractéristiques texturales, entre autres, le volume total des pores, le volume des micropores et l'aire de la surface externe, déterminés par la méthode de Harkins–Jura [23], appelée aussi méthode t. Cette dernière est particulièrement intéressante pour discriminer dans les volumes d'azote adsorbés la part correspondant à l'adsorption à l'intérieur des micropores. Le volume des mésopores et la distribution de la taille des pores ont été calculés à partir de la branche de désorption, en utilisant l'équation de Kelvin et la méthode BJH.

Tableau II.2: Paramètres texturaux des différents matériaux

Echantillon	Surface spécifique S_{BET} (m^2g^{-1})	Surface externe S_{ext} (m^2g^{-1})	Surface interne S_{int} (m^2g^{-1})	Volume total V_{total} (cm^3g^{-1})
B	55,96	37,11	18,85	0,092
BP	32,86	51,59	7,9	0.054

On constate que la surface spécifique de la bentonite diminue de manière significative après modification. Pour les deux échantillons, les aires de la surface externe sont plus grandes que celles de la surface interne.

II.3.8.3. Caractérisation par la méthode BJH

La distribution de la taille des pores a été déterminée par la méthode de Barrett-Joyner-Halenda (B.J.H.) qui est appliquée dans le cas des solides mésoporeux, à l'instar des solides bentonitiques. Les résultats sont illustrés sur les figures II.13.

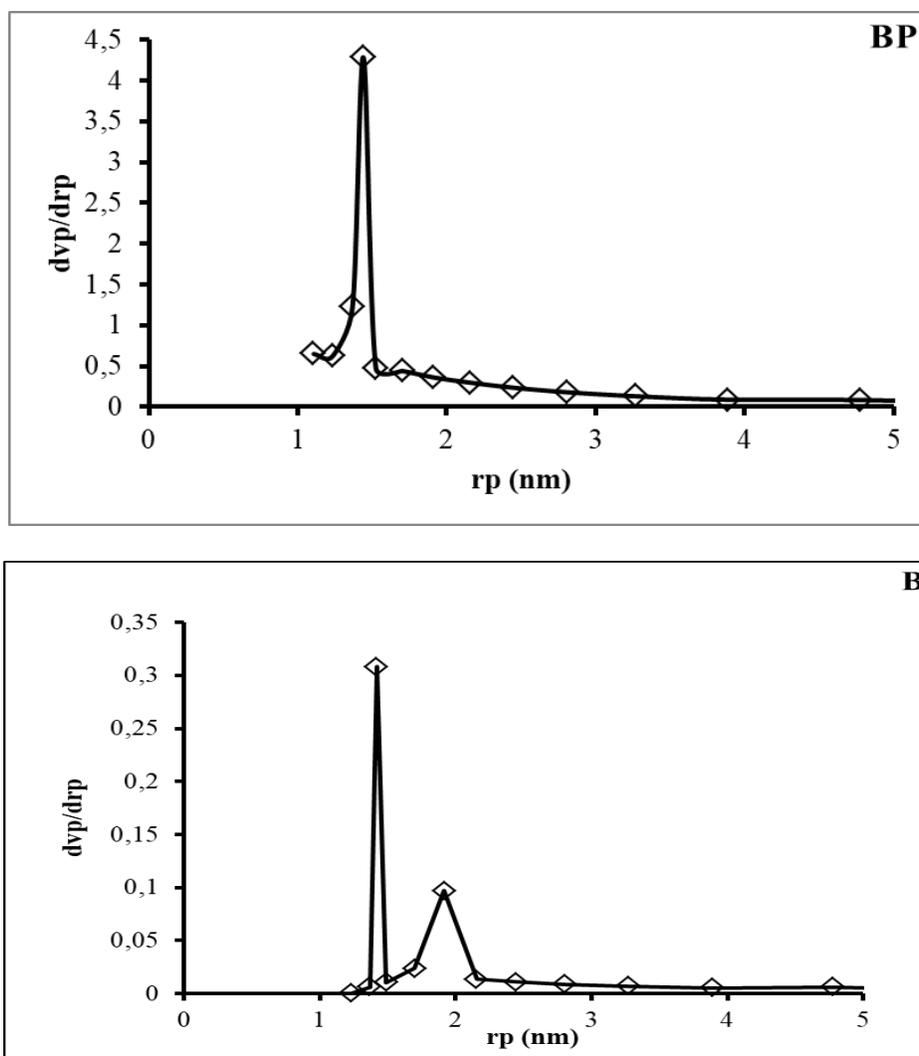


Figure II.13: Distribution de la taille des pores de la bentonite purifiée (B) et modifiée (BP)

Le diagramme de la bentonite purifiée montre un large pic dont le maximum se situe à 1,42 nm. Ceci confirme à nouveau le caractère mésoporeux de la bentonite. La distribution est bimodale. Chaque mode correspond à un maximum de la courbe. L'intensité de ces maxima est inégalement répartie. La courbe B présente deux modes bien distincts qui sont centrés autour de rayons de pores de 1,42 et 1,92 nm

La courbe de la bentonite modifiée par le poly p-hydroxybenzoïque acide, BP, est presque identique que celle de B à l'exception de la diminution du deuxième mode des pores dont le rayon est égal à 1,92 nm. Ce qui explique la diminution de de la surface spécifique de BP comparativement au matériau de départ B.

II.3.9. Enthalpie libre de la phase adsorbée

La mesure quantitative de l'affinité peut être représentée par la décroissance du potentiel chimique, au fur et à mesure qu'un gaz est transféré, de façon réversible et isotherme, de la phase gazeuse, sous une pression standard P_0 , vers une quantité infinie du mélange adsorbé – adsorbant, sous une pression d'équilibre P . En supposant que la phase gazeuse se comporte comme un gaz idéal, la variation du potentiel chimique est calculée par la formule suivante :

$$\Delta G = \Delta \mu = RT \ln \frac{P}{P_0} \quad (\text{II.6})$$

La courbe représentant la variation de $-\Delta G$ en fonction de la quantité de N_2 adsorbée, permettent de suivre l'évolution de l'affinité en fonction de la température de traitement (Figure II.14).

La bentonite BP a la plus grande affinité d'adsorption de N_2 comparativement à la bentonite purifiée.

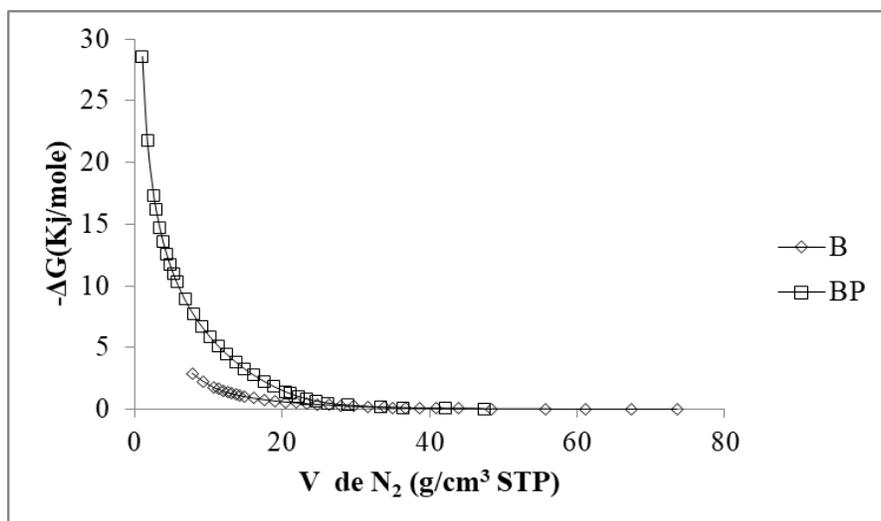


Figure II.14: Evolution de l'enthalpie libre de la bentonite purifiée et modifiée par le poly p-hydroxybenzoïque acide

II.3.10. Chaleur isostérique

La chaleur isostérique d'adsorption, Q_{st} , est la quantité de chaleur développée lors de l'adsorption d'une mole d'azote par gramme de matériau. Elle est calculée par la relation de Clausius-Clapeyron, où $\Delta H_{ads} = - Q_{st}$:

$$\left(\frac{\partial \ln Ce}{\partial T} \right)_{Q_e} = - \frac{\Delta H_{ads}}{RT^2} \quad (II.7)$$

Expérimentalement et d'après l'équation de Dubinin-Radushkevich [21]:

$$\ln V = - \left(\frac{RT}{\beta E_o} \right)^2 \ln^2 \left(\frac{P_s}{P} \right) + \ln V_o \quad (II.8)$$

On trace la courbe $\ln V$ en fonction de $\ln^2(P_s/P)$. La courbe présente une partie linéaire. On détermine la valeur de βE_o à partir de la pente, $a = \left(\frac{RT}{\beta E_o} \right)^2$ puis on déduit la quantité de chaleur, Q_{st} , de telle façon que :

$$Q_{st} = \beta E_o + \Delta H_L \quad (II.9)$$

Avec :

ΔH_L : Enthalpie de liquéfaction de l'azote ($\Delta H_L = 5,58$ kJ/mol à 77 K)

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau II.3.

Tableau II.3: Chaleur isostérique d'adsorption de N_2 d'après l'équation de D.R.

Echantillon	Equation linéaire	Q_{st} (kJ/mol)	Coefficient de détermination (R^2)
B	$Y = -1,7414X + 28,354$	6,315	0,7744
BP	$Y = -2,1372X + 14,908$	6,175	0,690

La chaleur isostérique reste relativement constante, quel que soit le solide bentonitique considéré et est égale à peu près à la chaleur de liquéfaction d'azote. L'interaction site d'adsorption-adsorbat n'est vraisemblablement pas affectée par la modification chimique.

II.4 CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons étudié les propriétés physicochimiques d'une bentonite modifiée par poly p-hydroxybenzoïque. Au préalable, une caractérisation du matériau de départ a été réalisée.

La silice et l'alumine sont les oxydes constitutifs majoritaires de bentonite de M'Zila. Cette argile est essentiellement constituée de montmorillonite avec une distance basale de 15 Å. Le traitement thermique consiste en une série de transformations chimiques, à l'état solide, dans l'intervalle des températures explorées. L'analyse thermique montre que la décomposition se déroule en trois étapes : la libération de l'eau adsorbée sur la surface des particules, dans l'intervalle 50-200 °C, la déshydroxylation des groupes aluminols structuraux, entre 455 et 654 °C, et un processus de recristallisation à environ 860°C. L'analyse morphologie par microscope électronique à balayage a révélé que la bentonite de M'Zila présente des agrégats hétérogènes de forme et de taille différente.

La modification de la bentonite de M'Zila par le poly p-hydroxybenzoïque a provoqué des changements considérables au sein de la structure de l'argile. En effet la polymérisation in situ de la bentonite du p-hydroxybenzoïque a provoqué un élargissement et une diminution de l'intensité du pic caractéristique de la montmorillonite conduisant à la diminution de la distance basale de 15Å à 12,80Å. L'analyse morphologique de l'argile modifiée par microscope électronique à balayage a montré un degré de désordre dans la morphologie de l'argile. Les nano plaquettes de silicate sont orientées dans toutes les directions, mais elles ne sont pas séparées les unes des autres ce qui est en faveur d'une structure exfoliée. Les nanocouches de silicate sont de longueurs de longueur 55,625 nm, de largeur de 33,75 et de diamètre de 65,063 nm. La bentonite de M'Zila a un point de charge zéro égale à 5, après modification le point isoélectrique est remarqué à pH = 6,9.

Les isothermes d'adsorption-désorption de N₂, à 77 K, sont de type IV d'après la classification IUPAC. De ce fait les solides bentonitique présentent une structure mésoporeuse. La surface spécifique diminue considérablement, en passant de 55,96 à 32,86 m²/g. Quelle que soit l'échantillon, le volume total est principalement représenté par des mésopores, tandis que la distribution des pores de taille est multimodale. Le traitement chimique par le poly p-hydroxybenzoïque conduit à la formation d'une porosité régulière, homogène, à l'intérieur de la matrice bentonitique. La bentonite modifiée a la plus grande affinité d'adsorption de N₂ comparativement à la bentonite purifiée.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] BENTAL : Bentonite Company of Algeria, 2011
- [2] Y. Jiang, H. Pang, B. Liao, Utilization of barley straws as biosorbents for Cu^{2+} and Pb^{2+} ions, *J. Hazard. Mater.* 164 (2-3), 1, 2009.
- [3] S. Chakravarty, S. Pimples, H.T. Chatrvedi, S. Singh, Removal of copper from aqueous solution using newspaper pulp as an adsorbent, *J. Hazard. Mater.* 159 (2-3), 396, 2008.
- [4] M.C.P.A. Moura, Utilização de microemulsões como agentes modificadores de superfícies para remoção de íons metálicos, Thèse de Doctorat, PPGEQ, UFRN, Natal (Brasil), 2001.
- [5] J.C. Boeglin, Lutte contre la pollution de l'eau : Inventaire des traitements. Techniques de l'ingénieur, Paris (France), 2001.
- [6] B. Sengupta, S. Mathurkumar, A. Bhakhar AND R. Sengupta, Extraction of copper from ammoniacal solutions into emulsion liquid membranes using LIX 84 I®, *Hydrometall.* 89, (3-4), 311-318, 2007.
- [7] M. Karthik, N. Dafale, P. Pathe, T. Nandy, Biodegradability enhancement of purified terephthalic acid wastewater by coagulation–flocculation process as pretreatment, *J. Hazard. Mater.* 154 (1-3), 721-730, 2008.
- [8] Zahaf, N. Dali, R. Marouf, F. Ouadjenia, J. Schott, Removal of Chlorothalonil from water by a bentonite treated chemically, *J. Mater. Environ. Sci.* 12 (2017) 4523-4531.
- [9] A. Fina, H.C.L. Abbenhuis, D. Tabuani, A. Frache, G. Camino, Polypropylene metal functionalised POSS nanocomposites: A study by thermogravimetric analysis, *Polym. Degrad. Stab.* 91, 1064-1070, 2006.
- [10] N.W. Thomas, « The Physics of selecting ball clays », *Ceramic Forum International/ Ber. DKG*, 85, 29-40, 2008.
- [11] R.L. Frost, J. Kristof, E. Horvath, J.T. Klopogge, Rehydration and phase changes of potassium acetate-intercalated halloysite at 298 K, *J. Colloid Interface Sci.* 226 (2000) 318–327.
- [12] R.L. Frost, J. Kristof, G.N. Paroz, J.T. Klopogge, Role of water in the intercalation of kaolinite with hydrazine. *J. Colloid Interface Sci.* 208 (1998) 216–225.
- [13] M.J. Wilson, *Clay mineralogy: Spectroscopic and chemical determinative methods*, Chapman & Hall, Londres, 1995.

- [14] R.B. Valapa, S. Loganathan, G. Pugazhenth, S. Thomas, T.O. Varghese, Chapter 2 – An Overview of Polymer–Clay Nanocomposites, K. Jlassi, M.M. Chehimi, S. Thomas, Eds., Clay-Polymer Nanocomposites, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2017, pp. 29–81.
- [15] S. Lellou, S. Kadi, F. Ouadjenia, H. Benhebal, J. Schott, R. Marouf, Synthesis and application of montmorillonite nanocomposites/phenolic resins for the elimination of Basic Blue 41. *Desalin. Water. Treat.* 218 (2021), 389-400.
- [16] N. Boudouara, N. Dali, R. Marouf, F. Ouadjenia, J. Schott, Removal of Chlorothalonil from water by a bentonite treated chemically, *J. Mater. Environ. Sci.*, 12 (2017) 4523–4531.
- [17] A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, Synthesis of nylon 6-clay hybrid, *J. Mater. Res.*, 8 (1993) 1179–1184.
- [18] P.B. Messersmith, E.P. Giannelis, Synthesis and characterization of layered silicate-epoxy nanocomposites, *Chem. Mater.* 6 (1994) 1719–1725.
- [19] I. Poljanšek, M. Krajnc, Characterization of phenol-formaldehyde prepolymer resins by in line FT-IR Spectroscopy, *Acta Chim. Slov.*, 52 (2005) 238–244.
- [20] C.G. Chen, T.B. Tolle, Fully exfoliated layered silicate epoxy nanocomposites, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 42 (2004) 3981–3986
- [21] I.D. Mall, V.C. Srivastava, N.K. Agarwal, I.M. Mishra, Adsorptive removal of malachite green dye from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon-kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Colloids Surf., A*, 264 (2005) 17–28.
- [22] IUPAC, *Pure Appl. Chem.* 57(4) (1985) 603.
- [23] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, 1982.

CHAPITRE III

RECUPERATION DU

BLEU TRIACRYL PAR LES

NANOCOMPOSITES

BENTONITE-POLYMERE

CHAPITRE III

RECUPERATION DU BLEU TRIACRYL PAR LES NANOCOMPOSITES BENTONITE-POLYMERE

III.1 INTRODUCTION

Ces dernières années, la production de colorants a connu un essor important. On estime que 800 000 tonnes de colorants sont produites chaque année, dont une part importante est consacrée aux colorants cationiques [1]. Les colorants cationiques sont largement utilisés en raison de leur grande solubilité et de leur facilité à teindre la laine, la soie, les fibres acryliques et le papier. Ils sont également utilisés en médecine humaine et vétérinaire. Cette utilisation intensive a entraîné une importante pollution des eaux due au rejet d'effluents industriels, notamment ceux de l'industrie textile [2-4]. Leur présence dans les systèmes aquatiques, détectable même à faible concentration, réduit la pénétration de la lumière et empêche la photosynthèse. La limite de détection des colorants cationiques se situe entre 43 et 245 $\mu\text{g L}^{-1}$ [5]. Ce sont des substances nocives, provoquant des dermatites allergiques, des brûlures cutanées, des lésions oculaires graves et même des effets mutagènes et cancérogènes [6,7].

L'impact de ces colorants sur l'environnement a conduit à de nombreuses solutions pour remédier à leurs nuisances. Diverses méthodes ont été utilisées telles que la biodégradation [8], le procédé électrochimique [9], la photodégradation catalytique [10], la technologie membranaire [11] et la floculation /coagulation [12]. Ces techniques sont onéreuses et certaines d'entre elles génèrent également des boues [2]. Comme alternative, l'adsorption s'est avérée être une méthode adéquate pour éliminer ces polluants en raison de sa simplicité et de son faible coût. Plusieurs chercheurs ont étudié l'adsorption des colorants par différents adsorbants tels que le charbon actif [13], les charpentes organométalliques (MOF) [14], le chitosane [15], l'amidon à base d'hydrogel [16] et de déchets cellulosiques.

En plus de leur faible coût, les argiles se sont révélées être de bons adsorbants pour les colorants cationiques [17]. Plusieurs travaux ont été consacrés à l'utilisation des argiles comme support d'adsorption de composés organiques ou inorganiques [18–21]. La bentonite, autant qu'un minéral argileux est un silicate d'aluminium hydraté, elle est principalement composée de silicium, d'aluminium et d'oxygène [22]. Le composant principal de la bentonite est la montmorillonite qui est un matériau de silicate en couches qui appartient au groupe de montmorillonite et de smectite de minéraux argileux [23,24]. Afin d'être utilisées en plus des adsorbants, les argiles ont souvent été activées par un traitement acide ou thermique. La recherche a également confirmé que les propriétés de surface et la réactivité des minéraux argileux peuvent également être améliorées par l'intercalation de petites espèces organiques ou de polymères [25]. La montmorillonite est l'une des argiles les plus utilisées dans la synthèse de nanocomposites argile/polymère. En effet, il est très abondant et possède des propriétés très intéressantes telles que sa grande surface spécifique et une excellente réactivité lors de la modification. Cela lui donne la possibilité d'intercalation et d'exfoliation par des polymères dans l'espace interfoliaire [26]. La montmorillonite présente plusieurs avantages pour une utilisation en tant que support, notamment son absence de toxicité, sa réactivité chimique et son hydrophile, permettant une fixation facile des biomolécules [27-29].

Le but de ce chapitre est d'examiner la possibilité d'utiliser la bentonite de M'Zila modifiée par le poly p-hydroxy benzoïque, en vue de récupérer le bleu triacryl qui est un colorant cationique utilisée dans l'industrie textile, à partir de phases aqueuses. Différents paramètres sont considérés, tels que le pH de la solution, le ratio solide/solution, le temps, la concentration et la température. Le travail entrepris consiste en une étude cinétique, une modélisation des isothermes d'adsorption ainsi qu'une étude thermodynamique.

III.2. RECUPERATION DU BLEU TRIACRYL (BT)

III.2.1. Le bleu de triacryl

Le bleu de triacryl est un colorant cationique [30] le plus couramment utilisé dans les industries textiles en raison de son faible coût, de sa stabilité et de sa variété de couleurs, de plus, il est biologiquement non dégradables en raison de sa structure aromatique [31].

Tableau III.1. Les principales caractéristiques physico-chimiques du bleu triacryl [32, 33].

Dénomination	Bleu triacryl, Bleu basique 41,11105 (IC)
Appellation chimique	2-[N-ethyl-4-[(6-methoxy-3-methyl-1,3-benzothiazol-3-ium-2-yl) diazenyl]anilino] ethanol
Famille	Colorant basique
Structure	
Formule brute	C ₂₀ H ₂₆ N ₄ O ₆ S ₂
Masse molaire (g/mol)	482.57
Solubilité dans l'eau	Oui
λ_{max} (nm)	600

III.2.2. Conditions opératoires

Pour chaque expérience d'adsorption, réalisée via un procédé de bain thermostaté, 0,02 g de matériau sont mélangés avec 2 mL de solution de bleu triacryl (BT), à pH= 7, et à la concentration désirée. La fluctuation de températures dans le bain est ± 0,5 K. L'équilibre est atteint au bout de 2 heures. Par la suite, le mélange est filtré. La quantité de colorant adsorbée est déterminée par différence entre les concentrations initiale et finale.

Ces différents paramètres ont été pris suite à une optimisation du pH, du ratio solide/solution et du temps de contact. Le tableau II.2 regroupe l'ensemble des conditions opératoires pour l'adsorption du bleu triacryl. La quantité adsorbée à l'équilibre (mg) par unité de masse d'adsorbant (g), est donnée par la relation suivante :

$$Q_e = (C_i - C_e) \cdot V / m \quad \text{(III.1)}$$

où C_i : Concentration initiale du colorant (mg/L)

C_e : Concentration du colorant à l'équilibre (mg/L)

V : Volume de la solution (L)

m : Masse d'adsorbant (g)

Chapitre III Récupération du Bleu Triacryl par les Nanocomposites Bentonite-Polymère

Pour l'étude cinétique, Q_e et C_e ont été remplacés par Q_t et C_t , respectivement, soit

$$Q_t = (C_i - C_t) V/m \quad (II.2)$$

Tableau III.2: Conditions opératoires considérées pour l'adsorption du bleu triacryl

1 / Ratio solide/solution				
Temps de Contact (h)	Concentration bleu triacryl (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)		Température (°C)
2	40	1- 10		20
2 /Ph				
Temps de contact (h)	Concentration de l'adsorbant (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
2	40	1	2- 10	20
3 / Cinétique				
Temps de Contact (mn)	Concentration de l'adsorbant (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
1- 120	40	2	7	25
4 / Isothermes d'adsorption				
Temps de contact (h)	Concentration de l'adsorbant (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
1	10-200	2	7	20 30 40
Les adsorbants sont : B et BP				

III.2.3 Effet du ratio solide/solution

L'évolution de la quantité du bleu triacryl adsorbée par unité de masse d'argile en fonction du rapport solide/liquide est illustré par la figure III.1. .

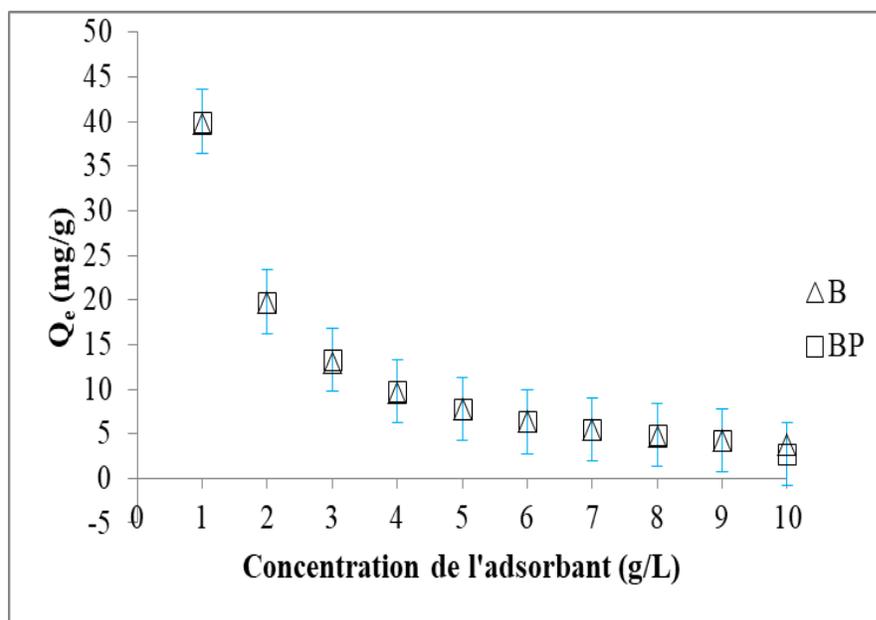


Figure III.1: Effet de la concentration solide/liquide sur la quantité adsorbée du BT par la bentonite purifiée et modifiée

D'après la figure III.1, il y a une diminution de la quantité adsorbée du bleu triacryl à l'équilibre et cela au fur et à mesure que la quantité d'adsorbant augmente. Ce comportement peut s'expliquer par le fait que la présence d'une grande quantité d'adsorbant réduit le nombre de sites d'adsorption par unité de masse, ce qui provoque une diminution de l'adsorption. D'autre part, l'augmentation de la quantité d'adsorbant provoquera la formation d'agrégats ; entraînant une diminution de la surface totale et une augmentation de la longueur du chemin de diffusion. Ces deux phénomènes contribuent à la diminution de la quantité adsorbée par unité de masse [34,35]. Ainsi, 1 g L^{-1} a été pris en compte dans toutes les expériences ultérieures.

III.2.4 Effet du pH

Le pH est l'un des facteurs les plus influents sur l'adsorption car il affecte non seulement la charge du matériau mais également le degré d'ionisation des matériaux, la dissociation des groupes fonctionnels sur les sites actifs de l'adsorbant et l'ionisation des molécules de colorant en solution. Afin d'étudier l'influence du pH sur la rétention de BT par la bentonite purifiée et

modifiée, nous avons pris une gamme de pH de 2 à 10. La figure. III.2 montre l'évolution de la quantité du colorant adsorbé à l'équilibre Q_e (mg g^{-1}) en fonction du pH sur B et BP.

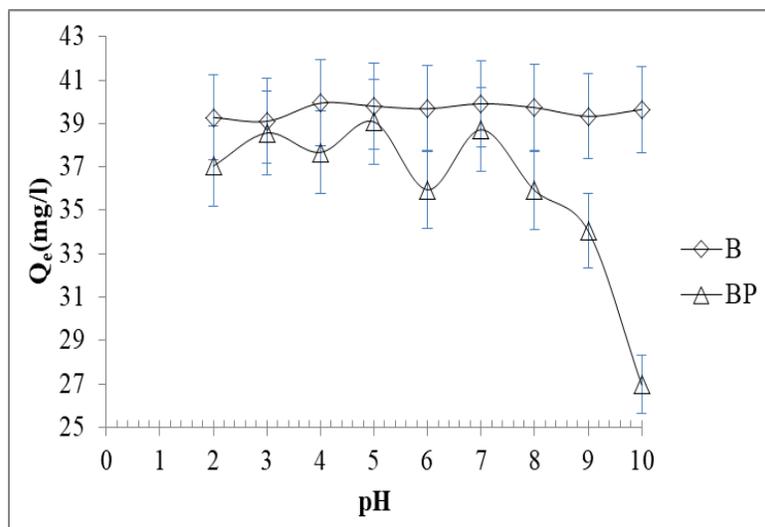


Figure III.2: Effet du pH sur l'adsorption du BT adsorbée par la bentonite purifiée et modifiée

Comme le montre la figure III.3, la capacité d'adsorption de BT par la bentonite B n'est pas influencée par l'élévation du pH. Pour la bentonite modifiée par le poly p-hydroxybenzoïque acide, il y a une augmentation de la quantité du bleu triacryl adsorbée dans la gamme de pH de 2 à 7 et après cela, elle diminue. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'à pH inférieur à 7, $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$, la bentonite modifiée est chargée positivement ; Il a donc une répulsion électrostatique entre l'argile modifiée et les groupements cationiques du colorant. En plus, il existe un effet compétitif entre les ions H^+ et les groupements cationiques du colorant.

Ce dernier est plus important que la répulsion électrostatique, ce qui expliquera la forte adsorption de ce colorant dans cette plage de pH [36, 37]. A des valeurs de pH supérieures à 7 ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$), la surface de la bentonite modifiée est chargée négativement.

Normalement, il y aura une forte adsorption de ce colorant dans cette gamme de pH. Cependant, c'est le contraire qui s'est produit. Dans cet intervalle de pH, les molécules du colorant deviennent neutres ce qui va diminuer la quantité de BT adsorbée [38]. Des comportements de pH similaires ont été observés lors de l'adsorption de colorants cationiques par différents matériaux [39,40].

III.3 CINÉTIQUE D'ADSORPTION

La cinétique d'adsorption est exprimée en termes de taux de rétention de soluté en fonction du temps de contact, est l'une des plus importantes caractéristiques définissant l'efficacité d'une adsorption [41]. La célérité avec laquelle l'équilibre thermodynamique est atteint est fonction de la vitesse de diffusion de l'adsorbat et de l'interaction adsorbat-adsorbant [42].

Afin d'étudier l'effet du temps sur l'adsorption de Basic Blue 41 par les deux matériaux, une série d'expériences ont été réalisées à pH = 7 et pour une dose de l'adsorbant égale à 1 g L^{-1} dans des intervalles de temps allant de 1 à 120 min. L'évolution de la quantité adsorbée du BT en fonction du temps d'agitation est représentée sur la figure III.3.

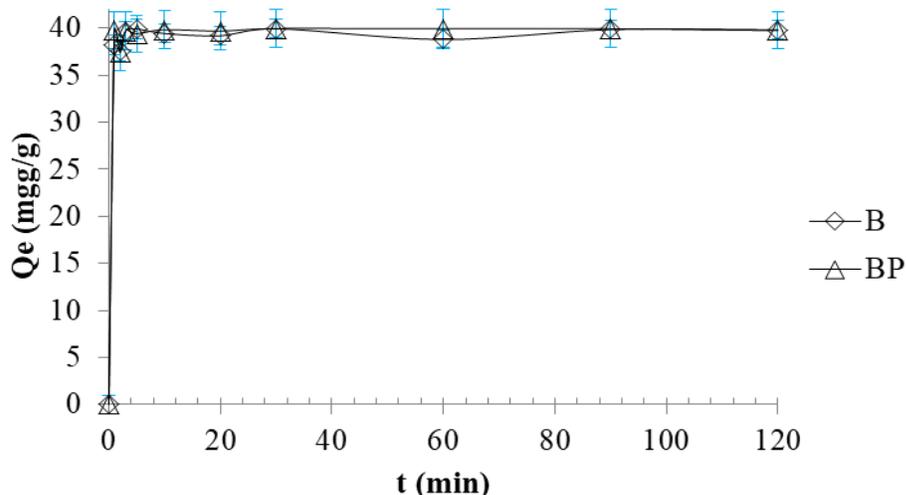


Figure III.3: Cinétique d'élimination de BT par la bentonite ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7$, $[\text{BT}]_0 = 40 \text{ mg/L}$, $v = 20 \text{ mL}$, $m = 20 \text{ mg}$)

Selon l'allure de la courbe, une augmentation de l'adsorption du bleu triacryl est très rapide au cours des dix premières minutes, pour l'ensemble des échantillons. Les courbes tendent par la suite vers un palier. L'équilibre est atteint à l'issue d'une heure de contact, car au-delà la variation n'est plus significative. Des résultats similaires ont été trouvés par Yazdanshenas et al. [43] lors de l'adsorption de BB41 par des particules de fibre de coco.

Pour déterminer la vitesse et le mécanisme contrôlant le phénomène d'adsorption des polluants, plusieurs modèles cinétiques sont mis à contribution.

III.3.1 Modèle de pseudo-premier ordre

L'équation de pseudo-premier ordre ou équation cinétique de Lagergren [44] 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, soit :

$$dQ_t/dt = k_1 (Q_e - Q_t) \tag{III.3}$$

où $Q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation III.2 peut être intégrée comme suit:

$$\log (Q_e - Q_t) = \log Q_e - (k_1 . t / 2,303) \tag{III.4}$$

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

Q_t : Quantité adsorbée au temps t (mg/g)

k_1 : Constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min^{-1})

t : Temps de contact (min)

Si la cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo-premier ordre, le tracé de $\log(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps est une droite de pente $-k_1/2,303$. L'application du modèle est illustrée sur la figure III.4.

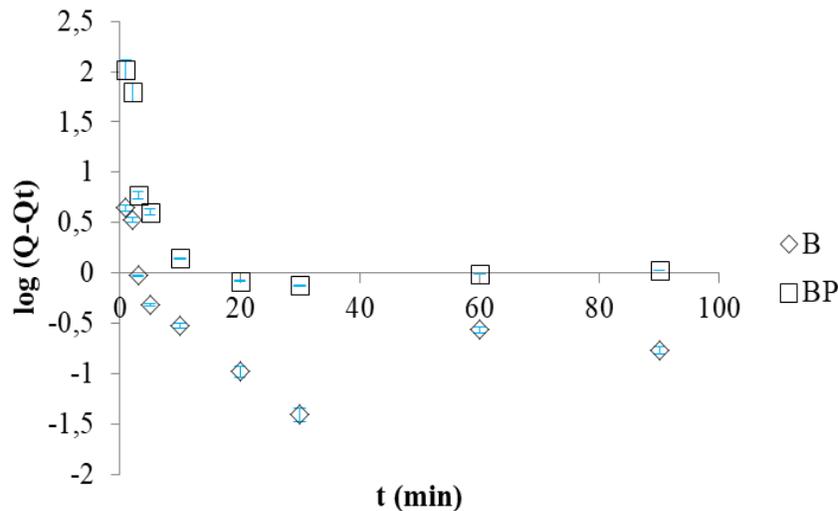


Figure III.4 : Application du modèle pseudo-premier ordre à l'adsorption du BT

Nous constatons que ce modèle n'est pas en bonne adéquation avec nos résultats car au lieu de droites nous obtenons des courbes. Les paramètres de linéarisation déterminés à partir de ces courbes sont regroupés dans le tableau III.3

Tableau III.3: Paramètres cinétiques du pseudo-premier ordre pour le bleu triacryl

Adsorbant	Modèle de pseudo-premier ordre			
	Q _{exp} (mg/g)	Q _{ecal} (mg/g)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²
B	38,87	0,83	0,025	0,26
BP	39,75	0,03	2,574	0,33

Les valeurs sur du tableau III.4, confirme la non validité du modèle. Une différence considérable existe entre les quantités adsorbées expérimentales, Q_{exp}, et calculées, Q_{ecal}. En plus les coefficients de détermination sont très faibles.

III.3.2 Modèle de pseudo-second ordre

Ho et McKay [45] ont représenté le modèle cinétique de pseudo-second ordre par l'équation : $dQ_t/dt = k_2(Q_e - Q_t)^2$ (III.5)

En intégrant l'équation III.5 et en notant que Q_t = 0 à t = 0, l'équation obtenue après réarrangement devient :

$$t / Q_t = (1 / k_2 \cdot Q_e^2) + t / Q_e \tag{III.6}$$

où k₂ est la constante de vitesse de pseudo-second ordre (g /mg.min)

La vitesse initiale d'adsorption, h, à t → 0 est définie comme :

$$h = k_2 \cdot Q_e^2 \tag{III.7}$$

h, Q_e et k₂ sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire de t / Q_t en fonction de t (figure III.5). Les paramètres de linéarisation sont présentés dans le tableau III.4.

Tableau III.4: Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre pour le bleu triacryl

Adsorbant	Modèle de pseudo-second ordre				
	$Q_{exp}(mg/g)$	$Q_{ecal}(mg/g)$	$h(mg/g.min)$	$K_2(g\ mg^{-1}\ min^{-1})$	R^2
B	38,87	38,76	0,24	357,14	1
BP	39,75	39,37	0,07	107,52	0,99

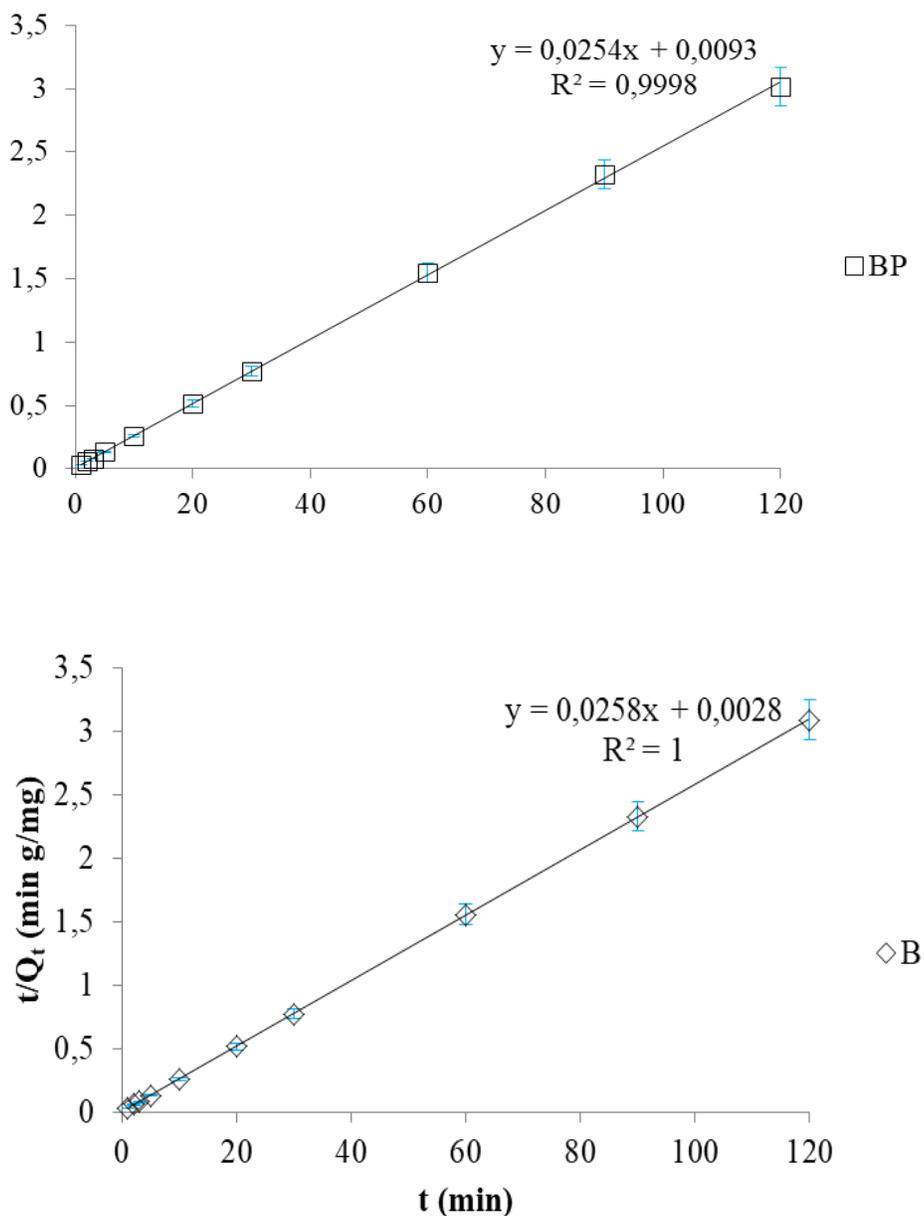


Figure III.5 : Application du modèle de pseudo second- ordre à l'adsorption du BT

Les résultats montrent que l'adsorption du BT suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre. Les coefficients de détermination, R^2 , tendent vers 1. Ce modèle suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant. Il s'agit par ailleurs d'une physisorption.

En considérant la vitesse initiale d'adsorption, h , la bentonite purifiée adsorbe très rapidement le bleu triacryl. Cette vitesse est plus de 3 fois plus grande comparativement à la bentonite modifiée par le poly p-hydroxy benzoïque acide. Ce modèle a été appliqué avec succès dans l'adsorption du bleu triacryl par de la silice nanoporeuse [46].

III.3.3 Modèle de diffusion intraparticulaire

Le processus d'adsorption qui mène l'adsorbat d'une solution aqueuse vers le solide poreux, passe 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 pore, 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 de la réaction, puisque les expériences sont réalisées sous forte agitation. Des études antérieures [47] 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 [48] ont indiqué que dans le cas où l'adsorption est influencée par la diffusion intra-particulaire, la rétention d'un adsorbat (Q_t) varie linéairement avec $t^{1/2}$, selon l'équation :

$$Q_t = k_{int} \cdot t^{1/2} + C \quad (III.8)$$

Où k_{int} est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($mg/g \cdot min^{1/2}$)

L'ordonnée à l'origine, C , renseigne sur l'épaisseur de la couche limite : une grande valeur de C correspond à une couche limite épaisse. Les résultats du modèle de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption du BT sont représentés sur la figure III.6 et dans le tableau III.5.

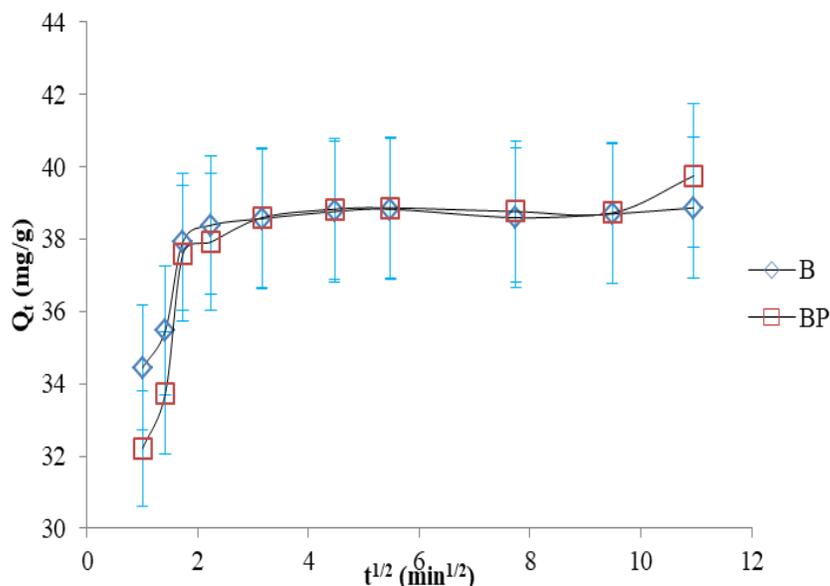


Figure III.6 Application du modèle de diffusion intraparticulaire

Les tracés de la courbe ; $Q_t = f(t^{1/2})$ ne sont pas linéaires et mettent en évidence trois tronçons bien distincts. Une première portion linéaire, suivie par une incurvation pour atteindre par la suite un plateau. Cette segmentation révélerait l'existence de trois étapes successives d'adsorption. La première étape, étant plus rapide que la seconde, est attribuée à l'adsorption sur la surface externe. Elle correspond à la diffusion dans la couche limite des molécules de soluté, l'adsorbat migrant de la solution vers la surface externe de l'adsorbant.

Le second tronçon est attribué à la diffusion intraparticulaire, laquelle détermine la vitesse de contrôle du mécanisme d'adsorption. Le plateau correspond à un état d'équilibre : la diffusion intra-particulaire ralentit, conduisant à un maximum d'adsorption et une très faible concentration d'adsorbat dans la solution. Les coefficients de détermination du second tronçon représentés dans

le tableau III.5 sont $> 0,99$. Il confirme bien la diffusion intraparticulaire. La pente du second tronçon caractérise la constante de vitesse de la diffusion intraparticulaire, k_{id} , l'ordonnée à l'origine, C , représentant l'épaisseur de la couche limite.

Les valeurs K_{id} et C restent inchangées entre B et BP, suggérant que la diffusion intraparticulaire n'est pas le seul facteur responsable du taux d'adsorption.

Ces modèles ont été appliqués avec succès dans l'adsorption du bleu triacryl par de la silice nanoporeuse [46].

Tableau III.5: Paramètres cinétiques de la diffusion intraparticulaire pour le bleu triacryl

Adsorbant	Diffusion intraparticulaire			
	Q_{eexp} (mg/g)	k_{int} (mg/g min ^{1/2})	C (mg/g)	R^2
B	38,87	0,90	36,37	0,99
BP	39,75	0,70	36,36	1

III.3.4 Modèle de diffusion de Boyd

Pour déterminer la vitesse réelle contrôlant les étapes d'adsorption, les résultats expérimentaux sont analysés en appliquant le modèle de Boyd [49] :

$$F = 1 - (6 / \pi^2) \text{Exp} (- B_t) \tag{III.9}$$

Où F : Fraction de soluté adsorbée au temps de contact t .

B_t : Fonction mathématique de F donnée par :

$$F = Q_t / Q_e \tag{III.10}$$

Q_t et Q_e sont respectivement les quantités adsorbées au temps t et à l'équilibre, exprimées en mg/g. La substitution de l'Eq. (III.10) dans l'Eq. (III.9) donne :

$$B_t = - 0,4977 - \text{Ln} [1 - (Q_t / Q_e)] \tag{III.11}$$

Les valeurs de B_t sont calculées pour chaque F . Lorsque le modèle de Boyd s'applique, le tracé de B_t en fonction du temps conduit à une droite affine. Dans ce cas, la vitesse d'adsorption

dépend essentiellement du transfert externe. L'application de ce modèle est présentée sur la figure III.7, les paramètres cinétiques étant représentés dans le tableau III.6.

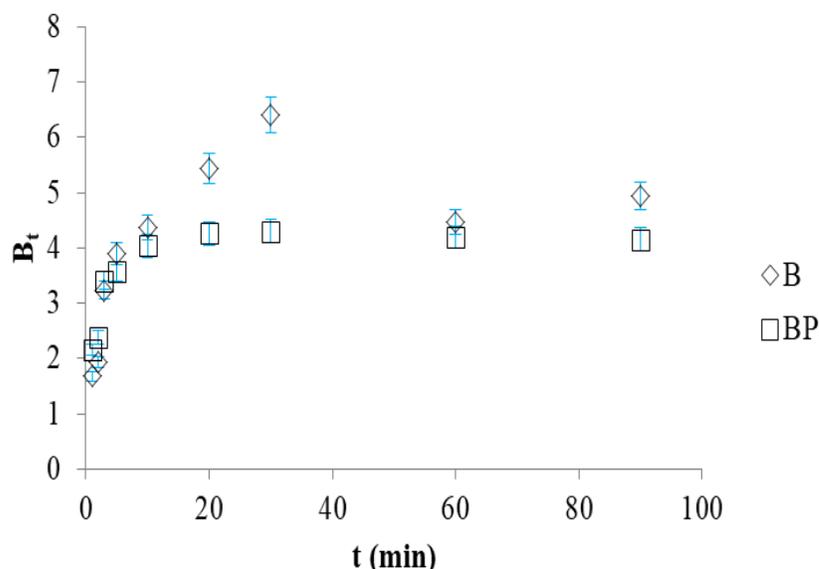


Figure III.7: Application du modèle de diffusion de Boyd à l'adsorption du BT par la bentonite purifiée et modifiée

La linéarité de la fonction $B_t = f(t)$ fournit des informations utiles pour distinguer entre les transferts externe et interne, dans la limitation de la vitesse d'adsorption [50]. Un tracé linéaire montre que le processus d'adsorption est régi par la diffusion dans la couche limite [51]. Les courbes obtenues (figure III.7) montrent que ce modèle ne convient pas dans le cas de la rétention du bleu triacryl par les bentonites modifiées. En conséquence, le phénomène d'adsorption n'est pas essentiellement limité par le transfert externe.

Tableau III.6: Paramètres cinétiques de la diffusion de Boyd pour le bleu triacryl

Adsorbant	Diffusion de Boyd				
	Q_{exp} (mg/g)	Q_{ecal} (mg/g)	K_s	Ordonnée à l'origine	R^2
B	38,87	45,54	0,026	0,405	0,27
BP	39,75	15,44	0,015	3,235	0,33

D'après les résultats consignés dans le tableau III.6, nous remarquons que les quantités adsorbées calculées sont très éloignées de celles de l'expérience. Par ailleurs, les valeurs du coefficients de détermination sont faibles, ce qui confirme la non validité du modèle.

III.4 ISOTHERMES D'ADSORPTION

Les isothermes d'adsorption du bleu triacryl réalisés à 20, 30 et 40 °C, par les bentonites purifiée et modifiée, sont représentées sur les figures III.8, en coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant, Q_e (mg/g), en fonction de la quantité du BT restante en solution à l'équilibre, C_e (mg/L). Suite à l'étude cinétique établie précédemment, un temps d'équilibre de 1 h a été considéré pour la suite des travaux.

Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles et al. [52] en quatre principales classes, pour les solutions diluées. L'interprétation du mécanisme mis en jeu, associé à ces isothermes, est basée sur leur pente initiale et la forme de ces courbes aux fortes concentrations du soluté. Les isothermes du bleu triacryl sont de type S.

Les courbes de type S apparaissent lorsque l'adsorption du solvant est appréciable car l'adsorption devient progressivement d'autant plus facile que la quantité adsorbée augmente, cela s'explique par l'existence d'un effet synergique coopératif ; les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes, du fait de l'attraction latérale adsorbate-adsorbate. Cette disposition est privilégiée lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour occuper les sites d'adsorption.

Les résultats ont révélé une diminution de la capacité d'adsorption lorsque la température est passée de 20 à 30 °C, de telle sorte que la quantité adsorbée à l'équilibre est passée de 196 à 187 mg g⁻¹ pour la bentonite non modifiée (B) et de 198 à 186 mg g⁻¹ pour la bentonite modifiée (BP). En revanche, lorsque la température monte à 40°C, la quantité adsorbée à l'équilibre augmente pour atteindre 195 mg g⁻¹ pour B et 196 mg g⁻¹ pour BP. Les résultats montrent que l'adsorption est exothermique dans la plage de température de 20°C à 30 °C puis devient endothermique. L'augmentation de la capacité d'adsorption de BT à 40 °C peut être attribuée à l'augmentation du nombre de sites actifs disponibles ou à l'amélioration de la mobilité des molécules de BT [53].

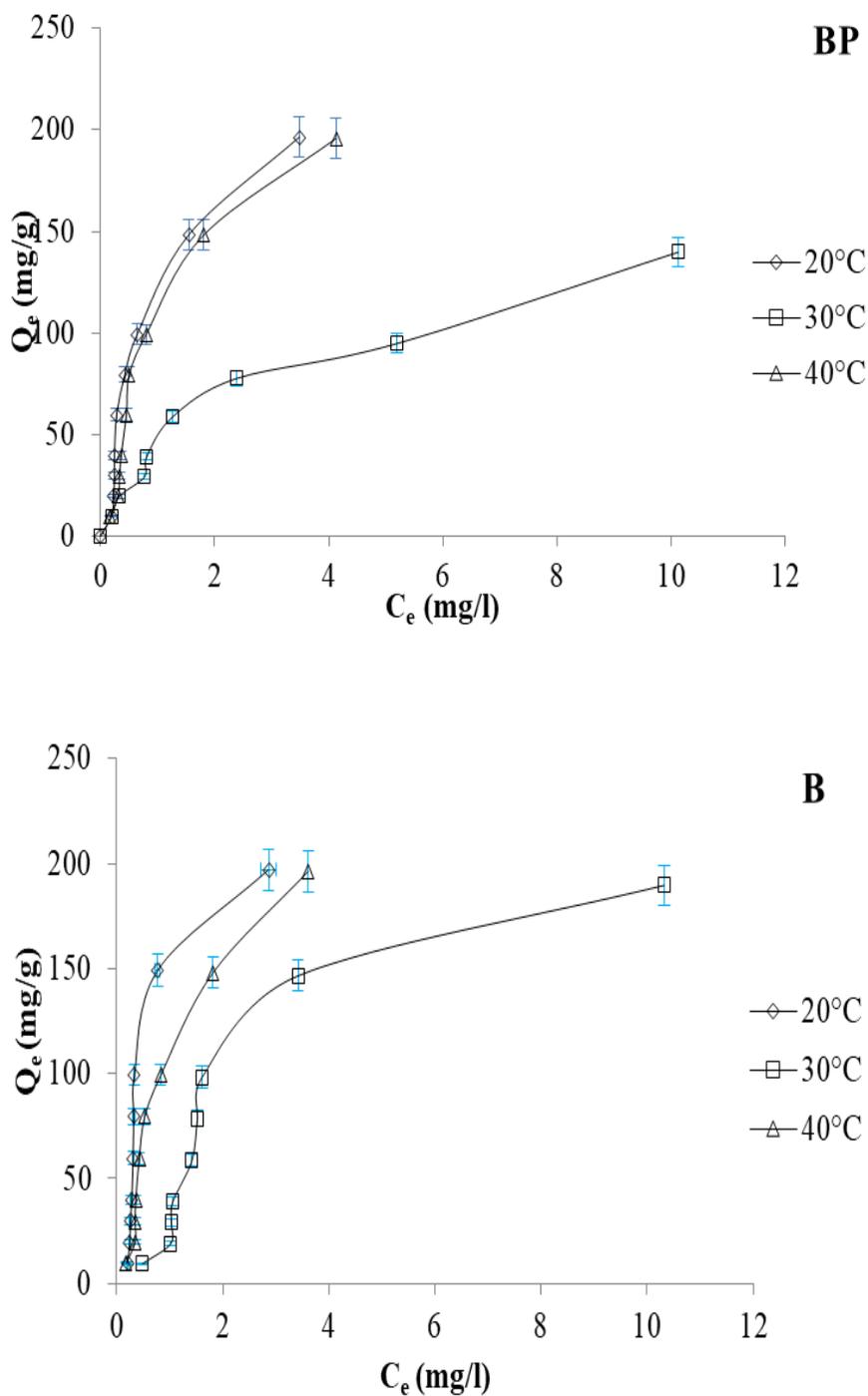


Figure III.10: Isothermes d'adsorption du BT par la bentonite purifiée et modifiée

Chapitre III Récupération du Bleu Triacryl par les Nanocomposites Bentonite-Polymère

Un comportement similaire a été observé lors de l'adsorption du plomb par une halloysite algérienne traitée thermiquement. L'adsorption était exothermique dans la plage de température de 25 à 40 °C puis devenait exothermique à 55 °C [34]. Les valeurs de la capacité maximale d'adsorption du bleu triacryl par les différents adsorbants sont présentées dans le tableau III.7. Les résultats montrent que BP a un grand potentiel d'adsorption de ce colorant cationique avec une capacité d'adsorption, 198 mg g⁻¹, supérieure à quelques autres adsorbants.

Tableau III.7 : Capacités d'adsorption des différents matériaux adsorbants pour l'élimination du colorant bleu triacryl

Adsorbant	C₀ (mg/L)	La dose (g/L)	pH	Temps de contact h	Q_{max} (mg g⁻¹)	Référence
- Biomasse usée	150	0.006	7	14	24	[54]
- Charbon actif de noix de coco	16	0.5	6	1	62	[55]
- Minéral argileux Saoudien	1000	1	7	24	73	[56]
- Charbon actif préparé à partir d'algues filamenteuses N, F - codopé	100	1	9	1,30	125	[57]
- Microsphères de TiO ₂	80	0.625	8	1	143	[58]
- BP	200	1	7	1	198	Cette étude

III.5 AFFINITE D'ADSORPTION

L'affinité d'adsorption est la quantité du bleu triacryl adsorbée par les échantillons, à une température donnée, par rapport à la concentration à l'équilibre. Cette affinité relative à nos différents matériaux, mesurée à 20 °C, est représentée sur les figures III.11. On remarque que la bentonite modifiée par le poly p-hydroxy benzoïque (BP) a la plus grande affinité pour la rétention du bleu triacryl. La plus grande capacité d'adsorption de BT est attribuée aux nanocomposites (BP) avec une quantité adsorbée à l'équilibre de 197,37 mg g⁻¹.

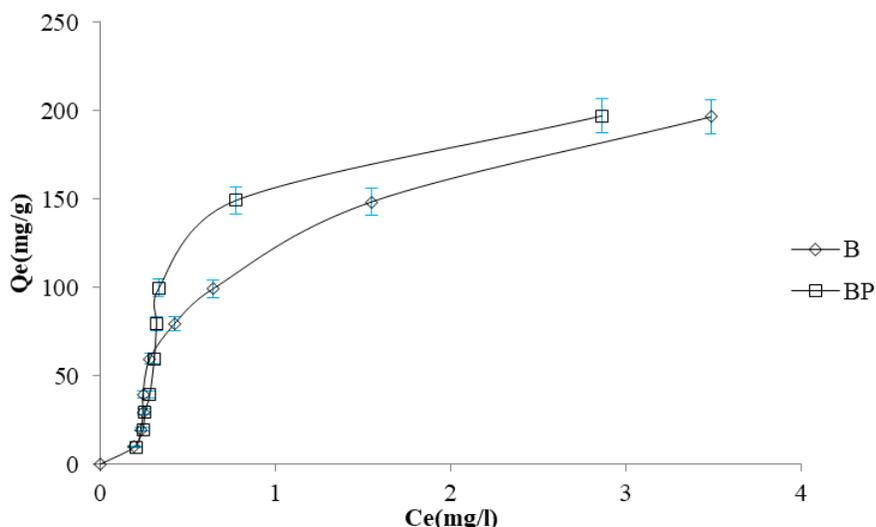


Figure III.11 Affinité d'adsorption BT par la bentonite purifiée et modifiée (T = 20 °C, t = 60 min, pH =7, V = 20 mL, m = 20 mg)

III.6 DESCRIPTION DES ISOTHERMES

III.6.1 Généralités

L'ajustement des données expérimentales par les différentes équations d'isotherme représente un aspect important de l'analyse des données. La corrélation de ces derniers, à l'équilibre, par des équations empiriques ou théoriques est essentielle pour la simulation pratique de systèmes d'adsorption. Parmi les modèles disponibles, ceux de Langmuir et de Freundlich sont largement utilisés, grâce essentiellement à la simplicité avec laquelle on peut les linéariser à travers la méthode des moindres carrés. Nous commencerons par examiner ces deux modèles classiques, en vue de décrire les isothermes expérimentales. Nous allons aussi recourir à l'équation de Langmuir – Freundlich, un modèle mathématique à trois paramètres qui prend en considération les propriétés de surface du matériau. Ces paramètres sont ajustés par régression non linéaire.

III.6.2 Isotherme de Langmuir

Langmuir, considérant les hypothèses suivantes, une surface librement atteinte, des sites localisés sans interaction mutuelle et énergétiquement équivalents, propose dans le cas d'une adsorption monomoléculaire, la formule générale suivante [59] :

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (III.13)$$

Avec :

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

Q_m : Quantité adsorbée à saturation (capacité d'une monocouche) (mg/g)

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/L)

K_L : Constante d'équilibre d'adsorption, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg).

La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante :

$$C_e/Q_e = 1/Q_m \cdot K_L + C_e / Q_m \quad (III.14)$$

Si cette équation est vérifiée, on doit obtenir en coordonnées $C_e/Q_e = f(C_e)$ une droite de pente $1/Q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_m \cdot K_L$. Les principaux résultats figurent dans les tableaux III.8.

Tableau III.8: Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir pour l'adsorption de bleu triacryl

Echantillon	T (°C)	Q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	Erm %
B	20	434,78	0,28	0,22	37,78
	30	222,22	0,23	0,92	12,68
	40	434,78	0,23	0,35	29,26
BP	20	555,55	0,22	0,07	48,09
	30	555,56	0,06	0,52	41,50
	40	625	0,15	0,14	30,79

Nous remarquons que le modèle de Langmuir ne décrit pas l'ensemble des isothermes expérimentales relatives à l'adsorption du BT, car pour toutes les températures le coefficient de détermination, R^2 , ne dépasse pas 0,52 ; à l'exception de l'échantillon de la bentonite à 30 °C.

III.6.3 Isotherme de Freundlich

Freundlich considère qu'il y a différents types de sites d'adsorption d'énergie différente, distribués selon une loi exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption. Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites. L'équation de Freundlich ne prévoit pas de limite supérieure, ce qui confine son application aux milieux dilués. Bien qu'empirique, le modèle de Freundlich est très employé pour caractériser les systèmes solution-solide. Il se présente sous la forme [60] :

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \tag{III.16}$$

Avec :

- Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)
- C_e : Concentration à l'équilibre (mg/L)
- K_F : Constante tenant compte de la capacité d'adsorption (L/g)
- n : Constante tenant compte de l'intensité d'adsorption

Les valeurs de $n > 1$ indiquent une adsorption favorable, des valeurs de $n < 1$ révèlent une faible adsorption.

Lorsque l'adsorption suit le modèle de Freundlich, le tracé de $\ln Q_e$ en fonction de C_e est une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_F$. Les paramètres de linéarisation relative aux isothermes d'adsorption du BT sont représentés dans le tableau III.9.

Tableau III.9: Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich pour l'adsorption de bleu triacryl

Echantillon	T (°C)	K_F	N	R^2	Erm %
B	25	92,35	1,46	0,75	49,36
	40	37,49	1,57	0,95	14,97
	50	84,81	1,11	0,83	38,24
BP	25	121,77	1,09	0,60	61,30
	40	32,35	1,00	0,78	41,51
	50	76,73	1,18	0,66	50,26

D'après le tableau III.9, l'ajustement des données expérimentales par le modèle de Freundlich s'avère bien meilleur, comparativement au modèle de Langmuir. Le coefficient de détermination est en effet $\geq 0,60$, qui reste très bas pour bien décrire nos données expérimentales.

L'adsorption des composés organiques par des matériaux, à partir de phase aqueuse, dépend de la nature de l'adsorbant et notamment du degré d'irrégularité de sa surface, en plus des conditions de traitement. L'adsorption n'est, par ailleurs, pas toujours un processus simple, car différentes interactions peuvent être à l'origine de l'association d'un produit chimique (adsorbat) à un solide (adsorbant). Ces interactions peuvent être électrostatiques, de type Van der Waals, liaison hydrogène, polaire, échange ionique...

Le phénomène d'adsorption pour ce type de système est donc très complexe. Les modèles à deux paramètres à ajuster, tels que ceux de Langmuir et de Freundlich, ne seraient pas en mesure d'expliquer les relations d'équilibre. Pour cette raison, nous avons fait appel au modèle de Langmuir – Freundlich, afin de décrire les isothermes expérimentales.

III.6.4 Modèle de Langmuir – Freundlich

Le modèle Langmuir – Freundlich est un modèle empirique à trois paramètres qui est donné par l'équation suivante [61]:

$$Q_e = Q_m \frac{(K_{LF} C_e)^{1/n}}{1 + (K_{LF} C_e)^{1/n}} \quad \text{(III.16)}$$

Avec :

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

Q_m : Quantité adsorbée maximale (mg/g)

C_e : Concentration de la solution à l'équilibre (mg/L).

K_{LF} : Constante d'équilibre relative au modèle de Langmuir – Freundlich $(L/mg)^{1/n}$.

n : Facteur d'hétérogénéité dépendant des propriétés de surface du matériau.

L'ajustement des paramètres K_{LF} , n et Q_m , par régression non linéaire, nous a permis de déterminer les isothermes théoriques et de les comparer à l'expérience. La figure III.13 montre une bonne corrélation entre les données expérimentales et celles obtenues à travers le modèle de Langmuir – Freundlich.

Chapitre III Récupération du Bleu Triacryl par les Nanocomposites Bentonite-Polymère

Les paramètres K_{LF} , n et Q_m relatifs aux isothermes d'adsorption du bleu triacryl ajustées par régression non linéaire, sont rapportés dans le tableau III.10 et sur la figure III.13.

Tableau III.10: Paramètres ajustés estimés par régression non-linéaire pour l'adsorption de bleu triacryl

Echantillon	T (°C)	Q_{exp} (mg/g)	Q_m (mg/g)	N	K_{LF} (L/mg) ^{1/n}	R^2	ERM (%)
B	20	196,52	204,95	0,650	1,830	0,96	35,65
	30	187,01	1202,45	1,631	1,005	0,97	17,36
	40	195,87	204,89	0,617	1,318	0,99	20,80
BP	20	196,62	173,59	0,139	2783,28	0,96	13,68
	30	189,68	183,19	0,350	0,205	0,97	14,64
	40	196,38	209,86	0,617	1,199	0,97	24,17

A partir des valeurs du coefficient de détermination, R^2 , nous pouvons affirmer que l'équation de Langmuir – Freundlich décrit très convenablement les isothermes d'adsorption du bleu triacryl par la bentonite purifiée et modifiée par le poly p-hydroxy benzoïque. Quel que soit la température considérée, R^2 est $\geq 0,96$ (Tableau III.10). Ce modèle a été appliqué avec succès lors de l'adsorption du procion jaune MX-3R par des déchets solides municipaux [62].

III.7 GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence le changement de l'énergie libre de Gibbs, ΔG , de l'enthalpie, ΔH , et de l'entropie, ΔS , permettent de prévoir la spontanéité d'un processus d'adsorption. D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un effet thermique [63, 64] qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$). La mesure de la chaleur ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation de Van't Hoff:

$$\ln K_d = (- \Delta H/RT) + (\Delta S/R) \quad (III.17)$$

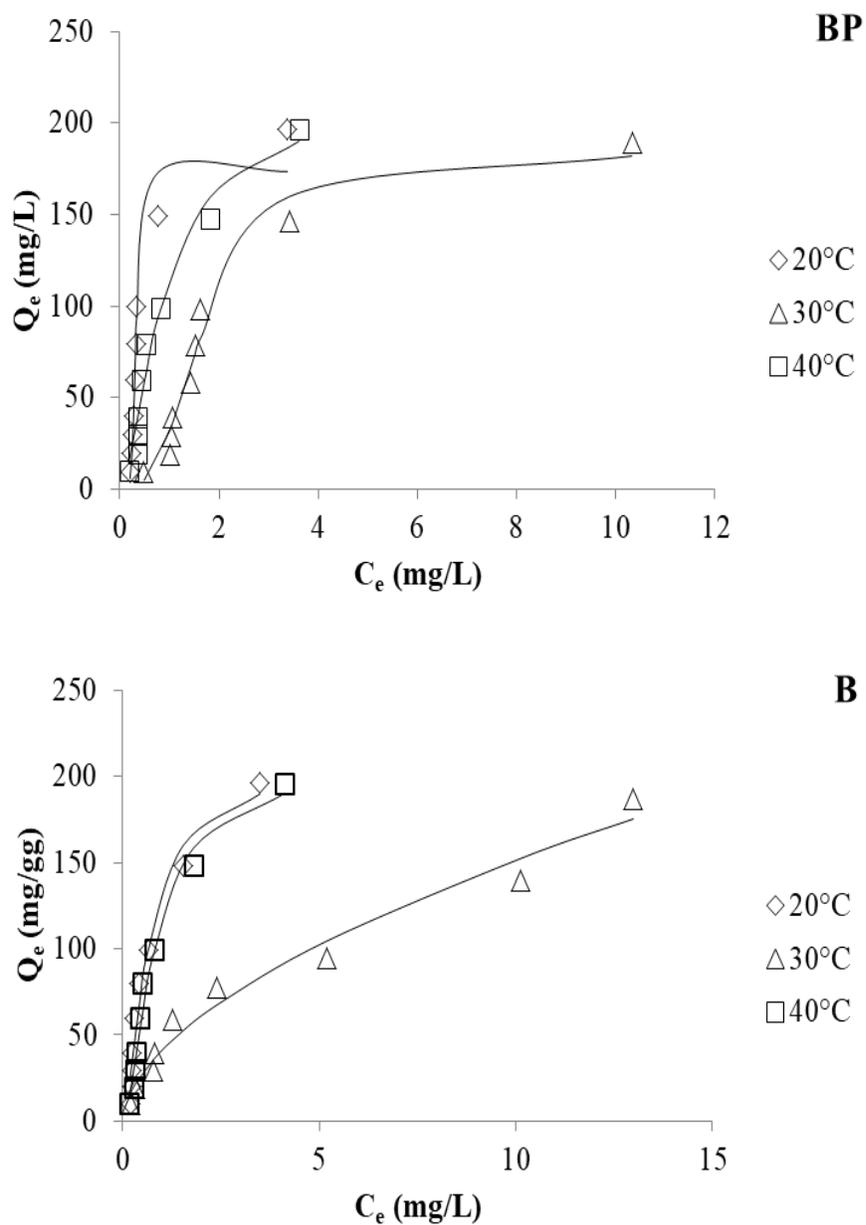


Figure III.13 : Isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir – Freundlich appliqués aux bentonites purifiée et modifiée (pH = 7, V = 20 mL, masse = 20 mg, t = 1h)

Où

K_d : Coefficient de distribution

ΔH : Enthalpie (Joule/mole)

ΔS : Entropie (Joule/mole K)

T : Température absolue (K)

R : Constante des gaz parfaits (8,314 Joule/mole.K)

Le coefficient de distribution représente le rapport entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration dans la solution, soit :

$$K_d = Q_e / C_e \quad (III.18)$$

Le tracé linéaire est obtenu en portant $\ln K_d$ en fonction de l'inverse de la température, l'enthalpie standard, ΔH , et l'entropie standard, ΔS , sont déduites de la pente et de l'ordonnée à l'origine, respectivement. L'équation suivante donne l'énergie libre de Gibbs, ΔG :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (III.19)$$

A partir de la figure III.14, nous avons accédé aux paramètres de linéarisation. Le tableau III.11 regroupe les grandeurs thermodynamiques, issues de la linéarisation, déterminées dans le cas des bentonites purifiée et modifiée.

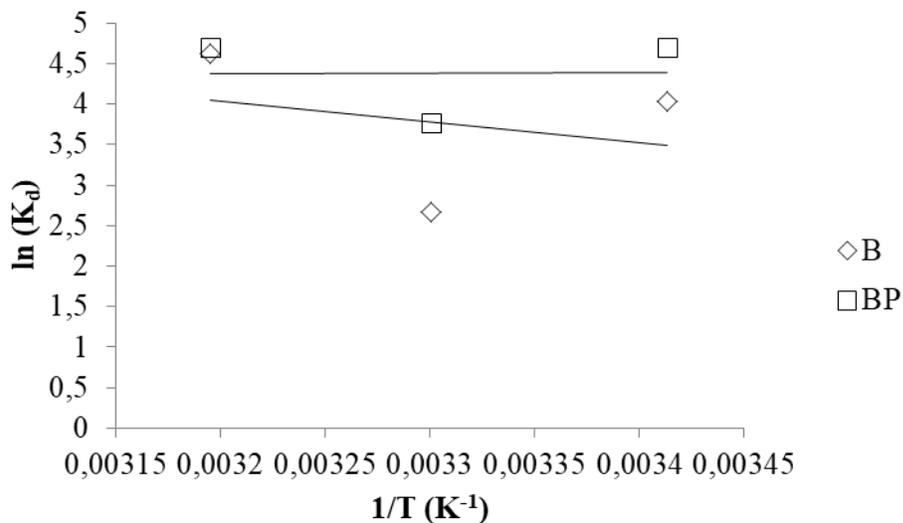


Figure III. 14 : Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$

Tableau III.11 : Grandeurs thermodynamiques pour le bleu triacryl

Echantillon	ΔH	ΔS	ΔG (kJ/mole)		
	(kJ/mole)	(kJ/mole.K)	20 °C	30 °C	40 °C
B	7,707	0,056	-8,834	-9,111	-9,666
BP	0,685	0,033	-9,184	-9,349	-9,680

Dans le cas d'une physisorption, la variation de l'énergie libre se situe entre 0 et 20 kJ/mole, quant à la chimisorption, elle se trouve dans l'intervalle [80-400 kJ/mole] [60]. Les valeurs négatives de l'énergie libre, ΔG , impliquent la spontanéité du processus de physisorption. L'énergie libre augmente avec la température, ce qui a pour conséquence d'accroître le caractère spontané du processus de fixation du bleu triacryl engendrant l'augmentation de la quantité adsorbée. Les valeurs positives de ΔH indiquent que l'adsorption du bleu triacryl est de nature endothermique et une augmentation de la température favorise le processus. La fixation du BT sur la surface de la bentonite purifiée et modifiée par le poly p-hydroxy benzoïque acide aboutit, par ailleurs, à un système adsorbat-adsorbant beaucoup plus désordonné ($\Delta S > 0$).

III.8 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons traité de la récupération d'un colorant cationique largement utilisé dans l'industrie textile par la bentonite de M'Zila purifiée et modifiée par le poly p-hydroxy benzoïque acide. Les paramètres considérés suite à une optimisation sont le ratio solide/solution: 1g/L, le pH de la solution: 7 et le temps de contact à l'équilibre: 1 h. Pour déterminer la vitesse et le mécanisme contrôlant le phénomène d'adsorption, quatre modèles cinétiques ont été mis à contribution, soient les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, diffusion intra-particulaire et diffusion de Boyd. L'étude cinétique montre que la fixation du bleu triacryl suit parfaitement les modèles de pseudo-ordre 2 et diffusion intra-particulaire.

Les isothermes d'adsorption de BT sont de type S d'après la classification de Giles et al, les isothermes mettent en évidence une diminution de la quantité adsorbée dans la plage de température 20 à 30 °C ; ce qui signifie que le processus mis en jeu est exothermique. Par contre, une élévation des quantités adsorbées sont observée à 40 °C ; ce qui nous laisse suggérer que le processus mis en jeu est endothermique.

Chapitre III Récupération du Bleu Triacryl par les Nanocomposites Bentonite-Polymère

Les grandeurs thermodynamiques, déterminées à partir de l'équation de Van'Hoff, ont révélé la nature physique, endothermique et spontanée du processus de fixation du bleu triacryl. La rétention sur la surface des bentonites purifiée et modifiées aboutit, par ailleurs, à un système adsorbat-adsorbant beaucoup plus désordonné.

BLIOGRAPHIE

- [1] B .M. Hedi, O. Boughzala, D. Dorra, B. Daniel, C. G. Leila, M. Ridha, Textiles dyes as a source of wastewater contamination: screening of the toxicity and treatment methods, *J. Water. Sci.* 24 (2011), 209-238.
- [2] Pereira, L., & Alves, M. (2012). Dyes— environmental impact and remediation. In *Environmental protection strategies for sustainable development* (pp. 111-162). Springer, Dordrecht.
- [3] S. Lellou, S. Kadi,, L. Guemou, J. Schott, H. Benhebal, Study of methylene blue adsorption by modified kaolinite by dimethyl sulfoxide, *Ecol. Chem. Eng. S.* 27 (2020), 225-39.
- [4] L. Guemou, S. Kadi, S. Lellou, B. Moussaoui, N. Benzohra, M. Sassi, Biosorption applications of lichen *Pseudevernia furfuracea* (L) for elimination of Bezacryl Red GRL 180 from aqueous solution: equilibrium and kinetic studies, *Desalin.Water.Treat*, 221 (2021), 428-439.
- [5] Y. S. Al-Degs, J. A. Sweileh, Simultaneous determination of five commercial cationic dyes in stream waters using diatomite solid-phase extractant and multivariate calibration, *Arab. J. Chem.* 5(2) (2012), 219-224.
- [6] Y. Sun., J. Cheng, Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review, *Bioresour. Technol.* 83(1) (2002), 1-11.
- [7] S. Lellou, S. Kadi, F. Ouadjenia, H. Benhebal., J. Schott, R. Marouf, Synthesis and application of montmorillonite nanocomposites/phenolic resins for the elimination of Basic Blue 41. *Desalin.Water.Treat.* 218 (2021), 389-400.
- [8] R. Gurav, S. K. Bhatia, T.R.Choi, Y. K. Choi, H. J. Kim, H. S. Song, Y.H. Yang, Application of macroalgal biomass derived biochar and bioelectrochemical system with *Shewanella* for the adsorptive removal and biodegradation of toxic azo dye, *Chemosphere.* 264 (2021), 128539.
- [9] J. Alagesan, M. Jaisankar, S. Muthuramalingam, E. Mousset, P. V. Chellam, Influence of number of azo bonds and mass transport limitations towards the elimination capacity of continuous electrochemical process for the removal of textile industrial dyes. *Chemosphere.* 262 (2021), 128381.
- [10] M. Rani, U. Shanker, Synergistic effects of zinc oxide coupled copper hexacyanoferrate nanocomposite: Robust visible-light driven dye degradation. *J. Colloid. Interface. Sci.* 584 (2021), 67-79.

- [11] S. Zereshki, P. Daraei, A. Shokri, Application of edible paraffin oil for cationic dye removal from water using emulsion liquid membrane, *J. Hazard. Mater.* 356 (2018), 1-8.
- [12] Y. Guo, W. Gao, P. Fatehi, Hydroxypropyl sulfonated kraft lignin as a coagulant for cationic dye, *Ind. Crops. Prod.* 124 (2018), 273-283.
- [13] S. Salem, Z. Teimouri, A. Salem, Fabrication of magnetic activated carbon by carbothermal functionalization of agriculture waste via microwave-assisted technique for cationic dye adsorption, *Adv. Powder Technol.* 31(10) (2020), 4301-4309.
- [14] L. Zhu, N. Liu, L. Yu, X. Jiang, X. Li, pH-dependent synthesis of two three-dimensional cobalt-based metal organic frameworks with antibacterial activity and dye adsorption, *Inorg. Chim. Acta.* 510 (2020), 119728.
- [15] R. Chanajaree, M. Sriuttha, V. S. Lee, K. Wittayanarakul, Thermodynamics and kinetics of cationic/anionic dyes adsorption on cross-linked chitosan, *J. Mol. Liq.* 322 (2021), 114507.
- [16] M. Baghdadi, A. Jafari, A. Pardakhti, Removal of crystal violet from aqueous solutions using functionalized cellulose microfibers: a beneficial use of cellulosic healthcare waste. *RSC Adv.* 6(66) , 61423-61433.
- [17] A. Kausar., M. Iqbal, A. Javed, K. Aftab, H. N. Bhatti, S. Nouren, S, Dyes adsorption using clay and modified clay: a review, *J. Mol. Liq.*, 256 (2018), 395-407.
- [18] N. Mahrez, S. Bendenia, K. Marouf-Khelifa, I. Batonneau-Gener, A. Khelifa, Improving of the adsorption capacity of halloysite nanotubes intercalated with dimethyl sulfoxide, *Compos. Interfaces*, 22 (2015) 403–417.
- [19] J. Fu, Y. J. Chen, J. Y. Ju, Q. S. Li, S. Q. An, H. L. Zhu, Treating dye wastewater of reactive brilliant red K-2BP by cetyltrimethylammonium chloride-modified bentonite with polyacrylamide flocculant, *Pol. J. Stud. Environ.*, 20 (2011) 61–66.
- [20] D.L. Guerra, C. Airoidi, Anchored thiol smectite clay—kinetic and thermodynamic studies of divalent copper and cobalt adsorption, *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 2507–2515.
- [21] A.M. Awwad, M.W. Amer, M.M. Al-Aqarbeh, TiO₂-kaolinite nanocomposite prepared from the Jordanian Kaolin clay: Adsorption and thermodynamics of Pb (II) and Cd (II) ions in aqueous solution., *Chem. Int.* 6 (2020) 168–178.
- [22] E.C. Jennifer, O.P. Ifedi, Modification of natural bentonite clay using cetyl trimethyl-ammonium bromide and its adsorption capability on some petrochemical wastes, *Chem. Int.* 5 (2019) 269–273.

- [23] J. da Silva Favero, V. dos Santos, V. Weiss-Angeli, L.B. Gomes, D.G. Veras, N. Dani, A.S. Mexias, C.P. Bergmann, Evaluation and characterization of Melo Bentonite clay for cosmetic applications, *Appl. Clay Sci.* 175 (2019) 40–46.
- [24] D. Kurnosov, A. Burakov, I. Burakova, Development of a bentonite clay/carbon nanotubes composite for liquid-phase adsorption, *Mater. Today Proc.* 11 (2019) 398–403.
- [25] F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly, Chapter 7 – Modified Clays and Clay Minerals, F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly, Eds., *Handbook of Clay Science*, Elsevier, Amsterdam, 2006, pp. 393–422.
- [26] R.B. Valapa, S. Loganathan, G. Pugazhenti, S. Thomas, T.O. Varghese, Chapter 2 – An Overview of Polymer–Clay Nanocomposites, K. Jlassi, M.M. Chehimi, S. Thomas, Eds., *Clay-Polymer Nanocomposites*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2017, pp. 29–81.
- [27] L. Nikolic, I. Ristic, S. Stojiljkovic, Z. Vukovic, D. Stojiljkovic, V. Nikolic, J. Budinski-Simendic, The influence of montmorillonite modification on the properties of composite material based on poly (methacrylic acid), *J. Compos. Mater.* 46 (2011) 921–928.
- [28] N. Ozturk, A. Tabak, S. Akgol, A. Denizli, Newly synthesized bentonite–histidine (Bent–His) micro-composite affinity sorbents for IgG adsorption, *Colloids Surf., A*, 301 (2007) 490.
- [29] C.H. Zhou, D.S. Tong, W.H. Yu, Chapter 7 – Smectite Nanomaterials: Preparation, Properties, and Functional Applications, A.Q. Wang, W.B. Wang, Eds., *Nanomaterials from Clay Minerals A New Approach to Green Functional Materials: A Volume in Micro and Nano Technologies*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2019, pp. 335–364.
- [30] F Kooli , L Yan , R Al-Faze , A Al-Sehimi A, Removal enhancement of basic blue 41 by brick waste from an aqueous solution ; *Arab. J. Chem.*, (2015)334.
- [31] I Humelnicu , A Baiceanu, I Maurusa-Elena, V Dulman ; The Removal of Basic Blue 41 Textile Dye from Aqueous Solution by Adsorption onto Natural Zeolitic Tuff: Kinetics and Thermodynamics, *Process Saf. Environ. Prot.*, 105 (2017) 274–287
- [32] Yinhua J, Yingying L, Fumei Z, Leiqun G, Liang N, Equilibrium and kinetic studies of C.I. Basic Blue 41 adsorption onto N, F-codoped flower-like TiO₂ microspheres , *Appl. Surf. Sci.*, 273 (2013) 448– 456
- [33] H Shokry, M F Elkady, A H El-Shazly, H S Bamufleh, Formulation of Synthesized Zinc Oxide Nanopowder into Hybrid Beads for Dye Separation., *Nanomater*, (2014)14.
- [34] S. Kadi, S. Lellou, K. Marouf-Khelifa, J. Schott J, A. Khelifa, Cadmium (II) and lead (II) removal from aqueous solutions by heat-treated Algerian halloysite, *Desal. Water Treat.*

113 (2018) 213–226.

[35] Z. Rawajfih, N. Nsour, Thermodynamic analysis of sorption isotherms of chromium (VI) anionic species on reed biomass, *J. Chem. Thermodyn.* 40 (2008) 846–851.

[36] F.A. Batzias, D.K. Sidoras, Simulation of methylene blue adsorption by salts-treated beech sawdust in batch and fixed-bed systems, *J. Hazard. Mater.* 149 (2007) 8–17.

[37] K.G. Bhattacharyya, S.S. Gupta, Adsorption of Fe (III), Co (II) and Ni (II) on ZrO–kaolinite and ZrO–montmorillonite surfaces in aqueous medium. *Colloids Surf. A*, 317 (2008) 71–79.

[38] A.A. Adeyemo, I.O. Adeoye, O.S. Bello, Adsorption of dyes using different types of clay: a review. *Appl. Water Sci.* 7 (2017) 543–568.

[39] A. Kausar, K. Naeem, T. Hussain, Zill-i-Huma Nazli, H.N. Bhatti, F. Jubeen, A. Nazir, M. Iqbal, Preparation and characterization of chitosan/clay composite for direct Rose FRN dye removal from aqueous media: comparison of linear and non-linear regression methods, *J. Mater. Res. Technol.* 8 (2019) 1161–1174.

[40] B.K. Nandi, A. Goswami, M.K. Purkait, Preparation and characterization of chitosan/clay composite for direct Rose FRN dye removal from aqueous media: comparison of linear and non-linear regression methods, *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 387–395.

[41] K.A. Krishnan, 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 S.A.*, 29 (2003) 147.

[42] O. Bouras, Propriétés adsorbantes d’argiles pontées organophiles: Synthèse et caractérisation, Thèse de Doctorat, Université de Limoges (2003).

[43] M. Yazdanshenas, K. Farizadeh, A. Fazilat, S. Ahmadi, Adsorption of Basic Blue 41 from aqueous solution onto coconut fiber particles, *J. Appl. Chem. Res.*, 2 (2014) 15–28.

[44] S. Lagergen, About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kung. Vetén. Hand.* 24 (1898) 1–39.

[45] Y.Y. S. Ho, G. McKay, Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Process Biochem.* 34(5) (1999) 451-465

[46] M. Zarezadeh-Mehrizi, A. Badiei, Highly efficient removal of Basic Blue 41 with nanoporous silica, *Water Sci. Ind.*, 5 (2014) 49–57.

- [47] M. Sarkar, P.K. Acharya, B. Bhatthacharya, Modeling the adsorption kinetics of some priority organic pollutants in water from diffusion and activation energy parameters, *J. Colloid Interface Sci.* 268 (2003) 28-32.
- [48] W.J. Weber, J.C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. sanitary Eng. Division* 89 (1963) 31-60.
- [49] G.E. Boyd, A.W. Adamson, L.S. Myers, The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites; ion-exchange equilibria, *Am. Chem. Soc.* 69 (1947) 2336- 2848.
- [50] M. Sankar, G. Sekaran, S. Sadulla, T. Ramasami, Removal of diazo and triphenylmethane dyes from aqueous solutions through an adsorption process, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 74 (1999) 337.
- [51] V. Vimonses, S. Lei, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint, Adsorption of congo red by three Australian kaolins, *Appl. Clay Sci.* 43 (2009) 465-472.
- [52] C. H. Giles, T.H. Mac Ewan, S.N. Makhwa, D.J. Smith, Studies in adsorption: Part X1. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, *J. Chem. Soc.* 93 (1960) 3973.
- [53] M.A. Hossain, M. Mohibullah, Kinetics and thermodynamics of adsorption of Basic Blue 41 on used black tea leaves, *Int. J. Sci. Eng. Res.* 8 (2017) 995–1002.
- [54] N.Sh. El-Gendy, R.A. El-Salamony, S.S. Abu Amr, H.N. Nassar, Statistical optimization of Basic Blue 41 dye biosorption by *Saccharomyces cerevisiae* spent waste biomass and photocatalytic regeneration using acid TiO₂ hydrosol, *J. Water Process Eng.* 6 (2015) 193–202.
- [55] A.M. Aljeboree, A.N. Alshirifi, A.F. Alkaim, Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon, *Arabian J. Chem.* 10 (2017) S3381–S3393.
- [56] F. Kooli, Y. Liu, R. Al-Faze, A. Al Suhaimi, Effect of acid activation of Saudi local clay mineral on removal properties of Basic Blue 41 from an aqueous solution, *Appl. Clay Sci.* 116–117 (2015) 23–30.
- [57] S. Afshin, S.A. Mokhtari, M. Vosoughi, H. Sadeghi, Y. Rashtbari, Data of adsorption of Basic Blue 41 dye from aqueous solutions by activated carbon prepared from filamentous algae, *Data.Brief.* 21 (2018) 1008–1013.

- [58] Y.H. Jiang, Y.Y. Luo, F.M. Zhang, L.Q. Guo, L. Ni, Equilibrium and kinetic studies of C.I. Basic Blue 41 adsorption onto N, F-codoped flower-like TiO₂ microspheres, *Appl. Surf. Sci.*, 273 (2013) 448–456.
- [59] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361–1403.
- [60] H.M.F. Freundlich, Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.*, 57 (1906) 385–470.
- [61] G. Rytwo, E. Ruiz-Hitzky, Enthalpies of adsorption of methylene blue and crystal violet to montmorillonite, *J. Therm. Anal. Calorim.* 71 (2003) 751.
- [62] A. Berrazoum, R. Marouf, F. Ouadjenia, J. Schott, Bioadsorption of a reactive dye from aqueous solution by municipal solid waste. *Biotechnol. Rep.* 7 (2015), 44-50.
- [63] A. Ramesh, D.J. Lee, J.W. Wong, Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents *J. Colloid. Interface. Sci.* 291 (2005) 588.
- [64] M. J. Jaycock, G.D. Parfitt, *Chemistry of Interfaces*, Onichester, Ellis Horwood.Ltd, 1981

CHAPITRE IV
SYNTHESE ET
CARACTERISATION DE
LA BENTONITE PONTEE

CHAPITRE IV

SYNTHESE ET CARACTERISATION DE LA BENTONITE PONTEE

IV.1 INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à la caractérisation physicochimique de la bentonite M'Zila qui a été modifiée par un oxyde mixte spinelle $ZnCr_2O_4$.

Le matériau de départ et obtenus de la modification par $ZnCr_2O_4$ ont été caractérisés par différentes techniques telles que la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse spectroscopique par infrarouge à transformée de Fourier et l'analyse texturale par adsorption d'azote, à 77 K. Les isothermes de N_2 ont été utilisées pour déterminer les surfaces spécifiques à l'aide de l'équation BET, le volume microporeux et mesoporeux ont été déterminés en utilisant la méthode t-plot. Le volume poreux total des échantillons, V_t , a été calculé à $P/P_0 = 0,99$ et la distribution des pores a été illustrée par la méthode BJH

IV.2 SYNTHESE ET CARACTERISATION DE LA BENTONITE PONTEE

L'intérêt de la recherche porté sur les argiles intercalées à piliers (PILC) a considérablement augmenté avec le développement des nanosciences et des nanotechnologies. Ces matériaux sont largement utilisés dans diverses applications, notamment en adsorption et en catalyse. Des travaux antérieurs ont rapporté que les argiles piliers présentent un changement significatif dans leur structure poreuse et leurs propriétés physico-chimiques [1].

IV.2.1 Synthèse des nanocomposites

Pour modifier la bentonite par l'oxyde spinelle mixte $ZnCr_2O_4$, nous avons mélangé 4 g de nitrate de chrome avec 1,3 g de nitrate de zinc ; le tout est dissous dans 100 ml d'éthanol formant ainsi la solution 1. D'autre part, 0,675 g d'acide oxalique sont dissous dans 50 ml d'éthanol, c'est la solution 2. Cette dernière est versée dans la solution 1 ; l'ensemble est sous agitation magnétique pendant 18 heures [2]. Après agitation, 5 g de bentonite purifiée, sont ajoutés au mélange. L'ensemble est agité à une température de 70 °C pendant 2 heures suivi d'un séchage à 120 °C. Le matériau obtenu a été traité thermiquement à la température de 650 °C pendant 2 heures [3]. Les échantillons ainsi obtenus ont été nommés BO 120 et BO 650.

IV.2.2 Analyse par diffraction des rayons X

L'analyse minéralogique de la montmorillonite purifiée et modifiée a été réalisée par diffraction des rayons X. Le dispositif utilise un rayonnement $\text{CuK}\alpha$ de longueur d'onde $\lambda = 1,5406$ nm et constitué d'un diffractomètre de type RIGAKU fonctionnant à 40 kV et 25 mA. Les données XRD ont été recueillies à des intervalles de 2θ dans la plage de 5° à 30° .

Les diagrammes de diffraction des divers échantillons sont présentés sur la Figure IV.1. Le spectre DRX du matériau de départ B montre une intensité significative à $2\theta = 5,887^\circ$ qui correspond au plan de réseau (001) et à une distance interfoliaire égal à 15 \AA , caractéristique de la montmorillonite [4]. Des pics supplémentaires associés à la kaolinite ont été observés à 2θ égal à $12,33$, $19,803$ et $23,094^\circ$, correspondant aux plans de réseau (011), (020) et (021), respectivement. Les pics observés à 2θ égaux à $20,827$ et $26,594^\circ$ sont attribués au quartz [5].

Pour calculer le taux d'intercalation, nous avons utilisé la relation de Wiewióra et Brindley [6] qui est donnée par l'équation suivante :

$$IR = \frac{I_{i001}}{(I_{i001} + I_{r001})} \quad (\text{II.1})$$

Avec I_{i001} se réfère à la première réflexion de la phase intercalée et I_{r001} est la réflexion résiduelle (0 0 1) dans l'intercalaire.

Les traitements chimique et thermique ont provoqué des changements considérables au sein de notre argile. Effectivement, la diffraction des rayons X montre une augmentation de l'espacement basal de la réflexion des plans réticulaires 001 de la montmorillonite, de $15,05$ à $16,26 \text{ \AA}$ pour la bentonite modifiée BO 120 avec un taux d'intercalation de $84,40\%$. Cette augmentation de la distance basale est due à l'échange cationique compétitif entre les ions Zn^{2+} et Cr^{3+} .

Pour la bentonite modifiée BO 650, on remarque une diminution de l'intensité du pic caractéristique de la montmorillonite (001) qui est la phase majoritaire de notre argile et l'apparition de nouveaux pics à 2θ égale $29,83$; $32,85$; $35,62$ et $36,51^\circ$. Le traitement thermique à 650°C a provoqué la déshydroxylation partielle de l'argile ce qui a engendré la diminution du pic caractéristique de l'argile ainsi l'augmentation de la distance basale $15,05$ à $20,57 \text{ \AA}$ avec un taux d'intercalation de $54,65\%$ [7]. D'autre par l'apparition de nouvelles réflexions est due à la formation de l'oxyde spinelle ZnCr_2O_4 à cette température. Ces réflexions

concordent avec celles trouvées par Mohammad et al lors de la synthèse du $ZnCr_2O_4$ par la méthode sol-gel [2].

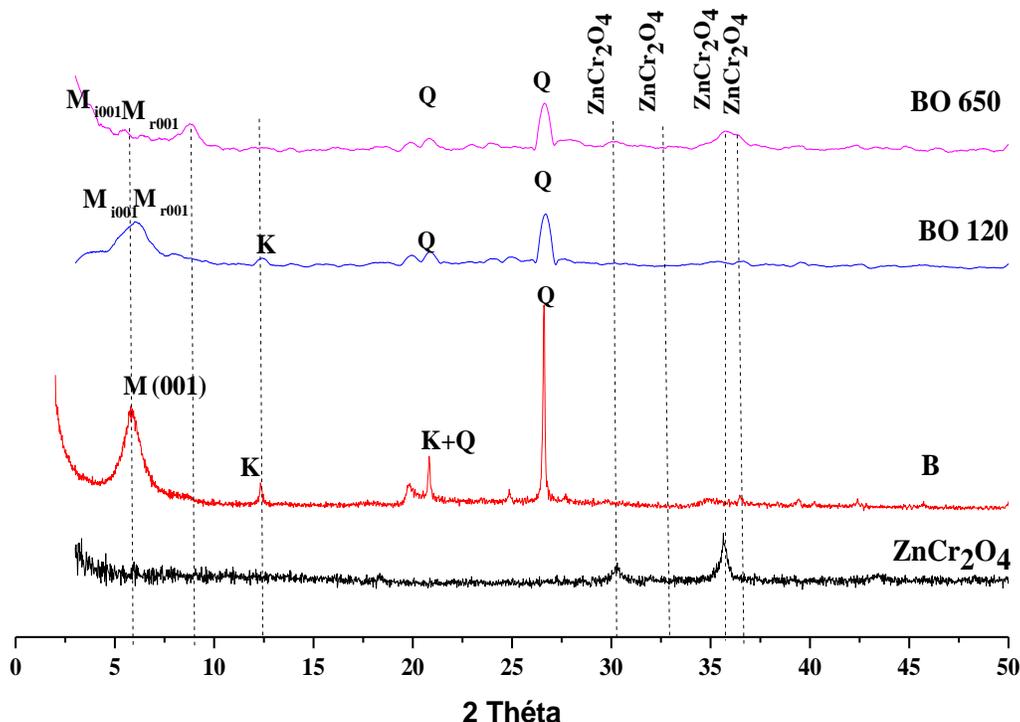


Figure IV.1: Spectres DRX de la bentonite modifiée par $ZnCr_2O_4$

IV.2.3 Analyse par FTIR

Les spectres FTIR de la bentonite purifiée et modifiée par $ZnCr_2O_4$ sont présentés sur la Figure IV.2. Le spectre de la bentonite montre deux bandes dans la région $3700-3600\text{ cm}^{-1}$. Cette région est particulièrement associée aux vibrations d'étirement des groupes hydroxyle. La bande à 3691 cm^{-1} est attribuée à la vibration $-OH$ de la surface interne. La bande à 3621 cm^{-1} est due à la vibration d'étirement du groupe hydroxyle interne [8]. L'eau de l'espace inter-foliaire est représentée par une bande à 3550 cm^{-1} . La bande à 1666 cm^{-1} est attribuée à la vibration de flexion de l'eau adsorbée [9], tandis que la bande à 1115 cm^{-1} est attribuée au mode d'étirement du Si-O apical. Les bandes d'énergie entre 1005 et 400 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations Si-O-Si, Al-OH et OH. La bande observée à 2343 cm^{-1} est due à la présence de quartz [10]. La diffraction des rayons X a également mis en évidence la présence de ce minéral.

Le spectre de BO 120 est sensiblement similaires à celui de B, à l'exception de quelques singularités, entre autres, la diminution des bandes à 3550 et 1666 cm^{-1} . Rappelons que ces dernières sont relatives à l'eau interfoliaire et l'eau adsorbée à la surface, lesquelles sont éliminées progressivement à partir de 100 °C. Les bandes observées à 1558 et 1382 cm^{-1} correspondent au groupement de nitrate. La bande à 1003 cm^{-1} (B) augmente en intensité et se déplace vers les hautes fréquences (1032 cm^{-1}). Cette bande est la conséquence de la vibration d'élongation asymétrique de Si-O-Si [11].

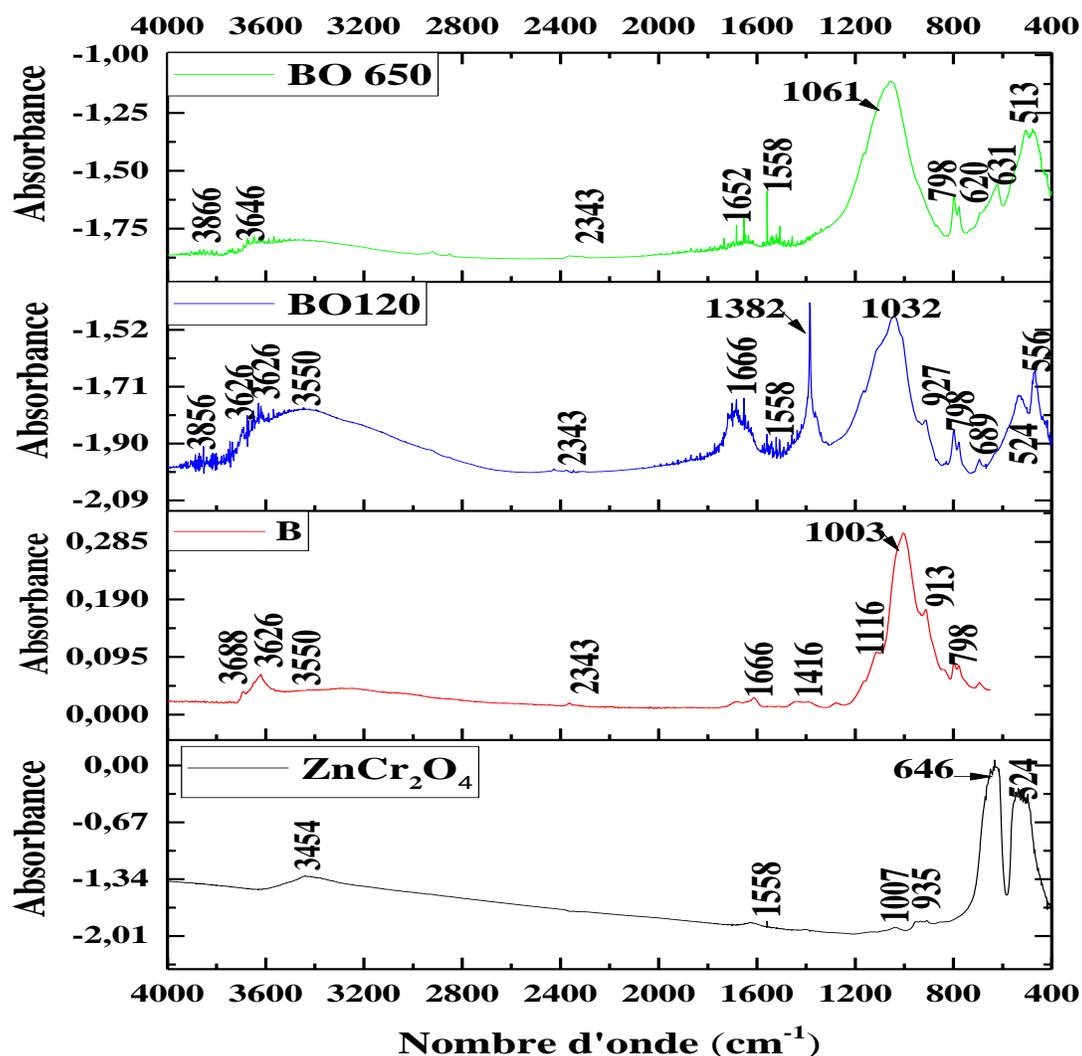


Figure IV.2: Spectres FTIR de la bentonite modifiée par ZnCr_2O_4

Le spectre de BO 650, on remarque une diminution des vibrations d'élongation (stretching) des groupements hydroxyles comprise entre $3700\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ et l'apparition de nouvelles bandes à 631 et 513 cm^{-1} . Ces dernières sont attribués aux vibrations d'étirement tétraédrique (Cr-O) et octaédrique (Zn-O) de liaisons métalliques dans la structure spinelle [12, 13]. Ce qui révèle la formation de l'oxyde spinelle ZnCr_2O_4 in situ à la bentonite. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par la DRX.

IV.2.4 Microscopie électronique à balayage

L'analyse morphologique de la bentonite purifiée et modifiée par ZnCr_2O_4 est réalisée par un microscope électronique à balayage Thermo Scientific Quattro.

L'étude de la morphologie de la surface des matériaux est d'une importance capitale car elle donne une confirmation sur les changements de profil de la surface. Les images réalisées par le microscope électronique à balayage (MEB) des matériaux B, BO 120 et BO 650, sont présentées sur la figure IV.3.

La bentonite B montre la présence des agrégats hétérogènes de forme et de taille différente. Il apparaît que ces grains constituent un empilement de feuillets représentant vraisemblablement les couches argileuses. Par contre on observe de grands changements morphologiques des bentonites modifiées et traitées à 120 et 650 °C . En effet la modification de la bentonite par l'oxyde a donnée naissance à de nano flakes. Cette nouvelle structure nanométrique est plus visible dans le cas de la BO 650. Ces résultats sont accord avec la diffraction des rayons X et l'analyse infrarouge à transformée de de Fourier.

Les résultats de la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) de la bentonite purifiée et modifiée par ZnCr_2O_4 sont représentés sur la figure IV.4. Cette dernière montre que les modifications chimiques et thermiques ont provoqué des variations substantielles de la composition chimique de l'argile. En effet, la synthèse in situ du l'oxyde spinelle ZnCr_2O_4 à 650 °C a provoqué l'apparition de nouveaux éléments, Zn et Cr, dans notre matériau BO 650 ; mais également une diminution de la teneur en carbone qui est passée de $64,93\%$ pour la bentonite purifiée (B) à $49,37\%$ pour la bentonite modifiée BO 650. Cette diminution est due au phénomène de déshydroxylation partielle de la bentonite à 650 °C . Pour les autres constituants, Si et Al, leurs teneurs restent plus ou moins stables.

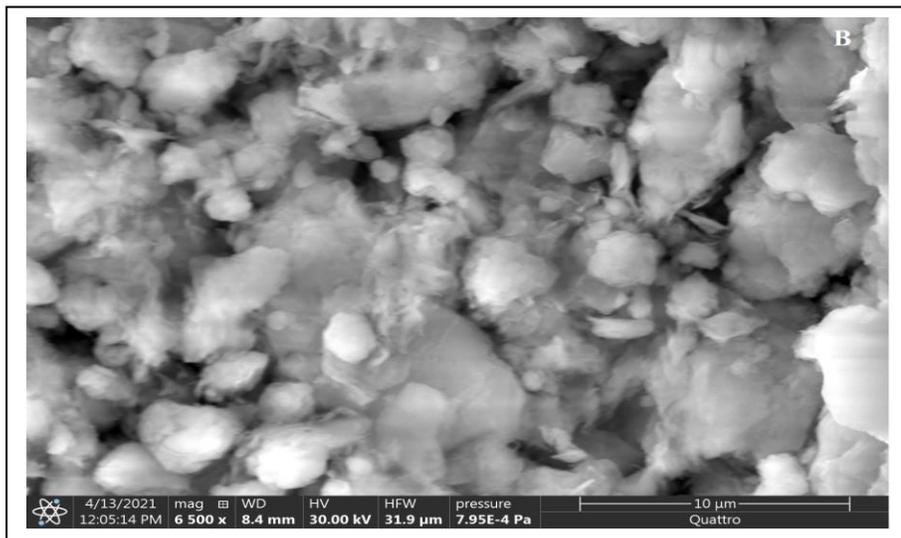
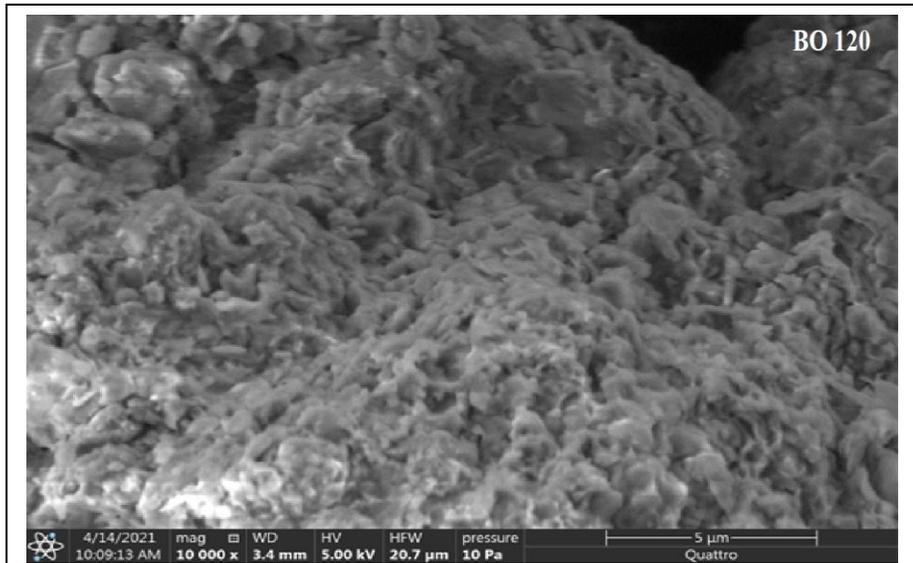
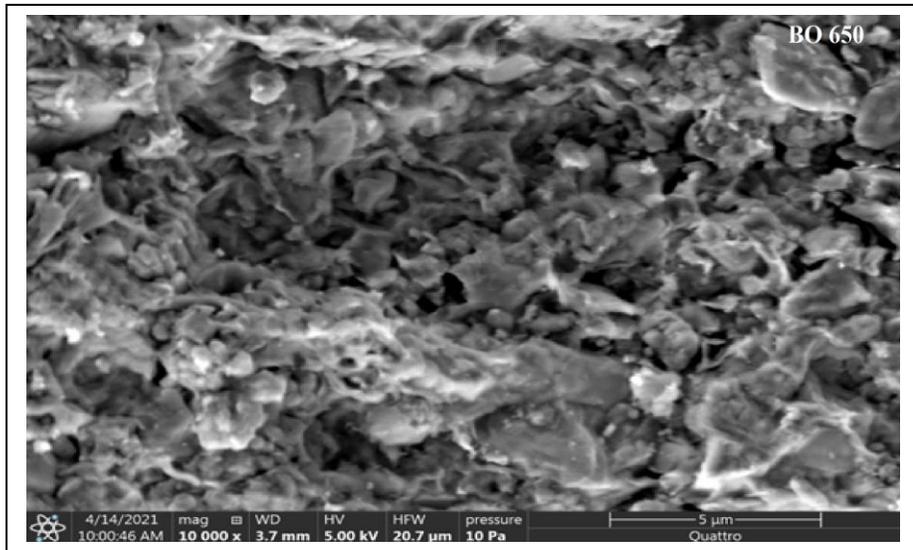


Figure IV.3 : Photos M.E.B de la bentonite purifiée et modifiée par $ZnCr_2O_4$

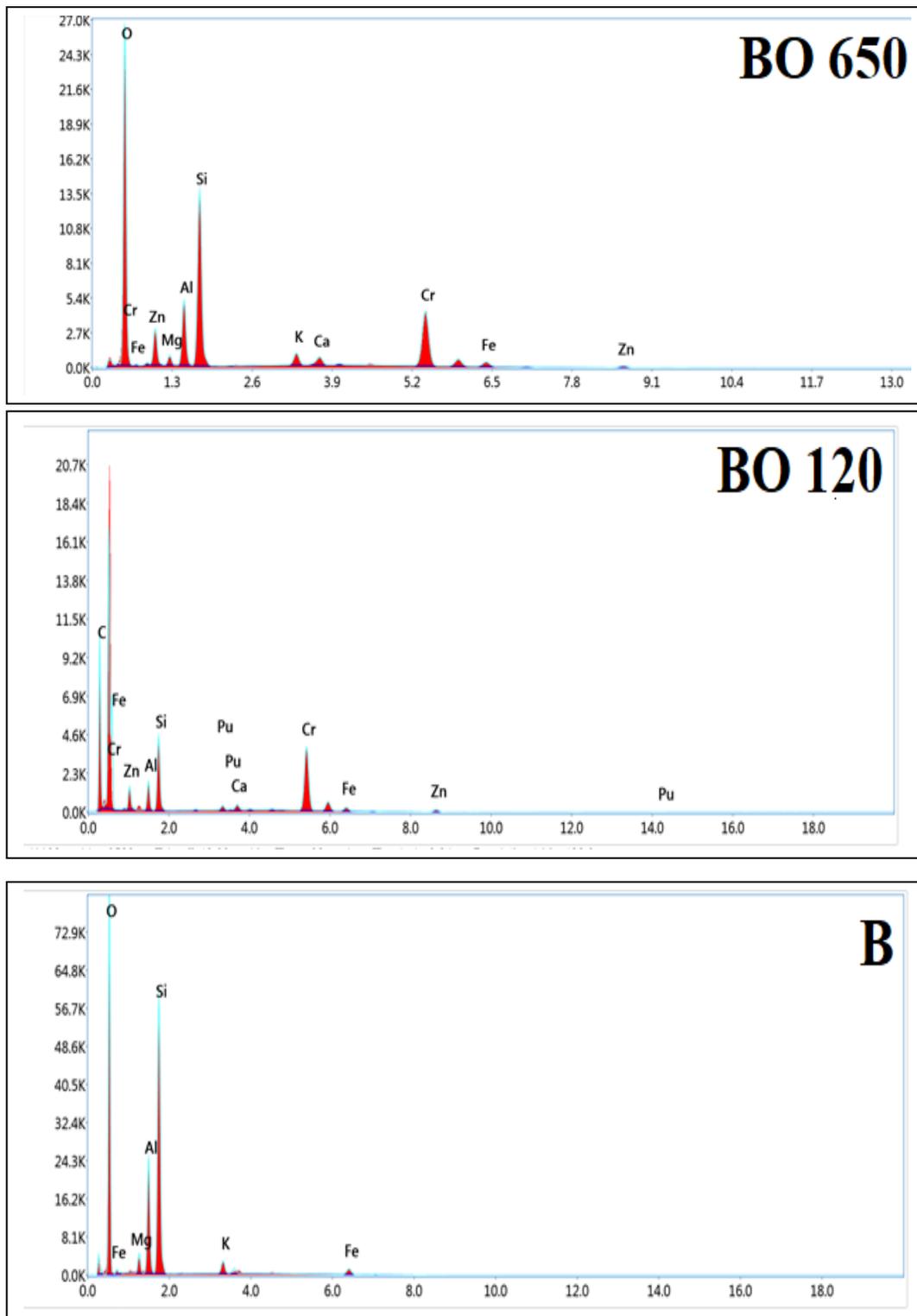


Figure IV.4 : EDX de la bentonite purifiée et modifiée par $ZnCr_2O_4$

IV.2.5 Point de charge zéro

La variation de $\text{pH}_i - \text{pH}_f$ en fonction du pH_i des différents matériaux est représentée sur la Figure IV.5. Le point d'intersection du graphique avec l'abscisse des X, représente le point de charge nulle (pH_{PZC}). En ce point la charge de la surface du solide est alors globalement neutralisée.

D'après le graphique, on peut voir que les modifications chimique et thermique ont provoqué des changements du point isoélectrique de la bentonite de M'Zila. En effet, initialement la bentonite purifiée (B) présente un point de charge nul égal à 5 et après pontage les solides BO 120 et BO 650 présentent respectivement des points isoélectriques égaux à 5,4 et 9. A $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$, la surface de la bentonite est chargée positivement. Par contre, à $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$, la surface de l'argile sera chargée négativement [14].

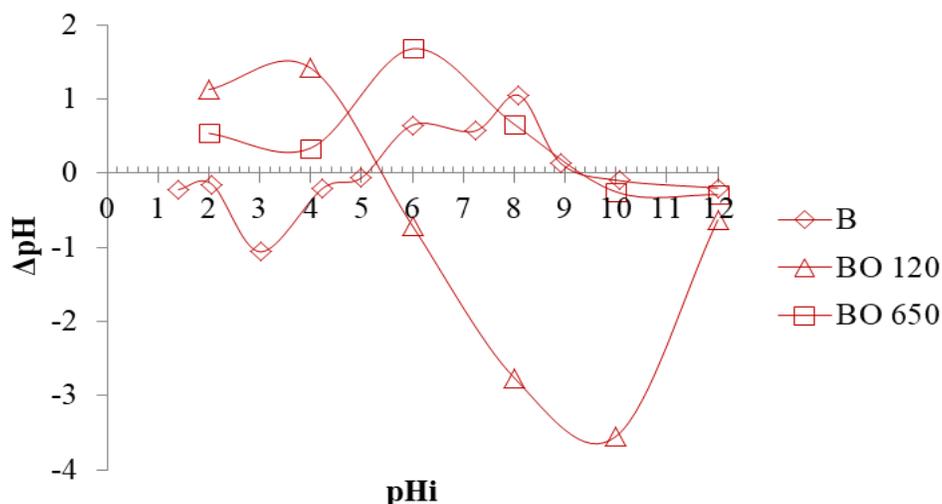


Figure IV.5 : Détermination du point zéro charge de la bentonite purifiée et modifiée par ZnCr_2O_4 .

IV.2.6 Caractérisation texturale

IV.2.6.1 Isothermes d'adsorption d'azote

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote ont été réalisées à 77 K, en utilisant un appareil de mesure volumétrique, de type ASAP 2020, de la société Micromeritics (Norcross, GA, USA). Les isothermes des différents matériaux sont représentées sur la figure IV.6.

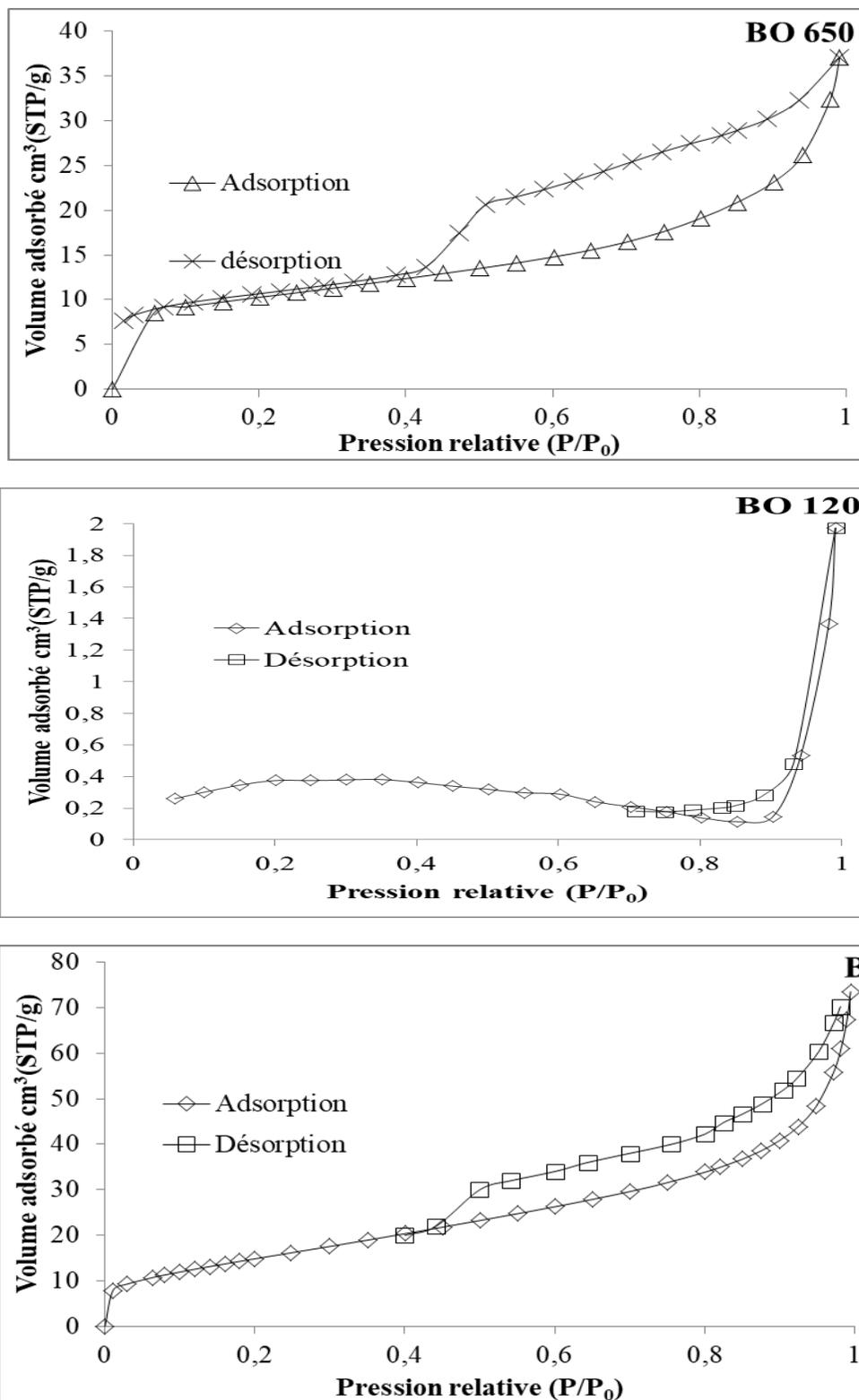


Figure IV.6: Isothermes d'adsorption-désorption de N₂ de la bentonite purifiée et modifiée par ZnCr₂O₄

Les isothermes d'adsorption-désorption de N₂ sont type IV selon la classification IUPAC [20] et présentant des hystérésis de type H₃ caractéristique des matériaux de structure à double hydroxyde. En suggérant ainsi une structure tridimensionnelle, une symétrie des pores interconnectés et une prédominance des mésopores (2–50 nm) [15].

IV.2.6.2 Aire spécifique

Dans le tableau IV.1, nous regroupons les résultats de la surface spécifique selon la méthode de BET, ainsi que les résultats de certaines caractéristiques structurales, notamment le volume total des pores, le volume des micropores, le volume des mésopores et la distribution de la taille des pores de la bentonite purifiée et modifiée.

Tableau VI.1: Paramètres texturaux des différents matériaux

Echantillon	Surface spécifique S_{BET} (m ² g ⁻¹)	Surface externe S_{ext} (m ² g ⁻¹)	Surface interne S_{int} (m ² g ⁻¹)	Volume total V_{total} (cm ³ g ⁻¹)	Volume des micropores V_{micro} (cm ³ g ⁻¹)	Volume des mésopores V_{meso} (cm ³ g ⁻¹)	$\frac{\text{Volume des mésopores} \cdot 100}{\text{Volume total}}$ (%)
B	55,96	37,11	18,85	0,09200	0,009	0,08300	90,22
BO120	1,299	1,155	0,144	0,00178	0,00005	0,00173	97,19
BO 650	35,25	24,00	11,25	0,04800	0,005	0,04300	89,59

La surface spécifique de bentonite diminue de manière significative après modification par ZnCr₂O₄. Cette diminution peut être attribuée au dépôt de ZnCr₂O₄ dans les mésopores de la structure de la bentonite et au blocage de la surface exposée [16].

Quel que soit l'échantillon, les aires de la surface externe sont plus grandes que celles de la surface interne, tandis que les volumes de micropores sont négligeables. Le volume total est principalement représenté par des mésopores.

IV.2.6.3 Caractérisation par la méthode BJH

La distribution de la taille des pores est déterminée par la méthode de Barrett-Joyner-Halenda (B.J.H.), qui est applicable aux solides mésoporeux tels que les solides de bentonite. Les résultats sont présentés dans la Figure IV.7.

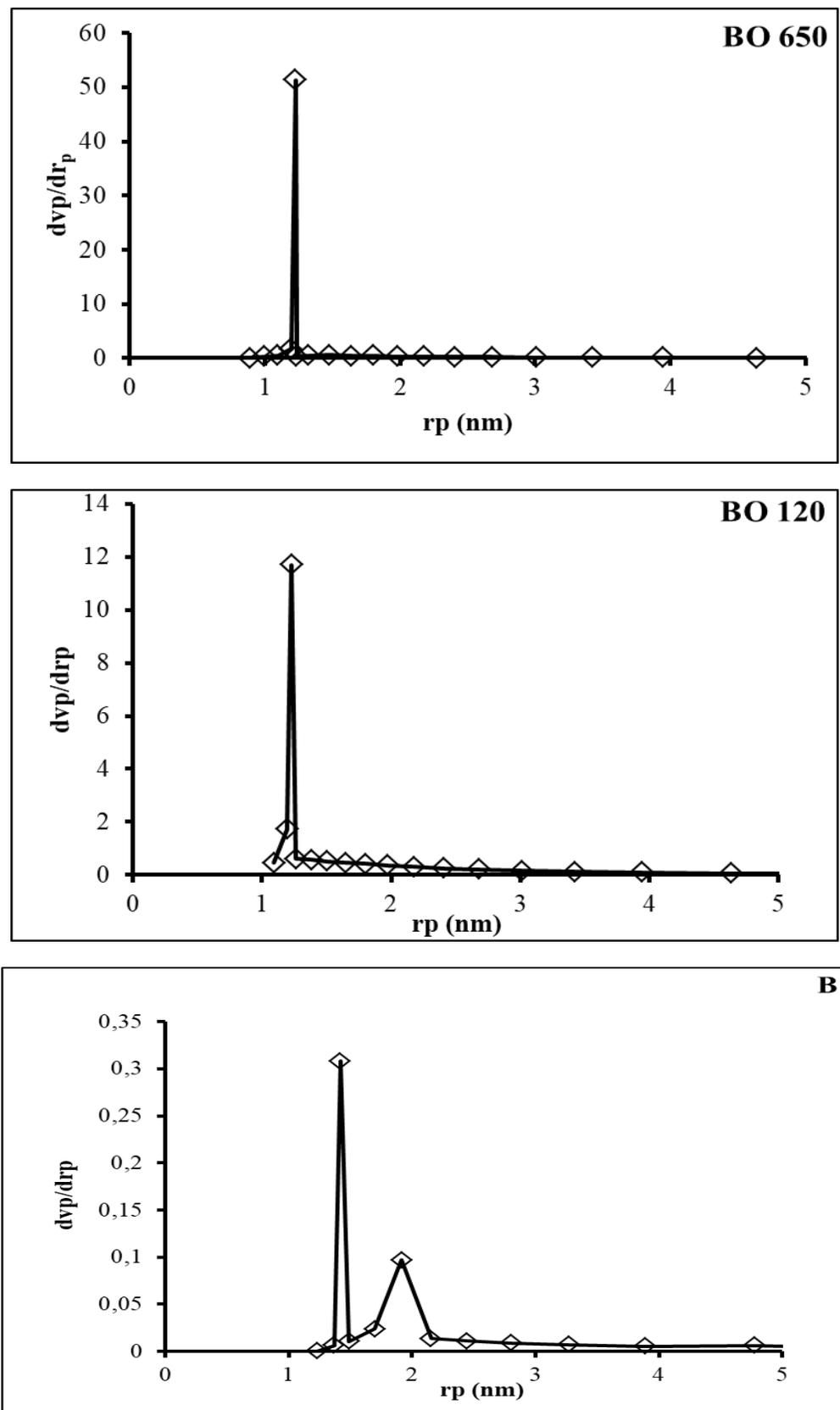


Figure IV.7: Distribution de la taille des pores de la bentonite purifiée et modifiée par $ZnCr_2O_4$

Le diagramme de la bentonite purifiée montre un large pic dont le maximum se situe à 1,42 nm. Ceci confirme à nouveau le caractère mésoporeux de la bentonite. La distribution est bimodale. Chaque mode correspond à un maximum de la courbe. L'intensité de ces maximums est inégalement répartie. La courbe B présente deux modes bien distincts qui sont centrés autour de rayons de pores de 1,42 et 1,92 nm.

Les courbes de la bentonite BO 120 et BO 650 sont presque identiques que celle de B à l'exception de la disparition du deuxième mode des pores dont le rayon est égale à 1,92 nm.

IV.2.7 Enthalpie libre de la phase adsorbée

La courbe représentant la variation de $-\Delta G$ en fonction de la quantité de N_2 adsorbée, permettent de suivre l'évolution de l'affinité en fonction de la température de traitement (Figure IV.8).

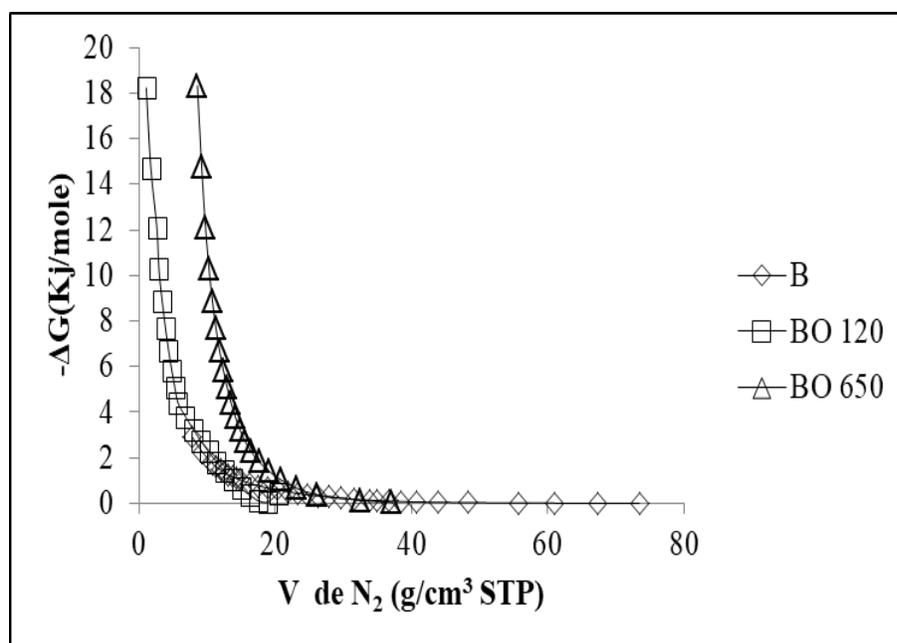


Figure IV.8: Evolution de l'enthalpie libre purifiée et modifiée par $ZnCr_2O_4$

La bentonite pontée BO 650 a la plus haute affinité d'adsorption de N_2 . Il a été constaté que l'affinité d'adsorption d'azote augmentait avec l'augmentation de la température de traitement. Pour toute la gamme de température explorée, l'affinité évolue dans l'ordre suivant :

$$\mathbf{BO\ 650 > BO\ 120 > BO.}$$

Un grand écart est à signaler entre la bentonite purifiée et modifiée par $ZnCr_2O_4$. Ceci est dû, comme mentionné auparavant, aux profondes modifications, structurale et texturale, subies par BO 120 et BO 650.

IV.2.8 Chaleur isostérique

La chaleur d'adsorption isostérique, Q_{st} , est la chaleur générée lors de l'adsorption d'une mole d'azote gazeux par gramme de matériau. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2: Chaleur isostérique d'adsorption de N_2 d'après l'équation de Dubinin-Radushkevich.

Echantillon	Equation linéaire	Q_{st} (kJ/mol)	R^2
B	$Y = -1,7414X + 28,354$	6,315	0,774
BO 120	$Y = -1,0058X + 6,4394$	6,853	0,732
BO 650	$Y = -0,4646X + 7,8552$	8,336	0,543

Les valeurs de la chaleur isostérique de la bentonite purifiée (B) et modifiée BO 120 restent relativement constantes. En revanche, pour le BO 650, on observe une forte augmentation de cette grandeur. Cela suggère que l'interaction site d'adsorption-adsorbat est fortement affectée par la modification chimique.

IV.3 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés physicochimiques de la bentonite modifiée à l'oxyde de spinelle $ZnCr_2O_4$ traitée à 120 et 650 °C.

La diffraction des rayons X et l'infrarouge à transformée de Fourier montrent que les traitements chimiques et thermiques ont provoqué des modifications considérables de nos argiles. En effet pour BO 120, il a été observé que l'intercalation de la bentonite entraînait une augmentation de l'espace interfoliaire des plans du réseau de montmorillonite (001) de 15,05 à 16,26 Å, avec un taux d'intercalation de 84,40 %. Pour BO 650, une déshydroxylation partielle de la bentonite et la formation d'oxyde de spinelle $ZnCr_2O_4$ due au traitement thermique à 650°C ont été observées. L'analyse morphologique par microscopie électronique à balayage a montré que la

modification de la bentonite par l'oxyde spinelle $ZnCr_2O_4$ produisait des nanoflakes. Cette nouvelle nanostructure est plus prononcée dans le cas de la bentonite BO 650. Le point de zéro charge de la bentonite M'Zila est égal à 5, et après modification, les points isoélectriques de BO 120 et BO 650 sont observés à $pH = 5,4$ et 9, respectivement.

Selon la classification IUPAC, l'isotherme d'adsorption-désorption N_2 est de type IV à 77 K et présente une hystérésis de type H_3 . En conséquence B, BO 120 et B650 ont une structure mésoporeuse. La surface spécifique des bentonites modifiées a été considérablement réduite, ce qui pourrait être attribué au dépôt de $ZnCr_2O_4$ dans les mésopores de la structure de la bentonite et au colmatage de la surface exposée. Quel que soit l'échantillon, le volume total est principalement représenté par les mésopores, alors que la distribution de la taille des pores des bentonites modifiées est unimodale. Par rapport à la bentonite purifiée, BO 120 et BO 650 ont montré l'affinité d'adsorption la plus élevée pour N_2 .

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. Baloyi , T. Ntho, J. Moma. Synthesis and application of pillared clay heterogeneous catalysts for wastewater treatment: a review. *RSC Adv.* 8.10 (2018): 51975211.
- [2] M. Yazdanbakhsha, I. Khosravi, K. Elaheh, E. K. Goharshadia, A. Abbas. Youssefi, *J. Hazard. Mater.* 184 (2010) 684–689.
- [3] S. Kadi, S. Lellou, K. Marouf-Khelifa, J. Schott, A. Khelifa, Cadmium (II) and lead (II) removal from aqueous solutions by heat-treated Algerian halloysite. *Desalin. Water. Treat.* 113 (2018) 213-226.
- [4] F. Zahaf, N. Dali, R. Marouf, F. Ouadjenia, J. Schott, Application of hydroxy-aluminum- and cetyltrimethylammonium bromide intercalated bentonite for removing acid and reactive dyes. *Desal. Water Treat.* 57 (2015) 21045–21053.
- [5] S. Lellou, S. Kadi, F. Ouadjenia, H. Benhebal, J. Schott, R. Marouf, Synthesis and application of montmorillonite nanocomposites/phenolic resins for the elimination of Basic Blue 41. *Desalin. Water. Treat.* 218, (2021) 389-400.
- [6] F. Salaa, S. Bendenia, G.L. Lecomte-Nanab, A. Khelifa, Enhanced removal of diclofenac by an organohalloysite intercalated via a novel route: Performance and mechanism. *Chem. Eng J.* 396 (2020) 125226.
- [7] S. Kadi, S. Lellou, K. Marouf-Khelifa, J. Schott, I. Gener-Batonneau, A. Khelifa, *Microporous. Mesoporous. Mater.* 158 (2012) 47-54.
- [8] M. Alkan, O. Demirbas, M. Dogan, Electrokinetic properties of kaolinite in mono- and multivalent electrolyte solutions, *Microporous. Mesoporous. Mater.* 83 (1-3) (2005) 51-59.
- [9] C. Appel, L.Q. Ma, R.D. Rhue, E. Kennelley, Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility, *Geoderma.* 13 (1-2) (2003). 77-93.
- [10] Y. Hu, H. Jiang, D. Wang, Electrokinetic behavior and flotation of kaolinite in CTAB solution, *Miner. Eng.* 16(11) (2003) 1221-1223.
- [11] I. Heidmann, I. Christl, C. Leu, R. Kretzschmar, Competitive sorption of protons and metal cations onto kaolinite: experiments and modeling, *J. Colloid. Interface. Sci.* 282(2) (2005) 270-282.
- [12] P. Yuan, P.D. Southon, Z. Liu, M.E.R. Green, J.M. Hook, S.J. Antill, C.J. Kepert, unfunctionalization of halloysite clay nanotubes by grafting with

- γ -aminopropyltriethoxysilane , Phys. Chem. C. 112(40) (2008) 15742-15751.
- [13] G. Qiu, T. Jiang, G. Li, X. Fan, Z. Huang, Activation and removal of silicon in kaolinite by thermochemical process, Scand. J. Metall. 33(2) (2004) 121-128.
- [14] S. Lellou, S. Kadi, L. Guemou, J. Schott, H. Benhebal, Study of methylene blue adsorption by modified kaolinite by dimethyl sulfoxide, Ecol. Chem. Eng. S. 27(2), (2020) 225- 239.
- [15] A. A. Oladipo, A. O.Ifebajo, M. Gazi, Magnetic LDH-based CoO–NiFe₂O₄ catalyst with enhanced performance and recyclability for efficient decolorization of azo dye via Fenton-like reactions. Appl. Catal. B Environ. 243 (2019) 243–252.
- [16] Q. U. Ain, U. Rasheed, M. Yaseen, H. Zhang, Z. Tong, Superior dye degradation and adsorption capability of polydopamine modified Fe₃O₄-pillared bentonite composite. J. Hazard. Mater. 397 (2020) 122758

CHAPITRE V

RECUPERATION DU

VIOLET DE GENTIANE

PAR UNE BENTONITE

PONTEE

CHAPITRE V

RECUPERATION DU VIOLET DE GENTIANE PAR UNE BENTONITE PONTEE

V.1 INTRODUCTION

L'activité industrielle, le développement technologique et la croissance démographique aggravent le problème de la pollution de l'environnement [1]. La libération de divers polluants dans la nature, tels que les colorants, menace la vie humaine et détruit les écosystèmes [2]. Les colorants sont largement utilisés dans de nombreuses industries telles que le textile, le cuir, les plastiques, les cosmétiques, l'alimentation et la pharmacie [3-4]. La plupart de ces colorants sont synthétiques et généralement non biodégradables. En raison de la présence d'anneaux aromatiques complexes, ils sont très stables à la lumière, à la chaleur et aux oxydants. Les pigments sont également connus pour être cancérigènes, tératogènes et mutagènes chez l'homme et d'autres organismes [5-6]. Par exemple, le violet de gentiane (GV) peut provoquer des lésions cutanées et des cancers chez l'homme et l'animal [7-9]. Par conséquent, cette eau colorée doit être traitée avant d'être rejetée dans la nature.

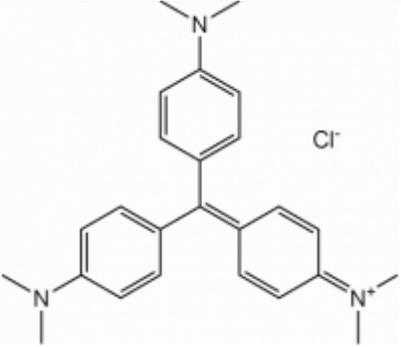
L'objectif de ce travail est de valoriser les matériaux argileux naturels, locaux et abondants à haut pouvoir d'adsorption pour l'élimination des polluants en phase aqueuse. La bentonite de M'Zila de la région de Mostaganem dans l'ouest algérien a été modifiée avec l'oxyde de spinelle $ZnCr_2O_4$. Les matériaux issus de cette modification ont été utilisés pour la récupération du violet de gentiane en optimisant certains paramètres d'adsorption tels que le dosage en adsorbant, le temps de contact, l'effet de la concentration initiale d'adsorbat et la température.

V.2 RECUPERATION DU VIOLET DE GENTIANE (VG)

V.2.1 Violet de gentiane

Le violet de Gentiane est un colorant cationique, dont les propriétés sont consignées dans le tableau ci-dessous.

Tableau V.1. Les principales caractéristiques physico-chimiques du violet de gentiane [10].

Denomination	Violet gentiane, Violet cristal, BV3, 42555 (IC)
Appellation chimique	Hexamethylpararosanine chloride (crystal violet)
Famille	Colorant basique
Structure	
Formule brute	$C_{25}H_{30}N_3Cl$
Masse molar (g/mol)	407,99
λ_{max} (nm)	580

V.2.2 Conditions opératoires

Pour chaque expérience d'adsorption réalisée via un bain thermostaté, 0,02 g de matériau ont été mélangés avec 20 mL de solution du violet de gentiane (VG), à la concentration désirée et à pH = 4. La fluctuation de températures dans le bain est $\pm 0,5$ K. Le temps de contact a été fixé à 1 heure selon l'étude cinétique. La quantité du colorant adsorbée est déterminée par différence entre les concentrations initiale et finale.

Ces différents paramètres ont été pris suite à une optimisation du pH, du ratio solide/solution et du temps de contact. Le tableau V.2 regroupe l'ensemble des conditions opératoires pour l'adsorption du violet de gentiane.

Tableau V.2: Conditions opératoires considérées pour l'adsorption du VG

1 / Ratio solide/solution				
Temps de contact (h)	Concentration VG (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)		Température (°C)
2	40	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10		25
2 / pH				
Temps de contact (h)	Concentration VG (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
2	40	1	2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 et 10	25
3 / Cinétique				
Temps de Contact (mn)	Concentration VG (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
1	40	2	7	25
3				
5				
10				
20				
40				
60				
120				
4 / Isothermes d'adsorption				
Temps de contact (h)	Concentration VG (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
1	10	2	7	25
	20			
	40			
	60			
	100			
	150			
	200			
Les adsorbants sont : B, BO 120 et BO 650				

La quantité adsorbée à l'équilibre (mg) par unité de masse d'adsorbant (g), est donnée par la relation suivante :

$$Q_e = (C_i - C_e).V/m \quad (V.1)$$

où C_i : Concentration initiale du colorant (mg/L)

C_e : Concentration du colorant à l'équilibre (mg/L)

V : Volume de la solution (L)

m : Quantité d'adsorbant (g)

Pour l'étude cinétique, Q_e et C_e ont été remplacés par Q_t et C_t , respectivement, soit

$$Q_t = (C_i - C_t).V/m \quad (V.2)$$

Avec:

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

C_t : Concentration à l'instant t (mg/L)

V. 3. ETUDE DE PARAMETRES D'ADSORPTION

V.3.1 Rapport solide-liquide

La figure V.1, reflète l'évolution de la quantité du violet de gentiane adsorbée à l'équilibre exprimé en (mg) par g d'argile (Q_e) en fonction de la concentration d'argile en g/L.

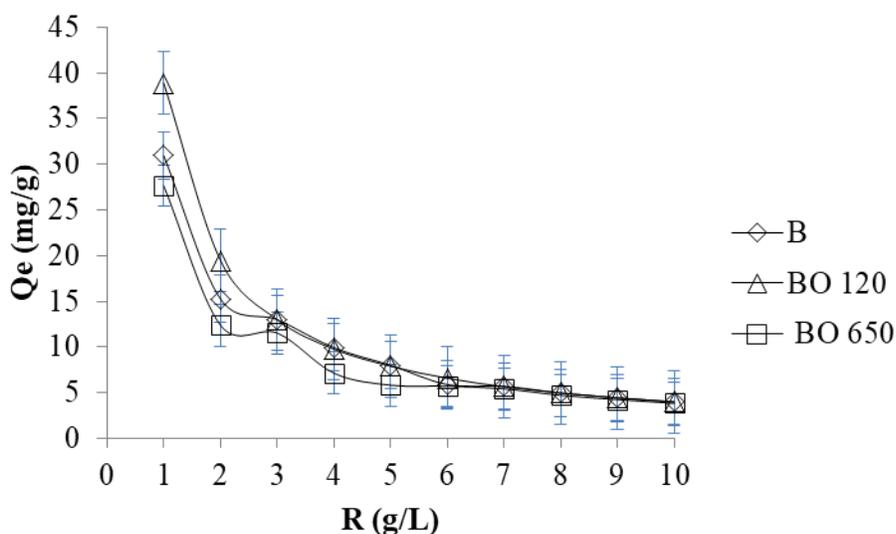


Figure V.1 : L'influence du rapport solide/liquide sur l'adsorption du VG

($V=20$ ml, $C= 40$ ml, $T= 25$ °C, $t = 2$ h)

On remarque, une diminution de la quantité du VG adsorbée à l'équilibre au fur et à mesure que la concentration solide/solution augmente, et cela pour les l'ensemble échantillons. Cette diminution peut s'expliquer par le fait que la présence d'une grande quantité d'adsorbant réduit le nombre de sites d'adsorption par unité de masse, ce qui entraîne une diminution de l'adsorption. D'autre part, l'augmentation de la quantité d'adsorbant provoquera une agrégation des particules qui se traduira par une diminution de la surface totale et une augmentation de la longueur du chemin de diffusion. Ces deux phénomènes contribuent à la diminution de la quantité adsorbée par unité de masse [2]. La plus grande quantité adsorbée à l'équilibre a été observée à un rapport de 1 g /L. Ce rapport a été considéré dans toutes les expériences ultérieures.

V.3.2. Effet du pH

Le pH est un paramètre critique qui affecte le processus de l'adsorption en influençant l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant. En effet, le pH de la solution en présence du polluant affecte plusieurs éléments tels que : la charge électrique de la surface du l'adsorbant, le degré d'ionisation des matériaux, la dissociation des groupes fonctionnels sur les sites actifs de l'adsorbant et la structure de l'adsorbat.

Nous avons examiné l'influence du pH pour des valeurs comprises entre 2 et 10. Pour cela, 20 mg d'adsorbant sont introduits dans 20 ml de solution du violet de gentiane à une concentration initiale égale à 40 mg/l. l'ensemble est sous agitation pondant 2h à température ambiante. La figure V.2 met évidence l'évolution de la quantité du violet de gentiane adsorbée à l'équilibre Q_e (mg/g) par la bentonite purifiée et modifiée en fonction du pH.

Les résultats montrent que l'adsorption du VG n'est pas affectée par le pH du milieu pour la bentonite purifiée, ce qui n'est le cas de BO 120 et BO 650. Les quantités adsorbées maximales sont observées à pH= 4.

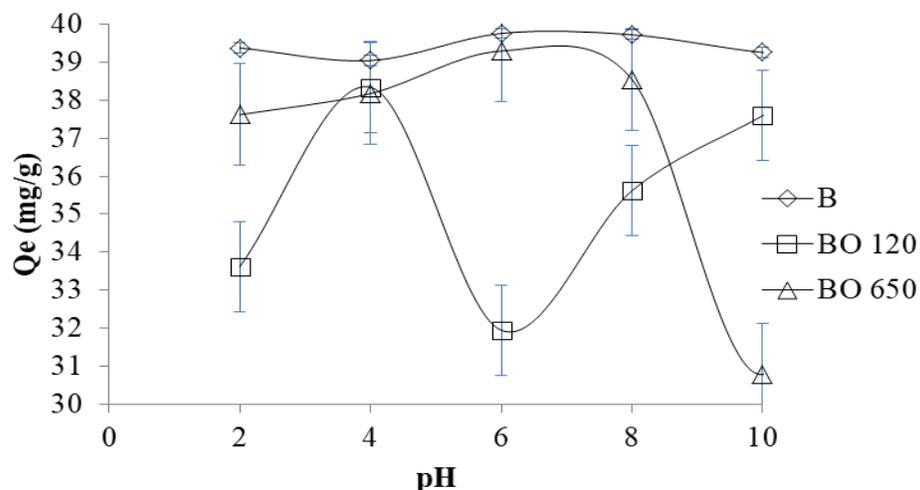


Figure V.2 : Effet du pH sur l'adsorption de VG par la bentonite modifiée (V= 20 ml, C = 40 mg/l, R=1, T =25 °C, t = 2h)

Ces résultats sont en accord avec l'évolution du point de charge zéro des bentonites modifiées. En effet la bentonite modifiée par $ZnCr_2O_4$ et traité thermiquement à 120 et 650 °C, présentent respectivement, des points isoélectriques égaux à 5,4 et 9. A $pH < pH_{pzc}$, la surface de la bentonite est chargée positivement, l'adsorption du colorant cationique, VG, est favorisée par l'effet synergique entre les groupements cationiques de ce colorant et les ions H^+ . L'effet compétitif est plus important que les forces électrostatiques répulsives entre la surface de l'argile chargée positivement et le colorant cationique VG. Par contre à $pH > pH_{pzc}$, la surface de l'argile sera chargée négativement [11]. Dans cet intervalle de pH, une attraction aura lieu entre le colorant cationique et l'argile chargée positivement ce qui engendra l'augmentation de la quantité de VG adsorbée; mais c'est l'inverse qui s'est produit. La diminution de la quantité adsorbée du violet gentiane est attribuée à la neutralisation des molécules de ce colorant dans cette gamme de pH [12].

V.4 CINÉTIQUE D'ADSORPTION

L'effet du temps de contact sur la fixation du violet de gentiane par B, BO 120 et BO 650 est représenté sur la figure V.3.

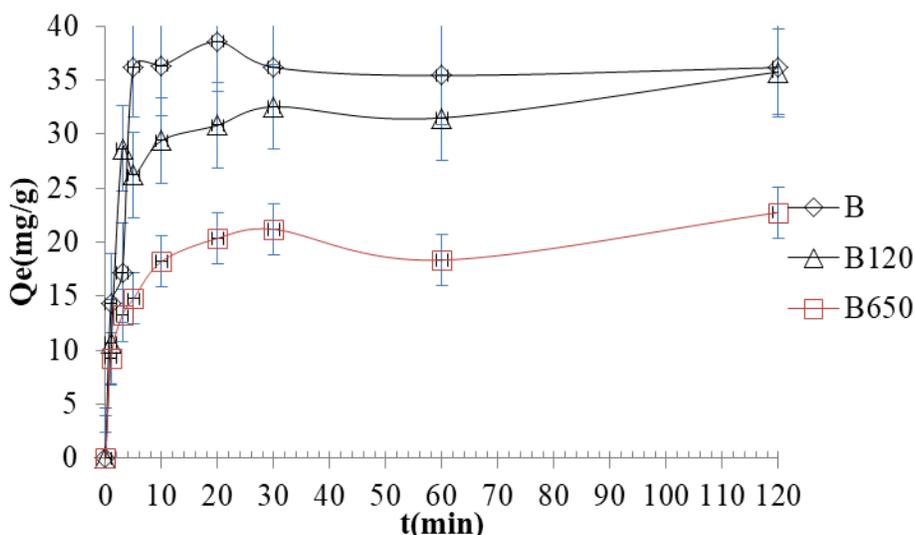


Figure V.3 : Effet du temps de contact sur la fixation du VG par la bentonite modifiée
(V= 20 ml, R=1g/l, T = 25 °C, pH = 4)

Comme le montre ci-dessus, la cinétique d'adsorption de VG sur les différents matériaux se compose de trois étapes. À l'étape 1, le processus d'adsorption VG est très rapide dans les 10 premières minutes en raison de la présence de nombreux sites actifs accessibles aux molécules VG. La phase 2 se caractérise par une vitesse d'adsorption réduite due à l'occupation partielle des sites actifs de la bentonite modifiée par des molécules de VG dans un intervalle de temps de contact de 10 à 30 min. L'étape 3, le processus d'adsorption, approche l'équilibre après 30 minutes, avec un espace très limité disponible pour les molécules de violet de gentiane. Tous les matériaux ont atteint l'équilibre après 60 min. D'autre part, la quantité d'adsorption de bentonite modifiée a été réduite par rapport à la bentonite purifiée. Cette réduction peut être attribuée à la surface spécifique réduite de BO 120 et BO 650 par rapport à B.

Les données cinétiques obtenues par le processus d'adsorption ont été analysées par le biais de trois modèles ; modèle de pseudo premier ordre, modèle de pseudo-second ordre et modèle de diffusion intraparticulaire.

V.4.1 Modèle de pseudo premier ordre

Ce modèle a été utilisé dans le but d'approcher le plus possible le mécanisme réactionnel réel. Le modèle de pseudo premier-ordre a été également utilisé en chapitre III (§.III.4.2.). D'après nos résultats le modèle n'est pas en bonne adéquation, car au lieu d'avoir des droites nous avons obtenu des courbes pour l'ensemble des matériaux (figure V.4). Les paramètres de linéarisation de ce modèle sont représentés dans le tableau V.3.

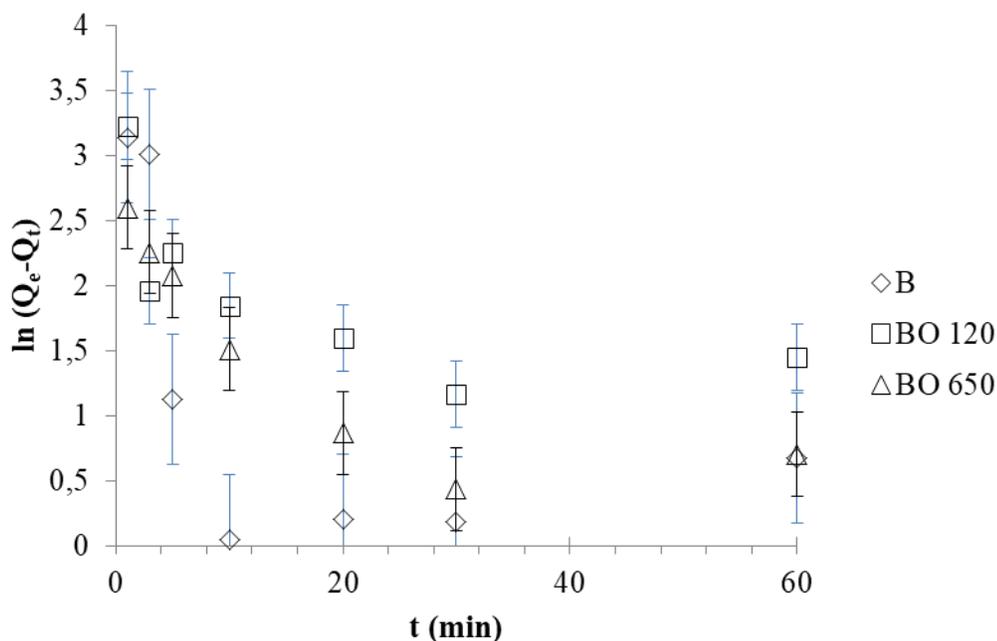


Figure V.4 : Application du modèle de pseudo 1^{ier} ordre à l'adsorption du VG par la bentonite modifiée.

Tableau V.3 : Constantes cinétiques du modèle pseudo premier ordre.

Adsorbant	Modèle de pseudo- premier ordre				
	Q_{exp} (mg/g)	Q_{ecal} (mg/g)	K_1 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2	ERM%
B	37,37	6,016	0,075	0,262	99,798
B120	35,74	10,137	0,049	0,034	88,781
B650	22,74	7,162	0,046	0,292	88,053

Les valeurs représentées sur le tableau V.3 confirment la non validité du modèle. Une différence considérable existe entre les quantités adsorbées expérimentales, Q_{exp} , et celles calculées, Q_{ecal} . Les faibles valeurs des coefficients de détermination et les fortes erreurs relatives moyennes confirment la non application de ce modèle.

V.4.2 Modèle de pseudo-second ordre

Les paramètres de linéarisation de ce modèle figurent dans le tableau V.4 et sur la figure V.5.

Tableau V.4 : Paramètres cinétique du modèle pseudo second ordre

Adsorbants	Modèle de pseudo-second ordre					
	Q_{exp} (mg/g)	Q_{ecal} (mg/g)	h (mg/g.min)	K_2 (g/mg min)	R^2	ERM%
B	37,37	37,59	41,305	0,029	0,999	10,230
B120	35,74	37,59	13,550	0,011	0,996	8,851
B650	22,74	22,77	7,519	0,015	0,988	9,282

Les résultats montrent que l'adsorption de VG suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre. Les coefficients de détermination, R^2 , tendent vers 1 et des erreurs relatives moyennes très faibles. Ce modèle suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant. Il s'agit par ailleurs d'une physisorption.

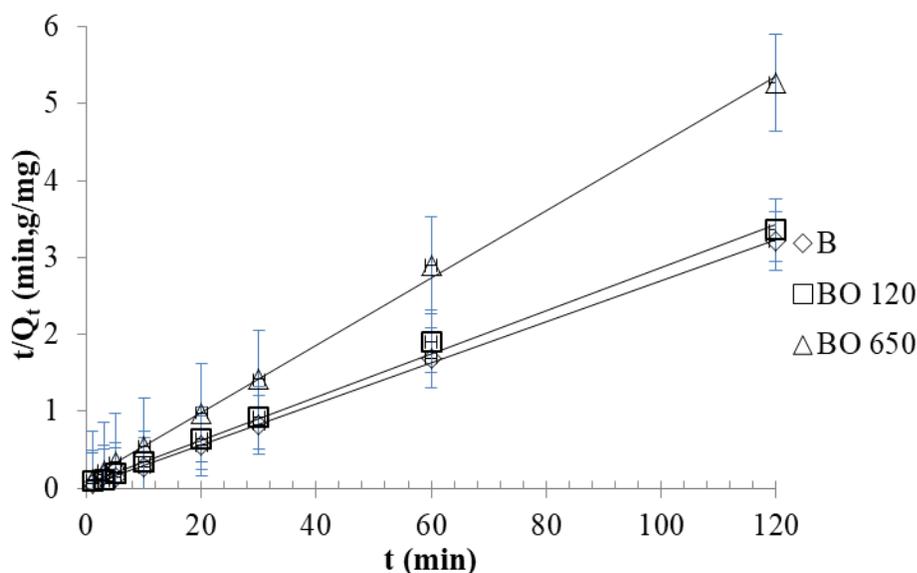


Figure V.5 : Application du modèle de pseudo second-ordre à l'adsorption VG par la bentonite modifiée

En considérant la vitesse initiale d'adsorption h , avec $h = K_2 \cdot Q_e^2$, le solide B adsorbe rapidement le violet de gentiane comparativement à BO 120 et BO 650. La vitesse d'adsorption diminue au fur et à mesure que la température de traitement augmente. La plus faible valeur de h est remarquée par BO 650. Ces résultats sont en accord avec l'évolution de la surface spécifique. Ce modèle a été appliqué avec succès lors de l'adsorption du violet de gentiane par feuilles de figuier modifiées [13].

V.4.3 Modèle de diffusion intraparticulaire

Les résultats du modèle de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption du violet de gentiane sont illustrés sur la figure V.6 le tableau V.5.

Selon le tableau V.4, on observe que les coefficients de corrélation relatifs à la diffusion intraparticulaire tendent vers 1 avec des erreurs relatives moyennes très faibles, cela confirme la validité de ce modèle. Ce modèle a été appliqué avec succès lors de l'adsorption du violet de gentiane par des nanoparticules TiO_2 [14].

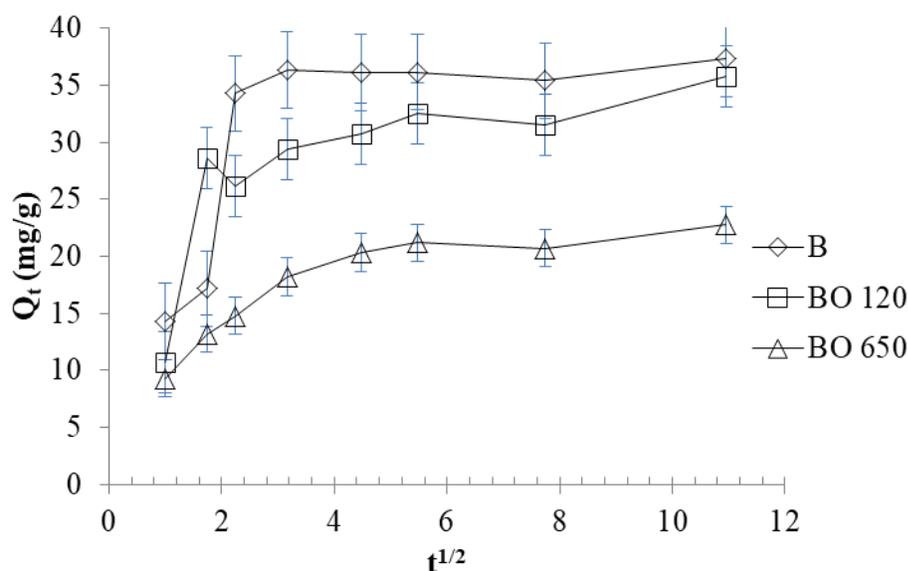


Figure V.6: Application du modèle diffusion intraparticulaire à l'adsorption du violet de gentiane par la bentonite modifiée.

Tableau V.5 : Paramètres cinétiques du modèle de diffusion intra-particulaire

Adsorbant	Diffusion intra-particulaire				
	Q_{exp} (mg/g)	k_{id} (mg/g min ^{1/2})	C (mg/g)	R^2	ERM %
B	37,37	2,198	29,371	1	38,943
BO 120	35,74	1,333	25,081	0,981	22,84
BO 650	22,74	1,301	14,216	0,970	19,23

Le cheminement du second tronçon caractérise la constante de vitesse de la diffusion intraparticulaire, k_{id} , ses valeurs évoluent selon les séquences :

$$K_{\text{id}} (\text{B}) > K_{\text{id}} (\text{BO 120}) > K_{\text{id}} (\text{BO 650})$$

L'épaisseur de la couche limite, l de la bentonite modifiée diminue au fur et à mesure que la température de traitement augmente. L'épaisseur de la couche limite, C , décroît selon les séquences suivantes :

$$(C_{\text{B}}) > (C_{\text{BO 120}}) > (C_{\text{BO 650}})$$

La diminution de C avec l'élévation de température de révèle une diminution de plus en plus accrue de l'effet de la couche limite sur la limitation de la cinétique d'adsorption.

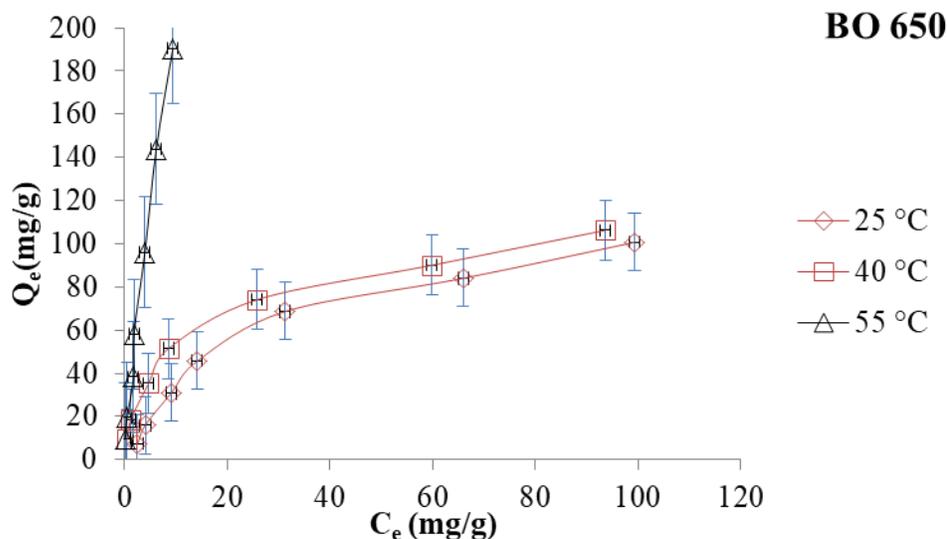
V.5 ISOTHERMES D'ADSORPTION

Les isothermes d'adsorption du violet de gentiane réalisées à 25, 40 et 55 °C, par la une bentonite qui a été modifiée par ZnCr_2O_4 , sont représentées sur la figure V.7. En ordonnées la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant (mg/g) et en abscisse la quantité de VG restante dans la solution à l'équilibre (mg/L).

Dans l'intervalle des températures considérées, les isothermes d'adsorption du VG mettent en évidence une diminution de la quantité adsorbée au fur et à mesure que la température augmente pour la bentonite purifiée ; ce qui signifie que le processus mis en jeu est exothermique. Par contre pour BO 120 et BO 650, une élévation de température accroît considérablement l'efficacité de nos adsorbants vis-à-vis l'adsorption du VG, ce qui nous ramène à supposer que le l'adsorption du violet par la bentonite modifiée est un procédé endothermique.

Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles et al. [15] en quatre principales classes, pour les solutions diluées. L'interprétation du mécanisme mis en jeu, associé à ces isothermes, est basée sur leur pente initiale et la forme de ces courbes aux fortes concentrations du soluté. En utilisant cette classification, les isothermes expérimentales obtenues sont de type S. Ce type d'isothermes apparaît lorsque l'adsorption du solvant est appréciable car l'adsorption devient progressivement d'autant plus facile que la quantité adsorbée augmente.

Le tableau V.6 liste les valeurs maximales des capacités d'adsorption de VG par différents adsorbants. Les résultats montrent que les bentonites modifiées par $ZnCr_2O_4$ ont de grands potentiels d'adsorption pour ce colorant cationique, résultant en une capacité d'adsorption plus élevée que les autres adsorbants. Cela montre que nos matériaux peuvent être largement utilisés dans le traitement de l'eau.



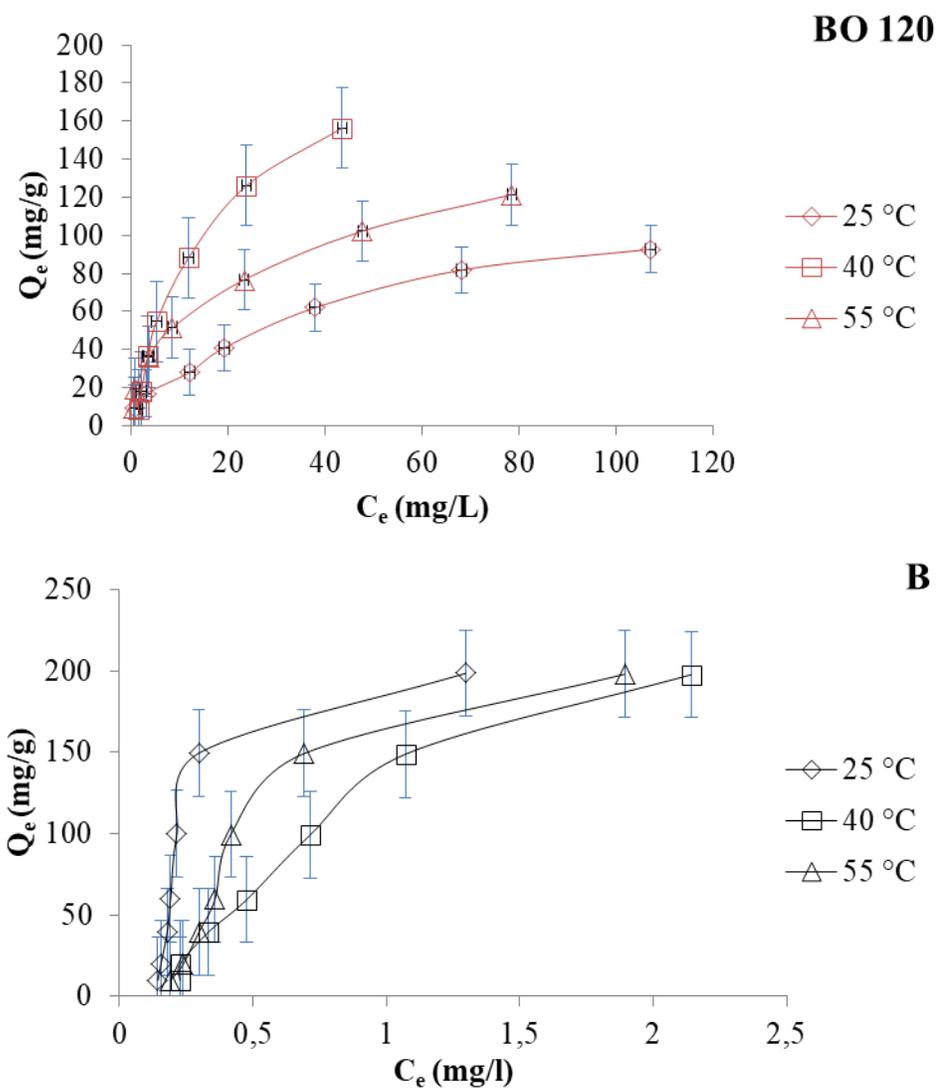


Figure V.7: Isothermes d'adsorption du VG par la bentonite purifiée et modifiée.

Tableau V.6 : Capacités d'adsorption des différents matériaux adsorbants pour l'élimination du violet de gentiane

Adsorbant	C ₀ (mg/L)	La dose (g/L)	pH	Temps contact (h)	Q _{max} (mg g ⁻¹)	Références
CoFe ₂ O ₄ / charbon actif	300	1	10,20	3	184,20	[16]
Fibres de feuilles de citronnelle	60	1	5	4	36,10	[17]
Biochar dérivé du palmiste	500	16,66	7	24	24,45	[18]
Organo halloysite intercalée B	400	2	5	2	194,50	[19]
BO 120	200	1	4	1	268,16	Cette étude
BO 650	200	1	4	1	196,62	Cette étude
	200	1	4	1	196,52	Cette étude

L'ajustement des données expérimentales par les différentes équations d'isotherme représente un aspect important de l'analyse des données. La corrélation de ces derniers, à l'équilibre, par des équations empiriques ou théoriques est essentielle pour la simulation pratique de systèmes d'adsorption. Parmi les modèles disponibles, ceux de Langmuir, Freundlich qui sont largement utilisés, grâce essentiellement à la simplicité avec laquelle on peut les linéariser à travers la méthode des moindres carrés. Nous commencerons par examiner ces deux modèles classiques, en vue de décrire nos données expérimentales.

Nous allons recourir par la suite, à l'équation de Langmuir-Freundlich qui est un modèle mathématique à trois paramètres qui prennent en considération les propriétés de surface du matériau. Ces paramètres sont ajustés par régression non linéaire

V.5.1 Modèle de Langmuir

Dans l'hypothèse la plus simple pour l'adsorption on admet que les sites d'adsorption à la surface d'un corps solide (adsorbant) sont occupés par les espèces adsorbants de la solution (adsorbat). Si ce modèle est vérifié, on doit obtenir en coordonnées $C_e/Q_e = f(C_e)$, des droites. Les principaux résultats figurent dans le tableau V.7.

Tableau V.7: Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir pour l'adsorption du VG.

Echantillon	T (°C)	Qm (mg/g)	K _L (l/mg)	R ²	ERM %
B	25	200	1,064	0,965	57,796
	40	476,190	0,168	0,066	36,619
	55	714,285	0,143	0,023	40,023
B120	25	94,339	0,711	0,995	49,859
	40	40	0,033	0,025	45,177
	55	131,578	0,209	0,232	50,336
B650	25	114,942	0,070	0,859	66,549
	40	142,857	0,232	0,284	69,864
	55	714,286	0,143	0,024	46,079

On remarque que le modèle de Langmuir ne décrit pas l'ensemble des isothermes expérimentales. La très faible représentativité de ce modèle pourrait s'expliquer par le fait que l'équation de Langmuir ne prend pas en considération les interactions adsorbant-adsorbat.

La variation du facteur de séparation avec la concentration initiale de violet de gentiane à pH égal à 4 à 25, 40 et 55 °C est représentée sur la figure V.8

Pour tous les échantillons, quelle que soit la température, la valeur R_L était inférieure à 1. Ceci indique que l'adsorption de VG par la bentonite purifiée et modifiée par $ZnCr_2O_4$ est un processus favorable.

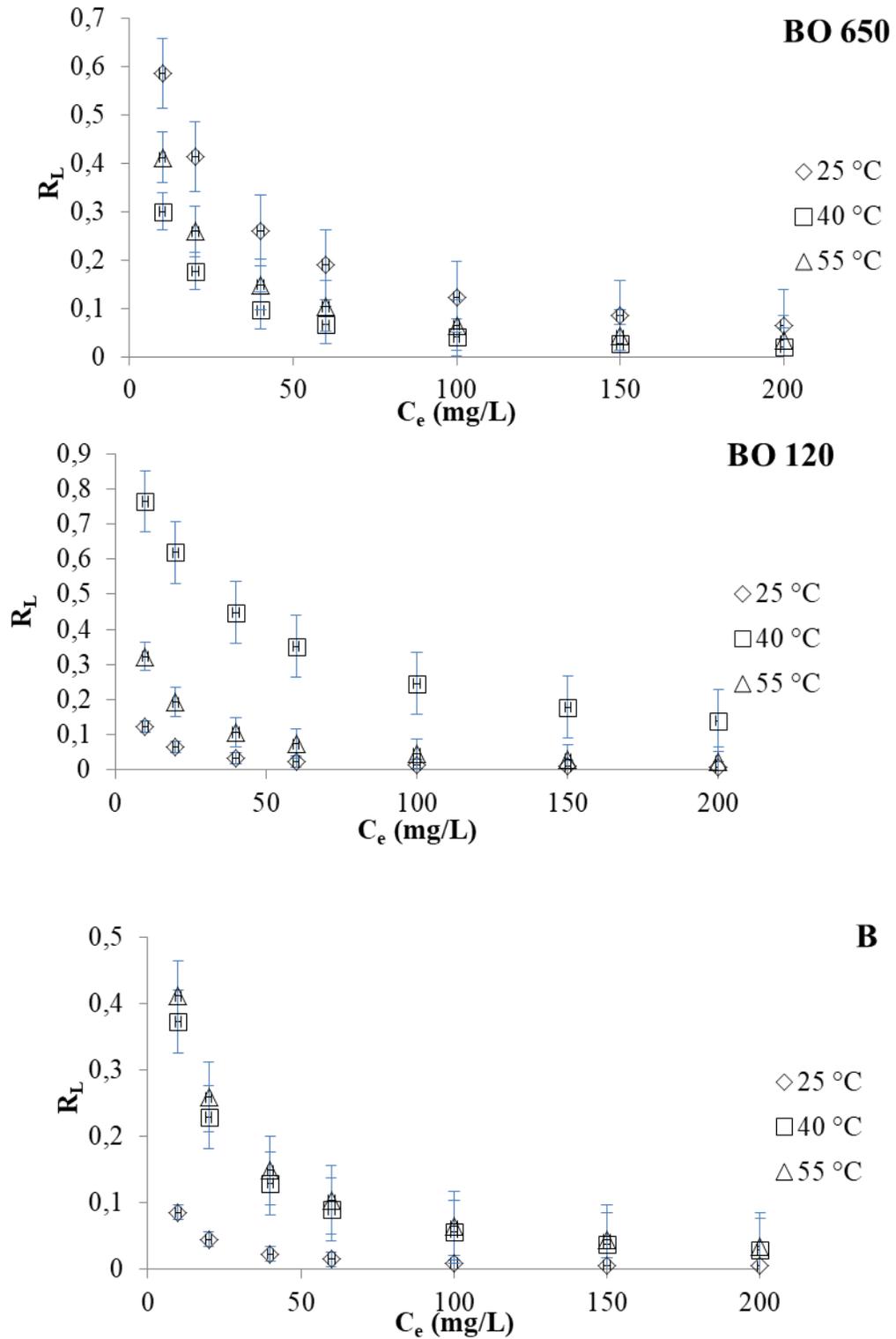


Figure V.8: Evolution du facteur de séparation en fonction de la concentration à l'équilibre du VG

V.5.2 Modèle de Freundlich

La relation de Freundlich est souvent utilisée pour restituer graphiquement les données d'adsorption empirique dans une représentation graphique $\ln(Q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$. Les paramètres linéarisation de ce modèle sont représentés sur le tableau ci-dessous.

Tableau V.8: Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich pour l'adsorption du VG.

Echantillon	T (°C)	N	K_f (l/mg)	R^2	ERM %
B	25	1,810	55,307	0,839	34,484
	40	2,046	36,671	0,708	36,645
	55	0,807	154,872	0,777	47,071
B120	25	3,353	21,319	0,759	30,944
	40	12,512	10,263	0,919	24,161
	55	2,106	16,901	0,956	14,737
B650	25	1,513	5,976	0,935	20,933
	40	2,246	16,119	0,970	13,164
	55	1,557	39,259	0,964	16,050

Selon les valeurs du coefficient de corrélation R^2 mentionnées dans le tableau V.8, elles sont comprises entre 0,919 et 0,970 concernant les solides B120 et B 6550. Tandis que pour l'échantillon B les valeurs de R^2 sont faibles. On peut conclure que le modèle de Freundlich décrit mieux nos isothermes expérimentales relatives à l'adsorption du VG par rapport aux B120 et B 650, comparativement au modèle de Langmuir.

V.5.3 Modèle de Langmuir – Freundlich

L'adsorption est un phénomène très complexe car différentes interactions peuvent être à l'origine de l'association d'un produit chimique (adsorbat) avec un solide (adsorbant). Les modèles à deux paramètres tels que ceux de Langmuir et Freundlich ne peuvent pas très bien expliquer les relations d'équilibre. Pour cette raison, il est nécessaire d'utiliser le modèle à trois paramètres tel que le modèle de Langmuir-Freundlich (Eq. III.16) pour décrire les isothermes expérimentales.

Les paramètres de linéarisation de ce modèle sont représentés sur le tableau ci-dessous et sur la figure V.9.

Tableau V.9: Paramètres ajustés par régression non-linéaire pour l'adsorption du VG.

Echantillon	T (°C)	Q _{exp} (mg/g)	Q _{max} (mg/g)	n	K _{LF} (L/mg) ^{1/n}	R ²	ERM (%)
B	25	198,70	193,79	0,186	4,492	0,99	17,81
	40	198,21	268,16	0,586	1,040	0,99	19,02
	55	198,11	200,76	0,181	2,498	0,98	24,39
BO 120	25	196,62	169,74	0,014	0,014	0,99	6,68
	40	189,68	188,54	0,764	0,075	0,99	11,45
	55	196,39	207,57	1,433	0,021	0,99	10,29
BO 650	25	196,52	103,26	0,787	0,055	0,99	5,50
	40	187,01	151,96	1,579	0,036	0,99	5,02
	55	195,87	865,46	1,097	0,027	0,99	19,49

A partir des valeurs du coefficient de corrélation R^2 , on peut voir que l'équation de Langmuir-Freundlich décrit bien les isothermes d'adsorption du violet de gentiane par la bentonite purifiée et modifiée par l'oxyde de spinelle $ZnCr_2O_4$. Quelle que soit la température considérée, $R^2 \geq 0,98$. Ce modèle a été appliqué avec succès lors de l'adsorption du procion jaune MX-3R par des déchets solides municipaux [20].

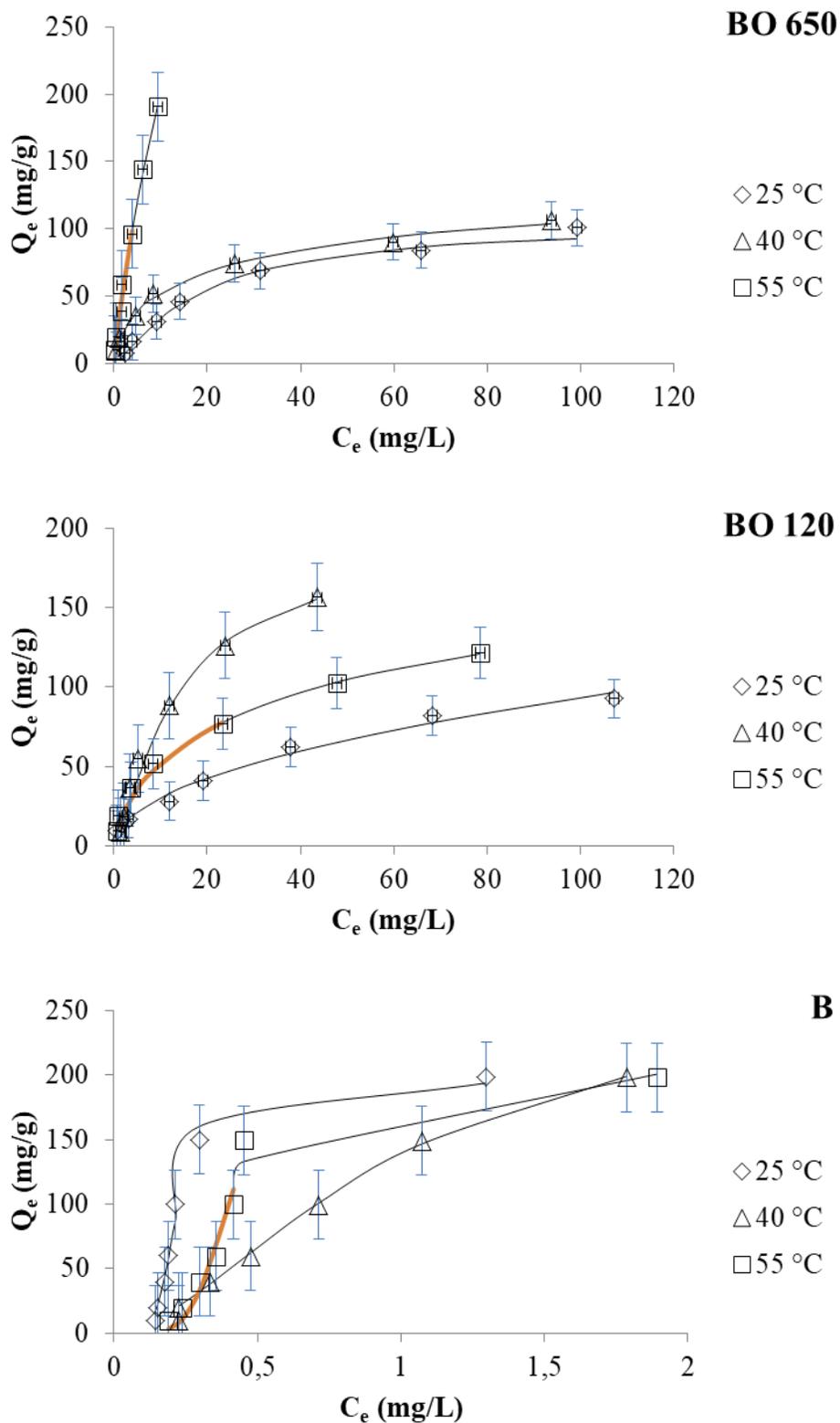


Figure V.9 : Isothermes du modèle de Langmuir – Freundlich (—) et données expérimentales (· · ·) appliquées aux bentonites purifiée et modifiée, pour le VG. (pH = 4 V = 20 ml, m = 20 mg, t = 1h).

V.6. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation de Van't Hoff (§. III.9.). A partir de la figure V.10, nous avons accédé aux paramètres de linéarisation. Le tableau V.10 regroupe les grandeurs thermodynamiques, issues de la linéarisation, déterminées dans le cas de l'adsorption du VG par la bentonite purifiée et modifiée par $ZnCr_2O_4$.

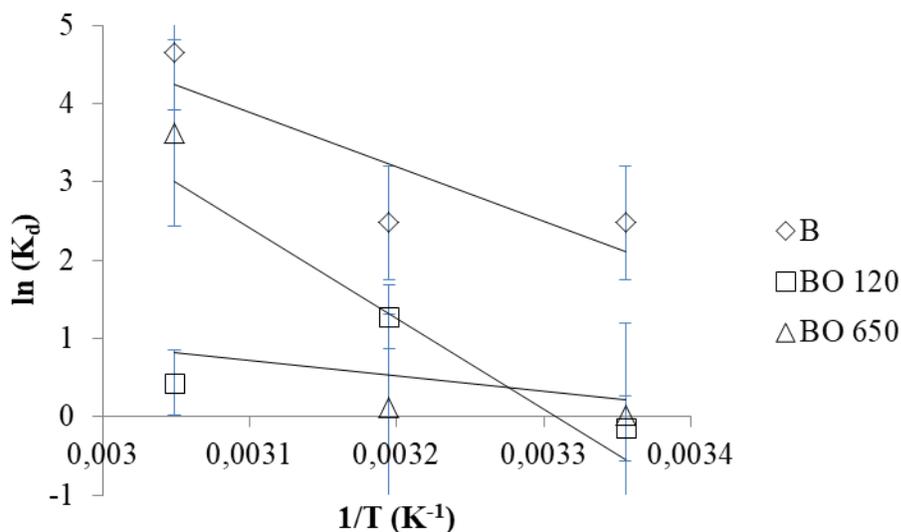


Figure V.10: L'évolution de $d\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du VG. (m= 20 mg, V = 20 mL, t = 1h, pH = 4).

Tableau V.10: Grandeurs thermodynamiques pour l'adsorption du VG.

Echantillon	ΔH (kJ/mole)	ΔS (kJ/mole.K)	ΔG (kJ/mole)		
			25 °C	40 °C	50 °C
B	-10,574	0,006	-12,225	-12,308	-12,391
BO 120	16,701	0,058	-0,519	-1,386	-2,253
BO 650	96,318	0,319	1,365	-3,415	-8,194

Dans le cas de la physisorption, l'enthalpie évolue entre 0 et 20 kJ/mol [21], alors que pour la chimisorption entre 80 et 400 kJ/mol [22]. Sur la base de ces données thermodynamiques, des modifications du comportement des différents matériaux à l'élimination du violet de gentiane ont été observées. En effet, l'adsorption du VG sur nos adsorbants est de nature physique et généralement spontanée ($\Delta G^\circ < 0$), et que cette spontanéité augmente avec l'augmentation de la température d'adsorption. On constate que l'adsorption est endothermique ($\Delta H^\circ > 0$) pour la bentonite modifiée, mais exothermique ($\Delta H^\circ < 0$) pour la bentonite purifiée. Selon les valeurs positives de l'entropie on conclue que le désordre se situe au niveau de l'interface solide/liquide.

V.7 CONCLUSION

Ce chapitre a été consacré à l'étude de la rétention du colorant violet de gentiane par la bentonite de Mostaganem, qui a été modifiée par intercalation de l'oxyde $ZnCr_2O_4$. A l'issue de ce traitement on a obtenu les matériaux BO 120 et BO 650.

Les facteurs qui interviennent directement dans l'adsorption du colorant, tels que : le rapport solide/liquide, le pH et le temps de contact, la concentration initiale en VG et la température, ont été étudiés. Les principaux résultats obtenus montrent que les plus grandes capacités d'adsorption ont été observées pour un rapport de 1 g/L, pH = 4 et un temps de contact de 60 min.

Pour l'étude cinétique, trois modèles ont été utilisés, à savoir les modèles de pseudo-premier ordre, du pseudo-second ordre et la diffusion intraparticulaire. Les résultats montrent que l'adsorption du violet de gentiane suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre et la diffusion intraparticulaire.

Les isothermes expérimentales obtenues sont de type S, qui témoigne d'une adsorption coopérative. Le modèle combiné de Langmuir-Freundlich décrit mieux nos isothermes d'adsorption par rapport aux modèles classiques de Langmuir et de Freundlich. La physisorption du violet de gentiane est généralement spontanée ($\Delta G^\circ < 0$), exothermique ($\Delta H^\circ < 0$) pour dans le cas de la bentonite purifiée et endothermique ($\Delta H^\circ > 0$) pour les deux bentonites modifiées. Le désordre des molécules de VG s'intensifie à la limite entre le solide et la solution ($\Delta S^\circ > 0$).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] S. Lellou, S. Kadi, F. Ouadjenia, H. Benhebal, J. Schott, R. Marouf, Synthesis and application of montmorillonite nanocomposites/phenolic resins for the elimination of Basic Blue 41. *Desalin. Water. Treat.* 218, (2021) 389-400.
- [2] F. Hattab, S. Kadi, S. Lellou, R. Marouf, H. Benhebal, Synthesis, characterization and application of intercalated and tubular kaolinite for the removal of basic yellow 28. *J. Iran. Chem. Soc.* 19, (2022) 4687–4697.
- [3] M. Iqbal, M. Abbas, J. Nisar, A. Nazir, A. Qamar, Bioassays based on higher plants as excellent dosimeters for ecotoxicity monitoring: A review. *Chem. Int.* **5(1)** (2019) 1-80.
- [4] M. Abbas, M. Adil, S. Ehtisham-ul-Haque, B. Munir, M. Yameen, A. Ghaffar, M. Asif Tahir, M. Iqbal, *Vibrio fischeri* bioluminescence inhibition assay for ecotoxicity assessment: A review. *Sci. Total Environ.* 626 (2018) 1295-1309.
- [5] R. Han, D. Ding, Y. Xu, W. Zou, Y. Wang, Y. Li, L. Zou, Use of Rice Husk for the Adsorption of Congo Red from Aqueous Solution in Column Mode *Bioresour. Technol.* 99(8) (2008) 2938-2946.
- [6] F. Deniz, S. D. Saygideger, Removal of a hazardous azo dye (Basic Red 46) from aqueous solution by princess tree leaf. *Desalin.* **268(1-3)** (2011) 6-11.
- [7] A. Kausar, R. Shahzad, J. Iqbal, N. Muhammad, S. M. Ibrahim, M. Iqbal, Development of new organic-inorganic, hybrid bionanocomposite from cellulose and clay for enhanced removal of Drimarine Yellow HF-3GL. *Int. J. Biol. Macromol.* 149 (2020) 1059-1071.
- [8] Q. Chen, Q. Zhang, Y. Yang, Q. Wang, Y. He, N. Dong, Synergetic effect on methylene blue adsorption to biochar with gentian violet in dyeing and printing wastewater under competitive adsorption mechanism. *Case Stud. Therm. Eng.* 26 (2020) 101099.
- [9] Y. Liu, J.J. Lin, M.M. Chen, L. Song. Investigation on the interaction of the toxicant, gentian violet, with bovine hemoglobin *Food. Chem. Toxicol.* 58 (2013) 264–272.
- [10] N. Alizadeh, S. Shariati, N. Besharati, Adsorption of Crystal Violet and Methylene Blue on Azolla and Fig Leaves Modified with Magnetite Iron Oxide Nanoparticles, *Int. J. Environ. Res.*, 11(2017) **197–206** (2017)
- [11] S. Lellou, S. Kadi, L. Guemou, J. Schott, H. Benhebal, Study of methylene blue

- adsorption by modified kaolinite by dimethyl sulfoxide, *Ecol. Chem. Eng. S.* 27(2),
- [12] A.A. Adeyemo, I.O. Adeoye, O.S. Bello, Adsorption of dyes using different types of clay: a review, *Appl. Water Sci.* 7 (2017) 543–568.
- [13] N. Alizadeh, S. Shariati, N. Besharati, Adsorption of crystal violet and methylene Blue on Azolla and Fig Leaves Modified with Magnetite Iron Oxide Nanoparticles, *Int. J. Environ. Res.* 11(2017) 197–206.
- [14] S. Jafari, S. Aziziana, B. Jaleh, Adsorption kinetics of methyl violet onto TiO₂ nanoparticles with different phases, *Colloids Surf., A.* 384 (2011) 618– 623
- [15] C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa, D. Smith, Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, *J. Chem. Soc.*, 973 (1960) 3973–3993.
- [16] Y. D. Liang, Y. J. He, T.T. Wang, L.H. Lei, Adsorptive removal of gentian violet from aqueous solution using CoFe₂O₄/activated carbon magnetic composite *J. Water Process. Eng.* 27(2019) 77-88.
- [17] K. N. A. Putri, A. Keereerak, W.Chinpa, Novel cellulose-based biosorbent from lemongrass leaf combined with cellulose acetate for adsorption of crystal violet, *Int. J. Biol. Macromol.* 156 762-772 (2020) .
- [18] P. P. Kyi, J. O. Quansah, C.G. Lee, J. K. Moon, S. J. Park, The removal of crystal violet from textile wastewater using palm kernel shell-derived biochar., *Appl. Sci.* 10(7) (2020) 2251.
- [19] K. Belkassa, M. Khelifa, I. Batonneau-Gener, K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa, Understanding of the mechanism of crystal violet adsorption on modified halloysite: Hydrophobicity, performance, and interaction. *Journal of Hazardous Materials*, 415 (2021) 125656.
- [20] A. Berrazoum, R. Marouf, F. Ouadjenia, J. Schott, Bioadsorption of a reactive dye from aqueous solution by municipal solid waste. *Biotechnol. Rep.* 7 (2015), 44-50.
- [21] M. J. Jaycock, G.D. Parfitt, *Chemistry of Interfaces*, (Ellis Horwood Ltd, Onichester, 1981).
- [22] S. S. Gupta, K. G. Bhattacharyya, Immobilization of Pb (II). Cd (II) and Ni (II) ions on kaolinite and montmorillonite surface from aqueous medium, *J. Environ. Manage.* 87(1) (2008) 46-58.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de cette thèse consistait à caractériser la bentonite de M'Zila, de la modifier par la polymérisation in situ du poly p-hydroxybenzoïque, et de l'appliquer à la récupération d'un colorant cationique qui est le bleu triacryl en de phase aqueuse. D'autre part, la bentonite de M'Zila a subi une autre modification d'origine inorganique par l'insertion in situ de l'oxyde spinelle $ZnCr_2O_4$ et l'application des matériaux résultants de cette modification comme support adsorbant au colorant cationique qui est le violet de gentiane en phase aqueuse.

D'après la technique de DRX, la silice et l'alumine sont les principaux oxydes constitutifs de la bentonite de M'Zila. Cette argile est principalement composée de montmorillonite avec une distance basale de 15 Å.

L'analyse thermique a montré que la décomposition de la bentonite s'est déroulée en trois étapes : dans la plage de 50 à 200 °C, l'eau adsorbée à la surface des particules a été libérée ; dans la plage de 455 à 654 °C, la déshydroxylation des groupes aluminols structuraux s'est produite ; et à environ 860 °C, un processus de recristallisation a eu lieu. L'analyse morphologique au microscope électronique à balayage a montré que la bentonite de M'Zila présentait des agrégats hétérogènes de différentes formes et tailles.

La modification polymérique de la bentonite a entraîné des changements drastiques dans la structure de l'argile. En fait, la polymérisation in situ du poly p-hydroxybenzoïque acide a entraîné un élargissement et une réduction de l'intensité des pics caractéristiques de la montmorillonite, provoquant une diminution de la distance basale de 15 Å à 12,80 Å. L'analyse morphologique par MEB de l'argile modifiée a montré que l'état de l'argile était quelque peu désordonnée. Les nanofeuillets de silicate sont orientés dans différentes directions, mais ils ne sont pas séparés les uns des autres, ce qui a facilité la structure exfoliée. La nanocouche de silicate mesurait 55,625 nm de long, 33,75 nm de large et 65,063 nm de diamètre. Parmi les caractéristiques physicochimiques identifiées de la bentonite on note le point de charge nulle qui est égal à 5, et celui de la bentonite modifiée est à $pH = 6,9$.

Selon la classification IUPAC, l'isotherme d'adsorption-désorption du N_2 réalisé à 77 K est de type IV, référant aux solides possédant une structure mésoporeuse. La surface spécifique a

diminué significativement de 55,96 à 32,86 m²/g après modification. Quel que soit l'échantillon, le volume total est principalement représenté par les mésopores, tandis que la distribution de la taille des pores est multimodale. Le traitement chimique au poly p-hydroxybenzoïque acide permet d'obtenir une porosité régulière et uniforme au sein de la matrice bentonite. Comparée à la bentonite purifiée, la bentonite modifiée présentait l'affinité d'adsorption de N₂ la plus élevée.

La bentonite purifiée et modifiée, par l'acide poly p-hydroxybenzoïque acide, ont été utilisées comme support d'adsorption du bleu de triacryl. Les paramètres considérés après optimisation étaient le rapport solide/solution : 1 g/L, pH = 7 et temps de contact à l'équilibre 1 h. Il a été constaté que le processus d'adsorption suivait principalement le modèle de pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire. L'isotherme d'adsorption coïncide le mieux avec le modèle de Langmuir-Freundlich ($R^2 > 0,96$). Les paramètres thermodynamiques (ΔH , ΔS et ΔG) calculés à partir de l'effet de la température ont indiqué que le processus d'adsorption du bleu de triacryl par les deux matériaux était spontané, de nature physique, et endothermique. Le désordre augmente au fur à mesure qu'on se rapproche de l'interface solide-solution.

D'autre part, nous avons examiné les caractéristiques physiques et chimiques de la bentonite altérée par l'oxyde de ZnCr₂O₄ et traité à 120 et 650 °C. Les spectres de diffraction des rayons X et de l'infrarouge montrent que notre argile a subi des modifications significatives suite aux traitements chimiques et thermiques. En effet, pour le B120, il a été constaté que l'intercalation de la bentonite entraînait une augmentation de l'espace interfoliaire de la montmorillonite de 15 à 16,26 Å, avec un taux d'intercalation de 84,40 %. Pour B650, le traitement thermique à 650 °C a provoqué une déshydroxylation partielle de la bentonite, la formation d'oxyde de spinelle et l'augmentation de la distance basale du pic caractéristique de la montmorillonite de 15 à 20,57 Å avec un taux d'intercalation de 54,65 %.

L'analyse morphologique par microscopie électronique à balayage a montré que la modification de la bentonite par l'oxyde spinelle ZnCr₂O₄ produisait des nanoflakes. Cette nouvelle nanostructure est plus prononcée dans le cas de la bentonite BO 650. Après modification, les points isoélectriques de BO 120 et BO 650 sont observés respectivement, à pH = 5,4 et 9.

Les isothermes d'adsorption-désorption N₂ à 77 K est de type IV et présente une hystérésis typique de type H₃, démontrant la structure mésoporeuse de BO 120 et B650. La surface spécifique des bentonites modifiées a été considérablement réduite, ce qui pourrait être attribué au dépôt de ZnCr₂O₄ dans les mésopores de la structure de la bentonite et au colmatage de la surface exposée. Quel que soit l'échantillon, le volume total est principalement représenté par les

mésopores, alors que la distribution de la taille des pores des bentonites modifiées est unimodale. BO 120 et BO 650 ont montré l'affinité d'adsorption la plus élevée pour N₂.

B120 et B650 ont été utilisés pour l'élimination du violet de gentiane sous les conditions opératoires suivantes ; un rapport de 1 g/L, pH = 4 et un temps de contact de 60 min. La cinétique d'adsorption du violet de gentiane par B120 et B650 suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre et la diffusion intraparticulaire. Les isothermes expérimentales obtenues sont de type S. Le modèle de Langmuir-Freundlich décrit mieux nos isothermes d'adsorption par rapport aux modèles de Langmuir et Freundlich. La physisorption du violet de gentiane est généralement spontanée, ordonnée, exothermique dans le cas de la bentonite purifiée et endothermique pour les bentonites modifiées.

Comme perspective, on essayera d'élargir le domaine d'application de ces matériaux notamment le domaine de la photocatalyse, car ils ont montré qu'ils sont prometteurs dans le domaine de l'environnement et le traitement des eaux.

Résumé :

La bentonite de M'Zila a subi une modification organique par polymérisation in situ du poly P-hydroxyde benzoïque acide, et une modification inorganique par l'oxyde spinelle $ZnCr_2O_4$. Les matériaux issus de la modification organique et inorganique ont été utilisés respectivement pour l'élimination de bleu triacryl et violet de gentiane. La modification organique a provoqué une exfoliation partielle de bentonite, une diminution de la distance basale de 15 Å à 12,80 Å. Par contre la modification inorganique par $ZnCr_2O_4$ a conduit à une intercalation de la bentonite et la formation d'une argile pontée ainsi qu'à l'augmentation de la distance inter foliaire à 20,57 Å. Les cinétiques d'adsorption des deux colorants sont bien décrites par les modèles de pseudo second et diffusion intraparticulaire. Les isothermes d'adsorption du bleu triacryl par les bentonites organiques sont de type L et sont bien décrites par le modèle de Redlich Peterson. En revanche celles modifiées par $ZnCr_2O_4$ sont de type S et elles sont bien représentées par le modèle de Langmuir-Freundlich.

Mots clés :

Bentonite de M'Zila, poly P-hydroxyde benzoïque acide, $ZnCr_2O_4$, adsorption, bleu triacryl, violet de gentiane

Abstract:

The M'Zila bentonite underwent organic modification by in situ polymerization of acidic poly P-benzoic hydroxide, and inorganic modification by spinel oxide $ZnCr_2O_4$. The materials from organic and inorganic modification were used for the removal of triacryl blue and gentian violet, respectively. The organic modification caused partial exfoliation of bentonite, decreasing the basal distance from 15 Å to 12.80 Å. On the other hand, the inorganic modification by $ZnCr_2O_4$ led to an intercalation of the bentonite and the formation of a pillared clay as well as an increase in the inter-foliar distance to 20.57 Å. The adsorption kinetics of the two dyes are well described by the pseudo-second and intraparticle diffusion models. The adsorption isotherms of triacryl blue by organic bentonites are of type L and are well described by the Redlich Peterson model. On the other hand, those modified by $ZnCr_2O_4$ are of type S and they are well represented by the Langmuir-Freundlich model.

Keywords :

M'Zila bentonite, acidic poly P-benzoic hydroxide, $ZnCr_2O_4$, adsorption, triacryl blue, gentian violet