

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة مصطفى اسطمبولي معسكر

Université Mustapha Stambouli de Mascara



MUSTAPHA STAMBOULI
UNIVERSITY OF MASCARA

Faculté des Sciences Exactes

Département de chimie

Laboratoire De Chimie Organique, Macromoléculaire

Et Des Matériaux

Thèse de Doctorat 3ème cycle

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Macromoléculaire et Matériaux

Utilisation des matériaux microporeux pour la dépollution

Présentée par : **Saidi Mokhtar**

Le : 04 / 11 / 2025

Devant le jury :

Président	Bekhti Mohamed	MCA	Université de Mascara
Directeur de thèse	Reguig. B. Abdelkarim	Professeur	Université de Mascara
Examineur	Zahaf Faiza	MCA	Université de Mascara
Examineur	Taleb Zoubida	MCA	Université de Sidi-Bel-Abbès

Année universitaire 2024-2025

REMERCIEMENTS

Avant tout, je remercie Allah pour la santé, la patience, le courage et la force qu'Il m'a accordés tout au long de mes années d'études.

Je voudrais profiter de cette occasion pour exprimer ma profonde gratitude envers toutes les personnes qui m'ont soutenu dans la réalisation de ce travail de recherche.

Tout d'abord, je tiens à exprimer ma plus grande reconnaissance à mon superviseur, le Professeur **Reguig B. Abdelkarim**, pour son encadrement enthousiaste tout au long de cette thèse. Je le remercie pour ses brillantes intuitions, son dévouement, ses conseils avisés, ainsi que son aide inestimable dans la réalisation des travaux expérimentaux, contribuant ainsi au succès de cette recherche. Je lui suis également reconnaissant pour sa disponibilité constante et ses encouragements précieux, qui ont su m'inspirer, me donner confiance en moi et m'aider à exploiter pleinement mon potentiel de chercheur.

Je remercie tout particulièrement Monsieur **Bekhti Mohamed**, Docteur à l'Université de Mascara, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider mon jury de thèse.

Mes sincères remerciements vont également à Mme **Taleb Zoubida**, Docteur à l'Université de Sidi-Bel-Abbès, pour avoir accepté d'évaluer et de juger ce travail.

Je tiens également à exprimer ma gratitude à Mme **Zahaf Faiza**, Docteur à l'Université de Mascara, pour avoir accepté de faire partie du jury et pour ses précieuses discussions scientifiques.

Je remercie chaleureusement le Professeur **Cemal Özeroğlu**, de l'Université d'Istanbul-Cerrahpaşa en Turquie, pour son soutien, ses recommandations et ses précieux conseils. Je lui exprime ici tout mon respect et ma profonde gratitude.

Je tiens également à remercier Dr. **Karolina Ledwa** pour son excellent soutien et son aide précieuse dans la réalisation des analyses.

Je n'oublie pas l'équipe du laboratoire – chercheurs et techniciens – qui m'a aidé, directement ou indirectement, à mener à bien ce travail. Un merci tout particulier à Monsieur Adjale, Madame Kenza, Hayat, Samir, Kheir El Dine et Mohammed pour leur appui constant.

Enfin, j'adresse mes plus vifs remerciements à toutes les personnes qui, par leurs compétences, leur expérience et leur amitié, m'ont apporté une aide précieuse dans l'accomplissement de ce travail.

Dédicaces

Je dédie cette thèse...

À la mémoire de mon père

En témoignage de mon amour profond

رحمه الله وغفر له وأسكنه فسيح جناته

À ma mère

Ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail, aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

À mes sœurs

Pour votre soutien indéfectible, votre affection et votre présence constante à mes côtés, je vous dédie ce travail comme un témoignage de ma reconnaissance.

À mes amis

Pour votre encouragement, votre écoute et votre amitié précieuse, ce travail est aussi le vôtre. Merci d'avoir illuminé mon chemin et d'avoir été là dans les moments importants.

À tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce projet

Votre soutien, vos conseils et votre bienveillance ont été une source d'inspiration et de motivation. Que ce travail soit une marque de ma gratitude envers vous.

Résumé

L'adsorption est une méthode simple et efficace pour éliminer les ions métalliques lourds ainsi que les colorants anioniques et cationiques des solutions aqueuses et des eaux usées. Cette étude porte sur l'adsorption d'un colorant cationique, le violet de cristal (CV), en utilisant des matériaux naturels à faible coût : la diatomite et la bentonite (maghnite). La diatomite a été prélevée du gisement de Sig, dans l'ouest de l'Algérie, et traitée avec une solution de HCl 1M, tandis que la maghnite a été obtenue du gisement de Hammam Boughrara à Maghnia (Tlemcen) et traitée avec H₂SO₄. Les adsorbants bruts et traités ont été caractérisés à l'aide de différentes techniques physico-chimiques, notamment la diffraction des rayons X (XRD), la fluorescence des rayons X (XRF), l'analyse thermogravimétrique (TGA), la microscopie électronique à balayage (SEM), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) et la détermination du pH au point de charge nulle (pH_{pzc}).

Le processus d'adsorption a été étudié en fonction de divers paramètres expérimentaux, notamment la concentration initiale du colorant, la dose d'adsorbant, le pH initial et le temps d'agitation. La capacité d'adsorption maximale (Q_m) pour le violet de cristal a été de 82,0 mg·g⁻¹ pour la diatomite traitée et de 75,0 mg·g⁻¹ pour la diatomite brute. Pour la maghnite, les capacités maximales d'adsorption étaient de 256 mg·g⁻¹ pour l'échantillon traité et de 246 mg·g⁻¹ pour l'échantillon brut. L'équilibre a été atteint en 80 minutes pour la diatomite et en 30 minutes pour la maghnite, que les adsorbants soient bruts ou traités.

Les cinétiques d'adsorption ont suivi le modèle du pseudo-second ordre avec des coefficients de corrélation élevés ($R^2 = 0,998$ pour la diatomite traitée, $R^2 = 0,999$ pour la diatomite brute, et $R^2 = 1$ pour la maghnite brute et traitée). Les données des isothermes sont mieux décrites par le modèle de Langmuir, indiquant une adsorption en monocouche. L'adsorption optimale a eu lieu à un pH de 8 pour la diatomite traitée, un pH de 10 pour la diatomite brute, et un pH de 3 pour la maghnite brute et traitée.

Ces résultats montrent que la diatomite et la maghnite sont des adsorbants efficaces et peu coûteux pour l'élimination des colorants cationiques des solutions aqueuses, avec des performances significativement améliorées grâce au traitement chimique.

Mots clés: Adsorption, Crystal violet (CV), Élimination des colorants cationiques, Diatomite, Maghnite, Traitement chimique, Solutions aqueuses.

Abstract

Adsorption is a simple and efficient method for removing heavy metal ions as well as anionic and cationic dyes from aqueous and waste solutions. This study focuses on the adsorption of a cationic dye, crystal violet (CV), using low-cost natural materials, diatomite and bentonite (maghnite). The diatomite was sourced from the Sig deposit in western Algeria and treated with 1M HCl, while the maghnite was obtained from the Hammam Boughrara deposit in Maghnia (Tlemcen) and treated with H₂SO₄. Both the raw and treated adsorbents were characterized using various physicochemical techniques, including X-ray powder diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM), Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), and determination of the pH of zero charge (pH_{pzc}).

The adsorption process was investigated under different experimental conditions, including initial dye concentration, adsorbent dose, initial pH, and shaking time. The maximum adsorption capacity (Q_m) for crystal violet was found to be 82.0 mg·g⁻¹ for treated diatomite and 75.0 mg·g⁻¹ for raw diatomite. For maghnite, the maximum adsorption capacities were 256 mg·g⁻¹ for the treated sample and 246 mg·g⁻¹ for the raw sample. Equilibrium was reached within 80 minutes for diatomite and 30 minutes for maghnite, regardless of whether the adsorbents were raw or treated.

Adsorption kinetics followed the pseudo-second-order model with high correlation coefficients ($R^2 = 0.998$ for treated diatomite, $R^2 = 0.999$ for raw diatomite, and $R^2 = 1$ for both raw and treated maghnite). Isotherm data were best described by the Langmuir model, indicating monolayer adsorption. Optimal adsorption occurred at pH 8 for treated diatomite, pH 10 for raw diatomite, and pH 3 for both raw and treated maghnite.

These findings demonstrate that both diatomite and maghnite are efficient, low-cost adsorbents for the removal of cationic dyes from aqueous solutions, with their performance significantly enhanced by chemical treatment.

Keywords: Adsorption, Crystal violet (CV), Cationic dye removal, Diatomite, Maghnite
Chemical treatment, Aqueous solutions.

الملخص

الامتزاز هو طريقة بسيطة وفعالة لإزالة أيونات المعادن الثقيلة وكذلك الأصباغ الأيونية والكاتيونية من المحاليل المائية ومياه الصرف. تركز هذه الدراسة على امتزاز صبغة كاتيونية، وهي البنفسجي البلوري (CV)، باستخدام مواد طبيعية منخفضة التكلفة، وهي الدياتوميت والبنتونيت (المغنيت). تم الحصول على الدياتوميت من رواسب سيق في غرب الجزائر ومعالجته بحمض الهيدروكلوريك (HCl)، في حين تم الحصول على المغنيت من رواسب حمام بوغرة في مغنية (تلمسان) ومعالجته بحمض الكبريتيك (H_2SO_4). تم توصيف كل من الممتزات الخام والمعالجة باستخدام تقنيات فيزيائية-كيميائية مختلفة، بما في ذلك حيود الأشعة السينية (XRD)، وفلورة الأشعة السينية (XRF)، والتحليل الوزني الحراري (TGA)، والمجهر الإلكتروني الماسح (SEM)، وقياس الطيف بالأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FT-IR)، وتحديد الرقم الهيدروجيني عند نقطة الشحن الصفرية (pH_{pzc}).

تمت دراسة عملية الامتزاز تحت ظروف تجريبية مختلفة، بما في ذلك تركيز الصبغة الأولي، وجرعة الممتز، والرقم الهيدروجيني الأولي، ووقت الرج. وُجد أن أقصى سعة امتزاز (Q_m) للبنفسجي البلوري بلغت 82.0 ملغ·غ⁻¹ للدياتوميت المعالج و75.0 ملغ·غ⁻¹ للدياتوميت الخام. بالنسبة للمغنيت، كانت أقصى ساعات الامتزاز 256 ملغ·غ⁻¹ للعينة المعالجة و246 ملغ·غ⁻¹ للعينة الخام. تم الوصول إلى التوازن خلال 80 دقيقة بالنسبة للدياتوميت و30 دقيقة بالنسبة للمغنيت، بغض النظر عما إذا كانت الممتزات خامًا أو معالجة.

اتبعت حركية الامتزاز نموذج الدرجة الثانية الكاذبة، حيث أظهرت معاملات الارتباط قيمًا مرتفعة ($R^2 = 0.998$ للدياتوميت المعالج، $R^2 = 0.999$ للدياتوميت الخام، و $R^2 = 1$ لكل من المغنيت الخام والمعالج). تم وصف بيانات متساوي الحرارة بشكل أفضل بواسطة نموذج لانجموير، مما يشير إلى امتزاز أحادي الطبقة. وُجد أن الامتزاز الأمثل يحدث عند pH 8 للدياتوميت المعالج، و pH 10 للدياتوميت الخام، و pH 3 لكل من المغنيت الخام والمعالج. تُظهر هذه النتائج أن كلاً من الدياتوميت والمغنيت ممتزات فعالة ومنخفضة التكلفة لإزالة الأصباغ الكاتيونية من المحاليل المائية، مع تحسن كبير في أدائها بعد المعالجة الكيميائية.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، البنفسجي البلوري (CV)، إزالة الصبغات الكاتيونية، الدياتوميت، المغنيت، المعالجة الكيميائية، المحاليل المائية.

SOMMAIRE

Remerciements	
Dédicaces	
Résumé	
Sommaire	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Nomenclature	
Introduction générale.....	1

Partie I : étude bibliographique

Chapitre I. Pollution de l'eau ET technologies de traitements

I.1 Introduction.....	6
II Généralités sur l'eau	6
II.1. Pollution des eaux	9
II.1.1. Sources et facteurs de pollution de l'eau	10
a) Pollution des eaux usées provenant de l'agriculture	10
b) Pollution des eaux résiduaires industrielles.....	11
c) Pollution des eaux résiduaires domestiques.....	12
III. Historique des colorants	12
III.1. Applications Industrielles et Usages des Colorants	14
III.2. Classification des colorants	14
III.2.1. Classification chimique	15
III.2.2. Classification tinctorial.....	19
III.3. Paramètres influençant la couleur des colorants	23
III.4. Problèmes liés à la présence de colorants dans les eaux usées	25
III.5. Généralités sur le Violet de Méthyle.....	27
III.5.1. Propriétés et Structure du Violet de Méthyle.....	27

<i>III.5.2. Sources du Violet de Méthyle dans l'Environnement</i>	<i>29</i>
<i>III.5.3. Toxicité du Violet de Méthyle.....</i>	<i>29</i>
<i>IV. Méthodes conventionnelles de traitement des effluents issues des</i>	
<i>Colorants</i>	<i>30</i>
<i>IV.1. Méthodes biologiques.....</i>	<i>30</i>
<i>IV.2. Méthodes chimiques</i>	<i>30</i>
<i>IV.3. Méthodes physiques.....</i>	<i>31</i>
<i>V. Conclusion</i>	<i>35</i>
<i>Références bibliographiques.....</i>	<i>36</i>

Chapitre II. Phénomène d'adsorption

<i>I.1 Introduction.....</i>	<i>40</i>
<i>II. Phénomène d'adsorption.....</i>	<i>40</i>
<i>II.1. Adsorption physique</i>	<i>42</i>
<i>II.2. Adsorption chimique.....</i>	<i>42</i>
<i>II.3.Mécanisme d'adsorption.....</i>	<i>43</i>
<i>II.4.Paramètres Affectant l'Équilibre d'Adsorption</i>	<i>45</i>
<i>II.5.Capacité d'adsorption.....</i>	<i>47</i>
<i>II.6.Cinétique d'adsorption</i>	<i>47</i>
<i>a) Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre(PPO)</i>	<i>48</i>
<i>b) Le modèle de pseudo-second ordre (PSO)</i>	<i>49</i>
<i>c) Le modèle de diffusion intraparticulaire</i>	<i>50</i>
<i>d) Modèle cinétique Elovich.....</i>	<i>50</i>
<i>II.7.Isothermes d'adsorption.....</i>	<i>51</i>
<i>II.7.1.Modélisation des isothermes d'adsorption.....</i>	<i>53</i>
<i>A. Modèle de Langmuir</i>	<i>54</i>
<i>B. Modèle de Freundlich.....</i>	<i>54</i>
<i>C. Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R).....</i>	<i>55</i>

D. Modèle d'isotherme de Temkin.....	55
II.8. Etude thermodynamique de l'adsorption	57
III Généralités sur les adsorbants.....	58
III.1. Définition des Adsorbants	58
IV. Conclusion	59
Références bibliographiques	60

Chapitre III. Généralités sur Les argiles et diatomite

I.1 Introduction.....	64
II. Argiles.....	64
II.1. Structure de l'argile.....	65
II.2. Classification des Minéraux Argileux	67
II.3. Propriétés physico-chimiques de l'argile.....	72
II.3. 1. Capacité d'échange cationique	72
II.3.2. Surface spécifique.....	74
II.3.3. La granulométrie	75
II.3.4. Propriétés de gonflement.....	76
II.3.5. Pouvoir d'adsorption des polluants	76
II.4. Argiles modifiée	76
II.5. La Bentonite.....	78
II.5.1 Origine.....	78
II.5.2. Types de bentonites.....	79
II.5.3. la montmorillonite	80
II.5.4 Traitement acide de la bentonite	81
II.5.5. Domaines d'application de la bentonite.....	82
III. Généralités sur la diatomite	84
III.1. Propriétés et structure de la diatomite de la région de SIG	85
III.2. Méthodes de Traitement de la Diatomite	87
III.3. Domaines d'application de la Diatomite	89
III.4. Adsorption à la surface de la Diatomite	92

IV. Conclusion	92
Références bibliographiques	94

Partie II : Partie expérimental

Chapitre IV. Matériels et Méthodes

I. Introduction.....	98
II. Matériaux	98
II.1. Réactifs.....	98
II.2. L'adsorbat (cristal violet).....	99
II.3. Les adsorbants	99
II.3.1. Diatomite	100
II.3.1.1. Méthodes de Traitement de la Diatomite	100
a) Traitement en milieu acide.....	101
b) Activation par l'acide chlorhydrique	101
II.3.2. Bentonite (Maghnite).....	101
II.3.2.1. Purification de la bentonite brute.....	103
a) La sédimentation	103
b) Traitement chimiques	103
c) Activation par l'acide sulfurique	104
III. Appareillages et méthodes de caractérisations.....	104
III.1. Analyses chimiques (XRF)	105
III.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	106
III.3. Spectroscopie Infrarouge (FTIR).....	108
III.4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	109
III.5. Analyse Thermique (ATG).....	111
III.6. Mesures Texturales (BET).....	113
III.7. Point de zéro charge pH _{pzc}	115
III.8. Spectrophotomètre UV-Visible.....	116
IV. Méthodologie expérimentale	118

V. Conclusion	120
Références bibliographiques	122

Chapitre V. Caractérisation de la diatomite (brute et traitée) et application à la rétention du Crystal Violet

I. Introduction.....	124
II. Adsorbant et Adsorbat	124
II.1.Préparation de la diatomite traitée par l'acide	124
II.2.Colorant Crystal Violet	125
II.3.Détermination de λ_{max}	126
II.4.Courbe d'étalonnage	127
III. Résultats et discussion.....	128
III.1.Caractérisation physico-chimique de la diatomite brute et traitée	128
III.1.1.Composition chimique	128
III.1.2.Analyse minéralogique	130
III.1.3.Analyse thermogravimétrique (ATG).....	131
III.1.4.Détermination de la surface spécifique.....	133
III.1.5.Microscopie électronique à balayage (MEB)	134
III.1.6.Spectrométrie infrarouge (FT-IR).....	136
III.1.7.PH du point de charge zéro (pH_{pzc}) de la diatomite	138
III.2.Etude de l'élimination du Cristal Violet	139
III.2.1.Expériences d'adsorption.....	139
III.2.2.Paramètres affectant le processus d'adsorption du Cristal Violet	140
A. Effet du pH	140
B. Effet de la masse d'adsorbant	142
C. Effet du temps de contact	143
D. Effet de la concentration initiale.....	145
E. Effet de la température.....	146
III.2.3.Étude cinétique	147
III.2.4.Isotherme d'adsorption.....	151

SOMMAIRE

III.2.5.Études de thermodynamique	154
IV. Comparaison avec d'autres adsorbants	156
V. Conclusion	157
Références bibliographiques	158

Chapitre VI. Caractérisation de la Maghnite (brute et traitée) et application à la rétention du Crystal Violet

I. Introduction.....	164
II. Adsorbant et adsorbat.....	164
II.1. Préparation de la Maghnite- H^+	164
II.2. Adsorbat.....	165
II.2.1.Préparation de la solution et détermination de (λ_{max})	165
II.2.2.Courbe d'étalonnage	166
III. Résultats et discussion.....	167
III.1.Caractérisation physico-chimique de la bentonite brute et traitée	167
III.1.1.Composition chimique.....	167
III.1.2.Analyse minéralogique	169
III.1.3.Analyse FTIR des Argiles brute et traité (Mag-brute et Mag-H)	171
III.1.4.Analyse SEM de la maghnite brute et traitée.....	173
III.1.5.Caractérisations texturale par Analyse BET	174
III.1.6.Point de zéro charge (pH_{pzc}) de la Maghnite	175
IV. Etude de l'élimination du Cristal Violet sur la Maghnite brut et traité....	176
IV.1.Expériences d'adsorption.....	176
IV.2.Étude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption du CV	
Par la Mag-brute et Mag-H	177
A. Influence du pH	177
B. Influence de la Masse d'Adsorbant.....	178
C. Influence du temps de contact.....	179
D. Influence de concentration initiale	181
E. Influence de la température	182

SOMMAIRE

<i>IV.3.Étude cinétique</i>	<i>184</i>
<i>IV.4.Isotherme d'adsorption.....</i>	<i>187</i>
<i>IV.5.Études de thermodynamique.....</i>	<i>191</i>
<i>V. Conclusion</i>	<i>194</i>
<i>Références bibliographiques</i>	<i>196</i>
<i>Conclusion générale.....</i>	<i>199</i>

Liste des tableaux

N°	Titre	Page
Partie I : Chapitre I. Pollution de l'eau et technologies de traitements		
Tableau I.1	Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante.	13
Tableau I.2	Propriétés chimiques et physiques de violet de méthyle	28
Tableau I.3	Avantages et inconvénients des technologies existantes et émergentes pour l'élimination des colorants.	31
Partie I : Chapitre II. Phénomène d'adsorption		
Tableau I.1	Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.	43
Tableau I.2	les modèles d'isothermes d'adsorption.	56
Partie I : Chapitre III. Généralités sur Les argiles et diatomite		
Tableau III.1	Capacité d'échange cationique et surface spécifique des différents minéraux argileux.	75
Tableau III.2	Composition chimique de la diatomite de la région de SIG.	87
Partie II : Chapitre IV. Matériels et Méthodes		
Tableau. IV.1	Produits chimiques utilisés dans cette étude.	98
Tableau. IV.2	Propriétés chimiques et physiques de violet de méthyle.	99
Tableau. IV.3	Composition chimique des échantillons de diatomite brute obtenue par analyse XRF.	100
Tableau. IV.4	Caractéristiques de la bentonite de Maghnia à l'état brute.	102
Tableau. IV.5	Analyse chimique de la bentonite brute (pourcentage en poids).	102
Partie II : Chapitre V. Caractérisation de la diatomite (brute et traitée) et application à la rétention du Crystal Violet		
Tableau.V.1	Composition chimique des échantillons de diatomite brute et traitée obtenue par analyse XRF.	129
Tableau.V.2	Caractéristiques Texturales de la Diatomite Brute et Traitée (Analyse BET).	133
Tableau.V.3	Paramètres cinétiques pour l'adsorption du colorant CV sur la diatomite DT et DB.	149
Tableau.V.4	Les paramètres des modèles de Langmuir, Freundlich et Dubinin Radushkevich pour l'adsorption du colorant CV sur la diatomite (DT, DB).	154
Tableau.V.5	Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant CV sur la diatomite (DT, DB).	155
Tableau.V.6	Capacités maximales d'adsorption (qmax) du colorant CV sur différents adsorbants.	156

Liste des tableaux

<i>Partie II : Chapitre VI. Caractérisation de la Maghnite (brute et traitée) et application à la rétention du Crystal Violet</i>		
Tableau.VI.1	Composition chimique des échantillons de la maghnite brute et traitée obtenue par analyse XRF.	168
Tableau.VI.2	Caractéristiques Texturales de la Maghnite Brute et Traitée (Analyse BET)	174
Tableau.VI.3	Paramètres cinétiques pour l'adsorption du colorant CV sur la Maghnite brute et traitée.	186
Tableau.VI.4	Les paramètres des modèles de Langmuir, Freundlich, temkin et Dubinin Radushkevich pour l'adsorption du colorant CV sur la maghnite brute et traitée	189
Tableau.VI.5	Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant CV sur la Mag-H	193
Tableau.VI.6	Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant CV sur la Mag-brute	193

Liste des figures

N°	Titre	Page
Partie I : Chapitre I. Pollution de l'eau et technologies de traitements		
Figure I.1	Disponibilité de l'eau salée et de l'eau douce.	7
Figure I.2	Répartition géographique inégale de l'eau douce dans le monde.	8
Figure I.3	Usage de l'eau douce par secteur dans les différentes régions du monde.	8
Figure I.4	Structure du colorant triphénylméthane	15
Figure I.5	Structure moléculaire d'un colorant xanthène	16
Figure I.6	Structure de colorants indigoïde	16
Figure I.7	Structure de la molécule azoïque.	17
Figure I.8	Molécule de colorante anthraquinone	17
Figure I.9	Structure de la molécule d'un colorant nitré et nitrosé.	18
Figure I.10	Structure de la molécule d'un colorant phtalocyanine	18
Figure I.11	colorant acide (tartrazin)	19
Figure I.12	colorant basique (Bleu de méthylène)	20
Figure I.13	Colorant de cuve (Indigo)	21
Figure I.14	Structure de la molécule d'un colorant direct (Red 16 rouges)	21
Figure I.15	Structure de la molécule d'un colorant à mordant.	22
Figure I.16	Colorant réactif (vinylsulfone)	22
Figure I.17	Colorant dispersé (disperse orange 30)	23
Partie I : Chapter II. Phénomène d'adsorption		
Figure II.1	Phénomène d'adsorption	41
Figure II.2	Représentation des interactions de physisorption et de chimisorption	41
Figure II.3	Mécanisme du transfert d'un adsorbat vers le site d'adsorption	44
Partie I : Chapitre III. Généralités sur Les argiles et diatomite		
Figure III.1	Représentations des tétraèdres de silice et des octaèdres d'aluminium qui se combinent pour former les minéraux argileux	65
Figure III.2	Structure des phyllosilicates dans les minéraux argileux	66
Figure III.3	Structure générale des phyllosilicates	66
Figure III.4	Le modèle de structure (a) et le modèle en bâtonnets (b) de la kaolinite	68
Figure III.5	Représentation de la structure Tétraédrique-Octaédrique-Tétraédrique du minéral argileux 2:1 Illite	69
Figure III.6	Structure des smectites et leur capacité d'échange cationique avec insertion d'eau	70

Liste des figures

Figure III.7	Modèle de la structure de la vermiculite	71
Figure III.8	<u>Modèle atomique des chlorites</u>	72
Figure III.9	Représentation schématique de l'espace interfoliaire de la montmorillonite en présence de cations interfoliaires	74
Figure III.10	Représente schématiquement de la méthode de préparation des argiles pontées	77
Figure III.11	Représentation schématique d'un feuillet de la montmorillonite	81
Figure III.12	Représentation de l'activation acide sur la bentonite	82
Figure III.13	Photo des frustules de différentes espèces de diatomées	84
Figure III.14	Représentation de la diatomite (terre de diatomée): image MEB et échantillon en poudre	85
Figure III.15	Illustration de la structure de la surface de la diatomite	86
Figure III.16	Observation microscopique d'un échantillon de diatomite de la région de SIG	87
Partie II : Chapitre IV. Matériels et Méthodes		
Figure IV.1	Appareil d'analyse XRF de marque Rigaku.	106
Figure IV.2	Schéma de la diffraction des rayons X.	107
Figure IV.3	Schéma représentative le spectrophotomètre infrarouge IR.	109
Figure IV.4	Illustration de l'interaction du faisceau d'électrons avec la surface d'un échantillon en microscopie électronique à balayage (MEB).	111
Figure IV.5	Appareil d'analyse thermogravimétrique ATG.	113
Figure IV.6	Appareil de mesure texturale BET	115
Figure IV.7	Appareil spectrophotomètre UV-Visible utilisé.	117
Figure IV.8	Dispositifs expérimentaux utilisés pour l'étude de l'adsorption.	118
Partie II : Chapitre V. Caractérisation de la diatomite (brute et traitée) et application à la rétention du Crystal Violet		
Figure. V.1	Méthode de préparation de la diatomite traitée (DT).	125
Figure .V.2	Structure chimique du Crystal violet.	126
Figure .V.3	Spectre UV–Vis d'absorption du colorant CV.	126
Figure .V.4	Courbe d'étalonnage du colorant Crystal violet.	127
Figure .V.5	Diagrammes de rayons X de la diatomite brute et traitée (Q : quartz (SiO_2), C : calcite (CaCO_3), Mu : muscovite ($\text{K}(\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$), He : hématite (Fe_2O_3), Ma : magnétite (Fe_3O_4)).	130
Figure .V.6	Courbes d'analyse ATG de la diatomite brute et traitée	132
Figure .V.7	Images MEB de la diatomite (a : diatomite traitée avant adsorption, b : diatomite traitée après adsorption, c : diatomite brute avant adsorption, d : diatomite brute après adsorption)	135

Liste des figures

Figure .V.8	Spectres FTIR de la diatomite brute et traitée avant l'adsorption du CV	136
Figure .V.9	Spectres FTIR de la diatomite brute et traitée après l'adsorption du CV	137
Figure .V.10	Détermination des valeurs de pH_{pzc} pour la diatomite brute et traitée	138
Figure .V.11	Schéma du dispositif expérimental pour l'étude de l'adsorption en mode batch	140
Figure .V.12	Spectres d'absorption UV-Vis du colorant CV (10 mg L^{-1}) à différents niveaux de pH	141
Figure .V.13	Effet du pH sur l'efficacité d'élimination du colorant CV sur la diatomite brute et traitée.	141
Figure .V.14	Effet de la dose d'adsorbant sur l'adsorption du colorant CV	143
Figure .V.15	Effet du temps de contact sur l'adsorption du colorant CV	144
Figure .V.16	Effet de la concentration initiale de CV sur la capacité d'adsorption	145
Figure .V.17	Effet de la température sur l'adsorption du colorant CV	146
Figure .V.18	Modèles cinétiques linéaires décrivant l'adsorption du colorant CV : (a) modèle de pseudo-premier ordre, (b) modèle de pseudo-deuxième ordre, (c) modèle d'Elovich, et (d) modèle de diffusion intraparticulaire.	150
Figure .V.19	Ajustement non linéaire aux modèles de pseudo-premier ordre (a), pseudo-deuxième ordre (b), Elovich (c), et diffusion intraparticulaire (d).	151
Figure .V.20	Ajustement non linéaire aux modèles de Langmuir, Freundlich et Dubinin–Radushkevich pour l'adsorption du colorant CV sur la diatomite (a : DT, b : DB).	153
Figure .V.21	Thermodynamique de l'adsorption du colorant CV sur la diatomite (DT, DB).	155
Partie II : Chapitre VI. Caractérisation de la Maghnite (brute et traitée) et application à la rétention du Crystal Violet		
Figure VI.1	Méthode de préparation de la maghnite traitée Mag-H.	165
Figure VI.2	Spectre UV–Vis d'absorption du colorant CV.	166
Figure VI.3	Courbe d'étalonnage du colorant Crystal violet.	167
Figure VI.4	Spectre DRX de la Maghnite brute.	170
Figure VI.5	Spectre DRX de la Maghnite brute et traitée	171
Figure VI.6	Spectres FTIR de la Maghnite brute et traitée à l'acide (Mag-brute et Mag-H).	172
Figure VI.7	Micrographies MEB de la Maghnite Brute (A) et de la Maghnite Traitée à l'Acide (B)	173
Figure VI.8	Détermination des valeurs de pH_{pzc} pour la Maghnite brute et traitée	175
Figure VI.9	Effet du pH sur l'efficacité d'élimination du colorant CV sur la Maghnite brute et traitée.	177
Figure VI.10	Effet de la masse d'argile brut et traité sur l'adsorption de CV	179
Figure VI.11	Effet du temps de contact sur l'adsorption du colorant CV	180
Figure VI.12	Effet de la concentration C_0 du colorant CV sur l'adsorption	181
Figure VI.13	Effet de la température sur l'adsorption du CV par la maghnite brute	183
Figure VI.14	Effet de la température sur l'adsorption du CV par la maghnite traitée	183

Liste des figures

Figure VI.15	Modèles cinétiques linéaires décrivant l'adsorption du colorant CV par Maghnite brute et traitée : (a) modèle de pseudo-premier ordre, (b) modèle de pseudo-deuxième ordre	185
Figure VI.16	Ajustement linéaire aux modèles de Langmuir (a), Freundlich (b) Dubinin–Radushkevich (c) et temkin (d) pour l'adsorption du colorant CV sur la maghnite brute et traitée	189
Figure VI.17	Thermodynamique de l'adsorption du colorant CV sur la Maghnite traitée (a) et brute (b)	192

NOMENCLATURE

Abréviations et définitions

- **UNESCO** : Organisation des Nations Unies pour l'éducation, la science et la culture.
- **FDA** : Agence fédérale américaine des produits alimentaires et médicamenteux.
- **US EPA** : Agence américaine de protection de l'environnement.
- **UE** : Union Européenne.
- **DBO** : Demande biologique en oxygène.
- **DCO** : Demande chimique en oxygène.
- **CV** : Crystal violet.
- **IUPAC** : Union internationale de chimie pure et appliquée.
- **FAO** : Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture.
- **OCDE** : Organisation de coopération et de développement économiques.
- **OMS** : Organisation mondiale de la santé.
- **CEC** : Capacité d'échange cationique.
- **BET** : Brunauer, Emmett et Teller (méthode pour déterminer la surface spécifique des solides).
- **DRX** : Diffraction des rayons X.
- **IR** : Spectrométrie infrarouge.
- **MEB** : Microscopie électronique à balayage.
- **XRF** : X-ray fluorescence (fluorescence des rayons X).
- **pHpzc** : pH au point de zéro charge.
- **ATG** : Analyse thermique gravimétrique.
- **DT** : Diatomite traitée
- **DB** : Diatomite brute
- **Mag-brute** : Maghnite brute
- **Mag-H** : Maghnite traitée

Symboles et constantes

- C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).
- C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L).
- ΔH : Variation d'enthalpie (kJ/mol).
- ΔG : Variation d'énergie libre (J/mol·K).
- m : Masse initiale de l'adsorbant (g).

NOMENCLATURE

- **K_f** : Constante liée à la capacité d'adsorption (L/g).
- **K_T** : Constante de Temkin (L/mg).
- **K₁** : Constante de vitesse d'adsorption du pseudo-premier ordre (1/min).
- **K₂** : Constante de vitesse d'adsorption du pseudo-deuxième ordre (g/mg·min).
- **K_{int}** : Constante de diffusion intra-particulaire de Weber (mg/g·min^{1/2}).
- **K** : Constante de distribution de sorption.
- **K_d** : Constante de distribution.
- **P** : Pression atmosphérique.
- **q_e** : Quantité d'adsorbat à l'équilibre (mg/g).
- **q_t** : Capacité d'adsorption à l'instant *t* (mg/g).
- **R** : Constante des gaz parfaits (kJ/K·mol).
- **S_{ext}** : Surface externe spécifique (m²/g).
- **ΔS** : Variation d'entropie (J/mol·K).
- **T** : Température (K).
- **t** : Temps (min).
- **V** : Volume de la solution (L).
- **V_m** : Volume gazeux nécessaire pour recouvrir une monocouche (cm³).
- **V** : Volume de gaz adsorbé (cm³).
- **α** : Vitesse d'adsorption initiale (mg/g·min).
- **β** : Constante de désorption liée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption (g/mg).

Introduction Générale

Introduction Générale

La crise mondiale de l'eau douce est l'un des défis les plus critiques du 21^e siècle, avec des milliards de personnes n'ayant pas accès à une eau propre et à des installations sanitaires appropriées[1]. Environ 2,1 milliards de personnes dans le monde ont des difficultés à obtenir de l'eau potable, tandis que 4,5 milliards vivent sans installations sanitaires adéquates. Cette situation aggrave non seulement les crises sanitaires, avec des maladies telles que le choléra, la dysenterie causant des millions de morts chaque année, mais entrave également le développement social et économique, en particulier dans les communautés vulnérables[2].

La pollution de l'eau est un facteur important de cette crise[3]. Les activités industrielles rejettent de grandes quantités d'effluents dangereux, notamment des colorants toxiques, des métaux lourds et d'autres contaminants, dans les cours d'eau naturels. Ces polluants présentent de graves risques pour la santé humaine et les écosystèmes aquatiques[4]. Par exemple, les colorants toxiques sont souvent cancérogènes et mutagènes même à faibles concentrations, et ils perturbent les écosystèmes aquatiques en inhibant la photosynthèse des plantes aquatiques en bloquant la lumière solaire[5]. Pour résoudre ces dangers environnementaux, des solutions de traitement de l'eau innovantes et efficaces sont nécessaires[6].

Ces dernières années, les technologies avancées de traitement de l'eau sont devenues des outils essentiels pour atténuer la pollution de l'eau. Des méthodes telles que les processus d'oxydation avancés, la dégradation photocatalytique, l'oxydation chimique et la biodégradation ont montré des degrés de succès variés[7]. Parmi ces approches, l'adsorption a attiré une attention significative en raison de son rapport coût-efficacité, de sa simplicité et de son adaptabilité à une large gamme de polluants[8]. L'adsorption repose sur l'interaction entre un matériau adsorbant et des contaminants au niveau moléculaire, ce qui en fait une technique polyvalente pour des applications dans la purification de l'eau, le traitement de l'air et les séparations chimiques[9]. Les adsorbants naturels tels que les argiles, le charbon actif, les zéolithes, la diatomite et la bentonite (Maghnite) sont particulièrement attrayants en raison de leur abondance, de leur faible coût et de leur compatibilité environnementale[10].

La diatomite, une roche sédimentaire formée à partir des restes fossilisés de diatomées, est très prisée pour ses propriétés uniques telles qu'une porosité élevée, une stabilité thermique et une grande surface spécifique[11]. Ces caractéristiques en font un adsorbant naturel efficace pour l'élimination des polluants tels que les métaux lourds et les colorants organiques de l'eau. En raison de son abondance et de son faible coût, la diatomite est largement utilisée dans les applications environnementales, en particulier dans le traitement de l'eau[12].

La Maghnite, un type de bentonite trouvée en Algérie, complète la diatomite en tant qu'adsorbant efficace et durable. La bentonite, composée principalement de montmorillonite, est caractérisée par sa grande capacité d'échange cationique, ses propriétés de gonflement importantes et sa surface spécifique étendue[13]. Ces caractéristiques rendent la Maghnite particulièrement efficace pour adsorber une large gamme de contaminants, y compris les métaux lourds, les colorants organiques et d'autres polluants, à partir de solutions aqueuses[14]. Sa disponibilité locale en Algérie renforce encore son attrait en tant que matériau à faible coût et respectueux de l'environnement pour la purification de l'eau[15].

La diatomite et la Maghnite peuvent être encore améliorées par des modifications chimiques et physiques pour optimiser leurs performances d'adsorption[16]. Des traitements tels que l'activation acide, la calcination et la modification de surface avec des surfactants ou des bases inorganiques sont couramment employés pour améliorer leur porosité, leur surface spécifique et la disponibilité des groupes fonctionnels[17]. Par exemple, le traitement acide avec de l'acide sulfurique (H_2SO_4) ou de l'acide chlorhydrique (HCl) élimine les impuretés, augmente les sites acides et renforce les interactions électrostatiques entre la surface de l'adsorbant et les colorants cationiques[18]. Ces modifications améliorent considérablement l'efficacité globale d'adsorption de la diatomite et de la Maghnite, en faisant des outils polyvalents et puissants pour relever les défis de la pollution de l'eau[19].

Cette thèse explore le potentiel de la diatomite algérienne et de la Maghnite en tant qu'adsorbants durables et à faible coût pour l'élimination du Crystal Violet (CV), un colorant cationique largement utilisé, à partir de solutions aqueuses. La recherche implique une analyse approfondie des propriétés structurales et chimiques de ces matériaux, à l'aide de techniques de caractérisation avancées telles que la diffraction des rayons X (XRD), la microscopie électronique à balayage (SEM), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), l'analyse thermogravimétrique (TGA) et les mesures de surface BET.

Des études expérimentales évaluent de manière systématique les effets des principaux paramètres sur le processus d'adsorption, notamment le pH, la concentration initiale du colorant, la dose d'adsorbant, le temps de contact et la température. En outre, le mécanisme d'adsorption est élucidé à l'aide de modélisations cinétiques, d'équilibre et thermodynamiques. En explorant ces aspects, l'étude vise à approfondir la compréhension des phénomènes d'adsorption et à fournir une base pour l'extension de l'utilisation des adsorbants naturels dans les applications industrielles et environnementales.

En fin de compte, cette recherche contribue au domaine plus large du traitement de l'eau en proposant des solutions pratiques et écologiques pour l'élimination des colorants toxiques des

eaux usées. Ce faisant, elle répond aux défis mondiaux urgents en matière de pollution environnementale et de santé publique, ouvrant la voie au développement de technologies de purification de l'eau durables et accessibles.

Cette thèse est structurée en six chapitres principaux.

Le **premier chapitre** présente une étude bibliographique sur la pollution de l'eau et les différentes technologies de traitement existantes, en mettant en évidence les avantages et les limites de chaque méthode.

Le **deuxième chapitre** est consacré au phénomène d'adsorption, où sont exposés les principes fondamentaux, les modèles cinétiques et les isothermes décrivant ce processus.

Le **troisième chapitre** décrit les caractéristiques générales des matériaux adsorbants utilisés, notamment les argiles et la diatomite, ainsi que leurs propriétés physico-chimiques et leurs domaines d'application.

Le **quatrième chapitre** est dédié aux matériaux et aux méthodes expérimentales, en détaillant les procédures de préparation des adsorbants, les techniques de caractérisation employées et la méthodologie expérimentale adoptée.

Le **cinquième chapitre** présente les résultats de la caractérisation de la diatomite (brute et traitée) et son application à la rétention du colorant Crystal Violet.

Le **sixième chapitre** traite de la caractérisation de la Maghnite (bentonite brute et traitée) et de son application à l'élimination du même colorant.

Enfin, la thèse s'achève par une **conclusion générale**, qui résume les principaux résultats obtenus et propose des perspectives pour des recherches futures dans le domaine de la dépollution des eaux par adsorption.

Références bibliographiques

- [1] R. K. Mishra, "Fresh Water availability and Its Global challenge," *British Journal of Multidisciplinary and Advanced Studies*, vol. 4, no. 3, Art. no. 3, May 2023, doi: 10.37745/bjmas.2022.0208.
- [2] W. H. Organization, *Systèmes nationaux d'appui à l'eau potable, l'assainissement et l'hygiène: rapport sur la situation mondiale en 2019. Analyse et évaluation mondiales de l'ONU-Eau sur l'assainissement et l'eau potable, rapport GLAAS 2019*. World Health Organization, 2020.
- [3] W. A. Jury and H. J. Vaux, "The Emerging Global Water Crisis: Managing Scarcity and Conflict Between Water Users," in *Advances in Agronomy*, vol. 95, Elsevier, 2007, pp. 1–76. doi: 10.1016/S0065-2113(07)95001-4.
- [4] B. S. Rath, P. S. Kumar, and D.-V. N. Vo, "Critical review on hazardous pollutants in water environment: Occurrence, monitoring, fate, removal technologies and risk assessment," *Science of The Total Environment*, vol. 797, p. 149134, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.149134.
- [5] S. Dutta *et al.*, "Contamination of textile dyes in aquatic environment: Adverse impacts on aquatic ecosystem and human health, and its management using bioremediation," *Journal of Environmental Management*, vol. 353, p. 120103, Feb. 2024, doi: 10.1016/j.jenvman.2024.120103.
- [6] F. Ahmed, D. Johnson, R. Hashaikh, and N. Hilal, "Barriers to Innovation in Water Treatment," *Water*, vol. 15, no. 4, p. 773, Feb. 2023, doi: 10.3390/w15040773.
- [7] O. B. Adesina, C. William, and E. I. Oke, "Evolution in Water Treatment: Exploring Traditional Self-Purification Methods and Emerging Technologies for Drinking Water and Wastewater Treatment: A Review," *World News of Natural Sciences*, vol. 53, pp. 169–185, 2024.
- [8] R. Rashid, I. Shafiq, P. Akhter, M. J. Iqbal, and M. Hussain, "A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method," *Environ Sci Pollut Res*, vol. 28, no. 8, pp. 9050–9066, Feb. 2021, doi: 10.1007/s11356-021-12395-x.
- [9] M. Sajid, M. Asif, N. Baig, M. Kabeer, I. Ihsanullah, and A. W. Mohammad, "Carbon nanotubes-based adsorbents: Properties, functionalization, interaction mechanisms, and applications in water purification," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 47, p. 102815, June 2022, doi: 10.1016/j.jwpe.2022.102815.
- [10] G. Kyzas and M. Kostoglou, "Green Adsorbents for Wastewaters: A Critical Review," *Materials*, vol. 7, no. 1, pp. 333–364, Jan. 2014, doi: 10.3390/ma7010333.
- [11] M. M. Ghobara, M. M. Ghobara, M. M. Ghobara, and A. Mohamed, "Diatomite in Use: Nature, Modifications, Commercial Applications and Prospective Trends," in *Diatoms: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd, 2019, pp. 471–509. doi: 10.1002/9781119370741.ch19.
- [12] O. S. Bello, K. A. Adegoke, and R. O. Oyewole, "Insights into the Adsorption of Heavy Metals from Wastewater using Diatomaceous Earth," *Separation Science and*

- Technology*, vol. 49, no. 12, pp. 1787–1806, Aug. 2014, doi: 10.1080/01496395.2014.910223.
- [13] J.-H. Park *et al.*, “Application of montmorillonite in bentonite as a pharmaceutical excipient in drug delivery systems,” *Journal of Pharmaceutical Investigation*, vol. 46, no. 4, pp. 363–375, July 2016, doi: 10.1007/s40005-016-0258-8.
- [14] M. A. Zenasni, S. Benfarhi, A. Merlin, S. Molina, B. George, and B. Meroufel, “Adsorption of Nickel in Aqueous Solution onto Natural Maghnite,” *MSA*, vol. 04, no. 02, pp. 153–161, 2013, doi: 10.4236/msa.2013.42018.
- [15] F. Z. Benhachem *et al.*, “Simplified synthesis of bentonite/gelatin and bentonite/sucrose composites for efficient removal of anionic and cationic dyes,” *Journal of Dispersion Science and Technology*, vol. 46, no. 9, pp. 1343–1355, July 2025, doi: 10.1080/01932691.2024.2378193.
- [16] J. A. Alexander, M. A. Ahmad Zaini, A. Surajudeen, E.-N. U. Aliyu, and A. U. Omeiza, “Surface modification of low-cost bentonite adsorbents—A review,” *Particulate Science and Technology*, vol. 37, no. 5, pp. 538–549, July 2019, doi: 10.1080/02726351.2018.1438548.
- [17] G. Sriram *et al.*, “Naturally available diatomite and their surface modification for the removal of hazardous dye and metal ions: A review,” *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 282, p. 102198, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.cis.2020.102198.
- [18] N. A. Fathy, S. M. Mousa, R. M. Aboelenin, M. A. Sherief, and A. S. Abdelmoaty, “Strengthening the surface and adsorption properties of diatomite for removal of Cr(VI) and methylene blue dye,” *Arab J Geosci*, vol. 15, no. 22, p. 1664, Nov. 2022, doi: 10.1007/s12517-022-10891-z.
- [19] A. Mokhtar *et al.*, “Polymer/Clay Nanocomposites as Advanced Adsorbents for Textile Wastewater Treatment,” *Minerals*, vol. 14, no. 12, p. 1216, Nov. 2024, doi: 10.3390/min14121216.

Partie I

Étude bibliographique

*Chapitre I. Pollution de l'eau
ET technologies de traitements*

I. Introduction

La crise mondiale de l'eau douce est un problème majeur qui affecte des milliards de personnes à travers le monde. Aujourd'hui, environ 2,1 milliards de personnes n'ont pas accès à une eau potable sécurisée, et 4,5 milliards vivent sans installations sanitaires adéquates. Ce manque d'eau propre expose de nombreuses populations à des maladies graves, telles que le choléra et la dysenterie, causant des millions de décès chaque année[1].

La pollution de l'eau est l'une des principales causes de cette crise. Les effluents industriels, composés de colorants, de métaux lourds, et d'autres substances toxiques, sont souvent rejetés directement dans les cours d'eau[1]. Ces polluants perturbent les écosystèmes aquatiques en réduisant la photosynthèse des plantes aquatiques, bloquant ainsi la lumière du soleil. Certains colorants, en particulier, sont toxiques, cancérigènes et mutagènes, même à faible concentration, ce qui représente un danger pour la santé humaine et la vie aquatique[2].

Face à cette situation, plusieurs technologies avancées de traitement de l'eau ont été développées pour limiter la pollution[3]. Parmi celles-ci, on trouve les processus d'oxydation avancés, la biodégradation, les traitements photocatalytiques, et le dessalement[4]. Ces solutions visent à améliorer la qualité de l'eau tout en réduisant les niveaux de polluants présents dans les eaux usées[5].

Dans ce chapitre, nous étudierons les causes et les conséquences de la pollution de l'eau, en mettant l'accent sur les colorants industriels et en explorant les différentes technologies de traitement disponibles pour faire face à cette crise mondiale.

II. Généralités sur l'eau :

L'eau est essentielle à la vie humaine et joue un rôle fondamental dans le maintien des écosystèmes et le développement socio-économique. Au cours des dernières décennies, de nombreuses études ont été menées pour mieux comprendre et caractériser les différentes ressources en eau, leur disponibilité et leur qualité [6]. On estime que 97,5 % de l'eau sur la planète est salée, concentrée dans les mers et océans, ce qui la rend inadaptée aux usages domestiques, agricoles et industriels sans un traitement coûteux et complexe. Cette grande majorité d'eau non potable contraste fortement avec la faible proportion d'eau douce disponible, ce qui exacerbe les défis liés à la gestion de cette ressource précieuse.

En ce qui concerne l'eau douce, 99,4 % est retenue dans des glaciers, calottes glaciaires, ou piégée dans des nappes souterraines, souvent inaccessibles ou exploitables à des coûts élevés (**Figure I.1**)[7]. Moins de 0,2 % de cette eau douce se trouve en surface et est facilement accessible. Cette quantité minime d'eau de surface représente une ressource cruciale, non seulement pour l'irrigation et l'industrie, mais aussi pour répondre aux besoins en eau potable des populations humaines. Dans certaines régions, cette faible disponibilité impose une forte pression sur les ressources en eau douce, nécessitant la mise en place de stratégies de gestion durable pour éviter des pénuries potentielles et assurer un accès équitable[1].

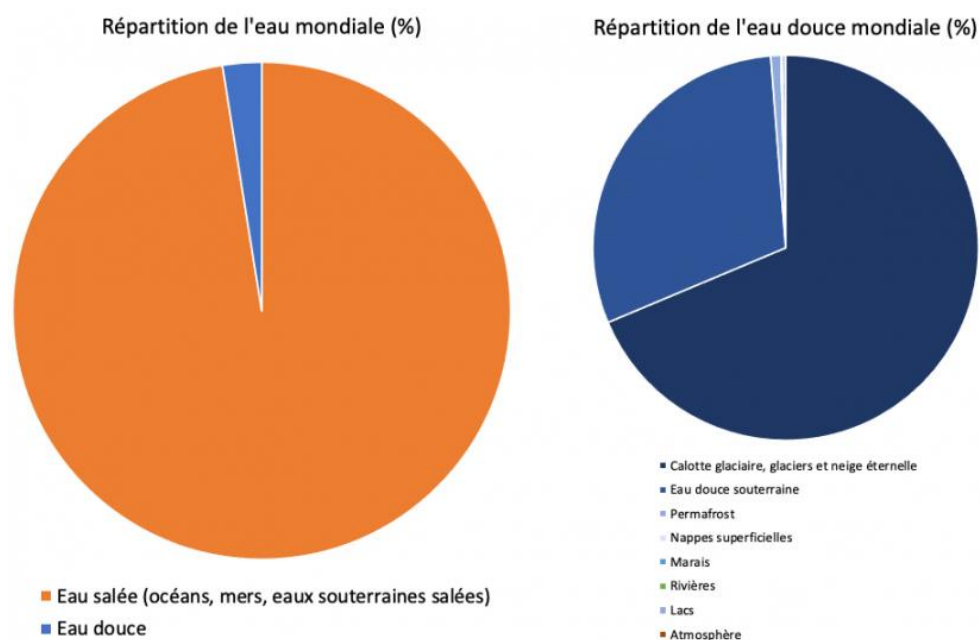


Figure I.1 : Disponibilité de l'eau salée et de l'eau douce.

La répartition géographique de l'eau douce est également inégale et crée des disparités entre les régions (**Figure I.2**). Tandis que certains pays, comme le Canada, disposent de vastes réserves d'eau douce, d'autres, notamment dans les régions arides du nord de l'Afrique, subissent des pénuries chroniques d'eau[8]. Cette répartition inégale entraîne des défis particuliers, notamment pour les pays en développement tels que l'Algérie, où l'eau douce est principalement utilisée dans le secteur agricole, indispensable pour la sécurité alimentaire[9]. À l'inverse, dans les pays industrialisés, les usages industriels de l'eau dominent, ce qui implique une gestion différente des ressources et des infrastructures spécifiques pour répondre aux besoins variés (**Figure I.3**).

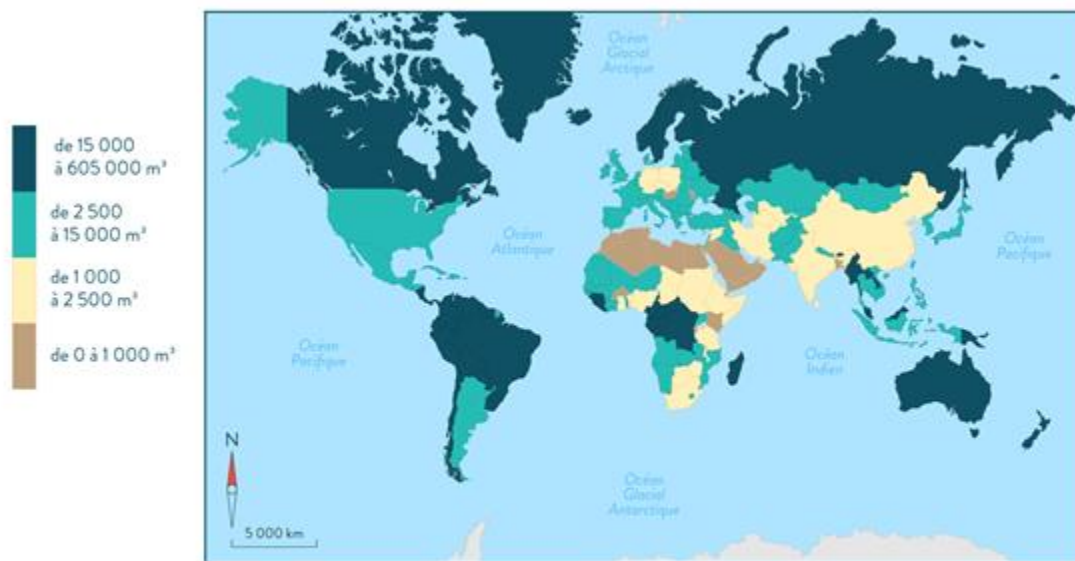


Figure I.2: Répartition géographique inégale de l'eau douce dans le monde.

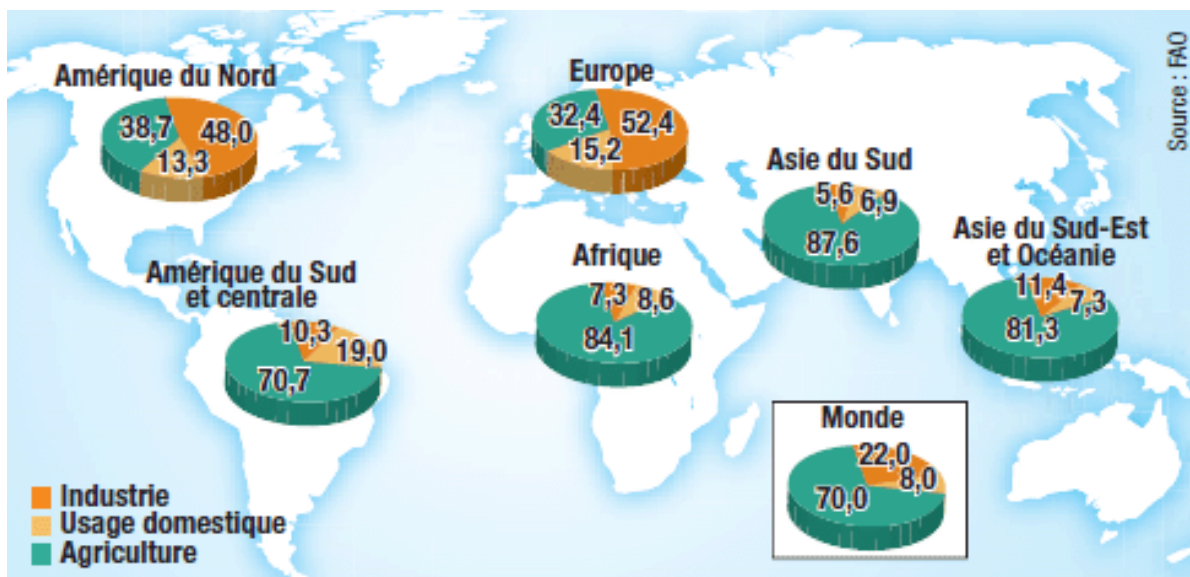


Figure I.3: Usage de l'eau douce par secteur dans les différentes régions du monde.

D'après l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) et l'UNICEF, environ 2,1 milliards de personnes, soit près de 30 % de la population mondiale, n'ont toujours pas accès à des services d'eau potable sécurisés. De plus, 4,4 milliards de personnes, soit 60 % de la population, ne disposent pas de services d'assainissement gérés de manière sûre[10]. Cette situation entraîne de graves conséquences pour la santé publique, l'hygiène et le bien-être, en particulier dans les régions les plus défavorisées. L'eau potable, devenue une denrée rare et précieuse, doit être protégée pour éviter la propagation de maladies hydriques et préserver les écosystèmes qui dépendent de cette ressource[11].

Face à ces défis, la prévention de la pollution de l'eau doit être une priorité mondiale. Il est crucial de protéger les ressources en eau contre les contaminants, qui menacent à la fois la santé humaine et les équilibres écologiques. Cela implique une gestion raisonnée de l'eau, qui intègre des pratiques durables et des traitements avancés pour dépolluer les eaux usées avant leur rejet dans l'environnement. De plus, des politiques de sensibilisation et d'éducation sont nécessaires pour encourager une utilisation responsable de cette ressource vitale, afin d'assurer sa disponibilité pour les générations futures[1].

II.1. Pollution des eaux :

Polluer une réserve d'eau, qu'elle soit superficielle ou souterraine, revient à en modifier les caractéristiques naturelles (physiques, chimiques, biologiques et bactériologiques) en y rejetant diverses substances sous forme solide (matières en suspension) ou dissoute. Ces polluants peuvent provenir de sources industrielles, agricoles, urbaines ou domestiques, et engendrent plusieurs conséquences graves [11]:

- Perturbation de l'équilibre biologique[12] : À court ou long terme, ces substances peuvent déséquilibrer l'écosystème aquatique, rendant toute vie animale et végétale incertaine. L'accumulation de substances toxiques dans la chaîne alimentaire peut même aboutir à la bioaccumulation de toxines, menaçant les espèces et les prédateurs qui s'en nourrissent, y compris les humains.
- Incompatibilité avec les usages humains[13] : La pollution de l'eau peut rendre celle-ci impropre à toute réutilisation future, que ce soit pour la production d'eau potable, les usages industriels, agricoles ou récréatifs. Cela complique les processus de traitement

pour obtenir de l'eau potable, augmentant les coûts et les moyens techniques nécessaires, souvent au-delà des capacités locales, notamment dans les zones à ressources limitées.

- Risque pour la santé humaine[1] : La contamination par des agents microbiologiques (bactéries, virus, parasites) et des produits chimiques toxiques peut rendre l'eau dangereuse à la consommation, exposant les populations à des maladies comme les infections gastro-intestinales, les intoxications, voire des maladies graves à long terme comme des cancers causés par des métaux lourds ou autres substances chimiques.
- Impact économique[14] : La pollution des ressources en eau affecte directement les secteurs économiques liés à l'eau, comme l'agriculture, la pêche et le tourisme. Elle réduit la productivité agricole, contamine les ressources halieutiques et rend certaines zones moins attractives pour les activités touristiques. Les coûts de traitement des eaux polluées augmentent aussi, grevant le budget des industries et collectivités locales.

II.1.1. Sources et facteurs de pollution de l'eau :

Les fortes pressions exercées sur les réserves d'eau douce dans de nombreuses régions du monde entraînent une dégradation inquiétante de leur qualité. Cette pollution provient essentiellement d'activités humaines variées (domestiques, industrielles et agricoles) qui génèrent des eaux usées, déversées dans l'environnement, soit directement, soit via des systèmes de collecte, avec ou sans traitement préalable. On distingue trois grandes catégories d'eaux usées [15].

a) Pollution des eaux usées provenant de l'agriculture[16] :

L'agriculture constitue une source significative de pollution des eaux en raison de l'utilisation extensive d'engrais et de pesticides. Elle est l'un des principaux responsables de la pollution diffuse, qui se propage de manière dispersée à travers les paysages agricoles. Les eaux de ruissellement issues des terres cultivées sont généralement riches en nitrates et en phosphates, présents sous des formes ioniques ou en quantités trop élevées pour être retenues par le sol ou assimilées par les cultures. En conséquence, ces substances nutritives s'écoulent vers les cours d'eau, les retenues et les nappes phréatiques, entraînant un enrichissement excessif en matières azotées et phosphatées. Ce phénomène, connu sous le nom d'eutrophisation, peut provoquer des algues toxiques et nuire à la biodiversité aquatique. De plus, la contamination par des résidus de pesticides peut affecter la qualité de l'eau, mettant en péril la santé des écosystèmes aquatiques et

celle des communautés humaines qui en dépendent. Par conséquent, il est essentiel de mettre en œuvre des pratiques agricoles durables afin de réduire cette pollution et de préserver la qualité des ressources en eau.

b) Pollution des eaux résiduaires industrielles[17]:

Les eaux usées industrielles sont des effluents liquides générés par les procédés de transformation des matières premières pour la production de biens industriels ou de consommation. Leurs propriétés varient en fonction des types d'industries. En plus de contenir des matières organiques, azotées et phosphorées, elles sont souvent chargées de diverses substances chimiques, à la fois organiques et métalliques. Selon le secteur industriel d'origine, elles peuvent aussi renfermer:

- Des graisses (provenant de l'industrie agroalimentaire et de l'équarrissage)
- Des hydrocarbures (issues des raffineries)
- Des métaux (provenant des traitements de surface et de la métallurgie)
- Des acides, des bases et autres produits chimiques (utilisés dans les industries chimiques, les tanneries)
- De l'eau chaude (générée par les circuits de refroidissement des centrales thermiques)
- Des matières radioactives (issues des centrales nucléaires et des traitements de déchets radioactifs).

Avant d'être déversées dans les réseaux de collecte, les eaux usées industrielles doivent être traitées. Elles ne peuvent être mélangées aux eaux domestiques que lorsqu'elles ne constituent plus un risque pour ces réseaux et ne compromettent pas le fonctionnement des stations d'épuration. Le traitement de ces rejets pose plusieurs défis. Le premier est lié à la variété des polluants présents dans ces effluents, tels que les métaux, hydrocarbures, solvants, polymères, huiles, graisses, et sels. Le second défi découle de la diversité de leur composition, qui varie en fonction du type d'industries. De plus, la variabilité de la charge et des débits à traiter à la sortie des usines nécessite l'utilisation de techniques suffisamment flexibles.

c) Pollution des eaux résiduaires domestiques[18]:

Les eaux usées domestiques sont principalement chargées de polluants organiques présents dans les eaux ménagères, ou grises (provenant des salles de bains et des cuisines), qui contiennent souvent des détergents, des graisses, des solvants et des débris organiques. En revanche, les eaux de toilettes (rejets des WC) présentent une charge significative en divers éléments minéraux, matières organiques azotées, ainsi que des germes fécaux et pathogènes. Parmi les matières minérales, on trouve des chlorures, des phosphates, des sulfates, etc. Les matières organiques comprennent des composés ternaires, tels que les sucres et les graisses, qui sont constitués de carbone, d'oxygène et d'hydrogène, mais peuvent aussi contenir de l'azote, et dans certains cas, du soufre, du phosphore, du fer, etc. En plus des matières organiques classiques, les eaux usées domestiques renferment également des contaminants émergents tels que des résidus de médicaments, des produits de soins personnels et des perturbateurs endocriniens.

III. Historique des colorants :

Un colorant est une substance chimique, solide ou liquide, qui, lorsqu'elle se dissout dans le milieu dans lequel elle est ajoutée, forme un mélange homogène et modifie la couleur du support. Son rôle principal est de donner une teinte spécifique à un objet ou matériau. En chimie, un colorant se définit par sa capacité à absorber certaines longueurs d'onde de la lumière visible et à offrir une couleur stable malgré les effets de facteurs physiques ou chimiques, comme la lumière ou les agents oxydants[19]. Typiquement, une molécule de colorant se compose de deux éléments principaux : un chromophore et un ou plusieurs groupes auxochromes. Les colorants se caractérisent par leur capacité à absorber la lumière dans le spectre visible (entre 380 et 750 nm). La couleur observée résulte de l'absorption sélective d'énergie lumineuse par des groupes d'atomes spécifiques, appelés chromophores, présents dans la molécule appelée chromogène. Plus le chromophore a une facilité à céder un électron, plus la couleur est intense[20]. Des groupes d'atomes supplémentaires, appelés auxochromes, peuvent intensifier ou modifier la couleur en interagissant avec le chromophore[19]. Les chromophores sont souvent des structures aromatiques ou pseudo-aromatiques, caractérisées par des liaisons conjuguées (liaisons π) et des électrons délocalisés (électrons π) ; ils peuvent également inclure des complexes métalliques. Les colorants diffèrent entre eux par leurs combinaisons d'orbitales moléculaires, chaque molécule possédant des niveaux d'énergie spécifiques qui influencent les transitions électroniques et la

coloration[21]. Les auxochromes, comme les groupes NH_2 , OH , COOH et SO_3H , sont des groupements ionisables qui augmentent la solubilité dans l'eau et renforcent l'adhésion du colorant au substrat. Ils enrichissent ou appauvrissent également le chromophore en électrons, ce qui influence la longueur d'onde (et donc la couleur) de la lumière absorbée, ainsi que l'intensité de cette absorption. De plus, les auxochromes facilitent l'application du colorant en milieu aqueux et renforcent la fixation du colorant sur le support[17].

Le **tableau1.1** présente les groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité décroissante.

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante[22].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo ($-\text{N}=\text{N}-$)	amine primaire (Amino $-\text{NH}_2$)
Nitroso ($-\text{N}=\text{O}$ ou $-\text{N}-\text{OH}$)	amine secondaire (Méthylamino $-\text{NHCH}_3$)
Carbonyle ($>\text{C}=\text{O}$)	amine tertiaire (Diméthylamino $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$)
Vinyl ($-\text{C}=\text{C}-$)	Hydroxyl ($-\text{HO}$)
Nitro ($-\text{NO}_2$ OU $=\text{NO}-\text{OH}$)	Alkoxy ($-\text{OR}$)
thiocarbonyle ($>\text{C}=\text{S}$)	Groupes donneurs d'électrons
Méthine ($-\text{CH}=$, $-\text{CR}=$)	NH_3 , $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$.
Azométhine ($-\text{CH}=\text{NH}$)	Iodi (I^-)
Azométhine N substitué ($-\text{CH}=\text{N}-$)	Bromo (Br^-)
Azoxy ($-\text{N}=\text{N}$ OU $-\text{N}-\text{N}-$)	Chloro (Cl^-)

III.1. Applications Industrielles et Usages des Colorants :

Les colorants sont largement employés dans de nombreux secteurs industriels en raison de leur capacité à conférer des couleurs durables et spécifiques aux produits. Dans l'industrie textile, par exemple, ils sont essentiels pour donner une vaste gamme de teintes aux fibres naturelles et synthétiques, répondant ainsi aux exigences de mode et de design. De même, dans l'industrie du papier, les colorants sont utilisés pour produire des papiers colorés destinés à des usages variés, comme l'emballage, la publicité et les produits artistiques.

Dans le secteur agroalimentaire, les colorants jouent un rôle crucial en permettant d'améliorer l'apparence des produits alimentaires, les rendant plus attrayants pour les consommateurs. Ils sont aussi présents dans l'industrie cosmétique, où ils servent à colorer divers produits tels que les rouges à lèvres, les fards et les produits capillaires, contribuant ainsi à l'innovation et aux préférences esthétiques des utilisateurs.

L'industrie des matières plastiques utilise des colorants pour personnaliser l'aspect visuel des plastiques destinés aux produits de consommation, aux emballages, et aux composants industriels, garantissant ainsi une esthétique uniforme et attractive. Dans le domaine pharmaceutique, les colorants sont intégrés aux médicaments et aux capsules pour les identifier visuellement et améliorer l'acceptabilité du produit par les patients.

Enfin, les colorants trouvent également des applications dans des domaines plus techniques, tels que l'électronique (coloration des câbles et composants pour un repérage facile), l'automobile (teintures des intérieurs et des revêtements extérieurs), et même dans les technologies médicales (coloration des tissus dans les diagnostics biologiques). La diversité de leurs applications témoigne de l'importance des colorants dans notre vie quotidienne et de l'innovation continue dans leurs formulations pour répondre aux normes de qualité, de sécurité et de durabilité de chaque industrie [23].

III.2. Classification des colorants :

Depuis la découverte de la mauvéine par Perkin en 1856 et de la fuchsine par Verguin en 1858, des milliers de colorants ont été développés. Aujourd'hui, on compte plus de 10 000 colorants produits industriellement, nécessitant un système de classification structuré[24].

Les colorants sont souvent classés selon leur constitution chimique, basée sur la nature des chromophores : azoïque, anthraquinone, triarylméthane et phtalocyanine [25]. D'autres classifications reposent sur les technologies d'application, différenciant les colorants anioniques (acides, mordants, directs, réactifs, au soufre) des colorants cationiques (basiques) [21]. Les noms commerciaux des colorants font généralement référence à l'index des couleurs (Color Index, C.I.), qui regroupe chaque colorant sous un numéro de référence avec des informations essentielles telles que sa formule chimique, sa couleur, sa résistance à la lumière et aux agents chimiques, et ses principaux domaines d'utilisation [23].

En résumé, les colorants peuvent être classés selon leur utilisation (réactifs, dispersés, mordants, etc.), leur structure chimique (azoïque, anthraquinonique, etc.), ou leurs propriétés spécifiques, comme la nuance de couleur.

III.2.1. Classification chimique :

La classification des colorants selon leur structure chimique est basée sur la nature du groupe chromophore. Ce dernier est responsable de l'absorption de la lumière et, par conséquent, de la couleur observée[26].

a) Les colorants triphénylméthanes[27] :

Le triphénylméthane (**figure I.4**) est un dérivé du méthane, formé de trois anneaux phényles attachés à un atome de carbone central. Cette structure hydrocarbonée sert de base pour de nombreux colorants.

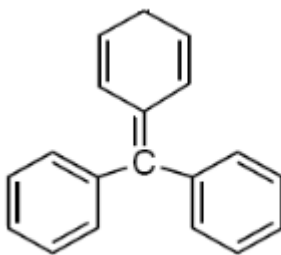


Figure I.4 : Structure du colorant triphénylméthane

b) Les colorants xanthènes :

Les xanthènes (**figure I.5**) sont des composés organiques à structure tricyclique, constitués d'un cycle pyrane encadré par deux cycles benzéniques. Les colorants de cette famille se distinguent par leur forte fluorescence et sont couramment utilisés dans les colorants alimentaires, cosmétiques, textiles et pour l'impression[28].

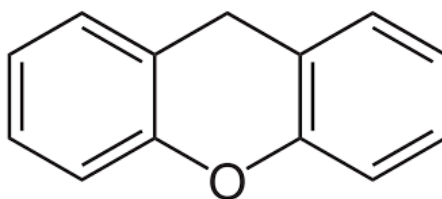


Figure I. 5 : Structure moléculaire d'un colorant xanthène

c) Les colorants indigoïdes[28] :

Les colorants indigoïdes (**figure I.6**) tirent leur nom de l'indigo, l'un des colorants les plus anciens, comparable à la pourpre, un dérivé de l'indigo dibromo-6,6. De nombreux dérivés de l'indigo ont été synthétisés par l'ajout de différents substituants sur la molécule d'origine. Les variantes contenant du sélénium, du soufre ou de l'oxygène produisent des effets hypochromes, avec des teintes allant de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont réputés pour leur grande résistance au lavage, bien que leur solidité à la lumière soit modérée. Ils sont utilisés dans les industries du textile, de la pharmacie, de la confiserie, ainsi que pour les diagnostics médicaux.

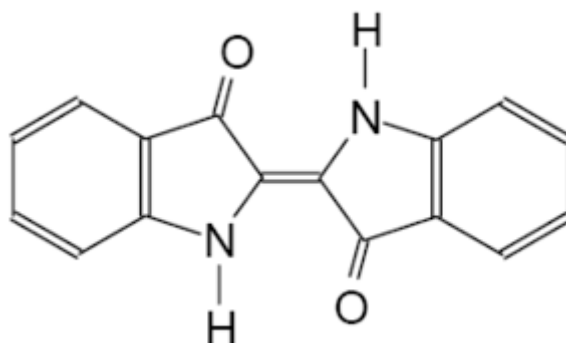


Figure I.6 : Structure de colorants indigoïde

d) Les colorants azoïques :

Les colorants azoïques (**figure I.7**) se caractérisent par la présence d'un groupement azo ($-N=N-$) reliant deux cycles benzéniques. Ce type de colorant est très utilisé dans l'industrie textile en raison de sa grande résistance à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxygène[29].

Cependant, leur présence dans les effluents industriels pose des risques environnementaux, car ces composés sont toxiques, cancérigènes, stables et très résistants à la biodégradation, rendant les traitements conventionnels inefficaces[30].

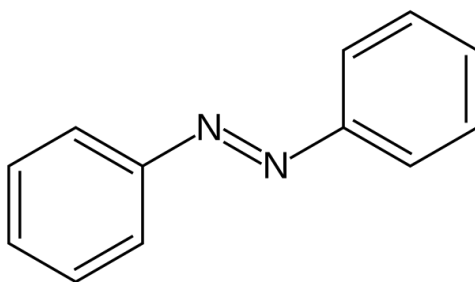


Figure I.7 : Structure de la molécule azoïque.

e) Les colorants anthraquinoniques[31] :

Les colorants anthraquinoniques (**figure I.8**) sont des dérivés de l'anthracène, avec l'anthraquinone comme molécule de base. Ce composé possède un groupe chromophore carbonyle ($>C=O$) intégré à un noyau quinonique. On trouve naturellement l'anthraquinone dans certaines plantes, telles que la bourdaine, le séné, l'aloès et la rhubarbe. Ces colorants sont principalement utilisés pour teindre les fibres de polyester, d'acétate et de triacétate de cellulose.

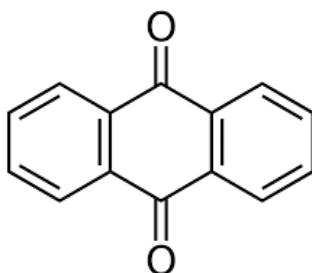


Figure I.8 : Molécule de colorante anthraquinone

f) Les colorants nitrés et nitrosés[32] :

Les colorants nitrés et nitrosés se distinguent par la présence d'un groupement nitro ($-\text{NO}_2$) en position ortho par rapport à un groupe donneur d'électrons, formant une structure relativement simple. Ces composés sont principalement utilisés comme colorants anioniques dispersés ou comme pigments, avec des nuances limitées au jaune et au brun. En raison de leur faible intérêt industriel, ces colorants sont moins courants (**figure I.9**).

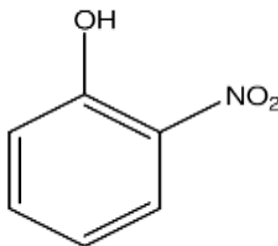


Figure I.9: Structure de la molécule d'un colorant nitré et nitrosé.

g) Les phtalocyanines [33]:

Les phtalocyanines se distinguent par une structure complexe incluant un atome métallique central. Elles sont synthétisées par la réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique. Ces composés sont largement utilisés dans la production d'encre, dans l'industrie des pigments pour peinture, ainsi que pour la teinture des fibres textiles (**figure I.10**).

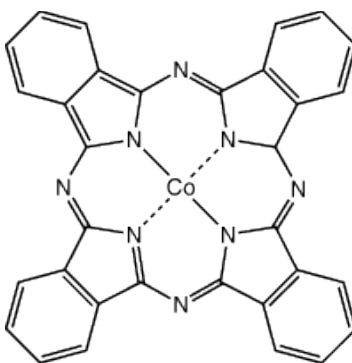


Figure I.10 : Structure de la molécule d'un colorant phtalocyanine

III.2.2. Classification tinctorial :

Alors que la classification chimique est essentielle pour le fabricant de teintures, le teinturier privilégie une classification basée sur le domaine d'application. Cette approche fournit des informations sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour différentes fibres et le type de fixation utilisé. L'intensité de cette liaison varie selon qu'elle est ionique, par hydrogène, de van der Waals ou covalente. Les colorants peuvent être classés en plusieurs catégories selon leur mode d'application : colorants acides, colorants directs, colorants mordants, colorants basiques, colorants pigmentaires, colorants de cuve, colorants soufrés, colorants réactifs et colorants dispersés. Certains de ces colorants, appelés pigments, sont insolubles dans l'eau. On distingue les différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxchromes [34].

A. Colorants acides ou anioniques[35] :

Ces colorants, très solubles dans l'eau grâce à la présence de groupes sulfonate ou carboxylate, sont ainsi nommés en raison de leur utilisation dans des bains de teinture légèrement acides. Ils sont principalement utilisés pour teindre des fibres animales comme la laine et la soie, ainsi que certaines fibres synthétiques modifiées, telles que le nylon et le polyamide. L'affinité entre le colorant et la fibre provient des liaisons ioniques formées entre les groupes acides sulfoniques du colorant et les groupes amino des fibres textiles, ce qui favorise une fixation durable des couleurs. La **figure I.11** illustre un exemple de structure.

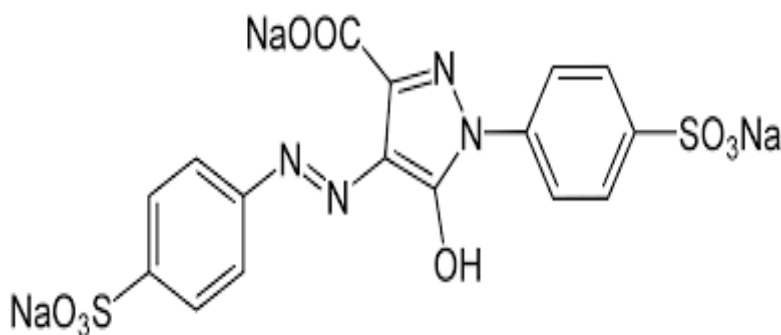


Figure I .11: colorant acide (tartrazin)

B. Colorants basiques ou cationiques [35]:

Caractérisés par des ions positifs et connus pour leurs nuances éclatantes, les colorants basiques sont composés de grandes molécules sous forme de sels solubles dans l'eau. Ils ont une affinité naturelle pour la laine et la soie et peuvent aussi être appliqués sur le coton. Toutefois, leur résistance au lavage sur ces fibres naturelles reste faible. Les colorants basiques ont gagné en popularité avec l'émergence des fibres acryliques, sur lesquelles ils produisent des teintes vives et résistantes, idéales pour les textiles nécessitant une grande intensité de couleur. La **figure I.12** représente la structure du méthylène, un colorant basique.

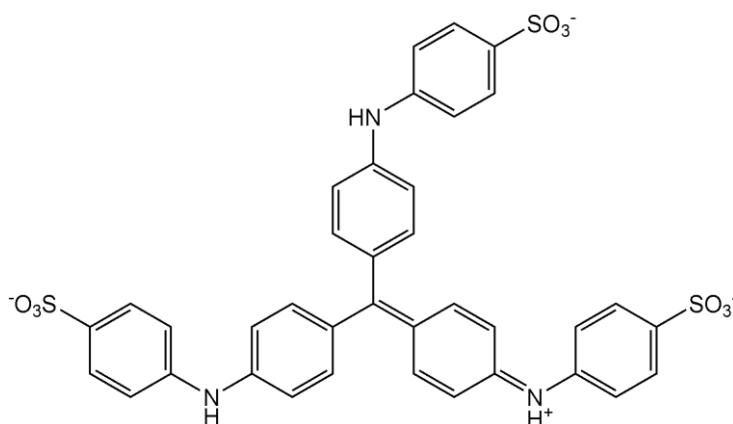


Figure I.12:colorant basique (Bleu de méthylène)

C. Colorants de cuve [36]:

Ces colorants sont insolubles dans l'eau dans leur forme initiale et nécessitent une réduction alcaline pour être transformés en leucodérivés solubles. Une fois appliqués sur la fibre, le colorant est oxydé in situ pour redevenir insoluble, assurant ainsi une excellente fixation. Les colorants de cuve sont très résistants aux agents extérieurs, tels que le lavage et les rayons UV, ce qui les rend particulièrement adaptés aux fibres cellulosiques comme le coton, le lin, et la rayonne. L'indigo, par exemple, est un colorant de cuve emblématique, très utilisé pour teindre les tissus en denim.(**figure I . 13**)

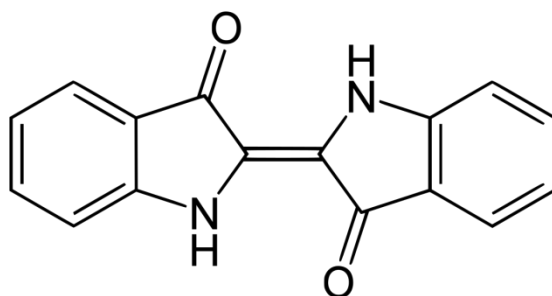


Figure I.13: Colorant de cuve (Indigo)

D. Colorants directs[35] :

Ces colorants peuvent contenir ou former des charges positives ou négatives, qui interagissent électrostatiquement avec les charges opposées des fibres. Leur particularité réside dans leur affinité pour les fibres cellulosiques sans nécessiter de mordant, une caractéristique qui découle de la structure plane de leurs molécules. Ils sont largement utilisés pour colorer les tissus en coton et autres fibres naturelles. (**Figure I.14**)

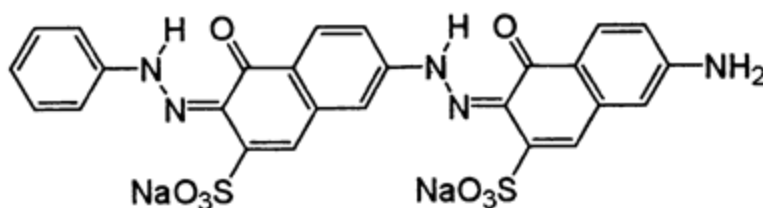


Figure I.14: Structure de la molécule d'un colorant direct (Red 16 rouges)

E. Colorants à mordants [31]:

Ces colorants possèdent généralement un ligand fonctionnel capable de se lier fortement avec des métaux comme l'aluminium, le chrome, le cobalt, le cuivre, le nickel ou le fer. Lorsqu'ils réagissent avec ces sels métalliques, ils forment des complexes colorés stables avec les fibres textiles, permettant ainsi une fixation intense et durable. Ce type de colorant est souvent utilisé

pour obtenir des teintes profondes et variées sur divers types de tissus. Un modèle de ce type de colorant est représenté en **Figure I.15**

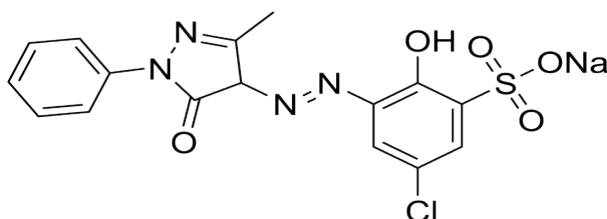


Figure I.15: Structure de la molécule d'un colorant à mordant.

F. Colorants réactifs [34]:

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores et sont nommés ainsi en raison de la présence de fonctions chimiques réactives. Ces groupes permettent la formation de liaisons covalentes fortes avec les fibres textiles, assurant une excellente solidité de la couleur. Ce type de colorant est particulièrement efficace pour les fibres naturelles comme le coton, car il crée une liaison chimique directe avec la fibre, garantissant une résistance durable au lavage et à la lumière. Un exemple représentatif de cette famille est illustré sur la **figure I.16**.

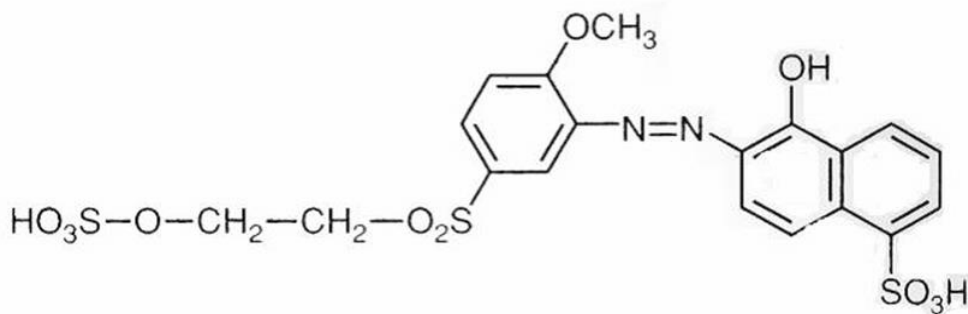


Figure I.16: Colorant réactif (vinylsulfone)

G. Colorants dispersés [37]:

Peu solubles dans l'eau, les colorants dispersés sont appliqués sous forme de particules fines dispersées dans le bain de teinture. À haute température, ces particules pénètrent les fibres synthétiques comme le polyester et s'y fixent, ce qui permet une teinture uniforme et résistante. Les colorants dispersés sont idéaux pour les fibres synthétiques, leur faible solubilité permettant une grande intensité de couleur sans affaiblir les fibres. (**Figure I.17**).

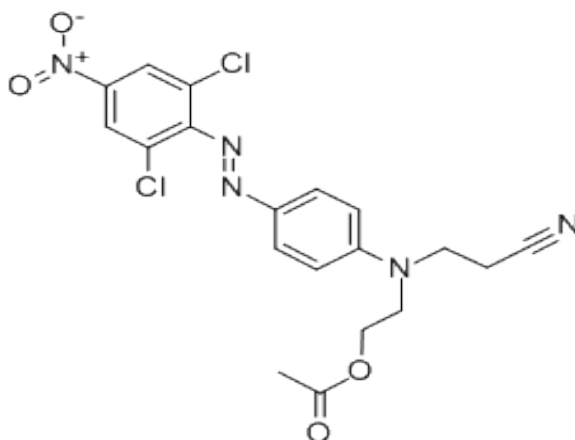


Figure I.17:Colorant dispersé (disperse orange 30)

III.3. Paramètres influençant la couleur des colorants [38]:

Les colorants peuvent varier en couleur en fonction de divers paramètres physiques et chimiques, influençant ainsi leur utilisation dans différentes applications. Voici les principaux facteurs :

- **Influence du pH :**

Certains colorants sont constitués de composés chimiques sensibles au pH, ayant des formes acides et basiques distinctes qui influencent leur couleur. Par exemple, les anthocyanes présentent des couleurs différentes en fonction de l'acidité ou de l'alcalinité du milieu. Ainsi, la couleur de ces colorants dépend du pH de la solution dans laquelle ils sont dissous, ce qui permet de les utiliser comme indicateurs de pH.

- **Influence du solvant :**

La couleur d'un colorant varie également selon le solvant utilisé. Par exemple, un colorant qui apparaît jaune-orange dans une solution aqueuse peut devenir violet dans un solvant non

polaire comme le cyclohexane. Ce phénomène est dû aux interactions spécifiques entre le solvant et les molécules du colorant, qui peuvent modifier la structure électronique du colorant et donc sa couleur.

- **Influence de la température :**

Certains colorants sont thermosensibles et peuvent subir des modifications chimiques ou structurelles en réponse à la température. Lorsqu'ils sont chauffés, ces colorants peuvent adopter de nouvelles formes moléculaires, entraînant un changement de couleur. Cela peut être particulièrement utile dans des applications où l'indication visuelle de la température est souhaitée, comme les encres thermochromiques.

- **Influence de la concentration :**

Bien que la concentration du colorant dans une solution ne modifie pas la couleur fondamentale, elle affecte l'intensité ou la teinte perçue. En général, une concentration plus élevée donne une couleur plus foncée ou saturée, tandis qu'en dessous d'un certain seuil, la couleur peut devenir indistincte et difficile à discerner, selon le solvant et le type de colorant utilisé.

- **Influence de la lumière :**

L'exposition prolongée à la lumière, surtout aux rayons ultraviolets, peut altérer la couleur de certains colorants par photodégradation. Cela peut entraîner un affadissement ou une modification de la teinte initiale, ce qui est particulièrement important dans les applications nécessitant une stabilité des couleurs, comme les textiles d'extérieur et les encres.

- **Effet des agents oxydants et réducteurs :**

Les colorants peuvent réagir différemment en présence d'agents oxydants ou réducteurs. Par exemple, l'exposition à l'oxygène ou au peroxyde d'hydrogène peut entraîner une décoloration de certains colorants, tandis que des agents réducteurs peuvent restaurer ou altérer leur couleur. Ce paramètre est essentiel dans des milieux où des produits chimiques sont souvent présents, comme en industrie chimique.

- **Interaction avec les ions métalliques :**

Certains colorants peuvent se lier aux ions métalliques, entraînant un changement de couleur. Par exemple, les colorants anthraquinoniques ou ceux contenant des groupes fonctionnels tels que l'acide carboxylique ou l'hydroxyle peuvent interagir avec des ions métalliques comme le fer, le cuivre ou le zinc, produisant des complexes de couleur

différente. Cette propriété est souvent utilisée dans les colorants complexes pour des applications textiles et de peinture.

- **Effet de la polarité du milieu :**

La polarité du solvant ou du milieu environnant peut affecter la couleur d'un colorant en modifiant la distribution électronique dans la molécule. Les solvants polaires, comme l'eau, interagissent différemment avec les colorants par rapport aux solvants non polaires comme le toluène, ce qui peut entraîner des variations de teinte.

- **Effet de l'humidité :**

L'humidité peut également influencer la couleur de certains colorants, surtout ceux utilisés dans des applications sensibles à l'eau, comme les pigments pour papier ou les encres. Une exposition élevée à l'humidité peut modifier la structure du colorant, entraînant un changement de couleur ou une diminution de son intensité.

- **Pression :**

Bien que moins courante, la pression peut affecter les colorants dans des conditions industrielles spécifiques, par exemple dans les procédés de teinture à haute pression pour les textiles. Une pression élevée peut influencer la densité de la solution et donc l'interaction entre les molécules de colorant, ce qui peut modifier leur apparence.

Ces paramètres supplémentaires permettent de mieux contrôler et de stabiliser la couleur des colorants dans divers environnements industriels, garantissant ainsi leur efficacité et leur durabilité en fonction des exigences des produits finaux.

III.4. Problèmes liés à la présence de colorants dans les eaux usées :

Les colorants industriels, en particulier ceux utilisés dans l'industrie textile, posent un problème environnemental et sanitaire majeur lorsqu'ils sont rejetés dans les eaux usées. Les colorants synthétiques, comme les colorants azoïques, sont largement utilisés pour leur stabilité et leur résistance aux dégradations chimiques, ce qui les rend difficiles à éliminer dans les systèmes de traitement classiques. Cependant, leur persistance dans les écosystèmes présente de nombreux risques [39].

- **Risques pour la santé humaine :** L'impact des colorants toxiques sur la santé humaine est bien documenté depuis la fin du 19^e siècle. En 1895, des études ont montré une augmentation

du nombre de cancers de la vessie chez les ouvriers du textile, attribuée à une exposition prolongée aux colorants azoïques. Depuis lors, des recherches ont révélé le potentiel cancérigène de ces substances pour l'homme et l'animal. Une fois libérés dans les eaux usées, ces colorants peuvent pénétrer les sources d'eau potable, exposant ainsi les populations à des risques de toxicité chronique[39].

- **Pollution et perturbation de l'écosystème aquatique :** Les rejets de colorants, qu'ils soient non traités ou partiellement traités, contribuent fortement à la pollution des écosystèmes aquatiques. Ces colorants réduisent la pénétration de la lumière dans les plans d'eau, bloquant la photosynthèse des plantes aquatiques et perturbant la chaîne alimentaire. La diminution de la photosynthèse entraîne une réduction de la production d'oxygène, ce qui peut provoquer une diminution de la diversité biologique, affectant ainsi l'ensemble de l'écosystème[39].
- **Eutrophisation et toxicité environnementale :** Les eaux usées contenant des colorants sont également susceptibles d'entraîner l'eutrophisation, un phénomène où une augmentation de nutriments (notamment l'azote et le phosphore) favorise une croissance excessive d'algues. Cela peut rapidement réduire la qualité de l'eau, provoquer des zones hypoxiques (pauvres en oxygène) et conduire à la mort de nombreuses espèces aquatiques. De plus, de nombreux colorants contiennent des métaux lourds et d'autres substances toxiques, qui s'accumulent dans les sédiments et les organismes aquatiques, créant une toxicité à long terme pour l'environnement et la santé humaine[39].
- **Résistance à la biodégradation :** Un des défis majeurs associés aux colorants synthétiques réside dans leur résistance aux processus naturels de biodégradation. La majorité des colorants industriels sont conçus pour résister à la décoloration et à la dégradation, ce qui fait qu'ils persistent dans l'environnement pendant de longues périodes. Ces molécules stables peuvent s'accumuler dans le sol et l'eau, ce qui rend leur élimination particulièrement difficile et coûteuse pour les installations de traitement des eaux[40].
- **Bioaccumulation et contamination de la chaîne alimentaire :** La persistance des colorants et des produits chimiques associés dans l'eau favorise leur bioaccumulation dans les organismes aquatiques, qui peuvent ensuite être ingérés par des animaux plus grands et, éventuellement, par l'homme. Cette accumulation dans la chaîne alimentaire expose les populations humaines à des substances potentiellement toxiques, dont certains composés sont cancérigènes ou toxiques à des niveaux faibles mais constants[40].

III.5. Généralités sur le Crystal Violet:

Le Crystal Violet, également connu sous le nom de violet de gentiane ou de cristal violet, est un colorant synthétique appartenant à la classe des triarylméthanés. Développé à la fin du 19^e siècle, il est reconnu pour son utilisation dans diverses applications industrielles et médicales. Son nom chimique est le chlorhydrate de violet de méthyle ($C_{25}H_{30}ClN_3$), et il se présente sous forme de poudre cristalline de couleur violette, qui peut être facilement dissoute dans l'eau et dans d'autres solvants organiques[41]. Les violets de méthyle se déclinent principalement en trois composés : le méthyl violet 2B, 6B et 10B. La seule différence structurelle entre ces composés réside dans le nombre de groupes méthyle présents sur le groupe imine, ce qui influence légèrement leur couleur ; plus le nombre de groupes méthyle est élevé, plus la couleur devient foncée. Le violet de méthyle est largement utilisé dans l'industrie textile pour teindre les fibres naturelles et synthétiques, grâce à sa capacité à offrir des couleurs vives et durables. Il trouve également sa place dans l'industrie cosmétique, où il est utilisé pour donner de la couleur à divers produits, tels que les vernis à ongles et les cosmétiques pour le visage. En outre, ce colorant est employé dans le domaine médical, non seulement comme agent de coloration dans des procédures de laboratoire, notamment pour la microscopie et la culture de micro-organismes, mais aussi comme traitement médical topique contre certains champignons, y compris *Candida albicans*. Cependant, l'utilisation du violet de méthyle n'est pas sans conséquences. Ce colorant présente des risques potentiels pour la santé humaine et l'environnement. Des études ont révélé que le violet de méthyle peut être toxique et mutagène, entraînant des préoccupations concernant son impact sur la santé lors d'une exposition prolongée. Par conséquent, il est essentiel de gérer et de traiter correctement les déchets contenant ce colorant afin de minimiser son impact environnemental[41].

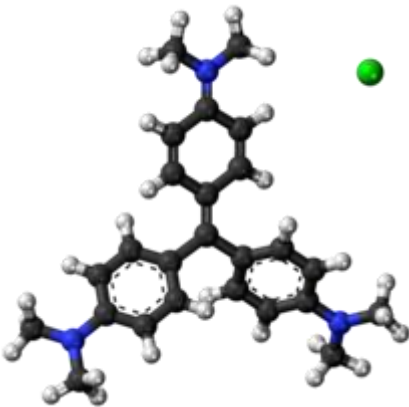
III.5.1. Propriétés et Structure du Crystal Violet:

Le Crystal Violet ou violet de méthyle est un colorant synthétique de la famille des triarylméthanés, existant principalement sous trois formes : méthyl violet 2B, 6B et 10B. La principale différence entre ces composés réside dans le nombre de groupes méthyle présents sur le groupe imine, ce qui influence l'intensité de leur couleur, avec une teinte plus foncée pour les variantes contenant plus de groupes méthyle. Le violet de méthyle a une structure chimique complexe qui lui confère une forte capacité à absorber la lumière visible, produisant des couleurs

violettes vibrantes. Ce colorant est très soluble dans l'eau et dans divers solvants organiques, ce qui facilite son utilisation dans les applications industrielles et de laboratoire. Sa stabilité chimique et sa résistance à la dégradation biologique en font un contaminant préoccupant pour l'environnement. De plus, le violet de méthyle présente des risques de toxicité et de mutagénicité, soulignant la nécessité de précautions lors de son utilisation, que ce soit dans l'industrie textile, cosmétique ou médicale[42].

Quelques propriétés chimiques et physiques du Crystal Violet sont présentées dans le **tableau I.2** ci-dessous :

Tableau I.2 : Propriétés chimiques et physiques de Crystal Violet[43].

Structure moléculaire	
Nom UICPA	chlorure de 4-[4,4'bis(diméthylamino)benzhydrylidène]cyclohexa-2,5-dien-1-llidène]diméthylammonium
Formule	C ₂₅ H ₃₀ ClN ₃
Poids moléculaire (g/mol)	407,979 ± 0,025 g/mol
Famille	triarylméthanes, Colorants Basiques
Synonymes	chlorure de méthylrosaniline
Point de fusion (°C)	215 °C
Solubilité dans l'eau	4 g·l ⁻¹ (eau, 25 °C) ²
Couleur	violet
Aspect	poudre
Nature	Cationique
Ionisation	Basique
λ_{max}	584nm

III.5.2. Sources du Crystal Violet dans l'Environnement :

Le Crystal Violet pénètre dans l'environnement principalement par les effluents industriels issus des secteurs textile et cosmétique, où il est utilisé comme colorant pour diverses matières. Les laboratoires de microbiologie contribuent également à sa dissémination, en raison de son utilisation dans la coloration des échantillons bactériens et autres applications scientifiques. Les eaux usées contenant du violet de méthyle représentent un problème de pollution majeur, car ce colorant est résistant à la dégradation naturelle, persistant longtemps dans les écosystèmes aquatiques. Cette persistance entraîne des risques écologiques, notamment en perturbant la photosynthèse des plantes aquatiques et en affectant les organismes aquatiques par sa toxicité. La gestion de ses sources de rejet et le traitement approprié des effluents sont essentiels pour minimiser son impact environnemental[44].

III.5.3. Toxicité du Violet de Méthyle :

Le violet de méthyle est un colorant reconnu pour ses propriétés toxiques et mutagènes, suscitant des préoccupations en matière de santé publique et de sécurité environnementale. Des études ont mis en évidence ses effets potentiellement cancérigènes chez l'homme et l'animal. En raison de sa capacité à pénétrer les membranes cellulaires, le violet de méthyle peut provoquer des altérations au niveau de l'ADN, contribuant ainsi à des mutations génétiques. Cet aspect toxicologique a conduit plusieurs organismes de santé, tels que l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), à classer le violet de méthyle comme un produit chimique dangereux, dont l'utilisation devrait être strictement contrôlée. Dans l'environnement, ce colorant est persistant, bioaccumulable et difficile à dégrader biologiquement, ce qui en fait un polluant préoccupant. Lorsqu'il est rejeté dans les systèmes aquatiques, le violet de méthyle peut perturber la vie aquatique en s'accumulant dans les tissus des organismes marins et en affectant la chaîne alimentaire[44]. De plus, il peut interférer avec la photosynthèse des plantes aquatiques en bloquant la transmission de la lumière, ce qui perturbe l'équilibre écologique des milieux aquatiques. En laboratoire, le contact direct avec le violet de méthyle peut irriter la peau et les yeux, et l'inhalation de ses poussières ou vapeurs peut provoquer des effets respiratoires. Ces risques nécessitent une manipulation prudente et des équipements de protection individuelle

(EPI) pour les personnes exposées. L'élimination et le traitement des déchets contenant du violet de méthyle sont également essentiels pour limiter son impact sur la santé et l'environnement[2].

IV. Méthodes conventionnelles de traitement des effluents issues des colorants:

Les principales techniques d'élimination des polluants des effluents peuvent être classées en trois catégories : physique, chimique et biologique (4). Différentes technologies sont largement utilisées pour le traitement des eaux usées, notamment la filtration membranaire (osmose inverse, ultrafiltration, nanofiltration, etc.), l'adsorption, ainsi que les procédés d'oxydation avancée chimiques et électrochimiques (AOPs/EAOPs), incluant Fenton, électro-Fenton (EF), photo-Fenton, coagulation-floculation, oxydation anodique (AO), peroxyde d'hydrogène, photolyse avec rayonnement UVC ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$), ainsi que l'application de cultures pures et mixtes en conditions anaérobies et/ou aérobies [45].

IV.1. Méthodes biologiques :

Comparé à d'autres procédés physiques et chimiques, le traitement biologique peut souvent être considéré comme l'alternative la plus économique. Les méthodes biologiques telles que l'adsorption par la biomasse microbienne (vivante ou morte), la dégradation microbienne, les systèmes de biorestauration et la décoloration fongique sont largement utilisées pour le traitement des effluents textiles, car de nombreux micro-organismes, y compris les algues, les bactéries, les champignons et les levures, peuvent accumuler et dégrader divers polluants[25].

IV.2. Méthodes chimiques :

Les méthodes chimiques utilisées pour la décoloration des eaux usées colorées comprennent l'électroflottation, la précipitation-floculation avec $\text{Fe(II)}/\text{Ca(OH)}_2$, les méthodes d'oxydation conventionnelles avec des agents oxydants (ozone), la coagulation combinée avec flottation et filtration, les procédés électrochimiques, la coagulation électrocinétique et l'irradiation.

Le processus de coagulation-floculation se déroule en plusieurs phases successives : coagulation, floculation et sédimentation. La première étape est un processus chimique consistant à neutraliser la charge des suspensions colloïdales pour les déstabiliser. La deuxième étape, la floculation, est un processus physique visant à regrouper les petites particules[46].

IV.3. Méthodes physiques :

Diverses méthodes physiques sont couramment utilisées, telles que les procédés de filtration membranaire (osmose inverse, nanofiltration, électrodialyse, etc.) et les techniques d'adsorption. Le principal inconvénient de la technologie des membranes est que l'encrassement de celles-ci limite leur durée de vie. Par conséquent, dans toute étude de viabilité économique, le coût des remplacements périodiques doit être pris en compte. De nombreuses méthodes de traitement conventionnelles pour l'élimination des colorants, comme l'échange d'ions, la coagulation, l'électroflottation, l'extraction par solvant, la filtration, l'ozonation et l'oxydation biologique, sont généralement inefficaces, coûteuses et inadaptées à un large éventail d'eaux usées colorées [46]

Tableau 1.3 : Avantages et inconvénients des technologies existantes et émergentes pour l'élimination des colorants[47].

Méthodes biologiques	Avantages	Inconvénients
Traitements biologiques	Souvent l'alternative la plus économique.	Différentes limitations dans l'application, y compris des contraintes techniques, la sensibilité aux variations diurnes et la toxicité de certains produits chimiques. Nécessite une grande superficie de terrain / Moins de flexibilité dans la conception et l'exploitation / Incapable d'éliminer efficacement la couleur avec les procédures de biodégradation actuellement utilisées / De nombreux colorants organiques sont résistants à la dégradation en raison de leur origine organique synthétique ainsi que de leurs structures chimiques complexes, bien que beaucoup d'entre eux soient

		dégradés / Comme les colorants azoïques sont des xenobiotiques, ils ne se dégradent pas totalement.
Biodégradation (Processus de traitement conventionnel).	Économiquement attractif Traitement acceptable par le public.	Processus lent / Nécessité de créer un environnement optimal favorable / Exigences en matière de maintenance et de nutrition.
Biomasse (Processus émergent d'élimination).	faible coût de fonctionnement / Bonne efficacité et sélectivité / Aucun effet toxique sur les micro-organismes.	Processus lent / La performance dépend de certains facteurs externes (pH, sels).
Bioadsorbants sélectifs (Processus émergent d'élimination).	Économiquement attractif La régénération n'est pas nécessaire Haute sélectivité.	Nécessite une modification chimique Processus non destructive.

Méthodes chimiques	Avantages	Inconvénient
Coagulation-floculation (Traitement conventionnel conventionnel)	Utile pour la décoloration des colorants dispersés Simple Économiquement réalisable	Faible efficacité de décoloration pour les colorants réactifs et de cuve/ N'élimine pas n'élimine pas les colorants acides et réactifs de faible poids moléculaire Production importante de boues chimiques boues chimiques/problème d'élimination La méthode peut parfois ne pas réussir à d'éliminer les couleurs de l'eau parce que les particules en flocons ne se déposent pas Efficacement Possibilité d'apparition d'un problème problème de pollution secondaire en raison l'utilisation excessive de produits chimiques
Méthodes d'oxydation avancées (Procédés d'élimination)	Dégradation des polluants/Facilité d'application Application/Agents oxydants puissants/Vitesse des réactions d'oxydation Utilisation individuelle/ Synergie (procédés AOP hybrides) Les radicaux hydroxyles réagissent avec la plupart des colorants avec des constantes de réaction à taux élevé Oxydation d'une portion substantielle des composés organiques et inorganiques complexes présents dans les effluents textiles	Dégradation des produits toxiques initiaux et de leurs sous-produits chimiques, colorants, pesticides Production de boues de fer dans le procédé Fenton Économiquement non viable Contraintes techniques Forte demande en énergie électrique Consommation de réactifs chimiques

Méthodes d'oxydation avancées (Procédés d'élimination)	Pas de production de boues / Peu ou pas de consommation de produits chimiques / Efficacité pour les colorants récalcitrants Utile pour la décomposition de certains groupes fonctionnels, y compris les anneaux aromatiques complexes, et également efficace pour la dégradation des chromophores des colorants (liaisons doubles conjuguées)	Formation de sous-produits Faible taux de dégradation comparé aux procédés AOP_s
Oxydation chimique. (O ₃ /H ₂ O ₂ , etc.)	Pas de production de boues et réduction des mauvaises odeurs dans la combinaison de lumière UV et H₂O₂ / Moindre production de boues lors de l'ozonation Les techniques hybrides ont des temps de traitement réduits. Processus rapide et efficace.	Potentiel de formation de sous-produits toxiques pendant l'ozonation, même à partir de colorants biodégradables. Utilisation de produits chimiques coûteuse La température, le pH et les sels peuvent affecter la stabilité de l'ozone. Une surveillance continue du pH des effluents textiles est nécessaire pour une décomposition plus rapide de l'ozone. Coût énergétique plus élevé dans les méthodes hybrides

Méthodes physiques	Avantages	Inconvénients
Processus de filtration sur membrane (Processus de récupération établis)	Fort potentiel de recyclage des colorants réactifs hydrolysés et des auxiliaires, réduisant simultanément la DBO ₅ , la DCO et la couleur. Traitement de tous les types de colorants/Production d'un effluent traité de haute qualité	Coûts d'investissement initiaux élevés, hautes pressions / incapacité à traiter de grands volumes, traitement de grands volumes, risque de colmatage de la membrane. Génération de déchets supplémentaires, y compris l'amidon et les colorants insolubles dans l'eau comme le colorant indigo.
adsorption	Efficace, faible coût initial, flexible, conception simple, facile à utiliser et insensible aux contaminants toxiques N'entraîne pas la formation de substances nocives substances nocives	Non sélectif pour certains adsorbants Processus non destructif Production de déchets.
Adsorption sur charbon actif (Procédé de traitement conventionnel)	L'adsorbant le plus efficace Grande capacité Produit un effluent traité de haute qualité	Non sélectif / inefficace contre les colorants dispersés et les colorants de cuve La régénération est coûteuse et entraîne la perte de l'adsorbant/ Procédé non destructif

V. Conclusion:

Dans ce chapitre, nous avons vu que la pollution de l'eau est un problème majeur causé par les rejets industriels, notamment les colorants. Cette pollution affecte les écosystèmes et met en danger la santé humaine.

Pour limiter ces impacts, plusieurs techniques de traitement des eaux usées ont été développées, comme les méthodes physiques, chimiques et biologiques. Cependant, une gestion durable de l'eau est nécessaire, surtout dans les régions où les ressources en eau douce sont limitées.

Il est donc essentiel de réduire la pollution et de protéger les ressources en eau afin d'assurer un accès à l'eau potable pour les générations futures.

Références bibliographiques

- [1] P. Drechsel, *L'irrigation avec des eaux usées et la santé: évaluer et atténuer les risques dans les pays à faible revenu*. Québec: Presses de l'Université du Québec, 2011.
- [2] S. Mani et R. N. Bharagava, « Exposure to Crystal Violet, Its Toxic, Genotoxic and Carcinogenic Effects on Environment and Its Degradation and Detoxification for Environmental Safety », *Rev. Environ. Contam. Toxicol. Vol. 237*, vol. 237, p. 71-104, 2016, doi: 10.1007/978-3-319-23573-8_4.
- [3] A. Bazargan, Éd., *Photocatalytic Water and Wastewater Treatment*. IWA Publishing, 2022. doi: 10.2166/9781789061932.
- [4] T. H. Y. Tebbutt, *BASIC Water and Wastewater Treatment*. Butterworths, 1990.
- [5] U. Priyadarshini et R. Neelancherry, « Nanobiohybrids using organic nanoparticles for applications in water and wastewater treatment »
- [6] I. Tyagi, V. Kumar, et R. R. Karri, *Environmental Metagenomics, Water Quality and Suggested Remediation Measures of Polluted Waters: a Combined Approach*. Elsevier, 2024.
- [7] Y. Li, H. Chaudhuri, O. C. R. Filho, N. Guseva, et F. Bux, *BRICS Countries: Sustainable Water Resource Management and Pollution Control: Challenges and Opportunities*. Springer, 2024.
- [8] R. Colston *et al.*, « Nutrient recovery from water and wastewater », in *Resource Recovery from Water*, I. Pikaar, J. Guest, R. Ganigué, P. Jensen, K. Rabaey, T. Seviour, J. Trimmer, O. Van Der Kolk, C. Vaneckhaute, et W. Verstraete, Éd., IWA Publishing, 2022, p. 245-293. doi: 10.2166/9781780409566_0245.
- [9] R. Colston *et al.*, « Nutrient recovery from water and wastewater », in *Resource Recovery from Water*, I. Pikaar, J. Guest, R. Ganigué, P. Jensen, K. Rabaey, T. Seviour, J. Trimmer, O. Van Der Kolk, C. Vaneckhaute, et W. Verstraete, Éd., IWA Publishing, 2022, p. 245-293. doi: 10.2166/9781780409566_0245.
- [10] W. H. Organization (WHO), *Integrated management of childhood illness: a WHO/UNICEF initiative*. Geneva: World Health Organization, 1997.
- [11] H. G. Coskun, *Integration Of Information For Environmental Security Environmental Security Information Security Disaster Forecast And Prevention Water Resources Management*. Springer, 2008.
- [12] R. Colston *et al.*, « Nutrient recovery from water and wastewater », in *Resource Recovery from Water*, I. Pikaar, J. Guest, R. Ganigué, P. Jensen, K. Rabaey, T. Seviour, J. Trimmer, O. Van Der Kolk, C. Vaneckhaute, et W. Verstraete, Éd., IWA Publishing, 2022, p. 245-293. doi: 10.2166/9781780409566_0245.
- [13] Tran, Quang Nhat, et al. "Hydrate technology for water desalination in the Mekong Delta, Vietnam." *Heliyon* 10.19 (2024).

- [14] F. W. P. C. Administration, *The cost of clean water and its economic impact*. S.l: s.n, 1969.
- [15] P. K. Goel, *Water Pollution: Causes, Effects and Control*. New Age International, 2006.
- [16] H. Hettiarachchi et R. Ardakanian, *Safe Use of Wastewater in Agriculture: From Concept to Implementation*. Springer, 2018.
- [17] S. S. Muthu et A. Khadir, *Advanced Oxidation Processes in Dye-Containing Wastewater: Volume 1*. Springer Nature, 2022.
- [18] D. Mara, *Domestic Wastewater Treatment in Developing Countries*. Routledge, 2013.
- [19] S. Robinson, *A History of Dyed Textiles: Dyes, Fibres, Painted Bark, Batik, Starch-resist, Discharge, Tie-dye, Further Sources for Research*. Studio Vista, 1969.
- [20] U. S. T. Commission, *Census of Dyes and Other Synthetic Organic Chemicals, 1923*. U.S. Government Printing Office, 1924.
- [21] P. Singh, *Dye Pollution from Textile Industry: Challenges and Opportunities for Sustainable Development*. Springer Nature, 2024.
- [22] D. S. D. Tupare, *DYES: OVERVIEW (for Science Graduate & Post Graduate)*. Lulu Publication, 2021.
- [23] B. Kumar, *Dyes and Pigments - Insights and Applications: Insights and Applications*. BoD – Books on Demand, 2023.
- [24] P. Pandit, K. Singha, S. Maity, et S. Ahmed, *Textile Dyes and Pigments: A Green Chemistry Approach*. John Wiley & Sons, 2022.
- [25] D. Bhatia, N. R. Sharma, J. Singh, et R. S. Kanwar, « Biological methods for textile dye removal from wastewater: A review », *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, n° 19, p. 1836-1876, oct. 2017, doi: 10.1080/10643389.2017.1393263.
- [26] D. R. Waring et G. Hallas, *The Chemistry and Application of Dyes*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [27] S. N. Singh, *Microbial Degradation of Synthetic Dyes in Wastewaters*. Springer, 2014.
- [28] K. Hunger, *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*. John Wiley & Sons, 2007.
- [29] M. P. Shah, *Microbial Remediation of Azo Dyes with Prokaryotes*. CRC Press, 2022.
- [30] H. A. Erkurt, *Biodegradation of Azo Dyes*. Springer, 2010.
- [31] A. Gürses, M. Açıkyıldız, K. Güneş, et M. S. Gürses, *Dyes and Pigments*. Springer, 2016.
- [32] H. Zollinger, *Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments*. John Wiley & Sons, 2003.
- [33] K. Kadish, K. M. Smith, et R. Guilard, *The Porphyrin Handbook: Applications of Phthalocyanines*. Elsevier, 2000.
- [34] D. M. Yusuf, *GREEN DYES AND PIGMENTS: CLASSES AND APPLICATIONS*. Lulu.com, 2016.
- [35] N. N. Mahapatra, *Textile Dyes*. CRC Press, 2016.

- [36] D. A. Derrett-Smith et J. Gray, *The Identification of Vat Dyes on Cellulosic Materials*. Elsevier, 2017.
- [37] J. R. Aspland, *Textile Dyeing and Coloration*. AATCC, 1997.
- [38] P. Hauser, *Textile Dyeing*. BoD – Books on Demand, 2011.
- [39] W. Ahmad Khursheed, J. Kumari Nirmala, et B. Rashid Ajmal, *Impact of Textile Dyes on Public Health and the Environment*. IGI Global, 2019.
- [40] A. Reife et H. S. Freeman, *Environmental Chemistry of Dyes and Pigments*. John Wiley & Sons, 1996.
- [41] R. W. Sabnis, *Handbook of Acid-Base Indicators*. CRC Press, 2007.
- [42] S. S. Muthu et A. Khadir, *Advanced Removal Techniques for Dye-containing Wastewaters*. Springer Nature, 2021.
- [43] C. Cooksey, « Quirks of dye nomenclature. 7. Gentian violet and other violets », *Biotech. Histochem.*, vol. 92, n° 2, p. 134-140, févr. 2017, doi: 10.1080/10520295.2017.1286038.
- [44] W. P. de Voogt, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology Volume 237*. Springer, 2015.
- [45] K. Sathya, K. Nagarajan, G. Carlin Geor Malar, S. Rajalakshmi, et P. Raja Lakshmi, « A comprehensive review on comparison among effluent treatment methods and modern methods of treatment of industrial wastewater effluent from different sources », *Appl. Water Sci.*, vol. 12, n° 4, p. 70, avr. 2022, doi: 10.1007/s13201-022-01594-7.
- [46] N. Y. Donkadokula, A. K. Kola, I. Naz, et D. Saroj, « A review on advanced physico-chemical and biological textile dye wastewater treatment techniques », *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, vol. 19, n° 3, p. 543-560, sept. 2020, doi: 10.1007/s11157-020-09543-z.
- [47] E. Khalilzadeh Shirazi, « Investigations on the applicability of bentonite, dolomite and vermicompost as natural adsorbents for the decolorization of textile wastewater », doctoralThesis, Stuttgart : Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart ISWA, 2023. doi: 10.18419/opus-13358.

Chapitre II. Phénomène d'adsorption

I. Introduction

L'adsorption est un phénomène de surface essentiel dans de nombreuses applications industrielles et environnementales, où des molécules (adsorbats) adhèrent à la surface d'un matériau solide (adsorbant) en raison d'interactions à l'échelle moléculaire[1]. Ce processus, qui permet la séparation des composants d'un mélange en fonction de leurs affinités différentielles, est devenu indispensable dans des secteurs tels que le traitement de l'eau, la purification de l'air et la séparation chimique. Depuis les années 1960, les procédés de séparation par adsorption sont de plus en plus adoptés, en raison de leur efficacité et de leur polyvalence, rendant les adsorbants cruciaux dans la lutte contre la pollution et la valorisation des ressources[2].

Les adsorbants sont choisis pour leurs propriétés de surface uniques et leur forte affinité envers des molécules spécifiques, des caractéristiques largement déterminées par leur structure et leur composition chimique[3]. Qu'il s'agisse de matériaux naturels comme les argiles activées et le charbon actif ou d'adsorbants de pointe tels que les composites polymériques et les nanoparticules magnétiques, chaque type offre des avantages spécifiques en termes de sélectivité, de capacité et de régénération. L'efficacité de l'adsorption dépend de plusieurs facteurs, notamment la surface spécifique, la taille des pores et la chimie de surface de l'adsorbant, ainsi que des conditions externes telles que le pH, la température et la concentration[4].

Ce chapitre présente les mécanismes généraux de l'adsorption, en différenciant la physisorption et la chimisorption, et examine les paramètres clés influençant l'équilibre et la cinétique d'adsorption. Il propose également une classification des types d'adsorbants – tels que les tamis moléculaires, le gel de silice et les matériaux à base de carbone – en soulignant leurs propriétés et leurs applications dans les processus industriels actuels.

II. Phénomène d'adsorption

L'adsorption est un phénomène où des molécules en phase fluide (appelées adsorbats) se déposent sur la surface d'un solide, connu sous le nom d'adsorbant. Les composants d'un mélange n'ont pas tous la même vitesse ni la même affinité d'adsorption, ce qui entraîne un effet de séparation. Depuis les années 1960, les procédés de séparation par adsorption se sont imposés comme des opérations industrielles fréquentes[1], [2].

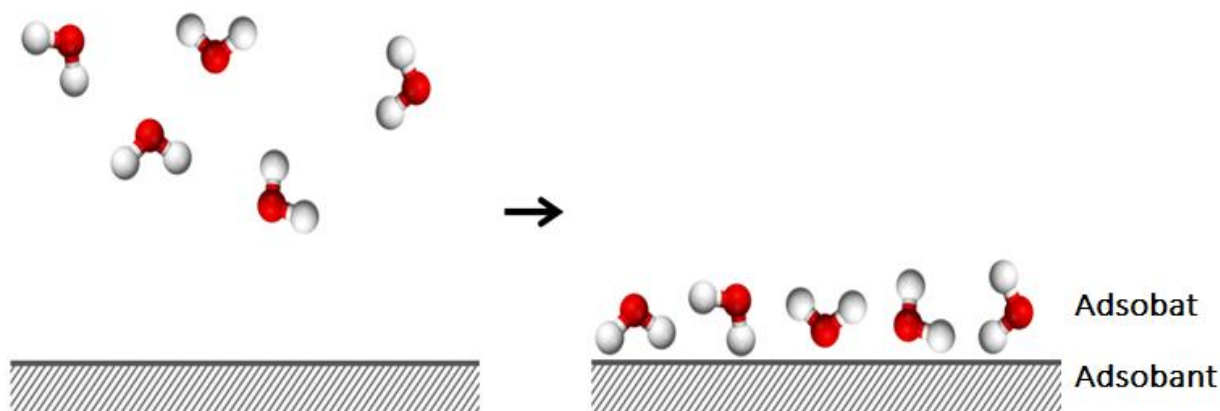


Figure II.1:Phénomène d'adsorption [5].

Le terme adsorption fait référence à la rétention de molécules gazeuses à la surface d'un solide, par opposition à l'absorption, qui désigne la rétention d'un gaz dans un liquide. Ce phénomène est principalement causé par des forces de Van Der Waals et des interactions électrostatiques, qui découlent de la polarité des surfaces et de la polarisabilité des molécules. Selon la nature des forces responsables de la formation de la couche interfaciale, on distingue deux types d'adsorption : l'adsorption physique (physisorption), qui repose sur des interactions faibles, et l'adsorption chimique (chimisorption), qui implique des liaisons chimiques plus fortes entre l'adsorbat et l'adsorbant.

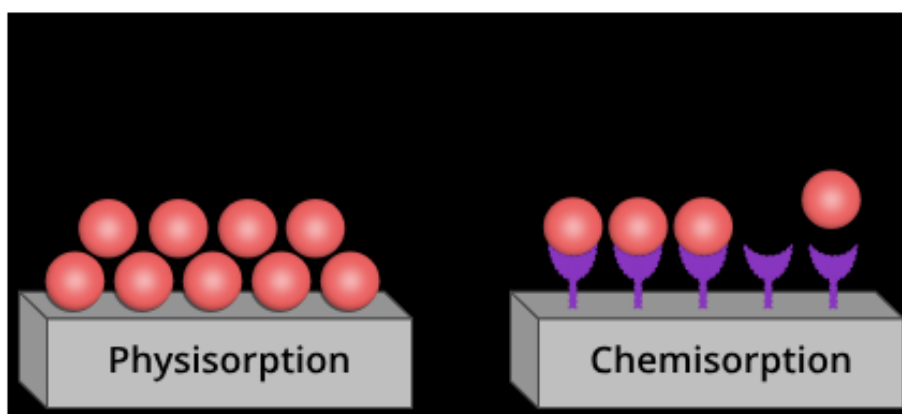


Figure II.2 : Représentation des interactions de physisorption et de chimisorption [6]

Les liaisons intermoléculaires dans le cas de la physisorption sont relativement faibles et peuvent donc être facilement rompues. La quantité de gaz adsorbée augmente avec la pression, pouvant

passer d'une fine couche moléculaire jusqu'à plusieurs couches formant une véritable phase liquide, particulièrement dans les micropores [7].

II.1. Adsorption physique :

La physisorption est un processus exothermique qui se produit sous forme de multicouches, avec une faible enthalpie d'adsorption, généralement entre 20 et 40 kJ/mol. Ce phénomène repose sur des interactions faibles entre les molécules, principalement les forces de Van der Waals et des interactions électrostatiques dues à la polarisation. Dans la majorité des cas, la physisorption est réversible [8]. L'adsorption physique est rapide, bien que souvent limitée par des phénomènes de diffusion. Ce processus entraîne une diminution de l'énergie libre et de l'entropie du système, le rendant ainsi exothermique. Cela explique pourquoi la physisorption se produit facilement à basse température, mais diminue lorsque la température augmente, conformément au principe de Le Chatelier. De plus, la physisorption est influencée par la surface de l'adsorbant : plus la surface est grande, plus l'adsorption est élevée. Les forces d'interaction impliquées sont comprises entre 5 et 40 kJ/mol, ce qui les rend relativement faibles et permet une désorption complète[8].

II.2. Adsorption chimique :

La chimisorption, ou adsorption chimique, se produit exclusivement sous forme de monocouche, car les interactions fortes qui la caractérisent empêchent facilement l'élimination des substances adsorbées de la surface solide. Elle se distingue par la formation de liaisons chimiques intenses entre les molécules de l'adsorbat et la surface de l'adsorbant, résultant généralement d'un échange d'électrons. Contrairement à la physisorption, la chimisorption est irréversible, relativement lente et associée à une énergie d'activation élevée. Son enthalpie est généralement supérieure à 80 kJ/mol[9]. À l'instar de la physisorption, l'efficacité de la chimisorption augmente en fonction de la surface disponible sur l'adsorbant, ce qui signifie que l'adsorption est favorisée par une augmentation de la surface d'interaction [10].

Il est possible de distinguer les deux types d'adsorption en utilisant plusieurs critères. L'ensemble de ces critères est regroupé dans le **tableau II.1**.

Tableau II.1 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [11].

Paramètres	Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 kcal mol ⁻¹	Supérieur à 10 kcal mol ⁻¹
Nature de liaison	Van Der Waals	Covalente
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Température	Relativement basse comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevé que la température d'ébullition de l'adsorbat
Réversibilité	Réversible pour les solides non poreux	Irréversible
Cinétique	Très rapide	Très lente
Nature de couche	Formation de la monocouche et multicouches	Formation de la monocouche
Désorption	Facile	Difficile

II.3.Mécanisme d'adsorption.

L'adsorption est un phénomène de surface dans lequel les particules d'un adsorbat interagissent avec la surface d'un adsorbant. Aux interfaces, les interactions interatomiques ou intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions, créant des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur. Ces forces sont neutralisées lorsque les molécules de l'adsorbat se fixent à la surface de l'adsorbant, ce que l'on appelle adsorption.

Il existe plusieurs mécanismes par lesquels un soluté peut s'adsorber sur la surface d'un solide, chacun impliquant des types d'interactions spécifiques[12]:

- L'adsorption par échange d'ions.
- L'adsorption impliquant une paire d'électrons.
- L'adsorption par polarisation des ponts hydrogène.
- L'adsorption par attraction électrostatique.

L'adsorption se produit en quatre étapes principales, représentées dans la **figure II.3** :

- Diffusion de l'adsorbat depuis la phase liquide externe vers la zone proche de la surface de l'adsorbant.
- Diffusion extra-granulaire : transfert du soluté à travers le film liquide jusqu'à la surface des grains de l'adsorbant.
- Transfert intra-granulaire : passage du soluté dans la structure poreuse des grains jusqu'aux sites actifs situés à l'intérieur de l'adsorbant.
- Réaction d'adsorption : fixation de la molécule de l'adsorbat aux sites actifs. Une fois adsorbée, la molécule devient immobile sur la surface de l'adsorbant.

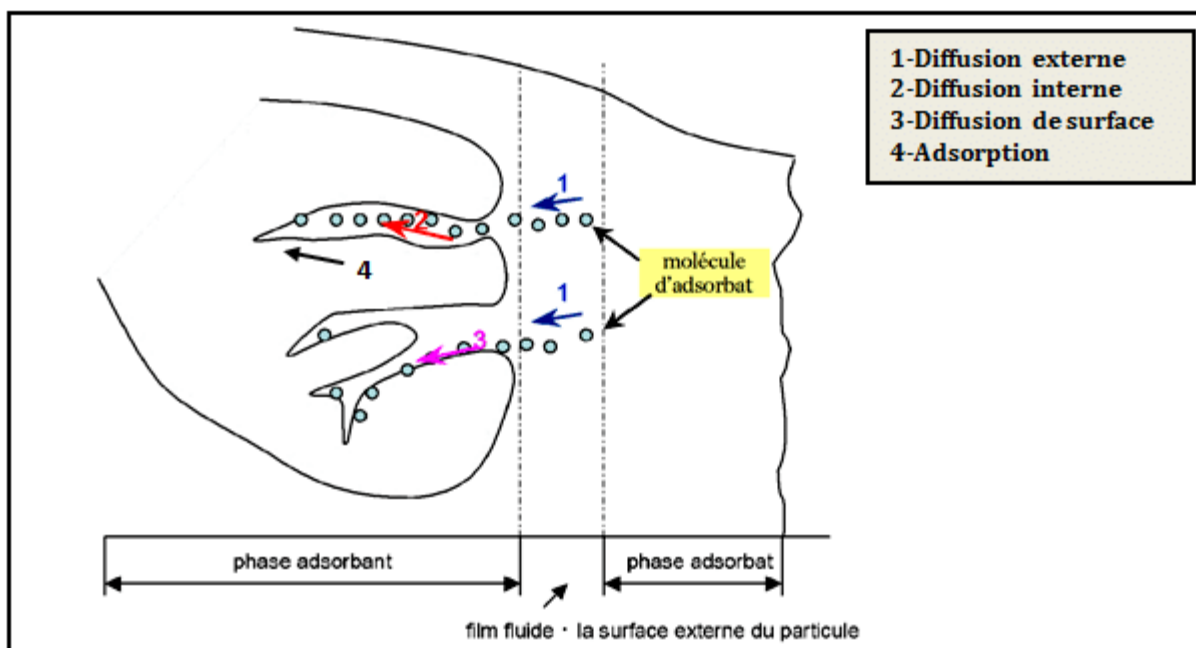


Figure.II.3 : Mécanisme du transfert d'un adsorbat vers le site d'adsorption[13]

La figure illustre les différentes zones du matériau adsorbant dans lesquelles les molécules organiques ou inorganiques peuvent interagir avec le solide. Ce schéma aide à comprendre comment ces interactions se produisent et montre comment l'adsorption dépend de la nature du soluté, de la surface de l'adsorbant et des forces d'interaction mises en jeu[12].

II.4.Paramètres affectant l'équilibre d'adsorption.

Divers facteurs peuvent influencer l'efficacité d'adsorption d'un colorant, tels que la nature de l'adsorbat, la quantité d'adsorbant utilisée, les propriétés de l'adsorbant, la surface spécifique, la concentration initiale du colorant, le pH de la solution, et la température, entre autres. Les conditions optimales de fonctionnement pour chaque adsorbant peuvent varier en fonction de l'adsorption du colorant. Toutefois, optimiser ces paramètres est essentiel pour une application à grande échelle et pour une meilleure compréhension du mécanisme d'adsorption[14].

II.4.1.La nature de l'adsorbant :

L'efficacité de l'adsorption d'une substance augmente lorsque la taille des particules de l'adsorbant diminue. Cela favorise l'entrée des composés de la solution dans les capillaires de l'adsorbant, ce qui améliore la pénétration et la répartition des particules. La subdivision des particules influence directement les pores et la surface spécifique, les rendant plus accessibles. Cependant, si les pores de l'adsorbant sont trop petits par rapport aux molécules de la solution, l'adsorption ne peut pas se produire, même si l'adsorbant possède une grande affinité pour la substance[15].

II.4.2.La nature de l'adsorbat :

L'affinité entre l'adsorbant et le soluté est un facteur clé dans le processus d'adsorption. En général, les solides polaires ont une plus grande affinité pour les substances polaires, tandis que les solides non polaires adsorbent préférentiellement les composés non polaires. De plus, l'affinité pour l'adsorbat augmente avec sa masse moléculaire, ce qui a été démontré par la règle de Traube et complété par Freundlich dans des solutions aqueuses[16].

II.4.3.Surface spécifique :

La surface spécifique est un paramètre crucial dans la caractérisation des solides et des matériaux poreux, car elle influence directement la capacité d'adsorption. Il est primordial d'augmenter cette surface pour optimiser les performances des adsorbants. La surface spécifique représente la surface accessible pour l'adsorption, rapportée à l'unité de poids de l'adsorbant. Plus cette surface est élevée, plus l'adsorbant dispose de sites pour interagir avec les molécules de l'adsorbat, ce qui améliore son efficacité dans les processus de traitement[17].

II.4.4.PH de la solution :

Le pH de la solution est un facteur clé dans la capacité d'adsorption lors du traitement des eaux usées. L'efficacité de l'adsorption varie avec le pH, car il influence le degré d'ionisation de la

molécule adsorbée et modifie les propriétés de surface de l'adsorbant[18]. En général, le pH initial peut accroître ou réduire le taux d'adsorption des colorants, en lien avec les charges de surface de l'adsorbant et la chimie des colorants[19]. Souvent, à un pH acide, les adsorbants retiennent plus facilement les anions en raison des ions H^+ présents, tandis qu'en milieu alcalin, ils favorisent l'adsorption des cations via des interactions avec les ions OH^- . Le point de charge zéro (pH_{pzc}), le pH où la surface est neutre, est un indicateur important des propriétés électrocinétiques de l'adsorbant et du type de sites actifs disponibles pour l'adsorption [20]

II.4.5.Effet de la dose d'adsorbant :

La dose d'adsorbant est cruciale pour l'efficacité d'adsorption : en augmentant la dose, le pourcentage de colorant éliminé s'élève grâce à une plus grande disponibilité des sites d'adsorption. Cependant, des doses élevées réduisent la capacité d'adsorption (mg/g) en raison de l'agglomération des particules, ce qui diminue la surface active et allonge le trajet de diffusion. Cela accélère l'atteinte de l'équilibre, mais peut également diminuer l'efficacité des sites d'adsorption disponibles. L'étude de cet effet permet ainsi de déterminer la dose optimale pour un rendement maximal tout en limitant les coûts du procédé[21].

II.4.6.Effet du temps de contact :

En général, la capacité d'adsorption et l'efficacité d'élimination des colorants augmentent avec le temps de contact [22]. Initialement, l'adsorption du colorant sur la surface de l'adsorbant est rapide, mais elle ralentit progressivement pour atteindre un point d'équilibre, où les vitesses d'adsorption et de désorption s'égalisent[21]. Ce point, appelé temps d'équilibre d'adsorption, correspond à la saturation des sites d'adsorption disponibles, entraînant un ralentissement du transfert des molécules de colorant [22]. Trois étapes de transport de masse caractérisent ce processus : (1) le franchissement de la couche limite, (2) la diffusion à travers le film en solution, et (3) la migration du colorant de la surface vers les pores de l'adsorbant jusqu'aux sites actifs internes. La quantité de colorant adsorbée à l'équilibre représente la capacité d'adsorption maximale de l'adsorbant dans les conditions étudiées[23].

II.4.7.Effet de la concentration initiale :

La concentration initiale de colorant affecte le transfert de masse entre la solution et l'adsorbant, avec un pourcentage d'élimination qui diminue à mesure que la concentration augmente, dû à la saturation des sites d'adsorption. À faible concentration, les sites sont plus disponibles, tandis qu'à forte concentration, la capacité d'adsorption augmente en raison d'une force motrice plus élevée. Dans les systèmes discontinus, l'adsorption forme une monocouche, et à haute

concentration, le temps d'équilibre est plus long. En colonnes, le temps de rupture diminue avec la concentration, permettant un traitement plus volumineux à faible concentration[7].

II.4.8.Effet de la température :

La température influence l'adsorption de manière significative en améliorant la vitesse de diffusion des molécules d'adsorbat grâce à la réduction de la viscosité de la solution. Elle modifie également la capacité de l'adsorbant à l'équilibre, affectant la désagrégation. Une augmentation de la température peut rendre le processus endothermique, favorisant l'adsorption par une meilleure mobilité des molécules et l'activation de nouveaux sites. En revanche, une baisse de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température indique un processus exothermique, lié à une réduction des forces d'adsorption entre le colorant et les sites actifs[3].

II.5.Capacité d'adsorption :

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. La quantité adsorbée est donnée par la relation suivante[14]:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times v \quad (\text{II.1})$$

Ainsi que le pourcentage d'adsorption est calculé selon la relation 2 :

$$R\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (\text{II.2})$$

Avec:

q_e : quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant (mg.g^{-1})

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

C_e : concentrations à l'équilibre (mg.L^{-1})

V : volume de l'adsorbat (L)

m : masse de l'adsorbant (g)

II.6.Cinétique d'adsorption :

La cinétique d'adsorption est un paramètre clé pour évaluer l'efficacité d'un adsorbant dans les processus de purification. Elle permet d'estimer la quantité adsorbée en fonction du temps et fournit des informations sur les mécanismes d'adsorption ainsi que le transfert des solutés de la phase liquide vers la phase solide. Ce processus est fortement influencé par les propriétés

physiques et chimiques de l'adsorbant, qui jouent également un rôle dans le mécanisme d'adsorption[24].

Ces dernières années, divers modèles cinétiques ont été couramment utilisés dans la littérature pour approfondir la compréhension des processus d'adsorption, notamment le modèle cinétique du pseudo-premier ordre (modèle de Lagergren) [25], le modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre (modèle de Ho et McKay) [25], le modèle d'Elovich [26] et le modèle de diffusion intraparticulaire (modèle de Weber et Morris) [27]. Pour chaque modèle, les constantes cinétiques d'adsorption sont calculées, et les coefficients de corrélation (R^2) des régressions linéaires sont comparés pour identifier le modèle le plus adapté.

a) **Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre :**

Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse de sorption à un instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre, q_e , et la quantité q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible. La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergren [25] sous la forme :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (\text{II.3})$$

Avec:

k_1 (min^{-1}) est la constante de vitesse de réaction de premier ordre d'adsorption;

q_e (mg.g^{-1}) est la quantité adsorbée à l'équilibre;

q_t (mg.g^{-1}) est la quantité adsorbée à l'instant t ;

t (min) est le temps de contact ;

Après intégration avec les conditions initiales = 0 à $t = 0$, l'équation devient :

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{II. 4})$$

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{II. 5})$$

La quantité adsorbée Q_e (mg.g^{-1}), la vitesse d'adsorption peuvent être trouvés de deux manières différentes :

- En traçant $q_t = f(t)$ à partir de l'équation originale (II. 4).
 - En traçant $\ln(q_e - q_t) = f(t)$ à partir de la transformée linéaire de l'équation originale (II. 5).
- Le graphe de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t devrait donner une droite où k_1 et q_e peuvent être déterminées à partir de la pente et l'intersection à l'origine respectivement.

b) Le modèle de pseudo-second ordre (PSO) :

Contrairement au modèle précédent, l'équation du modèle du pseudo-second ordre prédit le comportement sur toute la durée de l'adsorption, le mécanisme d'adsorption (chimisorption) étant l'étape de contrôle du taux de recouvrement [28] qui implique des forces de valence par le partage ou l'échange d'électrons (entre l'adsorbat et l'adsorbant). Le modèle présente l'avantage que, sans connaissance préalable des paramètres, la capacité d'adsorption, la constante de pseudo-second ordre et le taux d'adsorption initial peuvent être déterminés à partir de l'équation. L'équation différentielle pour la cinétique du pseudo deuxième ordre est donnée par [28] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{II. 6})$$

Où

k_2 (g/mg/min) est la constante de vitesse de réaction de pseudo second ordre ;

q_t (mg.g⁻¹) est la quantité adsorbée au temps t ;

q_e (mg.g⁻¹) est la quantité adsorbée à l'équilibre ;

t (en minutes) est le temps de contact. Après intégration on obtient :

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{(1 + k_2 q_e t)} \quad (\text{II. 7})$$

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right) t \quad (\text{II. 8})$$

La quantité adsorbée q_e (mg.g⁻¹), la vitesse d'adsorption peuvent être trouvés de deux manières différentes

- En traçant $q_t = f(t)$ à partir de l'équation originale (II.7)

- En traçant $t/q_t = f(t)$ à partir de la transformée linéaire de l'équation originale (II.8)

Le graphe de $t/q_t = f(t)$ devrait donner une droite où k_2 et q_e peuvent être déterminées à partir de la pente et l'intersection à l'origine respectivement.

À $t = 0$ on peut également déterminer la vitesse initiale d'adsorption $h = k_2 \cdot q_e^2$ exprimée en mg/g.min .

c) **Le modèle de diffusion intraparticulaire :**

Le mécanisme de diffusion pourrait être expliqué en utilisant le modèle de diffusion intraparticulaire. Habituellement, la diffusion intraparticulaire dépend de divers facteurs tels que les propriétés physiques de l'adsorbant, la concentration initiale de la solution, la température et la vitesse de rotation en mode batch. L'équation de la diffusion intraparticulaire, suggérée par Weber et Morris, peut être exprimée par l'équation (II. 9) [29]:

$$q_t = K_{id} t^{0.5} + C \quad (\text{II. 9})$$

Où q_t est la quantité de soluté adsorbée, K_{id} est le paramètre de diffusion intraparticulaire ($\text{mg/g.min}^{0.5}$) et C est l'épaisseur de la couche limite.

d) **Modèle cinétique Elovich :**

Le modèle cinétique d'Elovich est souvent utilisé pour interpréter la cinétique de l'adsorption et décrire avec succès la cinétique du second ordre en supposant que la surface est énergétiquement hétérogène. il est représenté par l'équation suivante[26] :

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp^{-\beta q_t} \quad (\text{II. 10})$$

En simplifiant l'équation d'Elovich dans les conditions initiales : $t \ll \alpha\beta$, $q_t=0$ à $t=0$ et $q_t = q_t$ à $t = t$, l'équation s'écrit comme suit :

$$q_t = (1/\beta) \ln(\alpha\beta) + (1/\beta) \ln t \quad (\text{II. 11})$$

Où :

α : Le taux d'adsorption initiale en ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$).

β : Constante liée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en (g/mg).

II.7. Isothermes d'adsorption :

Tous les systèmes adsorbant/adsorbat ne se comportent pas de la même manière, car les mécanismes d'interaction varient selon les propriétés physico-chimiques des matériaux en présence. Les phénomènes d'adsorption sont souvent analysés à l'aide des isothermes d'adsorption, qui permettent de mieux comprendre les caractéristiques spécifiques de chaque interaction. Les courbes isothermes représentent la relation à l'équilibre entre la quantité d'adsorbat fixée sur l'adsorbant et la concentration résiduelle du soluté dans le solvant, à température constante[30].

Ces isothermes fournissent des informations précieuses sur la capacité d'adsorption, l'affinité entre les molécules adsorbées et l'adsorbant, ainsi que sur la nature des sites actifs impliqués

Dans le processus d'adsorption. En fonction de la forme des isothermes, il est possible de déterminer si l'adsorption est de type monomoléculaire (par exemple, suivant le modèle de Langmuir) ou si elle implique plusieurs couches (comme dans le modèle de Freundlich). Ces modèles et leurs paramètres permettent d'optimiser les applications industrielles de l'adsorption, qu'il s'agisse de purification, de séparation ou de récupération de composés spécifiques.

Il existe différents profils d'isothermes, et la forme de la courbe d'une isotherme d'adsorption varie selon le couple adsorbat-adsorbant. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales pour l'adsorption de molécules en phase liquide : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute Affinité) et C (Partition Constante)[31]. La **figure II.4** présente cette classification.

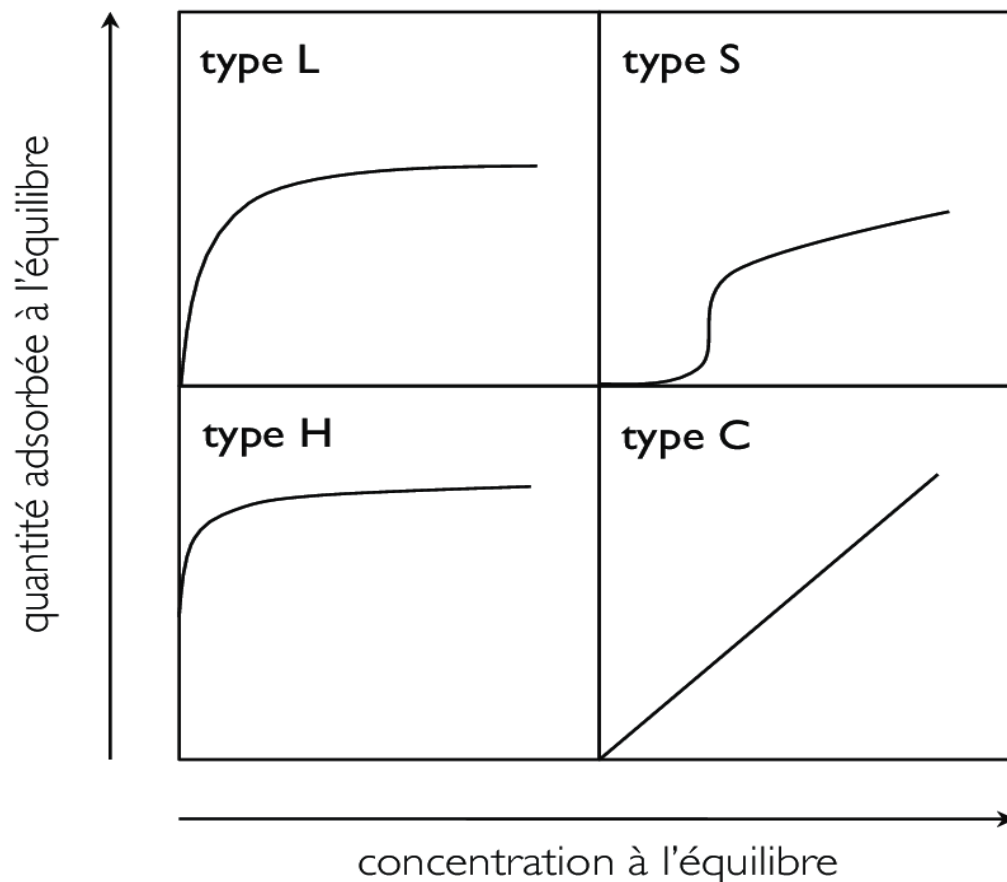


Figure II.4 : Classification des différentes formes d'isothermes d'adsorption à l'équilibre selon Gilles[31].

Classe L : Les isothermes de type L présentent, à faible concentration en solution, une concavité orientée vers le bas, indiquant une réduction progressive des sites libres au fur et à mesure de l'avancement de l'adsorption. Ce phénomène se manifeste lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Ce type d'isotherme apparaît souvent lorsque les molécules s'adsorbent horizontalement, minimisant ainsi leur attraction latérale. Il peut également se produire dans le cas d'une adsorption verticale, lorsque la compétition entre le solvant et le soluté pour les sites d'adsorption est faible. Dans cette situation, l'adsorption des molécules isolées est suffisamment forte pour rendre les interactions latérales négligeables[31].

Classe S : Les isothermes de type S présentent, à faible concentration, une concavité orientée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption d'autres molécules, un phénomène connu sous le nom d'adsorption coopérative. Ce comportement est dû aux forces de Van der Waals, qui provoquent l'attraction mutuelle des molécules adsorbées, les regroupant en îlots où elles se tassent les unes contre les autres [31] (voir **Figure II.4.**).

Classe H : La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, indiquant une quantité adsorbée élevée même à des concentrations très faibles de soluté dans la solution. Ce comportement se manifeste lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont extrêmement fortes. Les isothermes de type H sont également observés lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formés à partir des molécules de soluté[31].

Classe C : Les isothermes de cette classe se distinguent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à atteindre un plateau. La linéarité de l'isotherme montre que le nombre de sites libres reste constant pendant l'adsorption, ce qui signifie que de nouveaux sites sont créés au fur et à mesure du processus. Cela implique que les isothermes de type C apparaissent lorsque les molécules de soluté modifient la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'étaient pas accessibles par le solvant seul [31].

II.7.1.Modélisation des isothermes d'adsorption :

De nombreux modèles théoriques et empiriques ont été développés pour analyser les données expérimentales et décrire l'équilibre d'adsorption, en permettant de comprendre les interactions entre les adsorbats et les adsorbants. Ces modèles incluent, entre autres, les isothermes de Langmuir, Freundlich, BET, Toth, Temkin, Redlich-Peterson, Sips, Frumkin, Harkins-Jura, Halsey, Henderson et Dubinin-Radushkevich. Chaque modèle est conçu pour décrire différents types d'adsorption, qu'il s'agisse de phénomènes d'adsorption monomoléculaire, multilaminaire ou de solutions complexes avec interactions spécifiques. L'adéquation de chaque modèle aux données expérimentales est évaluée par des coefficients de corrélation, notamment les valeurs R^2 , obtenues par régression linéaire pour chaque modèle[32].

Parmi ces modèles, les isothermes de Langmuir [32] et de Freundlich [33] sont les plus fréquemment utilisées dans les études d'adsorption solide-liquide, en raison de leur capacité à décrire un large éventail de comportements d'adsorption. Les équations et les paramètres des

Modèles d'isothermes d'adsorption de formes linéaires et non linéaires sont exprimés dans le **tableau II.2**.

Il est important de signaler que dans notre travail (thèse) nous nous sommes intéressés par les modèles de **Langmuir**, **Freundlich**, **Dubinin-Radushkevich** et de **Temkin**.

A. Modèle de Langmuir :

Le modèle de Langmuir est l'un des modèles isothermes les plus reconnus et les plus largement utilisés pour ajuster diverses données expérimentales d'adsorption [32]. Il permet de déterminer la capacité maximale d'adsorption d'un matériau et la constante de vitesse du processus d'adsorption. Ce modèle repose sur l'hypothèse d'une adsorption en monocouche sur une surface dotée de sites d'adsorption équivalents en énergie, où les molécules d'adsorbat ne migrent pas d'un site à l'autre. Chaque site est supposé accueillir une seule molécule sans interaction latérale entre les molécules adsorbées[34]. Les expressions linéaires et non linéaires de l'isotherme de Langmuir sont présentées dans le **tableau.II.2**.

Les propriétés d'adsorption du modèle de Langmuir peuvent être décrites à l'aide de la constante non dimensionnelle R_L . Ce facteur, R_L , indique si le processus d'adsorption est favorable ou non. Lorsque $0 < R_L < 1$, l'adsorption est considérée comme favorable ; elle est irréversible pour $R_L = 0$, défavorable pour $R_L > 1$, et l'adsorption est linéaire lorsque $R_L = 1$.

B. Modèle de Freundlich :

L'isotherme de Freundlich prend en compte l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant, notamment dans le cas où la surface est recouverte de plusieurs couches d'adsorbat, et il suppose que l'adsorption se produit sur des sites présentant des énergies variables [32]. Ce modèle considère un nombre illimité de sites d'adsorption disponibles pour le soluté. Selon l'équation de Freundlich, la concentration de colorant sur l'adsorbant augmente proportionnellement à celle du colorant en solution, l'adsorption totale étant la somme de l'adsorption sur l'ensemble des sites disponibles[35]. L'énergie d'adsorption varie en fonction du recouvrement de la surface par l'adsorbat, et ce modèle est particulièrement adapté aux faibles concentrations[36]. L'isotherme de Freundlich, de nature empirique, est aussi applicable à des systèmes d'adsorption non idéaux où certains sites d'adsorption peuvent ne pas être identiques ou toujours accessibles[37]. Les formes linéaire et non linéaire de l'isotherme de Freundlich sont présentées dans le **tableau.II.2**.

La constante n (adimensionnelle) fournit une indication de l'intensité de l'adsorption. En général, des valeurs faibles de n ($0,1 < n < 0,5$) sont associées à une adsorption élevée[37], tandis que des valeurs plus élevées indiquent une adsorption modérée ($0,5 < n < 1$) ou faible ($n > 1$). Cette constante n est souvent exprimée sous la forme « $1/n$ », également appelé facteur d'hétérogénéité. Il est important de noter que si n (ou $1/n$) se rapproche de 1, l'isotherme devient linéaire, caractéristique d'un modèle de type C.

C. Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R) :

Le modèle de Dubinin-Radushkevich [38] diffère du modèle de Langmuir en ne supposant ni surface homogène ni potentiel d'adsorption constant. Sa théorie repose sur le remplissage des micropores en fonction d'un potentiel d'adsorption variable, où l'enthalpie libre d'adsorption est liée au degré de remplissage des pores. L'équation de l'isotherme de Dubinin-Radushkevich est ainsi formulée (**tableau II.2**).

Contrairement aux constantes du modèle de Langmuir, les constantes de l'isotherme de D-R fournissent des indications sur le mécanisme d'adsorption, qu'il soit physique ou chimique. En particulier, l'énergie moyenne d'adsorption (E), calculée à partir de l'isotherme D-R (tableau 7), offre des informations clés sur ces mécanismes[16]:

- $E < 8$ kJ/mol : la physisorption domine le mécanisme d'adsorption,
- $8 \leq E < 16$ kJ/mol : l'échange ionique est le principal facteur de sorption,
- $E > 16$ kJ/mol : la sorption est surtout influencée par la diffusion intraparticulaire

D. Modèle d'isotherme de Temkin:

Le modèle d'isotherme de Temkin[39], repose sur l'hypothèse que le processus d'adsorption se déroule en plusieurs couches. Ce modèle prend en considération les interactions entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et celles restant en solution, ainsi que les interactions entre les molécules déjà adsorbées. Contrairement à d'autres modèles, il suppose que l'énergie de surface de l'adsorbant n'est pas constante, mais plutôt uniforme, ce qui signifie qu'elle diminue de manière linéaire avec l'augmentation de la couverture de surface. L'isotherme de Temkin se distingue également par la prise en compte d'une distribution uniforme des énergies de liaison et par la considération d'une réduction progressive de l'énergie d'adsorption au fur et à mesure que la surface se couvre.

équation linéaire est souvent utilisée pour tracer une droite q_e en fonction de $\ln(C_e)$, permettant ainsi d'obtenir les constantes du modèle, B et KT , à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine.

Les équations linéaire et non linéaire de l'isotherme de Temkin sont présentées dans le **tableau II.2**.

Tableau.II.2: les Modèles d'isothermes d'adsorption.

Isotherme	Form linéaire	Form non linéaire	Paramètres
Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m}$	$q_e = \frac{q_{max} + K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	K_L : constante d'équilibre d'adsorption (Langmuir) C_e : concentration du soluté à l'équilibre (mg/l) q_m : la capacité maximum d'adsorption (mg/g) $RL = \frac{1}{1 + K_L C_0}$ $RL > 1$ les conditions de l'adsorption sont défavorables ; $RL < 1$ les conditions de l'adsorption sont favorables ; $RL = 0$ l'adsorption est irréversible.
Freundlich	$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$	$q_e = K_F (C_e)^{1/n}$	q_e : quantité d'impureté adsorbée à l'équilibre (mg/g) C_e : concentration résiduelle de l'adsorbât à l'équilibre (mg/l) K_f, n : constantes de Freundlich caractéristiques du polluant
Dubinin Radushkevich	$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2$	$q_e = q_m e^{-\beta \varepsilon^2}$	ε : c'est Le potentiel de Polanyi, qui est égal à $(\varepsilon = RT \ln(1 + \frac{1}{C_e}))$ β (mol^2/J^2) : est un coefficient d'activité indiquant l'énergie libre d'adsorption. $E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}}$ (l'énergie libre) Pour E : ($E < 8$) kJ/mol le processus d'adsorption sera physisorption ($8 < E < 16$) kJ/mol le processus d'adsorption sera chimisorption

Temkin	$qe = B \ln(C_e) + B \ln(K_T)$	$qe = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e)$	qe : quantité d'adsorption à l'équilibre. (mg/g) Ce : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L) R : Constante universelle des gaz (8,314 J/mol·K) T: Température absolue (K) b : Constante liée à l'énergie d'adsorption (J/mol) KT : Constante d'équilibre de Temkin (L/mg) $B = \frac{RT}{b}$: est une constante liée à l'énergie d'adsorption.
---------------	--------------------------------	----------------------------------	---

II.8. Etude thermodynamique de l'adsorption :

De façon générale, une variation ou transformation d'un système s'accompagne d'une variation de l'énergie libre de Gibbs (ΔG). Cette variation dépend de l'état initial et de l'état final[40] :

(ΔG) : Enthalpie libre de l'état final - enthalpie libre de l'état initial

Dans le cas d'une réaction de molécules sur une surface, l'énergie de Gibbs est composée de deux termes, un terme enthalpique (ΔH) qui exprime les énergies d'interaction entre les molécules et la surface adsorbant, et un terme entropique (ΔS) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface. L'importance relative des deux termes dépend du système adsorbat-adsorbant envisagé.

La faisabilité d'une réaction est définie par (ΔG) (kJ mol^{-1}), qui correspond à la variation d'enthalpie autrement, dit la variation d'énergie à pression constante. Un système thermodynamique évolue toujours spontanément vers un niveau énergétique plus bas.

Pour qu'une réaction soit réalisable isolément, la condition est donc que (ΔG) soit négatif.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{II. 12}).$$

ΔH : Variation d'enthalpie (J mol^{-1})

ΔS : variation d'entropie ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$) [40].

La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. En règle générale, la variation d'énergie Libre pour la physisorption est comprise entre -20 et 0 kJ mol^{-1} ; cependant, celle de la chimisorption est comprise dans une gamme de -400 à -80 kJ mol^{-1} [41]. Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sont déterminés à partir de l'équation II.13.

La relation thermodynamique $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ associée à la relation de Vant Hoff

$\Delta G = -RT \ln K_d$ [42]. Nous permet d'aboutir à l'équation [40] :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (\text{II. 13})$$

K : constante de distribution de sorption : $K_d = q_e/C_e$

R : constante des gaz parfaits $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

T : température $^{\circ}\text{K}$

La variation d'entropies (ΔS) est une mesure de désordre.

III Généralités sur les adsorbants :

III.1. Définition des Adsorbants :

Les adsorbants sont des matériaux solides qui possèdent la capacité de capter des molécules présentes dans un milieu gazeux ou liquide en les fixant à leur surface, un phénomène appelé adsorption. Cette capacité d'adsorption est due principalement à la structure microporeuse des adsorbants, qui leur confère une très grande surface spécifique par unité de masse. Cette

caractéristique permet une plus grande interaction avec les molécules à adsorber, augmentant leur efficacité dans de nombreux procédés.

Les adsorbants utilisés dans les applications industrielles et environnementales peuvent être d'origine organique (comme les matériaux végétaux ou animaux) ou minérale. Ces matériaux peuvent être utilisés sous leur forme naturelle ou subir des traitements d'activation chimiques ou thermiques visant à accroître leur porosité et, par conséquent, leur capacité d'adsorption. Ce traitement d'activation est essentiel pour améliorer la performance des adsorbants, en particulier dans des applications de purification, de séparation et de traitement des eaux [43].

IV. Conclusion :

L'adsorption est un processus complexe mais essentiel dans de nombreuses applications, notamment le traitement des eaux.

Ce chapitre a exploré les principes fondamentaux de l'adsorption, en mettant l'accent sur les propriétés et les critères de sélection des adsorbants, ainsi que sur les aspects thermodynamiques et cinétiques du processus. Différents modèles d'adsorption, tels que ceux de Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkevich, offrent des informations précieuses sur le comportement de l'adsorption et les conditions d'équilibre. La compréhension de ces concepts est cruciale pour optimiser les procédés d'adsorption et développer des solutions efficaces, économiques et durables aux défis environnementaux.

Références bibliographiques

- [1] A. Dąbrowski, « Adsorption — from theory to practice », *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 93, n° 1-3, p. 135-224, oct. 2001, doi: 10.1016/S0001-8686(00)00082-8.
- [2] H. Wu, Q. Gong, D. H. Olson, et J. Li, « Commensurate Adsorption of Hydrocarbons and Alcohols in Microporous Metal Organic Frameworks », *Chem. Rev.*, vol. 112, n° 2, p. 836-868, févr. 2012, doi: 10.1021/cr200216x.
- [3] X. Yang *et al.*, « Surface functional groups of carbon-based adsorbents and their roles in the removal of heavy metals from aqueous solutions: A critical review », *Chem. Eng. J.*, vol. 366, p. 608-621, juin 2019, doi: 10.1016/j.cej.2019.02.119.
- [4] S. M. Abegunde, K. S. Idowu, O. M. Adejuwon, et T. Adeyemi-Adejolu, « A review on the influence of chemical modification on the performance of adsorbents », *Resour. Environ. Sustain.*, vol. 1, p. 100001, sept. 2020, doi: 10.1016/j.resenv.2020.100001.
- [5] O. Kheliel, L. Youcef, et S. Achour, « LES NITRATES DANS LES EAUX SOUTERRAINES DE LA REGION D'EL-GHROUS (BISKRA) ET POSSIBILITES DE TRAITEMENT », *LARHYSS J.*, vol. 14, n° 2, p. 349-360, juin 2017.
- [6] P. Team, « Physisorption vs. Chemisorption: The Two Adsorptions », PSIBERG.
- [7] M. K. Bechki, « Préparation et caractérisation du charbon actif à partir des noyaux du palmier dattier et des coquilles des noix », Thesis, UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA, 2018.
- [8] S. D. Lambert, N. J. D. Graham, C. J. Sollars, et G. D. Fowler, « Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides », *Water Sci. Technol.*, vol. 36, n° 2, p. 173-180, janv. 1997, doi: 10.1016/S0273-1223(97)00385-5.
- [9] T. A. Saleh, *Surface Science of Adsorbents and Nanoadsorbents: Properties and Applications in Environmental Remediation*. Elsevier, 2022.
- [10] R. L. Burwell, *Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units—Appendix II: Heterogeneous Catalysis*. Elsevier, 2013.
- [11] A. T. Hubbard, *Encyclopedia of Surface and Colloid Science* -. CRC Press, 2002.
- [12] L. Zhou, *Adsorption: Progress in Fundamental and Application Research : Selected Reports at the 4th Pacific Basin Conference on Adsorption Science and Technology : Tianjin, China, 22-26 May 2006*. World Scientific, 2007.
- [13] O. Kheliel, L. Youcef, S. Youcef, M. G. Bouaziz, et M. Chebbi, « Efficiency of Nitrate Removal from Groundwater by Adsorption on Raw and Treated Bentonite », *Nitrogen*, vol. 6, n° 1, p. 6, janv. 2025, doi: 10.3390/nitrogen6010006.
- [14] J. Toth, *Adsorption*. CRC Press, 2002.
- [15] F. R. Spellman et N. E. Whiting, *Handbook of Mathematics and Statistics for the Environment*. CRC Press, 2013.
- [16] H. Brenner, *Adsorption Calculations and Modelling*. Elsevier, 2013.

- [17] M. D. LeVan, *Fundamentals of Adsorption: Proceedings of the Fifth International Conference on Fundamentals of Adsorption*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [18] T. H. Do *et al.*, « Study on methylene blue adsorption of activated carbon made from *Moringa oleifera* leaf », *Mater. Today Proc.*, vol. 38, p. 3405-3413, 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2020.10.834.
- [19] Á. Villabona-Ortíz, K. J. Figueroa-Lopez, et R. Ortega-Toro, « Kinetics and Adsorption Equilibrium in the Removal of Azo-Anionic Dyes by Modified Cellulose », *Sustainability*, vol. 14, n° 6, p. 3640, janv. 2022, doi: 10.3390/su14063640.
- [20] M. Tagavifar *et al.*, « Effect of pH on adsorption of anionic surfactants on limestone: Experimental study and surface complexation modeling », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 538, p. 549-558, févr. 2018, doi: 10.1016/j.colsurfa.2017.11.050.
- [21] M. Dang, J. Yin, M. Wu, et C. Liu, « Study on the preparation of a novel acrylic modified magnetic chitosan adsorbent and the adsorption behavior on Ga (III) », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 358, p. 130245, juin 2025, doi: 10.1016/j.seppur.2024.130245.
- [22] K. H. Vardhan, H. Sree, P. S. Kumar, et B. S. Rathi, « Hydrothermally Produced Activated Carbon Impregnated with ZnO for the Adsorptive Removal of Toxic Pharmaceutical Contaminants from Aqueous Solution », *Int. J. Chem. Eng.*, vol. 2024, n° 1, p. 8434050, janv. 2024, doi: 10.1155/2024/8434050.
- [23] M. A. Hassaan, M. Yilmaz, M. Helal, M. A. El-Nemr, S. Ragab, et A. El Nemr, « Isotherm and kinetic investigations of sawdust-based biochar modified by ammonia to remove methylene blue from water », *Sci. Rep.*, vol. 13, n° 1, p. 1-20, août 2023, doi: 10.1038/s41598-023-39971-0.
- [24] M. Sajid, M. Asif, N. Baig, M. Kabeer, I. Ihsanullah, et A. W. Mohammad, « Carbon nanotubes-based adsorbents: Properties, functionalization, interaction mechanisms, and applications in water purification », *J. Water Process Eng.*, vol. 47, p. 102815, juin 2022, doi: 10.1016/j.jwpe.2022.102815.
- [25] M. Ulfa et H. A. Afif, « Adsorption kinetics of methylene blue with 1% TiO₂/SBA-15 using Lagergren, Ho Mckay, and Pandey kinetic model », présenté à THE 4TH INTERNATIONAL SEMINAR ON CHEMICAL EDUCATION (ISCE) 2021, Yogyakarta, Indonesia, 2022, p. 030021. doi: 10.1063/5.0112641.
- [26] H. N. Tran, « Applying Linear Forms of Pseudo-Second-Order Kinetic Model for Feasibly Identifying Errors in the Initial Periods of Time-Dependent Adsorption Datasets », *Water*, vol. 15, n° 6, p. 1231, mars 2023, doi: 10.3390/w15061231.
- [27] S. Attouti *et al.*, « Reduction of 2,4-dichlorophenoxy acetic acid herbicide toxicity from aqueous media by adsorption: Experimental and theoretical study using DFT method », *J. Dispers. Sci. Technol.*, p. 1-12, oct. 2024, doi: 10.1080/01932691.2024.2414276.
- [28] F.-C. Wu, R.-L. Tseng, S.-C. Huang, et R.-S. Juang, « Characteristics of pseudo-second-order kinetic model for liquid-phase adsorption: A mini-review », *Chem. Eng. J.*, vol. 151, n° 1-3, p. 1-9, août 2009, doi: 10.1016/j.cej.2009.02.024.

- [29] L. Largitte et R. Pasquier, « A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon », *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 109, p. 495-504, mai 2016, doi: 10.1016/j.cherd.2016.02.006.
- [30] M. Baudu, P. Le Cloirec, et G. Martin, « Modélisations des isothermes d'adsorption sur charbon actif de composés aromatiques en solution aqueuse », *Chem. Eng. J.*, vol. 41, n° 2, p. 81-89, juill. 1989, doi: 10.1016/0300-9467(89)80075-9.
- [31] *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique*. Presses Univ. Franche-Comté, 2007.
- [32] Y. Wang, C. Wang, X. Huang, Q. Zhang, T. Wang, et X. Guo, « Guideline for modeling solid-liquid adsorption: Kinetics, isotherm, fixed bed, and thermodynamics », *Chemosphere*, vol. 349, p. 140736, févr. 2024, doi: 10.1016/j.chemosphere.2023.140736.
- [33] C. Nguyen et D. D. Do, « The Dubinin–Radushkevich equation and the underlying microscopic adsorption description », *Carbon*, vol. 39, n° 9, p. 1327-1336, août 2001, doi: 10.1016/S0008-6223(00)00265-7.
- [34] Wang, B.; Wu, T.; Angaiah, S.; Murugadoss, V.; Ryu, J.-E.; Wujcik, E. K.; Lu, N.; Young, D. P.; Gao, Q.; Guo, Z. Development of Nanocomposite Adsorbents for Heavy Metal Removal from Wastewater. *ES Materials & Manufacturing* **2018**, Volume 2 (December 2018) (5), 35–44.
- [35] M. Baudu, P. Le Cloirec, et G. Martin, « Modélisations des isothermes d'adsorption sur charbon actif de composés aromatiques en solution aqueuse », *Chem. Eng. J.*, vol. 41, n° 2, p. 81-89, juill. 1989, doi: 10.1016/0300-9467(89)80075-9.
- [36] M. Dang, J. Yin, M. Wu, et C. Liu, « Study on the preparation of a novel acrylic modified magnetic chitosan adsorbent and the adsorption behavior on Ga (III) », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 358, p. 130245, juin 2025, doi: 10.1016/j.seppur.2024.130245.
- [37] Y. Wang, C. Wang, X. Huang, Q. Zhang, T. Wang, et X. Guo, « Guideline for modeling solid-liquid adsorption: Kinetics, isotherm, fixed bed, and thermodynamics », *Chemosphere*, vol. 349, p. 140736, févr. 2024, doi: 10.1016/j.chemosphere.2023.140736.
- [38] C. Nguyen et D. D. Do, « The Dubinin–Radushkevich equation and the underlying microscopic adsorption description », *Carbon*, vol. 39, n° 9, p. 1327-1336, août 2001, doi: 10.1016/S0008-6223(00)00265-7.
- [39] R. D. Johnson et F. H. Arnold, « The temkin isotherm describes heterogeneous protein adsorption », *Biochim. Biophys. Acta BBA - Protein Struct. Mol. Enzymol.*, vol. 1247, n° 2, p. 293-297, mars 1995, doi: 10.1016/0167-4838(95)00006-G.
- [40] R. Morales-Rodriguez, *Thermodynamics: Fundamentals and Its Application in Science*. BoD – Books on Demand, 2012.
- [41] R. Morales-Rodriguez, *Thermodynamics: Fundamentals and Its Application in Science*. BoD – Books on Demand, 2012.
- [42] E. C. Lima, A. A. Gomes, et H. N. Tran, « Comparison of the nonlinear and linear forms of the van't Hoff equation for calculation of adsorption thermodynamic parameters (ΔS°)

and ΔH°) », *J. Mol. Liq.*, vol. 311, p. 113315, août 2020, doi:
10.1016/j.molliq.2020.113315.

- [43] S. Sharifian, M. Sillanpää, et N. Asasian-Kolur, *Traditional and Novel Adsorbents for Antibiotics Removal from Wastewater*. Elsevier, 2023.

*Chapitre III. Généralités sur
Les argiles et diatomite*

I. Introduction

Ce chapitre met en lumière les propriétés uniques des argiles, notamment les smectites et kaolinites, ainsi que de la diatomite. Les argiles se distinguent par leur capacité d'échange ionique et leur potentiel d'adsorption, tandis que la diatomite, issue des diatomées fossilisées, est reconnue pour sa porosité élevée et sa stabilité thermique. Ces matériaux sont essentiels dans des applications telles que la purification de l'eau, le contrôle de la pollution et la catalyse.

L'objectif principal est d'explorer leurs caractéristiques structurales et chimiques, ainsi que leurs techniques de traitement, pour optimiser leur utilisation dans des domaines industriels et environnementaux. Une analyse approfondie de leur classification, structure et applications est présentée pour mieux comprendre leur potentiel dans des solutions pratiques.

II. Argiles :

Dans la littérature scientifique, il est courant d'utiliser les termes "argiles" et "minéraux argileux" (en anglais *clays et clay minerals*), mais ils ne sont pas interchangeables. Les minéraux argileux incluent non seulement des argiles mais aussi d'autres matériaux bien distincts appartenant à différents groupes minéralogiques, comme le quartz, par exemple [1].

Les argiles sont omniprésentes dans la nature, représentant environ 42 % du volume de l'écorce terrestre [2]. Elles occupent une place importante dans les roches sédimentaires. Selon Clarke et Washington, les roches à grains fins argileuses, telles que les argiles, schistes et marnes, constituent à elles seules 82 % des roches sédimentaires, comparées aux 12 % pour les sables et grès, et aux 6 % pour les calcaires [3].

Le mot "argile" provient du grec ancien "Argilos", dérivé de "Argos", qui signifie "blanc". Cette racine a ensuite donné naissance au terme latin "Argilla". Cette dénomination est liée à la teinte blanche de ce matériau utilisé par les anciens pour fabriquer des objets en céramique [4]. La première définition scientifique de l'argile remonte à 1546. Depuis, diverses définitions ont été proposées, partageant des critères communs comme la plasticité, la taille des particules et les propriétés réfractaires des argiles [5]. L'Association Internationale Pour l'Étude des Argiles (A.I.P.E.A) a tenté de standardiser les différents termes employés à travers le monde[6].

Cependant, cette nomenclature reste imparfaite, obligeant à faire des choix. De manière générale, les argiles désignent des composés naturels sous forme de minéraux granulaires de très petite taille (environ quelques micromètres), souvent en poudre. Elles possèdent des propriétés plastiques

lorsqu'elles contiennent suffisamment d'eau, mais deviennent dures après séchage. Les argiles, souvent constituées de feuillets de silicates, sont fréquemment associées aux composés phyllosilicates [7].

II.1. Structure de l'argile:

L'argile est un silicate, simple ou complexe, généralement composé d'une association de silice (SiO_2), d'alumine (Al_2O_3) et d'eau. Elle est constituée de diverses substances sous forme de particules extrêmement fines, telles que des carbonates, des silices, de l'aluminium, des sulfures, des oxydes de fer, des hydroxydes de fer, des oxydes de manganèse et de la matière organique [4].

La répétition des molécules de silice forme une couche tétraédrique (T), tandis que les molécules d'aluminium créent une couche octaédrique (O). L'empilement de ces couches génère un réseau en feuillets appelé phyllosilicates. La couche tétraédrique est généralement constituée d'un atome de silicium central (Si^{4+}) entouré de quatre atomes d'oxygène, dont l'un est situé au sommet. Ces tétraèdres sont reliés entre eux par des atomes d'oxygène communs, et l'association de six tétraèdres forme une cavité hexagonale[4].

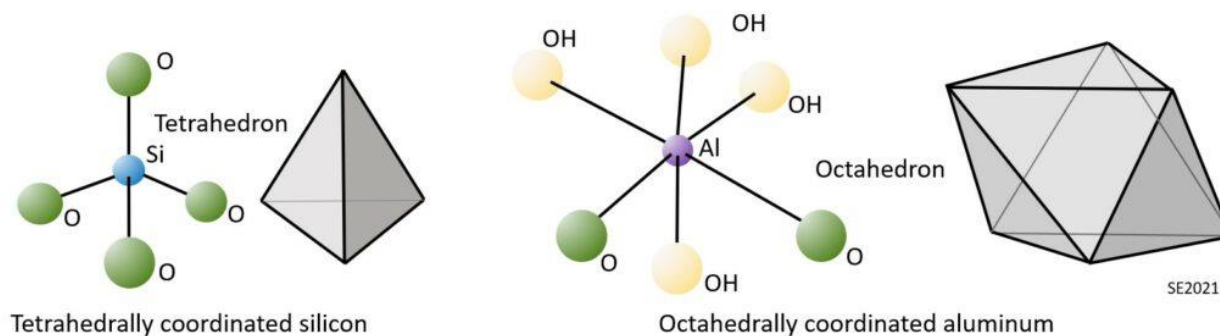


Figure III.1: Représentations des tétraèdres de silice et des octaèdres d'aluminium qui se combinent pour former les minéraux argileux[8].

La couche octaédrique, quant à elle, est composée d'un atome central (souvent Al^{3+} ou Mg^{2+}) entouré de six ligands, comme des atomes d'oxygène (O) ou d'hydroxyde (OH). L'unité de base de la structure argileuse est donc constituée de ces feuillets, avec des espaces entre eux appelés "espaces interfoliaires". Ces espaces peuvent être vides ou occupés par des molécules d'eau, des cations alcalins et/ou alcalino-terreux. La composition de ces constituants varie selon la nature du minéral

argileux, et il est possible que des substitutions se produisent au niveau des atomes centraux [9]. La structure des minéraux argileux est présentée dans la **figure III.2** et **figure III.3**.

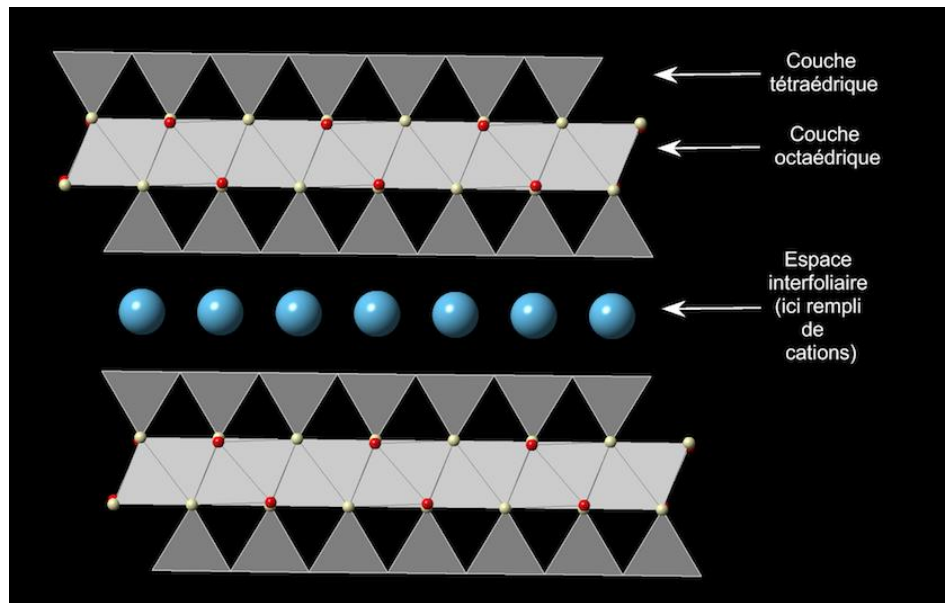


Figure III.2: Structure des phyllosilicates dans les minéraux argileux [10].

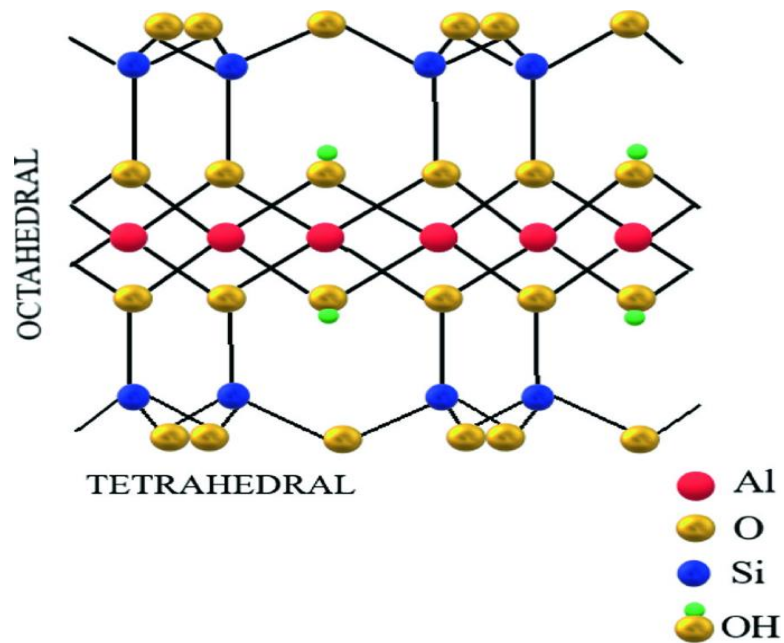


Figure III.3: Structure générale des phyllosilicates [11].

II.2. Classification des Minéraux Argileux

Les minéraux argileux constituent un groupe vaste et complexe de minéraux souvent associés dans les gisements, incluant la kaolinite, l'illite, la vermiculite et les smectites, ainsi que d'autres formes mixtes comme les interstratifiés, tels que l'illite-montmorillonite ou l'illite-chlorite. Il existe plusieurs familles d'argiles, qui se distinguent par leur composition chimique, la disposition des feuillets tétraédriques et octaédriques qui les composent, ainsi que par la nature et l'épaisseur de l'espace interfoliaire. La classification établie par le comité de nomenclature de l'Association Internationale pour l'Étude des Argiles (AIPEA) a permis de distinguer trois groupes principaux[6].

II.2.1. Minéraux à 7 Å ou Série 1:1 (T-O) :

Ces minéraux appartiennent à la famille des phyllosilicates 1:1, caractérisés par l'absence de substitution dans leurs couches. Leur feuillet élémentaire est constitué d'une couche tétraédrique associée à une couche octaédrique. La kaolinite est le principal représentant de ce groupe. Elle possède un feuillet neutre avec une épaisseur de 7,13 Å et une formule chimique $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ [18]. La capacité d'échange cationique de ces minéraux est faible, variant entre 0,03 et 0,15 meq/g. Les feuillets s'assemblent grâce à des forces de cohésion, notamment les forces de Van der Waals, et parfois par des liaisons hydrogène. Ces dernières se forment entre les groupements hydroxyles de la couche octaédrique et les atomes d'oxygène de la couche tétraédrique des feuillets adjacents.

- **kaolinite :**

Les kaolins font partie de la famille des argiles. Ils appartiennent au groupe des silicoalumineux phylliteux, la phase principale constituant le kaolin est la kaolinite :



Les kaolins, appartenant aux minéraux de la série 1:1, présentent une faible capacité d'échange d'ions en raison de l'occupation complète des sites octaédriques, ce qui limite les possibilités de substitution. Cependant, des échanges peuvent se produire au niveau des sites tétraédriques, où des substitutions entre Si^{4+} et Al^{3+} entraînent un défaut de charge. Ce défaut est compensé par un cation fortement retenu, et la surface spécifique des kaolins est d'environ 56 m²/g [12]. Les kaolins sont

largement utilisés dans les industries papetière, céramique et pharmaceutique, où leurs propriétés spécifiques, comme leur structure neutre et leur stabilité, jouent un rôle crucial.

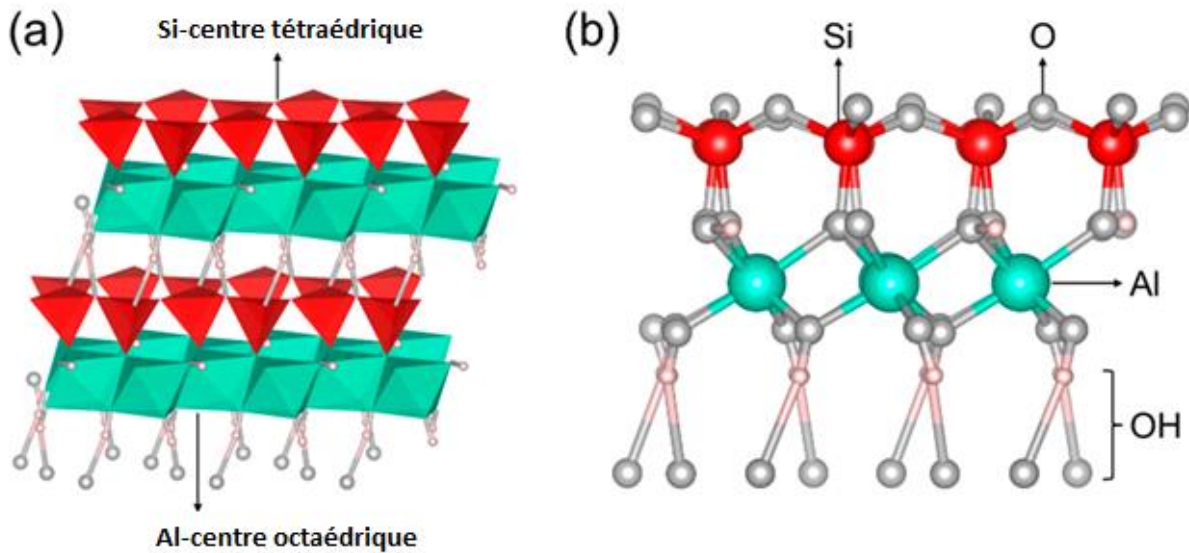


Figure III.4: Le modèle de structure (a) et le modèle en bâtonnets (b) de la kaolinite[13].

II.2.2. Minéraux à 10 Å ou de série 2:1 (T-O-T):

Ce sont des phyllites de type 2:1, avec un feuillet formé d'une couche octaédrique insérée entre deux couches tétraédriques, offrant une structure plus flexible et une capacité d'échange cationique élevée. Les principaux minéraux de ce groupe sont :

- **Les Illites :**

Les illites sont des phyllosilicates 2:1, stabilisés par des ions K^+ dans les espaces interfoliaires, avec une distance fixe de 10 Å. Leur formule générale est $(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(Al_2)(OH)_2(K)_x$, où x est proche de 0,5. Elles se distinguent par leur faible capacité de gonflement et leur stabilité structurale, adaptées à des applications industrielles comme la céramique et les matériaux de construction.

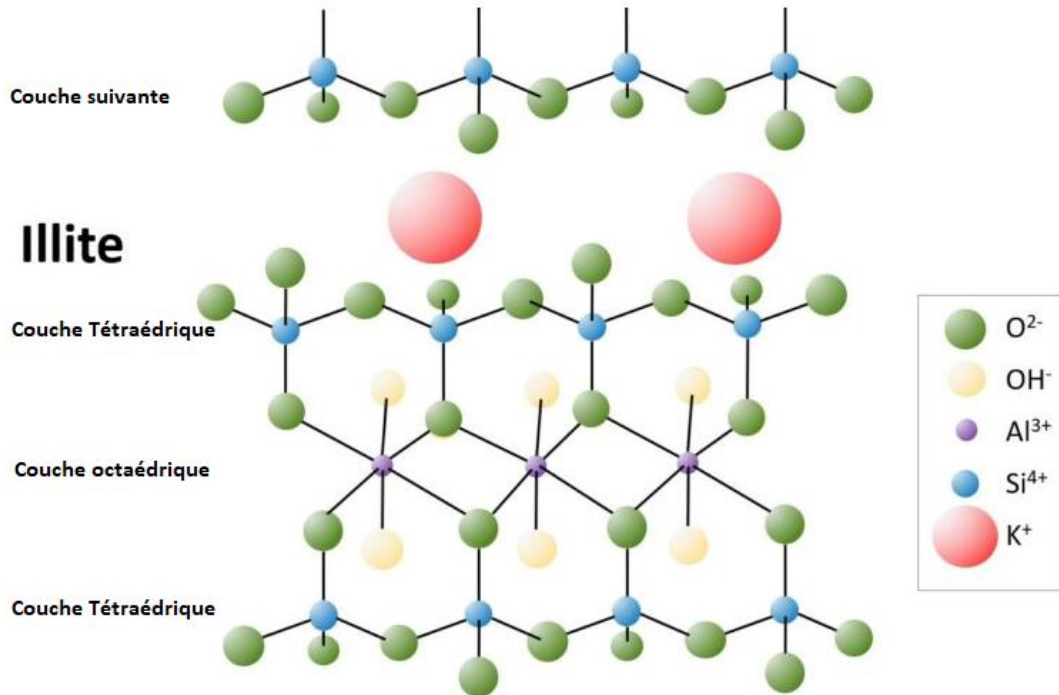


Figure III.5: Représentation de la structure Tétraédrique-Octaédrique-Tétraédrique du minéral argileux 2:1 Illite [8].

- **Les Smectites :**

Les smectites sont des minéraux similaires à l'illite, mais avec une organisation moins structurée dans l'empilement des feuillets. Chaque feuillet est légèrement tourné par rapport au précédent, créant un désordre qui, associé à la faible charge des feuillets, facilite leur séparation. Cet espace interfoliaire permet l'insertion de divers cations, d'eau et de molécules organiques, ce qui entraîne une distance réticulaire variable de 10 à 18 Å.

Les smectites possèdent une charge négative à leur surface, neutralisée par des cations compensateurs. Cette charge provient principalement des substitutions isomorphiques, où des cations métalliques du réseau sont remplacés par des cations de taille similaire mais de charge inférieure, comme la substitution d' Al^{3+} par Mg^{2+} . Ces charges interfoliaires sont responsables à 80% de la capacité d'échange cationique (CEC). Cette famille se caractérise par une surface spécifique très élevée (700-840 m^2/g) et une importante capacité d'échange ionique (80-100 meq/100g). Par conséquent, ces argiles ont une capacité d'échange élevée, et l'eau peut s'insérer dans l'espace

interfoliaire. Le degré d'hydratation dépend du type de cation et de l'humidité relative, ce qui permet aux smectites de gonfler, d'où leur désignation d'argiles gonflantes[6].

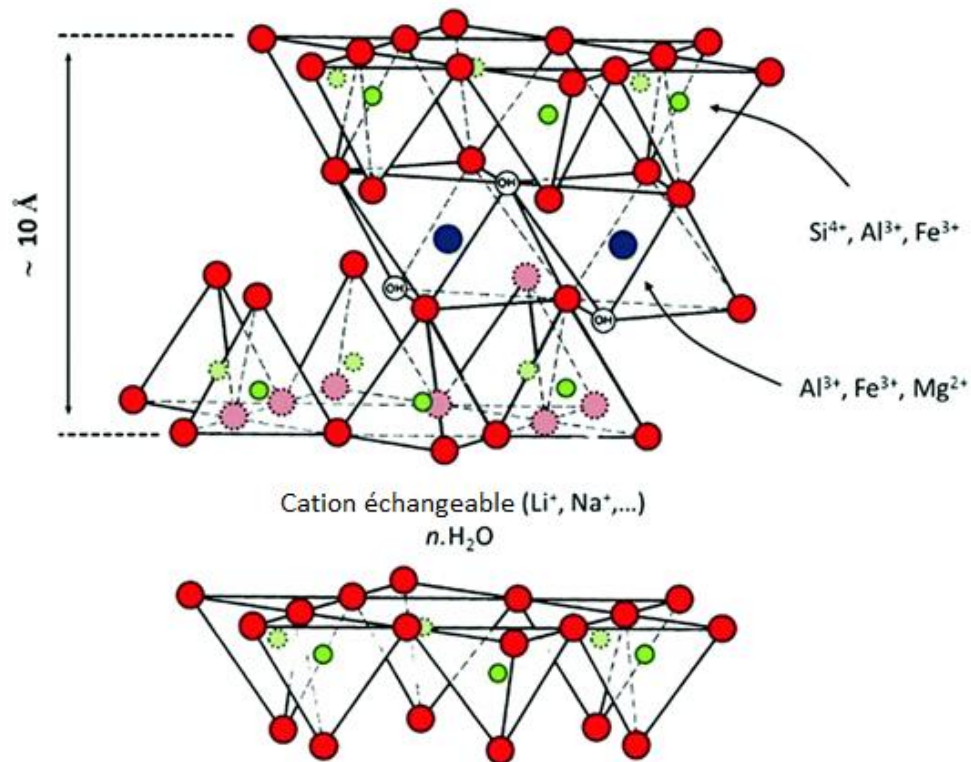


Figure III.6: Structure des smectites et leur capacité d'échange cationique avec insertion d'eau[6].

- **Vermiculite:**

La structure des vermiculites est similaire à celle des smectites, mais contrairement à ces dernières, elles ne présentent pas la propriété de gonfler. Dans les vermiculites, la couche octaédrique est principalement composée de fer (Fe) et de magnésium (Mg), ce qui influence leurs propriétés chimiques et physiques. Ces minéraux possèdent une capacité d'échange cationique modérée et sont souvent utilisés dans l'agriculture pour améliorer la rétention d'eau et la fertilité du sol, ainsi que dans les matériaux d'isolation thermique et acoustique[14].

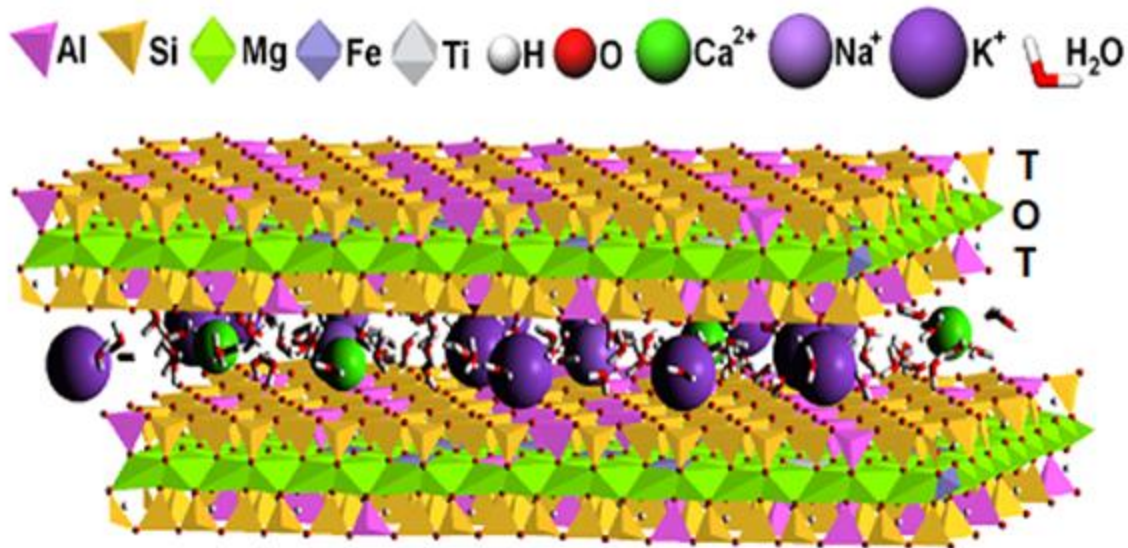


Figure III.7:Modèle de la structure de la vermiculite[14].

II.2.3. Minéraux à 14 Å ou série 2/1/1 (T-O-T-O) :

Les minéraux de cette série sont des phyllosilicates 2/1/1, possédant une structure similaire à celle des illites et des smectites. Cependant, l'espace interfoliaire est occupé par un hydroxyde de nature variable, souvent constitué de magnésium (Mg) et d'hydroxyde (OH), formant une couche dite brucitique. Cette couche octaédrique supplémentaire apporte de la stabilité à la structure, et l'équidistance réticulaire caractéristique est d'environ 15 Å. Le chlorite fait partie de cette catégorie de minéraux.

- **Les Chlorites:**

Les chlorites sont des argiles 2:1:1, composées de deux feuillets tétraédriques entourant un feuillet brucitique ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). Elles possèdent la plus faible surface spécifique des argiles (environ $2 \text{ m}^2/\text{g}$) et une capacité d'échange cationique (CEC) de 5 à 15 meq/100g, ce qui les rend moins efficaces pour l'adsorption par rapport à d'autres argiles. Cependant, elles sont stables et utilisées dans des applications spécifiques, comme en géotechnique et en agriculture pour améliorer la structure du sol.

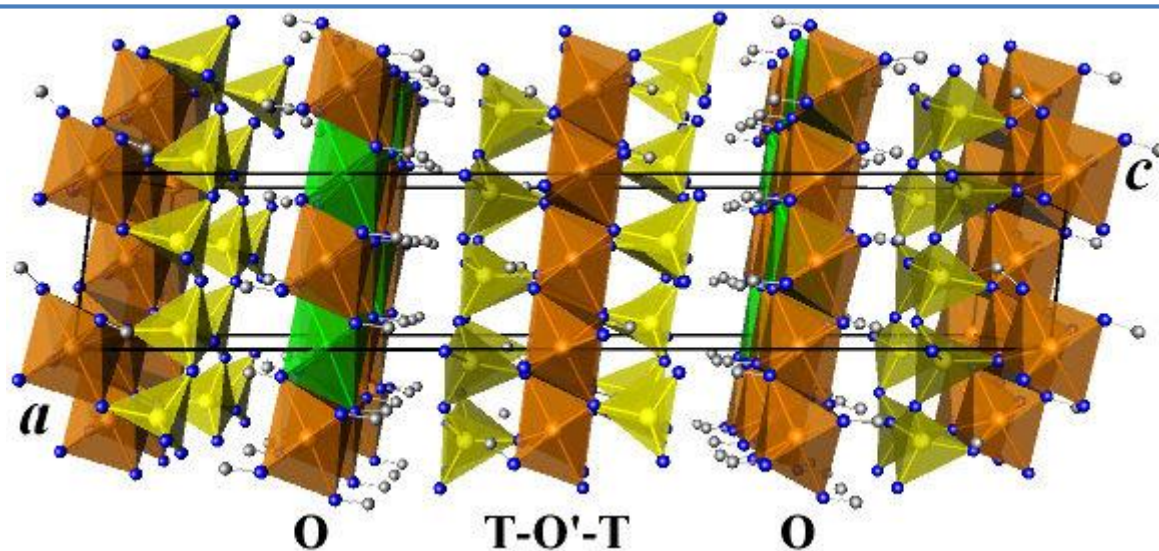


Figure III.8: Modèle atomique des chlorites[15].

II.3. Propriétés physico-chimiques de l'argile :

Les minéraux argileux présentent plusieurs propriétés physico-chimiques essentielles, qui jouent un rôle clé dans les processus de sorption. Ces propriétés découlent de leur minéralogie, de leur structure, de leurs caractéristiques physico-chimiques, ainsi que de la nature des minéraux non argileux qui leur sont associés. Parmi ces nombreuses propriétés, celles influençant les capacités de rétention sont particulièrement significatives. On peut notamment citer la capacité d'échange cationique, la surface spécifique, la granulométrie, les propriétés de gonflement, ainsi que leur pouvoir d'adsorption des polluants. Ces caractéristiques sont cruciales en raison de leur impact sur les interactions se produisant aux interfaces[16].

II.3. 1. Capacité d'échange cationique :

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 susceptibles de fixer des cations de cette manière. Elle s'exprime en centi-moles par kg (cmole.kg^{-1}) ce qui est une traduction dans le système des unités internationales des milliéquivalents pour 100 g (meq) traditionnellement utilisés depuis plusieurs décennies.

L'échange de cations n'est possible que s'ils sont retenus par des liaisons faibles sur les surfaces externes ou internes (zone interfoliaires) des cristaux[17].

Il y a, dans les argiles, deux principales causes d'existence d'une capacité d'échange ionique, l'une interne et l'autre externe [17] :

- **La présence de substitutions isomorphiques (CEC interne) :**

La substitution isomorphique la plus courante est celle d' Al^{3+} par Mg^{2+} dans la couche octaédrique, ce qui constitue le principal mécanisme d'échange pour la montmorillonite. Selon Caillère (1982) [10], dans ce type d'argile, la distance entre les sites négatifs situés au niveau de la couche octaédrique et les cations échangeables présents à la surface des feuillets est telle que les forces d'attraction restent faibles. Des substitutions de Si par Al dans la couche tétraédrique peuvent également se produire. Ainsi, la CEC interne est directement liée au déficit de charge des feuillets[10].

- **Les phénomènes de bordure (CEC externe) :**

Aux bordures des feuillets d'une argile, les valences des atomes de silicium et d'oxygène dans la couche tétraédrique, ainsi que celles de l'aluminium et de l'oxygène dans la couche octaédrique, ne sont pas entièrement saturées. Pour compenser ces déséquilibres, des molécules d'eau subissent une hydrolyse, ce qui entraîne la formation de groupes silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH). En fonction du pH, ces groupes peuvent capturer ou libérer des protons, permettant ainsi des échanges avec d'autres cations.

Le nombre et la nature des charges présentes aux bordures des feuillets dépendent directement du pH. Langmuir a démontré que ces charges de bordure deviennent plus significatives lorsque la taille des particules diminue. Ces phénomènes contribuent à environ 20 % de la capacité totale d'échange cationique d'une smectite [18].

En résumé, la charge négative des particules d'argile est équilibrée par l'adsorption de cations, principalement le sodium et le calcium dans le cas des smectites. Ces contre-ions se trouvent à la fois sur les surfaces externes des particules et dans les espaces interfoliaires. Ils peuvent être remplacés par d'autres cations présents dans l'environnement[18]. Parmi les cations échangeables les plus courants dans les argiles, on trouve, par ordre décroissant d'abondance : Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ , NH_4^+ et Na^+ .

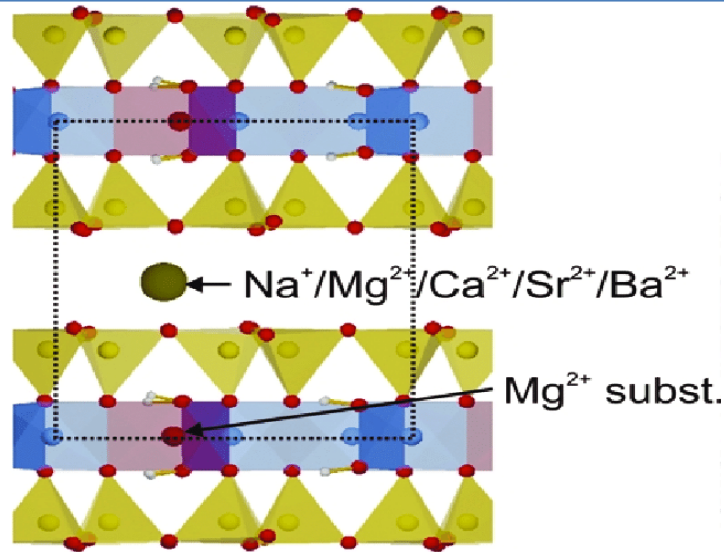


Figure III.9 : Représentation schématique de l'espace interfoliaire de la montmorillonite en présence de cations interfoliaires [11].

II.3.2. Surface spécifique :

La surface spécifique d'un adsorbant est définie comme la surface totale par unité de masse, généralement exprimée en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Son estimation repose conventionnellement sur la mesure de la quantité adsorbée (q_{ads}) d'un adsorbant en solution pour un adsorbat donné. Pour que cette mesure soit fiable, la molécule adsorbée doit avoir une surface bien connue et appropriée. La capacité de la monocouche peut être déterminée à partir de l'isotherme d'adsorption, ce qui permet de calculer la surface spécifique. Il est important de distinguer la surface interne de la surface externe d'une argile. La surface interne, également appelée surface microporeuse (S_{int}), correspond aux parois des micropores et peut atteindre plusieurs mètres carrés par gramme. La surface externe, ou surface non-microporeuse (S_{ext}), inclut les parois des mésopores et des macropores [19].

Le **tableau III.1** résume les capacités d'échanges ainsi que les surfaces spécifiques approximatives des différentes catégories des argiles selon Kumari et. Mohan [20].

Tableau III.1: Capacité d'échange cationique et surface spécifique des différents minéraux argileux.

Minéraux	Capacité d'échange cationique à pH 7 (meq par 100 g)	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)
Kaolinite	3–15	5–40
Halloysite (hydrated)	40–50	1,100*
Illite	10–40	10–100
Chlorite	10–40	10–55
Vermiculite	100–150	760*
Smectite	80–120	40–800
Palygorskite-sepiolite	3–20	40–180
Allophane	30–135	2,200
Imogolite	30–135	1,540

*Dépendant de la fraction de surface spécifique interne.

II.3.3. La granulométrie :

La granulométrie des minéraux argileux constitue un critère essentiel pour leur caractérisation. En milieu humide, notamment en suspension colloïdale, les grains d'argile ne se comportent pas comme des entités indépendantes, mais ont tendance à s'agglomérer pour former des agglomérats. Ces assemblages granulaires sont influencés par plusieurs facteurs, tels que la composition minéralogique et la présence de matières organiques associées[21]. Les particules d'argile présentent une prédisposition naturelle à s'associer selon des schémas géométriques spécifiques. Ces associations se forment par l'accolement des faces ou des côtés des feuillets, aboutissant à des structures tétraédriques ou octaédriques. Cette tendance est renforcée par la présence d'acides humiques, ce qui favorise la formation d'agrégats pouvant atteindre une taille d'environ 50 µm.

La connaissance de la granulométrie des particules argileuses est cruciale, car elle donne des indications sur la qualité finale des pièces céramiques après extrusion. Elle fournit également des informations précieuses sur le comportement rhéologique et la plasticité de la pâte argileuse lors de son malaxage avec de l'eau.

II.3.4. Propriétés de gonflement:

Certaines argiles, comme les smectites, possèdent une capacité unique de gonflement due à l'absorption d'eau entre les feuillets de leur structure. Cette absorption, qui augmente leur volume, est distincte de l'adsorption, qui se limite à la surface des grains. Les forces électrostatiques et de Van der Waals, faibles entre les feuillets, permettent l'infiltration de molécules d'eau, de cations volumineux ou de substances organiques et minérales. Les argiles gonflantes, comme les smectites, présentent des capacités d'expansion bien supérieures à celles des autres argiles. Ce processus est réversible et dépend de l'humidité, de la température et de la pression de vapeur. Ces propriétés ont également permis le développement d'argiles modifiées, appelées argiles pontées[10].

II.3.5. Pouvoir d'adsorption des polluants :

Depuis longtemps, les recherches se sont concentrées sur l'utilisation de l'argile pour atténuer la toxicité des polluants[22]. Grâce à ses fortes interactions avec la structure des polluants, l'argile est capable d'adsorber jusqu'à 70 % des contaminants présents dans les eaux usées. La montmorillonite, en particulier, a été largement étudiée en raison de ses propriétés exceptionnelles en tant que matrice adsorbante. Elle est appréciée pour sa grande surface spécifique, son abondance naturelle et son faible coût. De nombreuses études ont porté sur son efficacité à capturer les polluants via cette barrière adsorbante[23].

II.4. Argiles modifiée :

Au cours des trente dernières années, de nombreuses études de recherche ont été publiées sur les méthodes de modification des argiles, principalement par l'échange des cations interfoliaires avec des molécules organiques, des métaux ou l'intercalation de gros polycations entre les feuillets argileux. L'objectif est d'obtenir des matériaux microporeux à structures rigides avec un grand espacement interfoliaire. Ces argiles échangées ou pontées, utilisées comme matériaux adsorbants, ont montré une grande efficacité pour éliminer les substances organiques et inorganiques polluantes présentes dans les eaux contaminées[24].

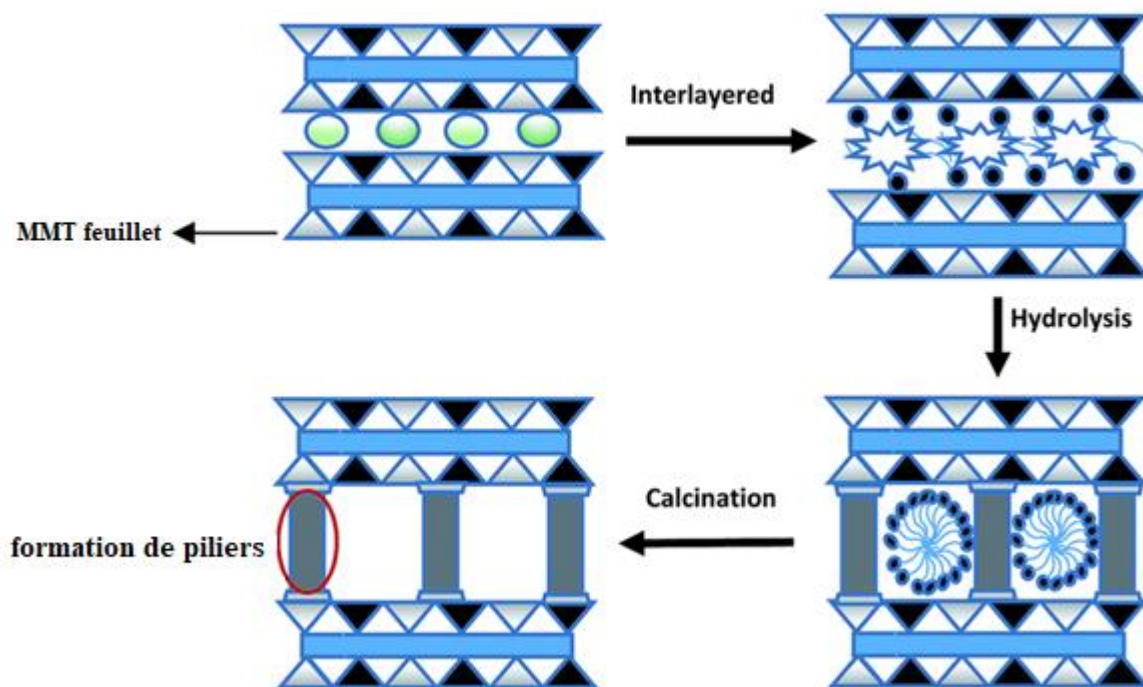


Figure III.10: Représente schématiquement de la méthode de préparation des argiles pontées.

L'utilisation des argiles pontées pour la fixation des polluants organiques et inorganiques a suscité un intérêt croissant parmi les chercheurs. Les études microscopiques ont montré que les argiles pontées offrent des sites d'adsorption spécifiques pour les cations et que leur intercalation avec ces polluants diffère d'un simple échange cationique. Autrement dit, les matériaux composites formés par ces argiles pontées pourraient être de bons candidats pour réduire la mobilité des cations toxiques. L'intérêt croissant pour l'étude des argiles à piliers d'oxydes métalliques, observé ces dernières années, s'explique par leurs propriétés adsorbantes et catalytiques exceptionnelles[25]. Les caractéristiques recherchées lors du pontage par des polycations métalliques sont les suivantes:

- Un écartement entre les feuillets supérieur à la taille des canaux des zéolites, qui reste stable thermiquement ;
- Une surface accessible développée par le pontage, supérieure à celle de l'argile non modifiée ;
- Une porosité totale qui augmente ;
- Une acidité accrue provenant de ces matériaux pontés, qui peut être d'origine différente, générant ainsi des sites actifs distincts.

La modification des argiles par pontage dépend de plusieurs facteurs, notamment [26] :

- La nature du cation échangeable initial de l'argile joue un rôle essentiel, car la première étape du traitement consiste en une intercalation par échange cationique. Le cation utilisé est souvent le sodium, ce qui permet d'obtenir une argile bien dispersée, facilitant ainsi l'échange ;
- La nature de l'argile elle-même est très importante, tant du point de vue minéralogique (composition des feuillets, origine de la charge, densité de la charge et sa distribution) que du point de vue textural (dimension et forme des feuillets) ;
- La concentration de l'argile dans la suspension est généralement inférieure à 50 g/l ;
- Le mode de séchage utilisé.

II.5. La Bentonite

II.5.1 Origine:

Le terme « **bentonite** » a été utilisé pour la première fois par Knight pour désigner un type particulier d'argile découvert en 1889 près de Fort Benton, dans la région du Wyoming/Montana aux États-Unis. Cette argile possède de fortes propriétés colloïdales et, au contact de l'eau, elle gonfle considérablement, atteignant jusqu'à 30 fois son volume initial, formant ainsi une substance thixotrope et gélatineuse. Hewett a démontré que cette argile résulte de l'altération des cendres volcaniques poreuses au contact de l'eau de mer [27].

La bentonite est majoritairement composée de montmorillonite, un minéral argileux de type smectite, dont la formule chimique est $(OH)_4 Al_4 Si_8 O_{20} \cdot xH_2O$. Cependant, d'autres minéraux argileux comme l'illite et la kaolinite peuvent être présents, ainsi que des quantités variables de minéraux détritiques non argileux. Bien que certaines bentonites semblent relativement pures, la teneur en minéraux non argileux dépasse rarement les 10 %. Par ailleurs, la cristobalite est souvent présente dans les bentonites. La composition de la montmorillonite peut varier d'un dépôt de bentonite à un autre, que ce soit dans le réseau cristallin ou au niveau des ions échangeables. Par conséquent, les propriétés de la bentonite peuvent différer considérablement selon le produit [27]. Comme toutes les argiles, les bentonites ont la capacité d'adsorber certains cations et anions à leur surface et de les maintenir à l'état échangeable, les réactions d'échange étant stœchiométriques.

Dans les gisements, les bentonites sont souvent mélangées à d'autres types d'argiles, notamment des argiles à halloysite. Leurs propriétés spécifiques – viscosité, plasticité, capacité de retrait et de gonflement, pouvoir liant – découlent de leur structure cristalline en feuillets [27].

Les principaux pays producteurs de bentonite sont les États-Unis (environ 4 millions de tonnes par an), la Grèce et l'Allemagne. La France, pour sa part, est un petit producteur. En Algérie, les gisements de bentonite économiquement significatifs se trouvent dans la région de l'Oranie (ouest de l'Algérie). Les principaux sites incluent la carrière de Maghnia (Hammam Bouhrara), avec des réserves estimées à un million de tonnes, ainsi que le gisement de M'zila à Mostaganem, dont les réserves atteignent environ deux millions de tonnes.

II.5.2. Types de bentonites :

On peut classer les bentonites en trois catégories, en fonction de leur capacité à retenir des molécules organiques :

- Bentonite sodique naturelle
- Bentonite calcique naturelle
- Bentonite activée

a) Bentonites naturelles :

Les bentonites naturelles se distinguent en deux types, selon la nature du cation échangeable dominant :

- **Bentonites sodiques** : Ces bentonites contiennent principalement du sodium comme cation échangeable. Elles se caractérisent par une capacité élevée de gonflement et un fort pouvoir adsorbant.
- **Bentonites calciques** : Dans ce type, le calcium est le cation échangeable majoritaire. Leur capacité de gonflement et leur pouvoir adsorbant sont inférieurs à ceux des bentonites sodiques.

Avant leur commercialisation, ces deux types de bentonites sont généralement soumis à un séchage à une température de 80 à 90 °C, suivi d'un simple broyage.

b) Bentonites activées :

Pour de nombreuses applications techniques, les bentonites brutes nécessitent une préparation spécifique afin de répondre aux exigences de leur utilisation, un processus connu sous le nom d'activation.

L'activation consiste à améliorer les propriétés adsorbantes de l'argile par le biais d'un traitement thermique et/ou chimique, généralement à l'aide de carbonate de sodium ou d'acides forts tels que l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique. L'activation de la montmorillonite par les acides a d'ailleurs fait l'objet de nombreuses études [28]. Ce traitement entraîne plusieurs modifications :

- Les cations situés dans l'espace interfoliaire sont remplacés par des ions H^+ .
- La dissolution partielle de l'aluminium de la couche octaédrique et du silicium de la couche tétraédrique, ainsi que la dissolution périphérique des cations structuraux.
- Une augmentation significative de la surface spécifique, conduisant à un produit à haute capacité d'adsorption.

De nombreuses recherches ont également exploré d'autres méthodes d'activation, comme le pontage ou l'intercalation avec divers composés organiques et inorganiques, en particulier sur la bentonite. Certains de ces travaux seront abordés en détail dans la partie dédiée à la revue bibliographique.

II.5.3. la montmorillonite:

La montmorillonite est une argile gonflante appartenant au groupe des smectites (minéraux de 10 Å, type 2:1). Sa structure a été établie grâce aux travaux de Hofmann [29]. Le feuillet de base est constitué d'une couche octaédrique d'aluminium prise en sandwich entre deux couches tétraédriques de silicium. Dans les sites octaédriques, les ions aluminium peuvent être partiellement et aléatoirement remplacés par des ions divalents comme Mg^{2+} , Fe^{2+} et Zn^{2+} ou des ions trivalents comme Fe^{3+} .

La formule idéalisée d'une maille unitaire de montmorillonite, illustrée à la **Figure III.11**, peut être décrite ainsi :



Où :

- **$M^{(x+y)}$** : Correspond aux cations échangeables situés dans l'espace interfoliaire.
- **x** : Représente la proportion d'atomes de silicium substitués par de l'aluminium tétraédrique (nombre de cations compensateurs).
- **y** : Désigne la proportion d'aluminium dans la couche octaédrique remplacé par du magnésium.

La structure de la montmorillonite comprend trois types de surfaces :

- **Surfaces basales externes** : Elles correspondent aux régions extérieures des feuillets.
- **Surfaces internes** : Elles se situent dans l'espace interfoliaire.
- **Surfaces latérales** : Elles représentent les bords des feuillets.

Les surfaces latérales sont négligeables en étendue par rapport à la somme des surfaces externes et internes.

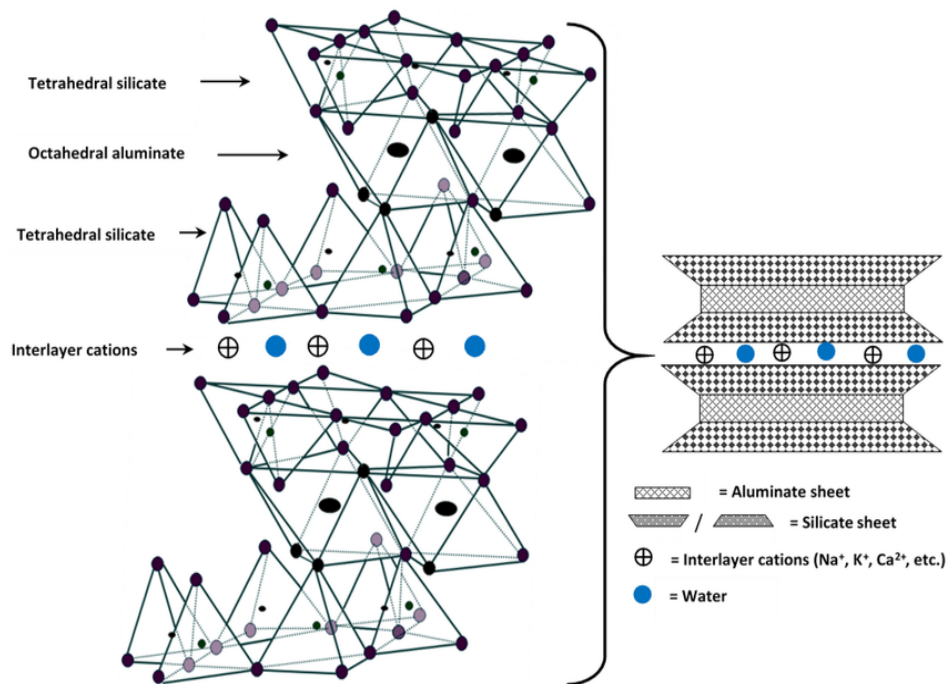


Figure III.11 : Représentation schématique d'un feuillet de la montmorillonite [30].

II.5.4 Traitement acide de la bentonite:

L'activation acide consiste à traiter l'argile avec une solution d'acide minéral (HCl, H₂SO₄) dans le but d'augmenter sa surface spécifique, sa porosité et l'acidité de sa surface. Ce traitement permet d'accroître la surface spécifique de l'argile, passant de 40 m²/g à 500 m²/g, en désagrégeant les particules d'argile, en éliminant plusieurs impuretés minérales et en supprimant les cations présents dans la couche octaédrique[31].

Ce processus d'activation acide entraîne la dégradation partielle de la structure de l'argile, avec l'élimination du fer, de l'aluminium et du magnésium dans la couche octaédrique (voir **Figure III.12**). Les cations échangeables sont en grande partie remplacés par les cations Al³⁺ et H⁺ [32].

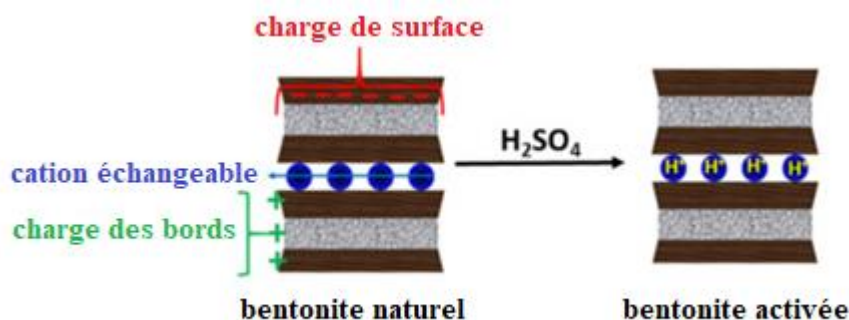


Figure III.12: Représentation de l'activation acide sur la bentonite.

La destruction de la couche octaédrique augmente non seulement avec la concentration de l'acide, la température et le temps de contact, mais également en fonction du taux de magnésium présent dans cette couche.

Selon l'étude de J. Ravichandran et al [33], qui ont traité la bentonite avec de l'HCl à différentes concentrations, la surface spécifique augmente avec l'augmentation de la concentration jusqu'à 1M. Cependant, pour des concentrations supérieures à 1M, la surface spécifique commence à diminuer. Une autre étude réalisée par B. Tyagi et al. [34] a traité la bentonite avec de l'H₂SO₄ à diverses concentrations. Ils ont observé que la destruction de la couche octaédrique commence à faible concentration, tandis qu'à partir de 3M, la couche tétraédrique commence également à se détériorer.

II.5.5. Domaines d'application de la bentonite :

En raison des différentes propriétés de la bentonite mentionnées précédemment, elle trouve un large éventail d'applications :

- Dans l'industrie pétrolière, notamment dans le domaine de la catalyse :
 - La bentonite traitée par acide est utilisée dans diverses réactions, telles que la dimérisation des acides gras insaturés en acides dicarboxyliques et l'alkylation des phénols.
 - Les bentonites échangées par des cations sont également des catalyseurs efficaces. Par exemple, les bentonites échangées par Al et Cr sont utilisées dans des réactions de lactonisation, tandis que celles échangées par Fe et Co servent à la protonation de plusieurs espèces organiques.

- La bentonite sodique échangée par des cations à haute densité de charge tels que Al, Cu et Fe est un catalyseur efficace et sélectif pour la production d'acétate éthylique à partir d'éthylène et d'acide acétique.
- Dans l'industrie des matériaux de construction, des réfractaires et des isolants :
 - Les bentonites sodiques servent à épaissir de nombreux liquides, tels que l'eau douce, l'eau salée, les huiles végétales et les glycols. En tant que charge minérale, l'argile joue un rôle important dans l'industrie papetière et celle du caoutchouc.
- Pour la purification de l'eau et la protection de l'environnement :
 - Les bentonites, en raison de leurs capacités d'adsorption avancées, sont utilisées pour purifier les eaux contaminées, dégraisser les laines en piégeant les impuretés, et jouent un rôle clé dans divers problèmes environnementaux.
 - La bentonite sodique, qui gonfle au contact de l'humidité et peut absorber plusieurs fois son poids en eau, est utilisée dans les mastics pour l'enfouissement des matières polluantes dans le sol, ainsi que dans les puits de forage pétrolier et la recherche géothermique.
 - La bentonite calcique (pascalite), qui ne possède pas de propriétés de gonflement, est utilisée dans les applications parapharmaceutiques.
- Autres utilisations basées sur ses propriétés d'absorption :
 - La bentonite est utilisée comme additif dans l'alimentation animale, comme dégraissant et décolorant, ainsi que comme additif dans les amendements de sols.

III. Généralités sur la diatomite:

Les diatomées sont des organismes unicellulaires [35] qui vivent soit de manière isolée, soit en colonies. On les trouve dans tous les types d'eaux de la planète, qu'elles soient salées ou douces. Ces organismes produisent des coquilles constituées de silice, qu'elles extraient de l'eau. La forme minérale de cette silice est appelée opale. Leurs coquilles microscopiques, d'une grande complexité et d'une beauté remarquable, sont justement surnommées « les joyaux de la mer ». Les diatomées sont extrêmement abondantes et constituent une source de nourriture essentielle pour de nombreux animaux aquatiques. Lorsque les diatomées meurent, leurs coquilles de silice s'accumulent sur le fond du plan d'eau où elles vivaient. Avec le temps, des couches épaisses de ces coquilles fossilisées forment des dépôts sédimentaires, appelés terre de diatomée ou diatomite ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) [36]. Les différents types de diatomées et une image d'une diatomée obtenue par MEB sont représentés dans la **figure III.13** [37].

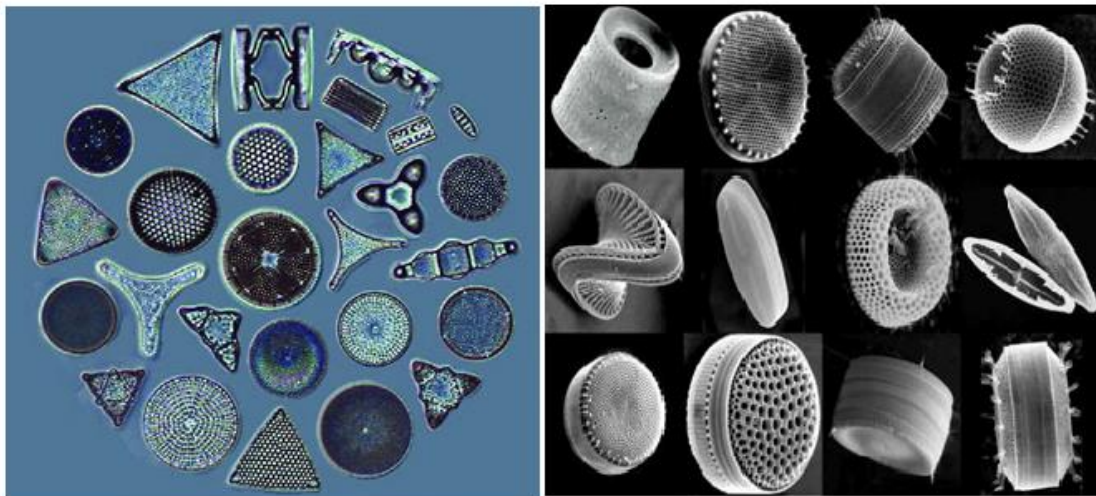


Figure III.13: Photo des frustules de différentes espèces de diatomées.

La diatomite ou Kieselguhr est généralement blanche ou de couleur crème (Figure III.14) et se caractérise par une forte porosité [38]. Il s'agit d'une roche sédimentaire siliceuse composée principalement de fragments de squelettes (frustules) de diatomées. Elle contient généralement entre 87 % et 91 % de dioxyde de silicium (SiO_2), ainsi que des quantités significatives d'alumine (Al_2O_3)

et d'oxyde ferrique (Fe_2O_3) [46]. La silice amorphe, composant principal des frustules de diatomées, constitue le principal élément de la diatomite[39].



Figure III.14: Représentation de la diatomite (terre de diatomée): image MEB et échantillon en poudre [40].

Aux États-Unis, d'importants gisements de diatomite se trouvent en Californie, au Nevada, dans l'État de Washington et dans l'Oregon. Parmi ces États, la Californie et le Nevada sont les principaux producteurs. À l'échelle mondiale, les grands producteurs de diatomite incluent la France, la Chine, le Danemark et la Russie. Les ressources mondiales en diatomite devraient pouvoir satisfaire la demande dans un avenir prévisible. L'Algérie fait également partie des pays producteurs de diatomite, avec un gisement situé à 5 km de Sig (une ville de la région de Mascara, en Algérie). Les réserves géologiques de ce gisement sont estimées à 6 millions de tonnes.

III.1. Propriétés et structure de la diatomite de la région de SIG:

La diatomite de la région SIG présente des propriétés remarquables en raison de sa structure physique unique. Elle contient jusqu'à 80 % de vide, et donc une porosité élevée, atteignant 80 à 90 % de pores, confère à ce matériau une faible densité apparente, une grande surface spécifique et une capacité d'absorption élevée. Sa faible conductivité thermique et sa stabilité chimique en font un matériau idéal pour diverses applications. En effet, la diatomite est insoluble dans l'eau et reste stable dans des conditions ambiantes.

La structure de la diatomite est constituée principalement de dioxyde de silicium amorphe actif, ainsi que de nombreux pores microscopiques et de fines cavités, ce qui lui confère une grande légèreté et une inertie chimique. Les pores et les parois des pores de la diatomite sont souvent de nature nanoporeuse, ce qui justifie sa classification en tant que nanomatériau.

Sur le plan chimique, la surface de la diatomite est caractérisée par la présence de ponts de siloxanes (Si-O-Si) et de groupes hydroxyles appelés silanols (Si-OH) (**Figure III.15**). Ces silanols, qui peuvent être isolés, internes ou associés, sont responsables du caractère hydrophile de la diatomite et de sa réactivité.

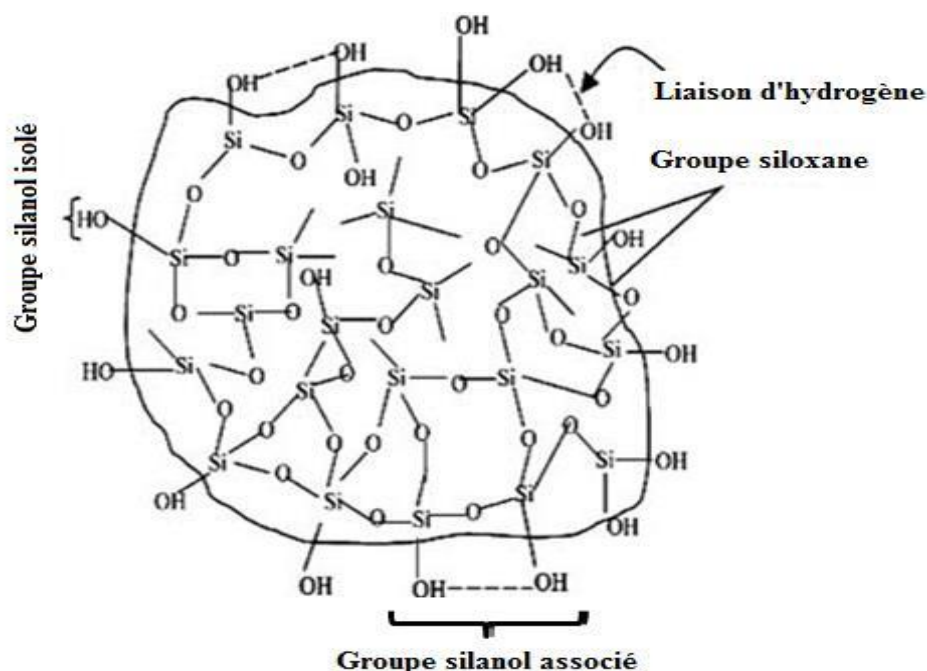


Figure III.15 : Illustration de la structure de la surface de la diatomite.

À température ambiante, les silanols interagissent avec des molécules d'eau, formant des liaisons hydrogène et conduisant à l'apparition de nouvelles espèces, les silanols hydratés. Cette réactivité de surface permet à la diatomite d'interagir efficacement avec divers polluants.

Les traitements thermiques peuvent éliminer l'eau physisorbée à la surface de la diatomite, améliorant ainsi ses propriétés pour des applications spécifiques. Ce matériau, abondant dans la région SIG de l'ouest de l'Algérie

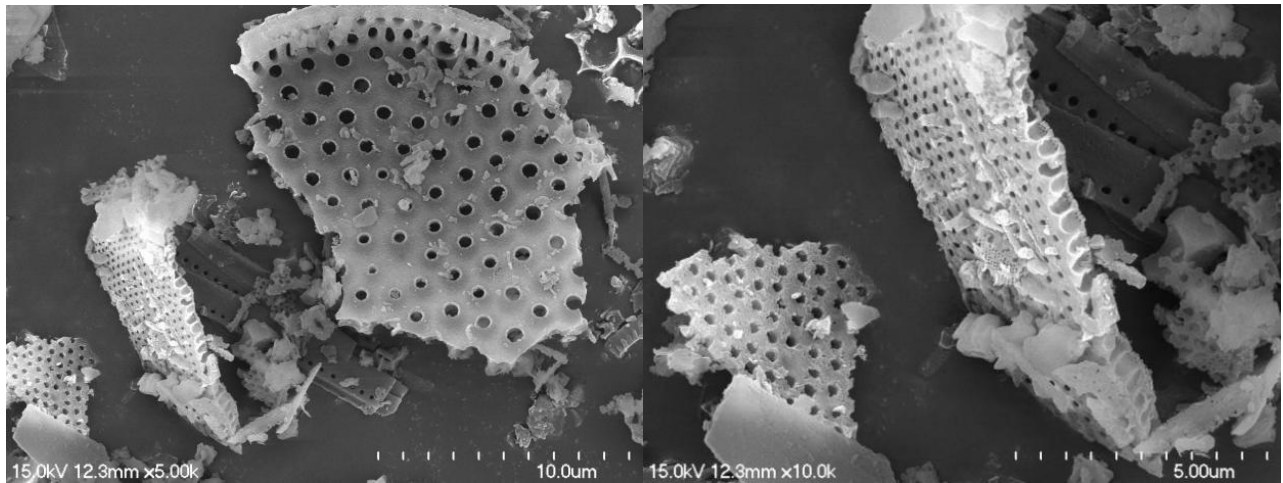


Figure III.16: Observation microscopique d'un échantillon de diatomite de la région de SIG.

Tableau III.2: Composition chimique de la diatomite de la région de SIG [41].

Composition massique (%)	Non calciné (%)	Calciné (%)	Calciné fritté (%)
SiO₂	86,8	91	87,9
Al₂O₃	4,1	4,6	5,9
Fe₂O₃	1,6	11,9	1,1
P₂O₅	0,2	0,2	0,2
CaO	1,7	1,4	1,1
MgO	0,4	0,4	0,3
Na₂O + K₂O	1,1	1,1	3,0
Perte à la calcination	4,6	0,3	0,1
pH à 25°C	5 à 8	6 à 8	8 à 10

III.2.Méthodes de Traitement de la Diatomite:

Les diatomites ne sont pas toujours totalement pures et peuvent contenir des impuretés telles que des carbonates, de l'argile, voire du sable. Ces éléments indésirables peuvent modifier les propriétés de

surface, ce qui affecte les interactions entre le solide et son environnement[42]. L'importance de ces impuretés varie en fonction des applications, pouvant représenter un inconvénient plus ou moins significatif. De nombreuses recherches ont été menées sur les réactifs et les procédés utilisés pour traiter la diatomite, incluant des techniques telles que le traitement acide, la calcination, le cisaillement à grande vitesse et l'utilisation d'ultrasons. Cependant, dans le cadre de mes travaux, seuls les deux premiers procédés seront explorés. Parmi les méthodes de purification de la diatomite, les traitements acides sont particulièrement étudiés.

III.2.1.Traitement en Milieu Acide:

Le traitement acide est une méthode largement utilisée pour purifier la diatomite en éliminant les impuretés telles que les carbonates, l'argile et les oxydes métalliques. Ce procédé consiste à faire réagir la diatomite avec des acides forts comme HCl, H₂SO₄ ou HNO₃, soit à température ambiante, ce qui modifie uniquement la composition chimique, soit à haute température, ce qui altère également la morphologie des pores[43]. Après le traitement, la diatomite est filtrée, lavée et séchée, avec une calcination optionnelle pour améliorer davantage ses propriétés[44]. Cette méthode améliore la pureté et les caractéristiques de surface de la diatomite, la rendant particulièrement adaptée aux applications industrielles telles que la filtration, l'adsorption et le support de catalyseurs.

III.2.2.Traitement thermique:

Le traitement thermique de la diatomite modifie ses propriétés physiques et chimiques en éliminant les impuretés et en générant des phases cristallines comme le métakaolin, la mullite (à 900 °C), et la cristobalite (au-dessus de 1000 °C). À basse température (<200 °C), l'eau de surface est libérée, tandis qu'à des températures moyennes (500-900 °C), la déshydroxylation des silanols se produit.

À haute température (jusqu'à 1300 °C), la porosité diminue en raison de la fusion des impuretés, bien que des pores supplémentaires puissent apparaître[44]. Ces transformations structurales et cristallines améliorent la stabilité thermique, la résistance mécanique et la pureté chimique de la diatomite[42]. Ce procédé est essentiel pour optimiser ses propriétés, notamment pour des applications industrielles exigeantes comme la filtration, l'adsorption, le support catalytique et l'isolation thermique. De plus, il permet d'adapter la structure de la diatomite aux besoins spécifiques des processus industriels, offrant une polyvalence accrue. Les températures élevées favorisent également la formation de matériaux plus durables et performants.

III.3.Domains d’application de la diatomite :

En raison de ses propriétés uniques, telles que sa structure poreuse, sa haute teneur en silice, sa faible densité, son faible coefficient de conductivité thermique et sa grande surface spécifique, la diatomite trouve de nombreuses applications dans divers domaines industriels et environnementaux. Ces caractéristiques exceptionnelles la rendent particulièrement utile pour divers usages[45]. Voici une analyse détaillée de ses principales applications:

➤ Filtration

- La diatomite est particulièrement prisée pour ses capacités de filtration en raison de sa structure microporeuse, qui permet de retenir les particules très fines tout en laissant passer les liquides.
- Elle est utilisée dans la clarification de la bière et du vin pour éliminer les levures, les impuretés et les particules en suspension sans altérer la saveur ou l'arôme.
- Dans l'industrie pharmaceutique, elle joue un rôle crucial dans la production de sérums et d'autres produits injectables, en garantissant une pureté optimale.
- La diatomite est également utilisée pour filtrer les hydrocarbures dans l'industrie pétrolière et les huiles comestibles, permettant d'éliminer les contaminants tout en conservant les propriétés du produit.

➤ Matériaux d'isolation

- En tant qu'isolant thermique, la diatomite est utilisée dans les revêtements des fours industriels pour réduire les pertes de chaleur.
- Dans les industries sidérurgiques et verrières, elle protège les équipements et réduit les coûts énergétiques en maintenant des températures stables.
- En construction, elle est incorporée dans les briques légères pour améliorer leur efficacité énergétique et leur résistance au feu, ce qui en fait un matériau de choix pour les bâtiments écologiques.

➤ Remplissage et renforcement dans les matériaux

- Dans les peintures et les revêtements, la diatomite améliore non seulement la durabilité, mais aussi la résistance à l'humidité et à la corrosion, ce qui est essentiel dans les environnements marins.
- Dans les plastiques et caoutchoucs, elle agit comme agent anti-craquelure, augmentant la flexibilité et la résistance à l'usure, particulièrement pour les pièces utilisées dans l'automobile ou l'électronique.
- Les papiers spéciaux enrichis à la diatomite, comme le papier filtre ou le papier d'art, bénéficient d'une porosité contrôlée et d'une texture unique adaptée à des usages spécifiques.

➤ Abrasifs doux

- Les dentifrices contenant de la diatomite offrent un nettoyage efficace tout en préservant l'émail dentaire grâce à son abrasivité modérée.
- Dans les produits nettoyants ménagers ou industriels, elle est utilisée pour polir et nettoyer les surfaces délicates, comme les métaux, sans les rayer.
- Elle est également incluse dans certains cosmétiques exfoliants pour éliminer les cellules mortes sans irriter la peau.

➤ Amendements pour sols et agriculture

- La diatomite est un excellent amendement pour les sols sablonneux, car elle améliore la rétention d'eau et la disponibilité des nutriments pour les plantes.
- Elle est couramment utilisée dans la lutte biologique contre les ravageurs comme les pucerons et les limaces, en raison de ses propriétés abrasives qui endommagent les exosquelettes des insectes.
- Dans les serres et les cultures hydroponiques, elle sert de substrat de culture grâce à son excellente porosité et sa neutralité chimique.

➤ Fabrication de catalyseurs

- En tant que support catalytique, la diatomite améliore la dispersion et la stabilité des catalyseurs métalliques, ce qui est essentiel dans les procédés comme le cracking pétrolier et la synthèse chimique.
- Elle est utilisée dans les réactions chimiques nécessitant une grande surface de contact, comme l'oxydation ou l'hydrogénation.

- En chimie verte, la diatomite est étudiée pour sa capacité à soutenir des catalyseurs hétérogènes pour des procédés plus respectueux de l'environnement.

➤ **Absorbants industriels**

- En industrie, la diatomite est employée pour absorber les déversements d'hydrocarbures, limitant leur dispersion et facilitant leur récupération.
- Dans les ateliers mécaniques, elle est utilisée pour nettoyer les huiles et les graisses sur les sols, réduisant les risques d'accidents.
- Elle est également utilisée comme support d'absorption dans les formulations de produits chimiques industriels, tels que les herbicides et les engrais granulaires.

➤ **Production de céramiques et de briques réfractaires**

- La diatomite est incorporée dans les mélanges céramiques pour réduire leur densité et augmenter leur résistance thermique, utile dans la fabrication de carreaux et d'isolateurs électriques.
- Les briques réfractaires à base de diatomite sont largement utilisées dans les fours industriels, car elles supportent des températures élevées tout en restant légères.
- Elle est également un composant clé dans la production de moules pour les coulées de métaux à haute température.

➤ **Applications cosmétiques et pharmaceutiques**

- Dans les cosmétiques, la diatomite est utilisée comme agent matifiant pour absorber l'excès de sébum, rendant les produits adaptés aux peaux grasses.
- Elle est incluse dans les poudres pour le visage et les produits de soins capillaires pour leur capacité à absorber l'humidité et les impuretés.
- En pharmacie, elle est utilisée comme excipient pour stabiliser et transporter les principes actifs, notamment dans les comprimés et les capsules.

➤ Industrie alimentaire

- Outre son rôle d'agent anti-agglomérant dans le sel et les épices, la diatomite est également utilisée pour prolonger la durée de conservation des produits en évitant la formation de grumeaux.
- Elle est ajoutée dans certains produits alimentaires comme additif pour améliorer la texture ou la stabilité.
- Elle est utilisée dans la fabrication de certains additifs alimentaires comme support pour les arômes ou les vitamines, assurant une libération contrôlée.

III.4.Adsorption à la surface de la diatomite:

La surface de la diatomite est un facteur clé dans ses capacités d'adsorption. Sa structure poreuse et sa grande surface spécifique offrent de nombreux sites actifs capables d'interagir avec diverses molécules [46]. Composée principalement de silice, sa surface est enrichie de groupes fonctionnels tels que les silanols (Si-OH), qui facilitent les interactions chimiques et jouent un rôle crucial dans l'adsorption de polluants. Les mécanismes d'adsorption à la surface de la diatomite incluent des interactions physiques, comme les forces de Van der Waals, et des interactions chimiques spécifiques entre les groupes silanols et les contaminants. Cela permet à la diatomite d'adsorber efficacement des ions métalliques, des molécules organiques et d'autres polluants [47]. L'efficacité de l'adsorption peut être optimisée par des traitements thermiques et chimiques, qui augmentent le nombre de sites actifs et ajustent la charge de surface. Dans notre étude (voir Chapitre 4), ces optimisations ont amélioré de manière significative la capacité de la diatomite à capturer des molécules cationiques et des contaminants complexes, montrant ainsi l'importance de ces traitements pour améliorer ses performances.

IV. Conclusion

L'étude des argiles et de la diatomite dans ce chapitre révèle leur rôle significatif dans diverses applications industrielles et environnementales en raison de leurs propriétés uniques en termes de structure, de chimie et d'adsorption. Les argiles, en particulier les smectites et les kaolinites, présentent des capacités d'adsorption et d'échange ionique remarquables, ce qui les rend précieuses dans le traitement de l'eau et le contrôle de la pollution. De même, la diatomite se distingue par sa haute porosité, sa surface spécifique et sa stabilité thermique, ce qui améliore ses performances dans

la filtration, l'adsorption et en tant que support catalytique. Comprendre les caractéristiques structurelles et les méthodes de traitement de ces matériaux, telles que présentées dans ce chapitre, est essentiel pour optimiser leur utilisation dans des applications pratiques, en particulier dans le domaine de l'adsorption et de la purification de l'eau.

Références bibliographiques

- [1] F. Bergaya et G. Lagaly, « Chapter 1 - General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science », in *Developments in Clay Science*, vol. 5, F. Bergaya et G. Lagaly, Éd., in Handbook of Clay Science, vol. 5., Elsevier, 2013, p. 1-19. doi: 10.1016/B978-0-08-098258-8.00001-8.
- [2] H. H. Murray, « Overview — clay mineral applications », *Appl. Clay Sci.*, vol. 5, n° 5, p. 379-395, mars 1991, doi: 10.1016/0169-1317(91)90014-Z.
- [3] A. Vatan, *Manuel de sédimentologie*. Editions TECHNIP, 1967.
- [4] G. M. D. Nascimento, *Clay and Clay Minerals*. BoD – Books on Demand, 2021.
- [5] M. U. Tomalino, « Mineralogy and Properties of Raw Materials and Crystalline Phases of Ceramics and Glass–Ceramics », in *Ceramics, Glass and Glass-Ceramics: From Early Manufacturing Steps Towards Modern Frontiers*, F. Baino, M. Tomalino, et D. Tulyaganov, Éd., Cham: Springer International Publishing, 2021, p. 47-73. doi: 10.1007/978-3-030-85776-9_2.
- [6] L. Bailey, H. N. W. Lekkerkerker, et G. C. Maitland, « Smectite clay – inorganic nanoparticle mixed suspensions: phase behaviour and rheology », *Soft Matter*, vol. 11, n° 2, p. 222-236, déc. 2014, doi: 10.1039/C4SM01717J.
- [7] S. W. Bailey, « Summary of Recommendations of Aipea Nomenclature Committee », *Clay Sci.*, vol. 5, n° 4, p. 209-220, 1979, doi: 10.11362/jcssjclayscience1960.5.209.
- [8] H. H. Murray, « Overview — clay mineral applications », *Appl. Clay Sci.*, vol. 5, n° 5, p. 379-395, mars 1991, doi: 10.1016/0169-1317(91)90014-Z.
- [9] W. G. Fahrenholtz, « Clays », in *Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties and Processing*, J. F. Shackelford et R. H. Doremus, Éd., Boston, MA: Springer US, 2008, p. 111-133. doi: 10.1007/978-0-387-73362-3_7.
- [10] H. Ben Hassine, « Nature minéralogique et rôle nutritionnel des argiles de sols céréaliers en région subhumide à semi-aride (Tunisie) », *Comptes Rendus Geosci.*, vol. 338, n° 5, p. 329-340, mai 2006, doi: 10.1016/j.crte.2006.02.012.
- [11] I. Abad, F. Nieto, M. Reolid, et J. Jiménez-Millán, « Evidence of phyllosilicate alteration processes and clay mineral neoformation promoted by hydrothermal fluids in the Padul Fault area (Betic Cordillera, SE Spain) », *Appl. Clay Sci.*, vol. 230, p. 106669, nov. 2022, doi: 10.1016/j.clay.2022.106669.
- [12] S. Petrov, A. Lahova, S. Sitnov, O. Slavkina, et K. Shchekoldin, « Hydrothermal influence of heavy oil in the presence of minerals of carbonate rock », *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.*, vol. 516, n° 1, p. 012035, mai 2020, doi: 10.1088/1755-1315/516/1/012035.
- [13] M. Chen *et al.*, « The Application of Mineral Kaolinite for Environment Decontamination: A Review », *Catalysts*, vol. 13, n° 1, p. 123, janv. 2023, doi: 10.3390/catal13010123.
- [14] M. Valášková, G. S. Martynková, M. Valášková, et G. S. Martynková, « Vermiculite: Structural Properties and Examples of the Use », in *Clay Minerals in Nature - Their Characterization, Modification and Application*, IntechOpen, 2012. doi: 10.5772/51237.

- [15] P. Boulvais, P. De Parseval, A. D'Hulst, et P. Paris, « Carbonate alteration associated with talc-chlorite mineralization in the eastern Pyrenees, with emphasis on the St. Barthelemy Massif », *Mineral. Petrol.*, vol. 88, n° 3-4, p. 499-526, oct. 2006, doi: 10.1007/s00710-006-0124-x.
- [16] M. I. Carretero, « Clays in pelotherapy. A review. Part I: Mineralogy, chemistry, physical and physicochemical properties », *Appl. Clay Sci.*, vol. 189, p. 105526, mai 2020, doi: 10.1016/j.clay.2020.105526.
- [17] L. P. Meier et G. Kahr, « Determination of the Cation Exchange Capacity (CEC) of Clay Minerals Using the Complexes of Copper(II) Ion with Triethylenetetramine and Tetraethylenepentamine », *Clays Clay Miner.*, vol. 47, n° 3, p. 386-388, juin 1999, doi: 10.1346/CCMN.1999.0470315.
- [18] P. Boulvais, P. De Parseval, A. D'Hulst, et P. Paris, « Carbonate alteration associated with talc-chlorite mineralization in the eastern Pyrenees, with emphasis on the St. Barthelemy Massif », *Mineral. Petrol.*, vol. 88, n° 3-4, p. 499-526, oct. 2006, doi: 10.1007/s00710-006-0124-x.
- [19] D. Xu, X. Zhou, et X. Wang, « Adsorption and desorption of Ni²⁺ on Na-montmorillonite: Effect of pH, ionic strength, fulvic acid, humic acid and addition sequences », *Appl. Clay Sci.*, vol. 39, n° 3, p. 133-141, mai 2008, doi: 10.1016/j.clay.2007.05.006.
- [20] N. Kumari et C. Mohan, « Basics of Clay Minerals and Their Characteristic Properties », déc. 2021, doi: 10.5772/intechopen.97672.
- [21] P. Duchaufour, « Réflexions sur les classifications des sols », *Étude Gest. Sols*, 1998.
- [22] A. M. Awad *et al.*, « Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: A comprehensive review », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 228, p. 115719, déc. 2019, doi: 10.1016/j.seppur.2019.115719.
- [23] P. Boulvais, P. De Parseval, A. D'Hulst, et P. Paris, « Carbonate alteration associated with talc-chlorite mineralization in the eastern Pyrenees, with emphasis on the St. Barthelemy Massif », *Mineral. Petrol.*, vol. 88, n° 3-4, p. 499-526, oct. 2006, doi: 10.1007/s00710-006-0124-x.
- [24] G. M. D. Nascimento, *Clay and Clay Minerals*. BoD – Books on Demand, 2021.
- [25] A. H. Lahori *et al.*, « Mono-and co-applications of Ca-bentonite with zeolite, Ca-hydroxide, and tobacco biochar affect phytoavailability and uptake of copper and lead in a gold mine-polluted soil », *J. Hazard. Mater.*, vol. 374, p. 401-411, juill. 2019, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.04.057.
- [26] C.-W. Chiu, T.-K. Huang, Y.-C. Wang, B. G. Alamani, et J.-J. Lin, « Intercalation strategies in clay/polymer hybrids », *Prog. Polym. Sci.*, vol. 39, n° 3, p. 443-485, mars 2014, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2013.07.002.
- [27] C. R. Penson et P. Eng, « CALCINED CALCIUM BENTONITE CLAY AS A PARTIAL REPLACEMENT OF PORTLAND CEMENT IN MORTAR ».

- [28] P. Komadel et J. Madejová, « Chapter 7.1 Acid Activation of Clay Minerals », in *Developments in Clay Science*, vol. 1, F. Bergaya, B. K. G. Theng, et G. Lagaly, Éd., in Handbook of Clay Science, vol. 1, Elsevier, 2006, p. 263-287. doi: 10.1016/S1572-4352(05)01008-1.
- [29] U. Hofmann, K. Endell, et D. Wilm, « Kristallstruktur und Quellung von Montmorillonit: (Das Tonmineral der Bentonittone.) », *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.*, vol. 86, n° 1-6, p. 340-348, déc. 1933, doi: 10.1524/zkri.1933.86.1.340.
- [30] G. Nagendrappa et R. R. Chowreddy, « Organic Reactions Using Clay and Clay-Supported Catalysts: A Survey of Recent Literature », *Catal. Surv. Asia*, vol. 25, n° 3, p. 231-278, sept. 2021, doi: 10.1007/s10563-021-09333-9.
- [31] X. Liu, W. Yang, et R. Chen, « Montmorillonite modification and chromate adsorption mechanisms of organo-montmorillonite: A multiscale study », *Appl. Clay Sci.*, vol. 261, p. 107592, déc. 2024, doi: 10.1016/j.clay.2024.107592.
- [32] W. D. Huff, « X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals », by D. M. Moore and R. C. Reynolds Jr., Oxford University Press, New York, 1989. 332 + xvi pp., soft cover, \$24.95. », *Clays Clay Miner.*, vol. 38, n° 4, p. 448-448, août 1990, doi: 10.1346/CCMN.1990.0380416.
- [33] J. Ravichandran et B. Sivasankar, « Properties and Catalytic Activity of Acid-Modified Montmorillonite and Vermiculite », *Clays Clay Miner.*, vol. 45, n° 6, p. 854-858, déc. 1997, doi: 10.1346/CCMN.1997.0450609.
- [34] B. Tyagi, C. D. Chudasama, et R. V. Jasra, « Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy », *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 64, n° 2, p. 273-278, mai 2006, doi: 10.1016/j.saa.2005.07.018.
- [35] D. Werner, *The Biology of Diatoms*. Рипол Классик, 1977.
- [36] P. Boulvais, P. De Parseval, A. D'Hulst, et P. Paris, « Carbonate alteration associated with talc-chlorite mineralization in the eastern Pyrenees, with emphasis on the St. Barthelemy Massif », *Mineral. Petrol.*, vol. 88, n° 3-4, p. 499-526, oct. 2006, doi: 10.1007/s00710-006-0124-x.
- [37] Y. Ide et Y. Matsukawa, « Fundamental research on functionalization of diatomite using DNA-coated single-walled carbon nanotubes », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 452, p. 115550, juill. 2024, doi: 10.1016/j.jphotochem.2024.115550.
- [38] A. Przybek, « Assessment of Physico-Chemical Behavior and Sorptivity—Diatomaceous Earth as Support for Paraffinic Phase-Change Materials », *Materials*, vol. 17, n° 19, Art. n° 19, janv. 2024, doi: 10.3390/ma17194691.
- [39] D. Morales-Neira, « It's elemental! Siliceous diatom frustules producing sarcoid-like granulomas in the subcutis », *J. Cutan. Pathol.*, vol. 48, n° 6, p. 795-801, 2021, doi: 10.1111/cup.13991.
- [40] Y. Ide et Y. Matsukawa, « Fundamental research on functionalization of diatomite using DNA-coated single-walled carbon nanotubes », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 452, p. 115550, juill. 2024, doi: 10.1016/j.jphotochem.2024.115550.

- [41] S. Benayache, S. Alleg, A. Mebrek, et J. J. Suñol, « Thermal and microstructural properties of paraffin/diatomite composite », *Vacuum*, vol. 157, p. 136-144, nov. 2018, doi: 10.1016/j.vacuum.2018.08.044.
- [42] K.-W. Jung, D. Jang, et K.-H. Ahn, « A novel approach for improvement of purity and porosity in diatomite (diatomaceous earth) by applying an electric field », *Int. J. Miner. Process.*, vol. 131, p. 7-11, sept. 2014, doi: 10.1016/j.minpro.2014.08.002.
- [43] H. A. Alyosef *et al.*, « Effect of acid treatment on the chemical composition and the structure of Egyptian diatomite », *Int. J. Miner. Process.*, vol. 132, p. 17-25, nov. 2014, doi: 10.1016/j.minpro.2014.09.001.
- [44] A. Chaisena et K. Rangsrwatananon, « EFFECTS OF THERMAL AND ACID TREATMENTS ON SOME PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF LAMPANG DIATOMITE ».
- [45] G. Sheng *et al.*, « Adsorption of Pb(II) on diatomite as affected via aqueous solution chemistry and temperature », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 339, n° 1, p. 159-166, mai 2009, doi: 10.1016/j.colsurfa.2009.02.016.
- [46] P. Yuan *et al.*, « Surface silylation of mesoporous/macroporous diatomite (diatomaceous earth) and its function in Cu(II) adsorption: The effects of heating pretreatment », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 170, p. 9-19, avr. 2013, doi: 10.1016/j.micromeso.2012.11.030.
- [47] G. Sheng *et al.*, « Adsorption of Pb(II) on diatomite as affected via aqueous solution chemistry and temperature », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 339, n° 1, p. 159-166, mai 2009, doi: 10.1016/j.colsurfa.2009.02.016.

Partie II

Partie expérimental

Chapitre IV. Matériels et Méthodes

I. Introduction :

Dans ce chapitre, nous allons présenter de manière simple les matériaux et les méthodes expérimentales utilisées dans cette étude. Cela comprend la préparation des adsorbants, la caractérisation physico-chimique des matériaux, ainsi que les conditions expérimentales des analyses. Nous expliquerons également les étapes suivies pour tester l'adsorption du colorant Crystal Violet (CV). Tout d'abord, nous décrirons les matériaux utilisés, en mettant l'accent sur leur préparation, leur nettoyage et leur modification. Ensuite, nous présenterons les équipements utilisés pour la caractérisation, comme la méthode BET pour mesurer la surface spécifique, la fluorescence X (XRF), la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (FT-IR), l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la microscopie électronique à balayage (MEB). Nous aborderons également l'analyse de la charge de surface des adsorbants (pHpzc) et la spectrophotométrie UV-Visible pour mesurer les concentrations du colorant. Enfin, nous détaillerons les protocoles expérimentaux utilisés pour étudier l'adsorption du Crystal Violet sur les adsorbants.

II. Matériaux :

II.1. Réactifs :

Les produits chimiques utilisés au cours de cette étude (**tableau IV.1**), sont de qualité analytique. Ils ont été utilisés sans purification préalable. Les solutions ont été préparées avec de l'eau distillée.

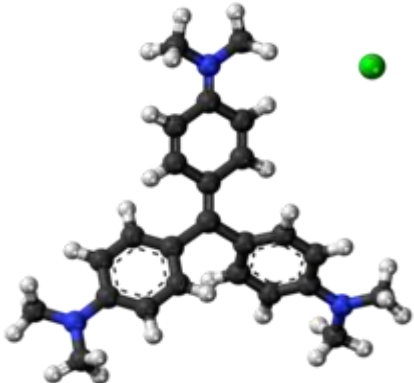
Tableau IV.1: Produits chimiques utilisés dans cette étude.

Produit chimique	Formule chimique	Utilisation
Acide chlorhydrique (32%)	HCl	-Ajustement de pH- traitement de l'adsorbant
Acide sulfurique (95-97 %)	H ₂ SO ₄	-traitement des adsorbants
Ethanol	C ₂ H ₆ O	-Régénération des adsorbants
Chlorure de sodium (99,5 %).	NaCl	- pH point de charge zéro des adsorbants
Hydroxyde de sodium (98 %)	NaOH	- Ajustement de pH

II.2. L'adsorbat (cristal violet) :

Le colorant basique cristal violet (CV), (**tableau IV.2**) est utilisé comme molécule modèle pour déterminer les capacités d'adsorption des adsorbants vis-à-vis de polluants organiques,

Tableau IV.2 : Propriétés chimiques et physiques de violet de méthyle :

Structure moléculaire	
Nom UICPA	chlorure de 4-[4,4'bis(diméthylamino)benzhydrylidène] cyclohexa-2,5-dien-1-llidène]diméthylammonium
Formule	C ₂₅ H ₃₀ ClN ₃
Poids moléculaire (g/mol)	407,979 ± 0,025 g/mol
Famille	triarylméthanes, <i>Colorants Basiques</i>
Synonymes	chlorure de méthylrosaniline
Point de fusion (°C)	215 °C
Solubilité dans l'eau	4 g·l ⁻¹ (eau, 25 °C) ²
Couleur	violet
Aspect	poudre
Nature	Cationique
Ionisation	Basique
λ_{max}	584nm

II.3. Les adsorbants :

Dans le domaine du traitement de l'eau, de nombreuses études ont porté sur l'adsorption, explorant divers types de matériaux adsorbants. Parmi ces matériaux, notre recherche s'est concentrée sur deux adsorbants spécifiques : la bentonite et la diatomite. Dans cette étude, nous avons examiné ces adsorbants séparément, en particulier l'argile de Maghnia et la diatomite, à l'état brut et après un traitement chimique à l'acide sulfurique (H₂SO₄) et à l'acide chlorhydrique (HCl), respectivement.

II.3.1. Diatomite :

La diatomite utilisée dans ce travail a été prélevée du gisement situé dans la région de Tahalait, commune de Sig, wilaya de Mascara, et exploitée par ENOF Sig.

La diatomite est une roche organique siliceuse biogène, soit minéral siliceux amorphe, dont la composition chimique est anhydride silicique amorphe. Elle est souvent en blanc, blanc terne, gris clair, jaune clair et gris foncé, très légère, moche et poreuse. L'opaline est sa composition minérale principale, elle contient aussi souvent des minéraux associés comme, quartz, carbonate etc.

Pour la composition chimique principale du minéral brut, voir le **tableau.3**

Tableau IV.3 : Composition chimique des échantillons de diatomite brute obtenue par analyse XRF.

Éléments (%)	Diatomite brute
SiO ₂	68.5
CaO	15.8
Al ₂ O ₃	5.68
Fe ₂ O ₃	2.37
MgO	1.72
K ₂ O	1.22
TeO ₂	1.18
NiO	0.69
TiO ₂	0.29
* Autres	2.55

* Autres oxydes inorganiques

Selon les données de contrôle du **tableau IV.3**, la composition chimique principale du minéral brut contient SiO₂ (68.5%) et CaO (15,12%), il est déterminé d'après la teneur en SiO₂ que la teneur en diatomée à ce minéral brut est faible, ce minéral brut de diatomite est inférieur à la terre de niveau 3, comme il contient beaucoup de minéral calcique, il appartient à la diatomite à haute teneur en calcium. En outre, le minéral brut contient aussi une certaine quantité d'Al₂O₃ et MgO.

II.3.1.1 Méthodes de Traitement de la Diatomite :

Les diatomites ne sont pas toujours totalement pures et peuvent contenir des impuretés telles que des carbonates, de l'argile, voire du sable. Ces éléments indésirables peuvent modifier les propriétés de surface, ce qui affecte les interactions entre le solide et son environnement[1]. L'importance de ces impuretés varie en fonction des applications, pouvant représenter un inconvénient plus ou moins significatif. De nombreuses recherches ont été menées sur les

réactifs et les procédés utilisés pour traiter la diatomite, incluant des techniques telles que le traitement acide, la calcination, le cisaillement à grande vitesse et l'utilisation d'ultrasons. Cependant, dans le cadre de mes travaux, seuls les deux premiers procédés seront explorés. Parmi les méthodes de purification de la diatomite, les traitements acides sont particulièrement étudiés.

a) Traitement en Milieu Acide

Le traitement acide est une méthode largement utilisée pour purifier la diatomite en éliminant les impuretés telles que les carbonates, l'argile et les oxydes métalliques. Ce procédé consiste à faire réagir la diatomite avec des acides forts comme HCl, H₂SO₄ ou HNO₃, soit à température ambiante, ce qui modifie uniquement la composition chimique, soit à haute température, ce qui altère également la morphologie des pores[2]. Après le traitement, la diatomite est filtrée, lavée et séchée, avec une calcination optionnelle pour améliorer davantage ses propriétés[3]. Cette méthode améliore la pureté et les caractéristiques de surface de la diatomite, la rendant particulièrement adaptée aux applications industrielles telles que la filtration, l'adsorption et le support de catalyseurs.

b) Activation par l'acide chlorhydrique

La diatomite brute, notée DB, utilisée dans ce travail a été prélevée du gisement de Sig situé dans la région de Mascara (Ouest de l'Algérie). Une quantité de 5 g de cet échantillon a été ajoutée à 100 mL d'une solution d'HCl de normalité 1N, puis soumise à un reflux à 100 °C pendant une durée de six heures. L'échantillon a ensuite été lavé à l'eau distillée afin d'éliminer l'HCl. Une titration à l'aide d'une solution de nitrate d'argent (AgNO₃) à 0,1 M a été effectuée sur l'eau de lavage pour détecter la présence éventuelle d'ions chlorure résiduels, identifiés par la formation d'un précipité blanc de chlorure d'argent (AgCl). Le lavage a été poursuivi jusqu'à ce qu'aucun précipité ne se forme, confirmant l'élimination complète des ions chlorure. La diatomite ainsi traitée a été séchée à 105 °C et est désignée sous le nom de DT (diatomite traitée),

II.3.2. Bentonite (Maghnite) :

La maghnite utilisée dans ce travail est prélevée du gisement Hammam Boughrara situé à Maghnia (Tlemcen). Elle est commercialisée par la société Algérienne ENOF.

L'argile brute est extraite du gisement sous forme de blocs, elle se présente en masse onctueuse, blanche à blanc grisâtre, friable par temps sec et bourgeonnants en gonflant par temps humide.

Tableau IV.4 : Caractéristiques de la bentonite de Maghnia à l'état brute [4].

Caractéristiques	S (m ² /g)	H (%)	IG (%)	CEC (méq/100 g)	pH	Cation échangeables			
						Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺
Bentonite de Maghnia	80	22.48	7.45	95	6.25	30.6	12.8	36.2	9.5

Avec : **H**: taux d'humidité, **IG**: indice de gonflement, **CEC** : capacité d'échange cationique

De ces données, il apparait de façon évidente que :

- Le pH d'argile étudié proche de la neutralité (légèrement acide) peut être dû aux carbonates, bicarbonates alcalins ou les silicates qui constituent l'argile, qui rentrent généralement dans la composition d'argile brute [5].
- Le taux d'humidité est important. Cela explique le caractère hygroscopique d'argile cette eau correspond à l'eau libre d'hydratation qui s'évapore à partir de 100°C [6]. La quantité de cette eau dans la plupart du temps correspond à celle des couches intercalaires entre les feuillets de silicates est dépendante de la nature des ions adsorbés.
- La valeur de l'indice de gonflement est assez importante, ceci peut être dû à une forte ionisation et à la finesse des particules entrant dans la constitution de la bentonite [7].
- La valeur de CEC obtenus pour l'argile étudiée sont proches du domaine donné pour la montmorillonite, ce qui en accord avec le nombre élevé de cations interfoliaires.

Les résultats de l'analyse chimique quantitative de la bentonite naturelle de Maghnia réalisée par fluorescence X sont représentés dans le **tableau IV.5** suivant :

Tableau IV.5: Analyse chimique de la bentonite brute (pourcentage en poids).

Composants	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	PAF
%	69,30	14,67	1,16	0,30	1,07	0,50	0,79	0,16	0,91	11

Au vu des données du tableau II.3, les oxydes prédominants dans la structure de cette bentonite sont la silice et l'alumine (SiO₂ et Al₂O₃). La structure de cette argile correspond à deux couches siliceuses pour une couche alumineuse (connu par l'argile 2/1) [8]. Il est à noter que la teneur en silice est importante (69.30 %), et par conséquent le rapport SiO₂/Al₂O₃ égale à 4,75. certains auteurs présentent ce rapport comme le degré de pureté d'une bentonite en son contenu de Montmorillonite, notamment sa valeur varie entre 2 et 5,5[9].

II.3.2.1 Purification de la bentonite brute[10].

La récupération de la phase argileuse montmorillonite présente dans l'échantillon d'argile brute, nécessite plusieurs traitements basés essentiellement sur le principe de la sédimentation et de certains traitements chimiques, conduisant à l'élimination de la différente impureté identifiée lors de sa caractérisation par les différentes méthodes physiques et chimiques.

a) La sédimentation

La sédimentation est une méthode fondée sur la relation existant entre la taille des particules et leur vitesse de chute dans un liquide donné, et qui permet l'élimination de la matière insoluble dans l'eau.

Expérimentalement, une quantité de 10 g d'argile brute et 1 litre d'eau distillée sont agitées mécaniquement pendant 2 heures à température ambiante pour bien disperser les feuillets, cette suspension argileuse est laissée au repos pendant 2 heures dans l'éprouvette de 1 litre. La partie surnageant récupérée après 17 h de décantation est filtrée, séchée à 80 °C pendant une nuit, une poudre est obtenue avec un diamètre inférieure de 2 μm .

Le rendement de cette opération est quasiment faible (l'ordre de 6 à 7 %), nous associons, alors, un traitement chimique pour avoir éliminé les impuretés restantes.

b) Traitement chimiques :

- **par HCl :**

La bentonite obtenue est immergée dans une solution contenant 500 ml d'acide chlorhydrique (HCl) à une concentration de 0,5 N, sous agitation magnétique à température ambiante pendant 4 heures, afin d'éliminer les carbonates (CO_3^{2-}) et les sulfures. La montmorillonite récupérée par décantation est lavée plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à atteindre une neutralité complète. La disparition des ions chlorure est vérifiée à l'aide d'un test aux nitrates d'argent (AgNO_3). L'argile est ensuite séchée, broyée, tamisée et stockée dans un dessiccateur.

- **Traitement à l'eau oxygénée :**

Pour éliminer les matières organiques issues de la décomposition des végétaux, l'argile récupérée est traitée avec de l'eau oxygénée. La procédure consiste à mélanger l'argile avec 110 mL de H_2O_2 pendant 2 heures, dans les proportions suivantes : 1 volume de la suspension argileuse pour $\frac{1}{2}$ volume de H_2O_2 . Ensuite, la suspension est laissée au repos pendant 24 heures. Enfin, elle est chauffée à 90 °C pour éliminer et décomposer l'eau oxygénée résiduelle.

- **Sodation :**

Afin de rendre la montmorillonite sodique, les fractions récupérées sont soumises à un échange d'ions par contact avec une solution de NaCl sous agitation pendant 4 heures. L'opération est répétée trois fois pour saturer l'argile par le sodium. Plusieurs lavages à l'eau distillée sont effectués pour éliminer les chlorures excédentaires jusqu'à obtention d'un test négatif au chlorure d'argent (AgNO_3), puis sécher à 60°C . L'argile ainsi purifiée est sodée et notée bentonite-Na.

c) Activation par l'acide sulfurique :

L'activation acide comprend le traitement de l'argile avec une solution d'acide (H_2SO_4 ou HCl) dans le but d'augmenter la surface spécifique, la porosité et l'acidité de la surface. Elle fait augmenter la surface spécifique par la désagrégation des particules de l'argile, l'élimination de plusieurs impuretés minérales et l'enlèvement des cations de la couche octaédrique. Le processus d'activation acide détruit une partie de la structure d'argile, il enlève le fer, l'aluminium et le magnésium de la couche octaédrique [9] pour donner une argile échangée par des protons. Sa préparation a été réalisée en utilisant une méthode similaire à celle décrite selon le protocole suivi au Laboratoire Environnement et Minéralurgie[10].

Dans un erlenmeyer, broyer 30 g de la bentonite puis verser dans un volume d'eau distillée (120 ml). Le mélange est remué à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 2 h à température ambiante. Une solution d'acide sulfurique 0,25 M (100 ml) est ajoutée. La solution ainsi obtenue est maintenue pendant deux jours (48h) sous agitation. Après filtration et lavage à plusieurs reprises avec de l'eau distillée (jusqu'à un $\text{pH} = 7$), le gâteau obtenu est séché dans un four pendant 24 h, à 105°C , puis broyer. Nous la symboliserons dans la suite de notre travail par **Mag-H**.

III. Appareillages et méthodes de caractérisations :

Différentes techniques ont été employées pour identifier les propriétés texturales et structurales des matériaux adsorbants, ce qui permet de mieux comprendre les mécanismes intervenant dans le processus d'adsorption des polluants organiques et inorganiques. Actuellement, de nombreuses méthodes d'analyse sont disponibles pour caractériser ces matériaux. Selon la technique utilisée, il est possible d'obtenir des informations sur leur structure, leur composition chimique et leur morphologie.

III.1. Analyses chimiques :

L'analyse chimique permet de déterminer de manière quantitative la composition qui est souvent exprimée en pourcentage d'oxyde par rapport à 100 g d'argile. Cette analyse permet de déterminer la formule structurale globale d'argile monominérale, le taux de substitution octaédrique et tétraédrique, et la capacité d'échange cationique.

- **Spectrométrie de fluorescence X (XRF).**

La spectrométrie par fluorescence X ou XRF est une méthode analytique permettant d'avoir des quantitatives élémentaires. Le principe est basée sur le bombardement de la surface d'un échantillon par un rayonnement primaire X, de faible longueur d'onde et donc de forte énergie. L'échantillon reflète, à son tour, une énergie sous forme de rayons X pour chaque transition de chaque atome, c'est la fluorescence X. L'analyseur peut aussi déduire en temps réel la concentration correspondante, d'où ce dernier indique la composition chimique de l'échantillon[5]. La spectrométrie par fluorescence X est une technique analytique non destructive qui permet d'analyser une grande variété d'échantillons, tels que les minéraux, les métaux, les huiles, les eaux, les ciments, les polymères et les verres. Cependant, cette méthode présente une limite : elle n'est pas adaptée pour la détection des éléments légers, c'est-à-dire ceux ayant un faible numéro atomique (**Z**). En effet, il est impossible de mesurer les concentrations d'hydrogène (**H**), de lithium (**Li**) et de béryllium (**Be**), tandis que la détection du bore (**B**), du carbone (**C**), de l'azote (**N**), de l'oxygène (**O**) et du fluor (**F**) reste difficile et peu précise.

Les échantillons ont été caractérisés au laboratoire de recherche « Chimie Physique des Macromolécules et Interfaces Biologiques (L.C.P.M.I.B.) », rattaché à la faculté des sciences de la nature et de la vie de l'Université de Mascara. L'analyse a été réalisée à l'aide d'un appareil de marque Rigaku (**Figure IV.1**). Comme pour les étapes de broyage et de concassage, la préparation des échantillons avant analyse est une étape cruciale. Elle doit garantir que l'échantillon soit représentatif du matériau initial afin d'éviter les pertes d'éléments, les risques de contamination ou les phénomènes de ségrégation. Une préparation adaptée aux spécificités de l'échantillon et de la méthode d'analyse est indispensable pour obtenir des résultats fiables et précis. Pour cela, les échantillons ont été mélangés avec de l'acide borique (H_3BO_3) selon une proportion de 400 mg d'échantillon pour 4 g de H_3BO_3 , puis compressés sous forme de pastilles. La concentration des différents composés a été calculée automatiquement par le logiciel d'analyse, à partir des concentrations élémentaires et des formules chimiques associées.



Figure IV.1 : Appareil d'analyse XRF de marque Rigaku

III.2.Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X (DRX) est aujourd'hui l'une des techniques les plus utilisées pour la caractérisation des matériaux cristallins, qu'ils soient massifs, en poudre ou sous forme de dépôts. Cette méthode permet d'identifier la nature des phases cristallines et amorphes présentes dans un matériau solide, tout en fournissant à la fois des informations qualitatives et quantitatives. Sur le plan qualitatif, la DRX permet de déterminer les différents composés cristallins présents dans l'échantillon, ainsi que leurs formes cristallographiques. Sur le plan quantitatif, elle fournit des détails sur l'arrangement des éléments au sein du matériau, notamment les distances interréticulaires, la taille des cristallites et les éventuelles imperfections du réseau cristallin[11].

Le principe de la DRX repose sur la diffraction d'un faisceau monochromatique de rayons X émis par un tube à rayons X, qui interagit avec les différents plans cristallins des grains constituant la matière. Cette technique n'est donc applicable qu'à des échantillons cristallisés.

Un diffractomètre à rayons X est composé de quatre éléments principaux :

- Un tube à rayons X, qui émet le faisceau monochromatique,
- Un porte-échantillon, où l'échantillon est placé,
- Un détecteur de rayons X, qui capte les rayons diffractés,

- Un goniomètre, qui mesure les angles de diffraction.

L'analyse DRX repose sur la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires notée (hkl), orientée sous un angle 2θ par rapport au faisceau incident (**Figure IV.2**)[12]. La loi de Bragg, qui établit la condition nécessaire à la diffraction, est exprimée par la relation :

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta = n\lambda$$

Où :

- λ est la longueur d'onde du faisceau incident,
- d_{hkl} est la distance interréticulaire correspondant aux plans cristallins d'indices de Miller **h**, **k** et **l**,
- θ est l'angle d'incidence du faisceau,
- **n** est un nombre entier.

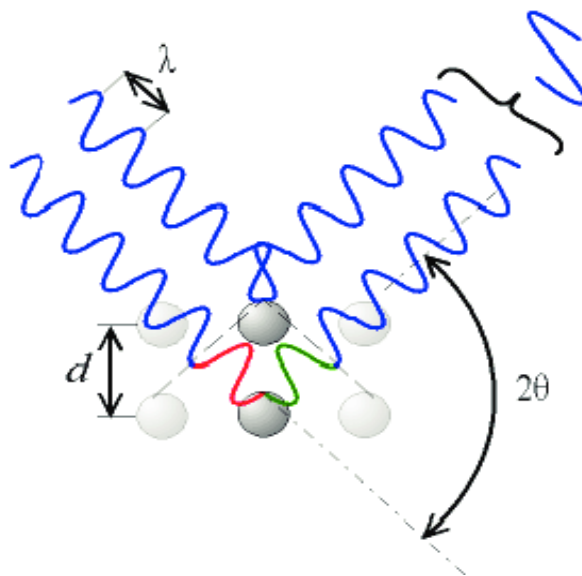


Figure IV.2 : Schéma de la diffraction des rayons X.

L'angle de diffraction, défini comme l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté, est égal à **2θ**. À partir des valeurs de l'angle d'incidence, il est possible de calculer les distances entre les différents plans réticulaires du matériau, ce qui permet d'identifier les phases présentes. La DRX (en diffraction sur poudre) est particulièrement efficace pour analyser des échantillons en poudre, car elle permet de déterminer l'ensemble des phases cristallines présentes dans un matériau hétérogène. Cette technique est également capable de distinguer les phases amorphes des phases cristallines[13].

L'indexation des pics de diffraction obtenus sur le diagramme de DRX permet d'identifier les phases cristallines présentes dans l'échantillon, en se basant sur les fiches de référence **ASTM**

(American Society for Testing Materials), également appelées **JCPDS** (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

III.3.Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR) :

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse permettant de mesurer l'excitation vibrationnelle des atomes au sein des liaisons chimiques qui les unissent. Cette méthode repose sur l'absorption, par l'échantillon, des radiations électromagnétiques situées dans le domaine infrarouge, avec des longueurs d'onde comprises entre 1 μm et 50 μm . Toutefois, seule la zone centrale de l'infrarouge, dont les longueurs d'onde varient entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} , est généralement explorée[14].

Lorsque le matériau absorbe une radiation infrarouge, cela provoque des vibrations des liaisons chimiques, modifiant les distances interatomiques et les angles de liaison. Ces vibrations peuvent être classées en deux types principaux :

- Les vibrations d'élongation : elles correspondent à des variations des distances interatomiques.
- Les vibrations de déformation : elles correspondent à des modifications de l'angle formé par deux liaisons adjacentes.

Le domaine infrarouge, qui regroupe les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones :

- Proche infrarouge : longueurs d'onde de 0,8 à 2,5 μm (ou fréquences de 4000 à 12500 cm^{-1}),
- Moyen infrarouge : longueurs d'onde de 2,5 à 25 μm (ou fréquences de 400 à 4000 cm^{-1}),
- Lointain infrarouge : longueurs d'onde de 25 à 1000 μm (ou fréquences de 10 à 400 cm^{-1}).

L'analyse est réalisée à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier, qui envoie un rayonnement infrarouge sur l'échantillon et mesure les longueurs d'onde absorbées ainsi que l'intensité de ces absorptions.

Le faisceau infrarouge est dirigé vers un interféromètre de Michelson. Ce dispositif divise le faisceau en deux parties :

- Une moitié du faisceau est dirigée vers un miroir fixe,
- L'autre moitié est dirigée vers un miroir mobile.

Lorsque les deux faisceaux se recombinaient, des interférences constructives ou destructives apparaissent, en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est ensuite réfléchi par les deux miroirs vers l'échantillon, où il interagit avec la matière, provoquant des absorptions spécifiques. Après interaction avec l'échantillon, le faisceau atteint le détecteur, qui transforme le signal lumineux en un signal électrique. Ce signal apparaît sous la forme d'un interférogramme, qui est ensuite converti en un spectre infrarouge grâce à une opération mathématique appelée transformée de Fourier[15].

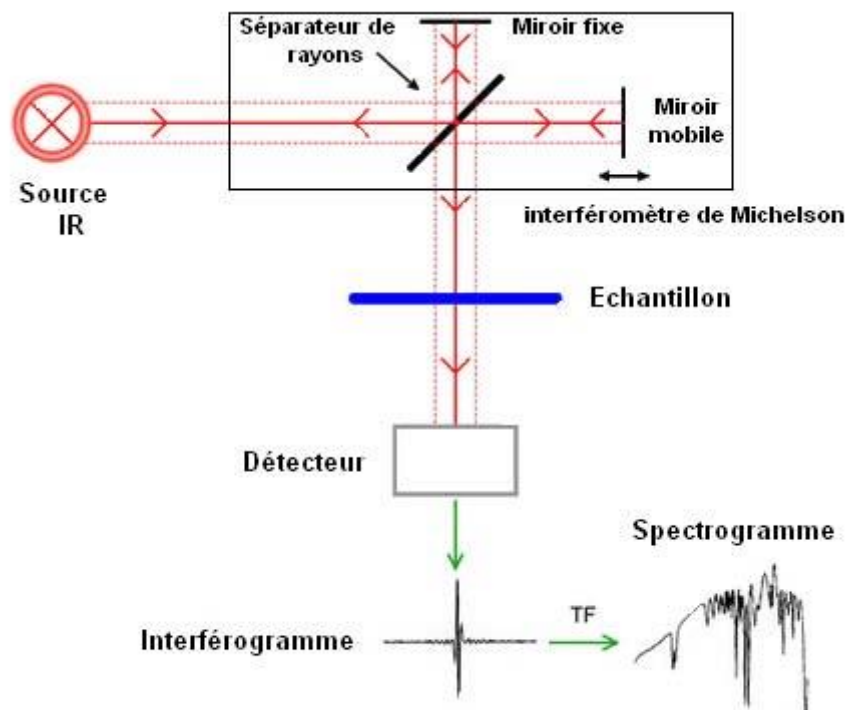


Figure IV.3: Schéma représentatif le spectrophotomètre infrarouge IR.

III.4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) :

Le microscope électronique à balayage, également appelé SEM (*Scanning Electron Microscope*), est un outil permettant d'obtenir des images détaillées d'un échantillon, grâce à l'interaction d'un faisceau d'électrons avec sa surface. Le SEM fournit des informations sous forme d'images lumineuses, révélant la structure et la composition des matériaux à l'échelle microscopique.

Le microscope est constitué d'une enceinte sous vide dans laquelle un faisceau d'électrons, émis par un filament de tungstène, est mis en forme par des lentilles électromagnétiques avant d'interagir avec l'échantillon (**Figure IV.4**)[4]. Étant donné que les électrons sont fortement

absorbés par l'air, l'intérieur du microscope, ainsi que l'échantillon, doivent être placés sous vide poussé afin de garantir la précision des observations.

L'analyse est réalisée sur des échantillons massifs qui doivent être conducteurs, afin de permettre la génération d'électrons secondaires[16]. Pour rendre un échantillon conducteur, il est recouvert d'une fine couche métallique à l'aide de la technique de pulvérisation cathodique (*sputtering*), ou par évaporation sous vide. Le métal utilisé est généralement un métal lourd tel que l'or ou le platine, et la couche déposée a une épaisseur de quelques dizaines de nanomètres, épousant parfaitement la surface de l'échantillon.

Le microscope fonctionne en balayant l'échantillon avec un faisceau d'électrons issu d'un filament de tungstène parcouru par un courant électrique. Le faisceau est concentré sous forme d'un spot (petite tache lumineuse) qui se déplace ligne par ligne pour balayer une surface rectangulaire.

Le dispositif comprend également une pièce appelée Wehnelt, une plaque percée d'un orifice et chargée positivement, qui contrôle la forme et la densité du faisceau. L'accélération des électrons est assurée par une seconde plaque percée d'un orifice et maintenue à un potentiel ajustable. Le flux d'électrons est ensuite limité par des diaphragmes et focalisé sur la surface de l'échantillon à l'aide de bobines électromagnétiques[16].

Lorsque le faisceau d'électrons bombarde la surface de l'échantillon, plusieurs phénomènes se produisent :

- Une partie des électrons traverse l'échantillon,
- Une autre partie est réémise sous forme d'électrons secondaires ou d'électrons rétrodiffusés, qui sont captés par des détecteurs pour former une image détaillée de la surface de l'échantillon.

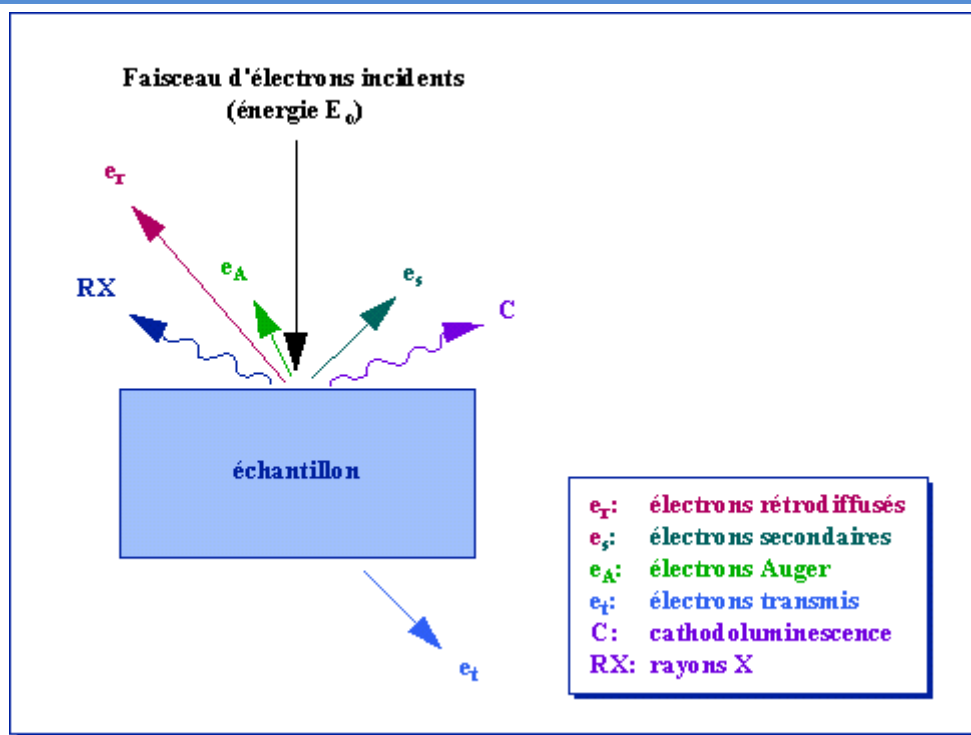


Figure IV.4 : Illustration de l'interaction du faisceau d'électrons avec la surface d'un échantillon en microscopie électronique à balayage (MEB).

L'interaction du faisceau avec l'échantillon entraîne également l'émission d'autres types de rayonnements, tels que les rayons X et les électrons Auger, qui peuvent fournir des informations supplémentaires sur la composition chimique de l'échantillon.

L'analyse MEB de nos échantillons a été effectuée au sein de Centre de Recherche (Institute of Low Temperature and Structure Research – Poland) en utilisant un microscope électronique à balayage de la marque « FEI NovaNanoSEM 230 microscope » fonctionnant à 8 kV

III.5. Analyse Thermique :

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique basée sur la mesure de la perte de masse d'un matériau en fonction de la variation de température et du temps, sous une atmosphère contrôlée[17]. Ses principales applications incluent l'évaluation de la stabilité thermique et la détermination de la composition d'un matériau.

Au cours de l'analyse, plusieurs réactions se produisent à différentes températures. Pour mieux comprendre l'évolution de la structure d'un matériau dans un régime dynamique, certaines grandeurs doivent être définies :

- Le degré d'avancement (α) : $\alpha = (m_0 - m_t) / (m_0 - m_f)$

Avec :

- m_0 : la masse initiale,
- m_t : la masse à un instant t ,
- m_f : la masse finale.
- Le pourcentage de perte de masse : $\% = (m_t/m_0) * 100$

Le solide à analyser est placé dans un creuset échantillon, tandis qu'un creuset vide est placé sur le bras de référence de la balance. Le four commence alors à chauffer, et la montée en température peut aller de la température ambiante jusqu'à 1000°C ou plus, avec une rampe de 5°C par minute. Cette technique permet de détecter les événements thermiques avec une précision comprise entre 5 et 10°C.

Chaque matériau présente un thermogramme spécifique, qui permet d'identifier plusieurs propriétés essentielles, notamment la stabilité thermique, la stabilité oxydative, la durée de vie, la décomposition, le taux d'humidité et la teneur en matières volatiles.

Un thermogramme générique se divise généralement en plusieurs sections, correspondant à différentes plages de températures[17] :

- En dessous de 150°C : Cette zone correspond à la libération de l'eau physisorbée, des composés volatils à faible poids moléculaire, des solvants et des gaz piégés.
- Entre 150°C et 250°C : La perte de masse observée dans cette plage est principalement due à la chimisorption de l'eau et à la libération de composés à faible poids moléculaire, tels que les additifs et les produits de décomposition volatils.
- Au-dessus de 250°C : À partir de cette température, les composés commencent à se décomposer. La décomposition se poursuit jusqu'à la température finale du test.
- Au-delà de la température finale : Le matériau restant est constitué de cendres inorganiques non volatiles et de métaux résiduels.
- En milieu oxydant : Dans un environnement oxydant, les composés métalliques peuvent subir une oxydation, entraînant une augmentation de masse due à la formation d'oxydes métalliques.

L'analyse thermique a été effectuée au sein du Laboratoire de (Institute of Low Temperature and Structure Research – Poland) en utilisant un MOM Derivatograph Q1500D sous atmosphère d'air, dans une plage de température allant de 25 °C à 800 °C, avec un taux de chauffage de 5 °C.min⁻¹.



Figure IV.5 : Appareil d'analyse thermogravimétrique ATG

III.6.Mesures Texturales :

a. Détermination de la Surface Spécifique

Les mesures de la surface spécifique des matériaux mésoporeux sont effectuées par adsorption physique d'un gaz à basse température, généralement de l'azote à 77 K, en utilisant la méthode **BET** (Brunauer, Emmett et Teller) développée d'après la théorie de Langmuir[18]. Cette technique permet de déterminer la surface spécifique (ou aire massique), qui représente la surface totale par unité de masse du matériau, exprimée en m^2/g . Le principe de la mesure consiste à faire passer un gaz adsorbant (comme l'azote) dans une cellule contenant le matériau à analyser (adsorbant). Les molécules du gaz pénètrent entre les particules, dans les pores, les fissures et à la surface du matériau, ce qui permet d'obtenir une estimation de la surface spécifique de l'échantillon. D'autres gaz peuvent également être utilisés, comme l'argon à 87 K, le krypton à 77 K ou le dioxyde de carbone à 0 °C ou 25 °C.

Le modèle **BET** repose sur plusieurs hypothèses[19] :

- La surface est homogène, avec des sites d'adsorption identiques possédant la même énergie.
- L'adsorption se fait en plusieurs couches, la première couche servant de site d'adsorption pour les couches suivantes.
- Il existe un équilibre permanent entre les molécules qui s'adsorbent et celles qui se désorbent de la surface.

Cette méthode permet de déterminer les surfaces spécifiques des matériaux méso et macroporeux, mais elle n'est pas adaptée aux solides microporeux, car les hypothèses de la théorie BET ne peuvent pas décrire correctement le phénomène d'adsorption dans les pores de petite taille. En pratique, les calculs sont effectués à partir de l'équation BET, linéarisée dans la plage correspondant à la monocouche d'adsorbat ($0,05 < P/P_0 < 0,35$) :

$$P/V(P_0 - P) = 1/C \cdot V_m + [(C - 1)/C \cdot V_m] \cdot (P/P_0) \quad \text{IV.1}$$

Avec :

- P : Pression d'équilibre,
- P_0 : Pression de vapeur saturante,
- V : Volume de gaz adsorbé par gramme de solide,
- V_m : Volume nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une monocouche d'adsorbat,
- C : Constante liée au système gaz/solide et à l'énergie d'adsorption.

Le tracé de $P/[V(P_0 - P)]$ en fonction de P/P_0 donne une droite dont la pente (α) et l'ordonnée à l'origine (β) permettent de déterminer V_m et C :

- $\alpha = (C - 1) / (C \cdot V_m)$
- $\beta = 1 / (C \cdot V_m)$

La surface spécifique S_{BET} est ensuite calculée en multipliant le nombre de molécules adsorbées par la surface occupée par chaque molécule d'adsorbat. Dans le cas de l'azote à 77 K, cette surface est de 0,162 nm² par molécule.

b. Évaluation du Diamètre des Pores

Le diamètre des pores est calculé à l'aide de la méthode **BJH** (Barrett-Joyner-Halenda)[18], qui repose sur l'analyse des branches d'adsorption et de désorption de l'azote à 77 K. Cette méthode permet de déterminer la distribution des pores d'un matériau à partir de l'équation de Kelvin :

$$rk = - \frac{0.415}{\log(\frac{p}{p_0})} \quad \text{IV.2}$$

Le rayon total du pore (r_p) est obtenu en ajoutant l'épaisseur statistique de la multicouche (t) au rayon des pores calculé (r_k) : $r_p = r_k + t$

Avec :

- r_k : Rayon des pores (en nm),

- t : Épaisseur de la multicouche,
- r_p : Rayon total du pore.

L'épaisseur t est déterminée à l'aide de l'équation suivante :

$$t = \left(\frac{0.1399}{0.034 - \log\left(\frac{p}{p_0}\right)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{IV.3}$$

La quantification de la surface spécifique de nos échantillons a été effectuée au sein du Laboratoire « Matériaux et énergies renouvelables », à l'université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, avec un appareil BET de la marque Micromeritics (**Figure IV.6**).



Figure IV.6 : Appareil de mesure texturale BET.

III.7.Point de zéro charge pH_{pzc} :

Le pH_{pzc} (point de charge zéro) est un paramètre clé pour comprendre le comportement de la surface des adsorbants lors des processus d'adsorption. Il correspond au pH auquel la surface de l'adsorbant ne présente aucune charge nette, c'est-à-dire que la somme des charges positives et négatives à la surface est équilibrée. Ce point critique joue un rôle déterminant

dans les mécanismes d'interaction entre la surface de l'adsorbant et les molécules adsorbées, influençant ainsi la capacité d'adsorption et la sélectivité de l'adsorbant [20].

La détermination du pH_{pzc} a été effectuée à l'aide de la méthode du pH drift[6], une technique couramment utilisée pour caractériser les surfaces d'adsorbants. Cette méthode consiste à :

1. Ajouter 0,03 g d'adsorbant à une solution de NaCl (0,1 M) de 50 mL,
2. Ajuster le pH initial de la solution à différentes valeurs en utilisant soit une solution d'acide chlorhydrique (HCl, 0,1 N), soit une solution de soude (NaOH, 0,1 N).

Les échantillons sont ensuite agités pendant 24 heures à une température constante de 25 °C pour permettre l'équilibrage entre la surface de l'adsorbant et la solution.

Après agitation, le pH final de chaque solution est mesuré. La courbe représentant l'évolution du pH_i-pH_f (pH initial - pH final) est ensuite tracée. Le point où la différence entre le pH_i et le pH_f est nulle correspond au pH_{pzc}, indiquant le pH auquel la surface de l'adsorbant est électriquement neutre.

III.8.Spectrophotomètre UV-Visible :

Le spectrophotomètre UV-Visible est un appareil utilisé pour mesurer l'absorbance (A) d'une solution à différentes longueurs d'onde (λ). Il fonctionne dans plusieurs plages du spectre électromagnétique :

- Ultraviolet (UV) : de 200 nm à 400 nm,
- Visible : de 400 nm à 750 nm,
- Proche infrarouge : de 750 nm à 1400 nm.

Lorsqu'une solution est exposée à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules absorbent une partie du faisceau lumineux. L'absorbance est alors définie pour une longueur d'onde spécifique. En d'autres termes, l'analyse spectrophotométrique UV-Visible repose sur l'étude de la variation de l'absorption de la lumière par la solution, en fonction de la concentration de l'élément à analyser.

Le principe de mesure est basé sur la loi de Beer-Lambert [21] :

$$A = \log(T) = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot l \cdot C \quad \text{IV.4}$$

Avec :

- A : absorbance,
- T : transmittance,
- I_0 : intensité du faisceau incident,
- I : intensité du faisceau émergent de la solution,
- l : longueur du trajet optique ou épaisseur de la cuve (en cm),
- C : concentration de la solution à analyser,
- ϵ : coefficient d'extinction molaire (en L/mol.cm).

Le spectrophotomètre UV-Visible utilisé dans notre étude est de type Hitachi U-3000 (**Figure IV.7**). Cet appareil permet de réaliser un balayage spectral allant de l'ultraviolet au visible, sur une plage de longueurs d'onde comprise entre 200 nm et 900 nm.

Le spectrophotomètre est un appareil à double faisceau, comportant deux compartiments :

- Le premier compartiment (à droite) contient la cuve de référence (ou cuve du blanc),
- Le deuxième compartiment (à gauche) contient la cuve de l'échantillon à analyser.

La cuve est un petit récipient en forme de parallélépipède, généralement en quartz ou en verre, avec une épaisseur standard de $l = 1$ cm, correspondant au trajet optique de la lumière à travers la solution.

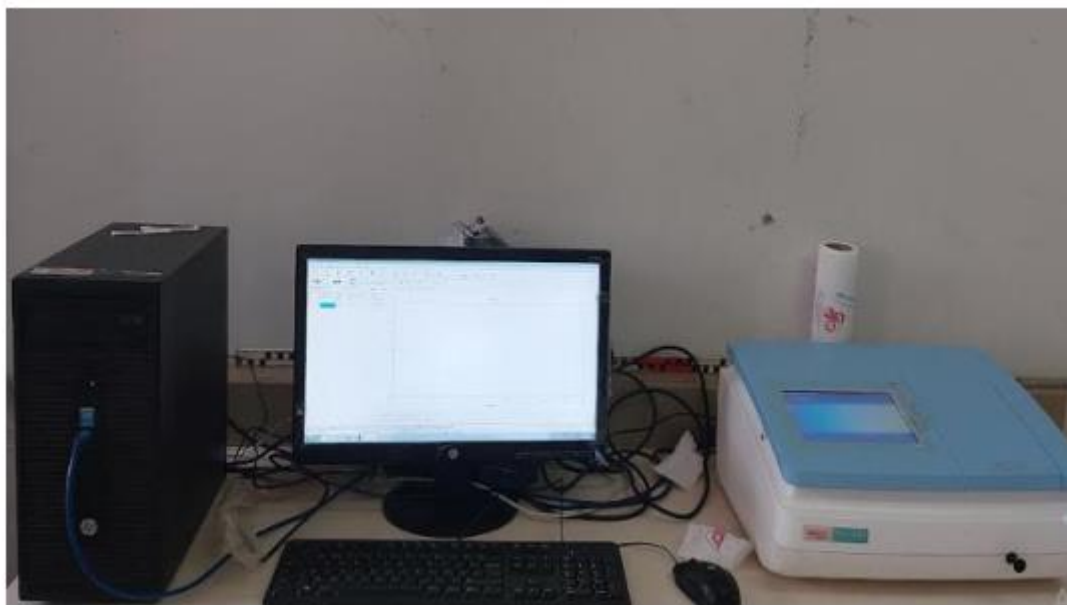


Figure IV.7 : Appareil spectrophotomètre UV-Visible utilisé.

IV. Méthodologie expérimentale.

IV.1.Matériel utilisé

Le matériel employé pour l'étude de l'adsorption du colorant **CV** (cristal violet) sur les adsorbants bruts et traités (diatomite et maghnite) est le suivant (**Figure IV.8**) :

- **Dispositif d'adsorption**

L'équipement utilisé pour l'étude de l'adsorption est un agitateur multiposte à bain thermostaté, permettant un contrôle précis de la température. Il s'agit d'un agitateur à mouvement va-et-vient horizontal régulé à une oscillation de 300 cycles par minute (cps/min), de marque Memmert IPP200-500.

- **pH-mètre**

Le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre de marque Inolab, équipé d'une électrode en verre combinée. L'appareil a été calibré à l'aide de solutions tampons standards de pH 4, 7, et 10 pour assurer la précision des mesures.

- **Centrifugeuse**

La séparation des phases hétérogènes a été réalisée à l'aide d'une centrifugeuse de type L500, capable d'atteindre une vitesse maximale de rotation de 5000 tours/minute (t/min). Cette centrifugation permet de séparer efficacement le colorant adsorbé de la solution.

- **Etuve**

Le séchage des échantillons a été effectué à l'aide d'une étuve de marque Memmert, modèle INB 200. Cet appareil garantit un contrôle précis de la température pour assurer un séchage uniforme des matériaux.

- **Agitateur magnétique**

L'agitation des solutions a été réalisée avec un agitateur magnétique de marque VELP, équipé d'un moteur électrique à vitesse régulée électroniquement. L'agitateur entraîne un barreau aimanté qui assure le mélange homogène des solutions. La vitesse de rotation peut être ajustée entre 60 et 1200 tours par minute.



Figure IV.8 : Dispositifs expérimentaux utilisés pour l'étude de l'adsorption.

IV.2.Préparation des solutions du Crystal violet et courbes d'étalonnage.

La solution mère de cristal violet, à une concentration de 1 g/L, a été préparée par dissolution précise d'une quantité mesurée de colorant dans de l'eau distillée, afin de garantir l'homogénéité et la stabilité de la solution. À partir de cette solution de référence, des solutions filles ont été obtenues par dilutions successives en respectant les rapports de dilution nécessaires pour atteindre les concentrations souhaitées. Les courbes d'étalonnage ont été établies en mesurant l'absorbance des solutions filles à différentes concentrations à l'aide d'un spectrophotomètre. Ces courbes permettent de relier l'absorbance à la concentration du colorant dans la solution, ce qui facilite la détermination des concentrations à l'équilibre lors des expériences d'adsorption.

La précision des courbes d'étalonnage est essentielle pour garantir la fiabilité des résultats obtenus, notamment dans le calcul des quantités d'adsorbat retenues par les différents matériaux étudiés.

IV.3.Expériences de type « batch ».

L'étude de l'adsorption du Crystal Violet (CV) sur les adsorbants sélectionnés vise à examiner l'influence du temps de contact sur la rétention du colorant. Les expériences ont été menées dans des erlenmeyers identiques de 100 ml, en utilisant différents rapports entre le colorant et l'adsorbant. Chaque test a été réalisé en mélangeant 50 ml de solution de colorant à différentes concentrations avec 50 mg d'adsorbant, dans un dispositif conçu pour l'étude de l'adsorption.

Le dispositif utilisé pour ces expériences est un agitateur multiposte (9 postes) à bain thermostaté, permettant un contrôle précis de la température. Il assure une oscillation horizontale régulée à 300 cycles par minute (cps/min) pour garantir des conditions homogènes pour l'ensemble des essais. À des intervalles de temps réguliers, un échantillon de 2-3 ml de solution a été prélevé, puis centrifugé pendant 5 minutes à une vitesse de 4000 tours par minute (tr/min). La concentration résiduelle de colorant dans la solution a ensuite été déterminée en mesurant l'absorbance (A) à une longueur d'onde de 584 nm, à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (Hitachi U-3000).

Le pH initial de la solution de colorant a été ajusté entre 3 et 10 en ajoutant soit une solution d'HCl (0,1 M), soit de NaOH (0,1 M), selon les besoins de l'expérience. Enfin, une étude thermodynamique a été réalisée en examinant le processus d'adsorption à différentes températures, variant de 298 K à 308 K, afin d'évaluer l'influence de la température sur les performances d'adsorption et de calculer les paramètres thermodynamiques tels que la

variation d'enthalpie (ΔH), la variation d'entropie (ΔS), et la variation de l'énergie libre de Gibbs (ΔG).

La capacité d'adsorption (q_e) et l'efficacité d'élimination ($R\%$) du CV ont été calculées à l'aide des équations suivantes :

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times v \quad \text{IV.5}$$

$$R\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad \text{IV.6}$$

Où :

- C_0 est la concentration initiale du colorant (mg.L^{-1}),
- C_e est la concentration à l'équilibre du colorant (mg.L^{-1}),
- V est le volume de la solution de CV (L),
- m est la masse de l'adsorbant utilisée dans cette expérience (g),

Ces équations permettent de quantifier les performances d'adsorption en évaluant à la fois la quantité de colorant retenue par unité de masse d'adsorbant et le pourcentage de colorant éliminé de la solution initiale. Ces paramètres sont essentiels pour comprendre l'efficacité du processus d'adsorption et optimiser les conditions expérimentales.

V. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté les matériaux utilisés et les différentes méthodes expérimentales adoptées pour étudier l'adsorption du colorant Crystal Violet (CV) sur les adsorbants bruts et traités (diatomite et maghnite).

Nous avons expliqué la préparation des solutions, les courbes d'étalonnage et les expériences en batch, qui ont été réalisées dans des conditions contrôlées pour garantir la précision des résultats.

Les techniques de caractérisation comme la fluorescence X (XRF), la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), et la spectroscopie infrarouge (IR) ont permis d'analyser les propriétés physiques et chimiques des adsorbants, notamment leur surface spécifique, leur composition et leur structure.

Les paramètres essentiels comme le pH, la concentration du colorant et la capacité d'adsorption (q_e) ont été mesurés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible. Ces données

nous ont permis de calculer l'efficacité d'élimination du colorant (R%) et d'évaluer les performances des adsorbants.

Ce chapitre fournit les bases nécessaires pour comprendre les mécanismes d'interaction entre le colorant et les adsorbants, tout en mettant en évidence les effets du temps de contact, du pH et de la température sur le processus d'adsorption. Les résultats obtenus serviront à approfondir l'analyse des aspects cinétiques et thermodynamiques dans les chapitres suivants.

Références bibliographiques.

- [1] K.-W. Jung, D. Jang, et K.-H. Ahn, « A novel approach for improvement of purity and porosity in diatomite (diatomaceous earth) by applying an electric field », *Int. J. Miner. Process.*, vol. 131, p. 7-11, sept. 2014, doi: 10.1016/j.minpro.2014.08.002.
- [2] H. A. Alyosef *et al.*, « Effect of acid treatment on the chemical composition and the structure of Egyptian diatomite », *Int. J. Miner. Process.*, vol. 132, p. 17-25, nov. 2014, doi: 10.1016/j.minpro.2014.09.001.
- [3] A. Chaisena et K. Rangsriwatananon, « EFFECTS OF THERMAL AND ACID TREATMENTS ON SOME PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF LAMPANG DIATOMITE ».
- [4] J. Mellqvist et A. Rosén, « DOAS for flue gas monitoring—II. Deviations from the Beer-Lambert law for the U.V./visible absorption spectra of NO, NO₂, SO₂ and NH₃ », *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 56, n° 2, p. 209-224, août 1996, doi: 10.1016/0022-4073(96)00043-X.
- [5] V. Vinayak et S. Gautam, « Diatoms in Forensics: A Molecular Approach to Diatom Testing in Forensic Science », in *Diatoms: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd, 2019, p. 435-470. doi: 10.1002/9781119370741.ch18.
- [6] I. Cacciotti, M. Rinaldi, J. Fabbrizi, et F. Nanni, « Innovative polyetherimide and diatomite based composites: influence of the diatomite kind and treatment », *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 8, n° 2, p. 1737-1745, avr. 2019, doi: 10.1016/j.jmrt.2018.12.004.
- [7] J. RODIER, *L'ANALYSE DE L'EAU: EAUX NATURELLES, EAUX RESIDUAIRES, EAU DE MER. CHIMIE, PHYSICO-CHIMIE, BACTERIOLOGIE, BIOLOGIE*. 1978.
- [8] E. A. Mohamed, A. Q. Selim, A. M. Zayed, S. Komarneni, M. Mobarak, et M. K. Seliem, « Enhancing adsorption capacity of Egyptian diatomaceous earth by thermo-chemical purification: Methylene blue uptake », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 534, p. 408-419, janv. 2019, doi: 10.1016/j.jcis.2018.09.024.
- [9] H. S. Ndé, P. A. Tamfuh, G. Clet, J. Vieillard, M. T. Mbognou, et E. D. Woumfo, « Comparison of HCl and H₂SO₄ for the acid activation of a cameroonian smectite soil clay: palm oil discolouration and landfill leachate treatment », *Heliyon*, vol. 5, n° 12, déc. 2019, doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e02926.
- [10] L. Servant, G. Le Bourdon, et T. Buffeteau, « Comprendre la spectroscopie infrarouge : principes et mise en oeuvre », *Photoniques*, n° 53, p. 68-73, mai 2011, doi: 10.1051/photon/20115368.
- [11] M. Aguilar, S. Briceño, K. Vizuite, A. Debut, C. Reinoso, et G. González, « Diatomite with gold nanoparticles for atrazine adsorption », *Carbon Trends*, vol. 17, p. 100404, déc. 2024, doi: 10.1016/j.cartre.2024.100404.
- [12] M. Aguilar, S. Briceño, K. Vizuite, A. Debut, C. Reinoso, et G. González, « Diatomite with gold nanoparticles for atrazine adsorption », *Carbon Trends*, vol. 17, p. 100404, déc. 2024, doi: 10.1016/j.cartre.2024.100404.
- [13] H. S. Ndé, P. A. Tamfuh, G. Clet, J. Vieillard, M. T. Mbognou, et E. D. Woumfo, « Comparison of HCl and H₂SO₄ for the acid activation of a cameroonian smectite soil clay: palm oil discolouration and landfill leachate treatment », *Heliyon*, vol. 5, n° 12, déc. 2019, doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e02926.
- [14] L. Servant, G. Le Bourdon, et T. Buffeteau, « Comprendre la spectroscopie infrarouge : principes et mise en oeuvre », *Photoniques*, n° 53, p. 68-73, mai 2011, doi: 10.1051/photon/20115368.

- [15] S. J. Gregg et J. Jacobs, « An examination of the adsorption theory of Brunauer, Emmett, and Teller, and Brunauer, Deming, Deming and Teller », *Trans. Faraday Soc.*, vol. 44, n° 0, p. 574-588, janv. 1948, doi: 10.1039/TF9484400574.
- [16] S. Wilman, M. Klempka, M. Elantkowska, et J. Ruczkowski, « Semi-empirical predictions of energy levels, their Landé g factors and hyperfine structure for the odd-parity configuration system of Ho II », *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 283, p. 108060, juin 2022, doi: 10.1016/j.jqsrt.2021.108060.
- [17] M. Sajid, M. Asif, N. Baig, M. Kabeer, I. Ihsanullah, et A. W. Mohammad, « Carbon nanotubes-based adsorbents: Properties, functionalization, interaction mechanisms, and applications in water purification », *J. Water Process Eng.*, vol. 47, p. 102815, juin 2022, doi: 10.1016/j.jwpe.2022.102815.
- [18] T. Dequaire *et al.*, « Analysis of carbon and nitrogen signatures with laser-induced breakdown spectroscopy; the quest for organics under Mars-like conditions », *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 131, p. 8-17, mai 2017, doi: 10.1016/j.sab.2017.02.015.
- [19] S. J. Gregg et J. Jacobs, « An examination of the adsorption theory of Brunauer, Emmett, and Teller, and Brunauer, Deming, Deming and Teller », *Trans. Faraday Soc.*, vol. 44, n° 0, p. 574-588, janv. 1948, doi: 10.1039/TF9484400574.
- [20] T. Missana, O. Almendros-Ginestà, F. Colmenero, A. M. Fernández, et M. García-Gutiérrez, « Investigation of the surface charge behaviour of ettringite: Influence of pH, calcium, and sulphate ions », *Heliyon*, vol. 10, n° 16, août 2024, doi: 10.1016/j.heliyon.2024.e36117.
- [21] J. Mellqvist et A. Rosén, « DOAS for flue gas monitoring—II. Deviations from the Beer-Lambert law for the U.V./visible absorption spectra of NO, NO₂, SO₂ and NH₃ », *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 56, n° 2, p. 209-224, août 1996, doi: 10.1016/0022-4073(96)00043-X.

*Chapitre V. Caractérisation de
la diatomite (brute ET traitée)
ET application à la rétention
du Crystal Violet*

I. Introduction

La diatomite a été utilisée avec succès dans des études d'adsorption pour l'élimination de métaux lourds comme le Pb(II) et le Cd(II)[1], [2], ainsi que des colorants tels que le Crystal Violet 2B et le bleu de méthylène[3], [4]. Pour améliorer sa capacité d'adsorption, la diatomite peut être modifiée à l'aide de traitements chimiques et physiques, notamment la calcination, les bases inorganiques, les surfactants et les acides, afin de modifier la surface et la structure poreuse de la diatomite[5]. Parmi ces traitements, le traitement à l'acide chlorhydrique (HCl) s'est révélé particulièrement efficace. Le traitement à l'HCl augmente la surface spécifique et la porosité de la diatomite en éliminant les impuretés et améliore l'acidité de surface, ce qui renforce les interactions électrostatiques entre l'adsorbant et les molécules de colorant cationique. Cela améliore considérablement l'efficacité globale de l'adsorption[6].

Dans ce chapitre, nous explorons le potentiel d'un matériau naturel à faible coût—la diatomite, abondamment disponible dans le gisement de Sig, dans l'ouest de l'Algérie—pour l'élimination du colorant CV des solutions aqueuses. En appliquant un traitement à l'acide inorganique (HCl), les propriétés de surface de la diatomite ont été modifiées afin d'augmenter son efficacité d'adsorption. Le chapitre comprend une caractérisation complète de la diatomite brute et traitée à l'aide de techniques telles que la DRX, la MEB, la FRX, FTIR, la TGA, le pH_{PZC} et les analyses BET. En outre, les effets de divers paramètres (pH, concentration initiale du colorant, dosage de l'adsorbant, température et temps de contact) sur l'adsorption du colorant CV ont été étudiés. Le mécanisme d'adsorption a été analysé à l'aide de modèles cinétiques, d'équilibre et thermodynamiques.

II. Adsorbant et adsorbat :

II.1 Préparation de la diatomite traitée par l'acide :

La diatomite brute, notée DB, utilisée dans ce travail a été prélevée du gisement de Sig situé dans la région de Mascara (Ouest de l'Algérie). Une quantité de 5 g de cet échantillon a été ajoutée à 100 mL d'une solution d'HCl de normalité 1N, puis soumise à un reflux à 100 °C pendant une durée de six heures. L'échantillon a ensuite été lavé à l'eau distillée afin d'éliminer l'HCl. Une titration à l'aide d'une solution de nitrate d'argent (AgNO_3) à 0,1 M a été effectuée sur l'eau de lavage pour détecter la présence éventuelle d'ions chlorure résiduels, identifiés par la formation d'un précipité blanc de chlorure d'argent (AgCl). Le lavage a été poursuivi jusqu'à ce qu'aucun précipité ne se forme, confirmant l'élimination complète des ions chlorure. La

diatomite ainsi traitée a été séchée à 105 °C et est désignée sous le nom de DT (diatomite traitée), comme illustré à la **figure.V.1**.

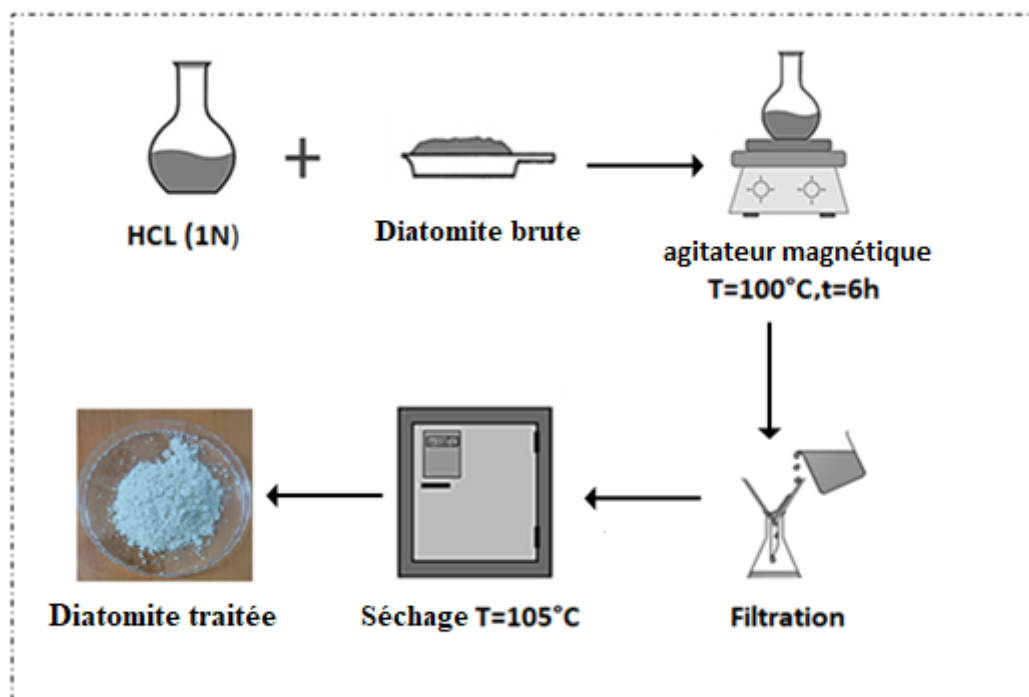


Figure.V.1. : Méthode de préparation de la diatomite traitée (DT).

II.2.Colorant Crystal Violet :

Durant notre travail, nous nous sommes intéressés à l'élimination du cristal violet (CV), également appelé violet de méthyle. est un colorant cationique triphénylméthane ayant la formule chimique $C_{25}H_{30}N_3Cl$ et un poids moléculaire de 407,99 g/mol. Son nom IUPAC est 4-{Bis[4-(diméthylamino)phényl]méthylidène}-N,N-diméthylcyclohexa-2,5-diène-1-iminium chlorure, et son numéro CAS est 548-62-9. Le CV est soluble dans l'eau à une concentration de 16 g/L à 25°C. Il est largement utilisé dans les industries du textile, plastiques, cosmétiques, papier et des produits pharmaceutiques, mais suscite des préoccupations en raison de sa nature génotoxique, toxique, mutagène et cancérigène. La structure de la molécule de CV est présentée à la **figure.V.2**.



Figure.V.2 : Structure chimique du Crystal violet.

II.3. Détermination de λ_{max} :

Afin de déterminer la longueur d'onde correspondant à la bande d'absorption maximale (λ_{max}) du colorant Crystal Violet (CV) étudié, une solution diluée de ce colorant a été analysée à l'aide d'un spectromètre UV-visible. Les longueurs d'onde ont été obtenues par balayage automatique dans la plage de 300 à 800 nm. Sur la **figure.V.3**, un pic distinct apparaît à environ 584 nm, correspondant à la valeur de λ_{max} . Cette longueur d'onde ($\lambda_{\text{max}} = 584 \text{ nm}$) a été retenue comme référence pour toutes les expériences d'adsorption réalisées.

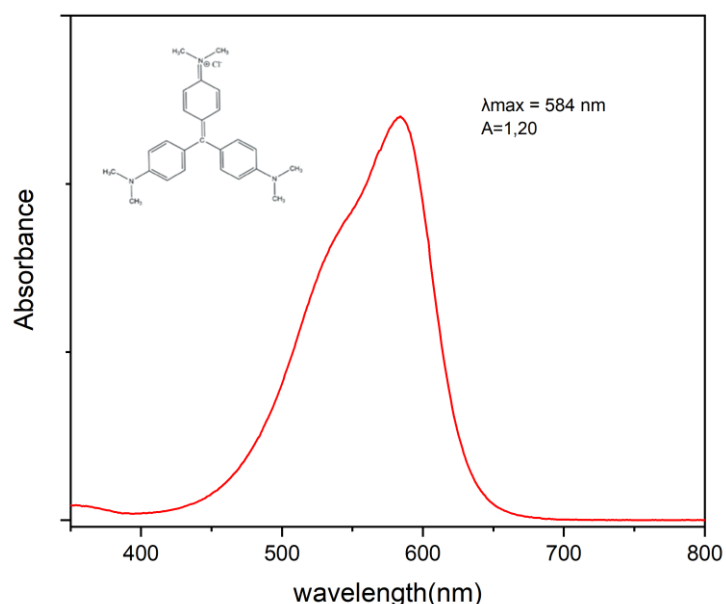


Figure.V.3. : Spectre UV–Vis d'absorption du colorant CV.

II.4. Courbe d'étalonnage :

Dans le but de déterminer la concentration du colorant à partir de toute absorbance mesurée, une série d'échantillons a été préparée afin d'établir une courbe d'étalonnage. Cette courbe permet d'identifier le domaine de concentrations où la loi de Beer-Lambert est respectée. Pour ce faire, des solutions filles ont été préparées par dilutions successives, avec des concentrations comprises entre 1 et 12 mg/L. Ces solutions ont ensuite été caractérisées par spectroscopie UV-Visible.

Une droite de corrélation a été obtenue pour le colorant CV, représentant l'absorbance (A) en fonction de la concentration (C). La **figure.V.4** illustre cette courbe d'étalonnage.

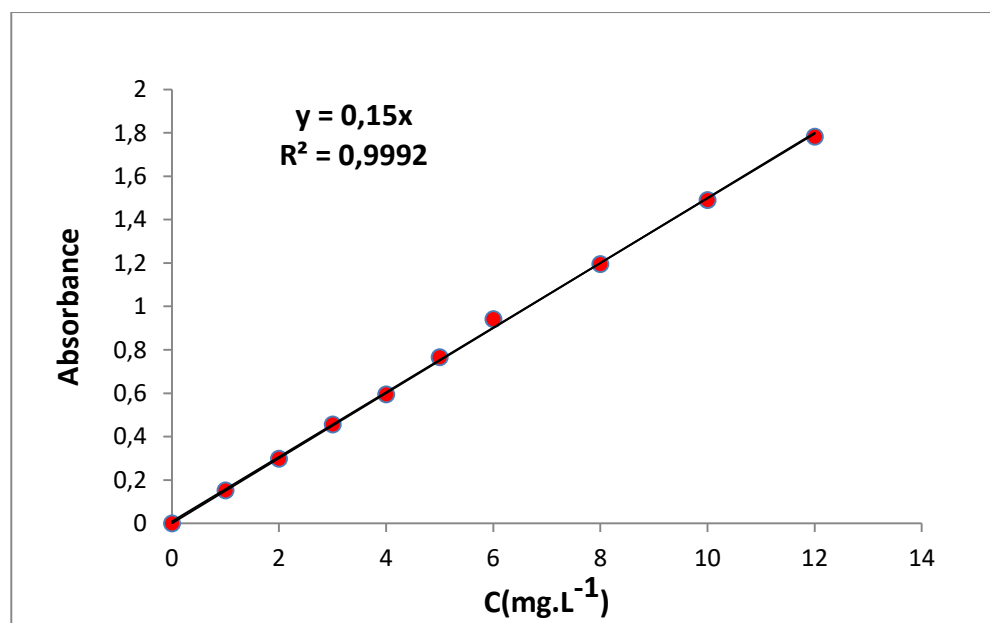


Figure.V.4. : Courbe d'étalonnage du colorant Crystal violet.

Les résultats montrent que la loi de Beer-Lambert est vérifiée dans le domaine étudié (0 à 12 mg/L). La courbe d'étalonnage permet également de calculer le coefficient d'extinction molaire. L'équation de Beer-Lambert s'exprime sous la forme $A = \epsilon \cdot l \cdot C$.

Epsilon ϵ représente le coefficient d'extinction molaire et l la longueur du trajet optique, et C la concentration. Le coefficient de régression obtenu est $R^2=0,9992$, ce qui confirme la validité de la relation dans le domaine considéré. La concentration C est exprimée en mg/L.

III. Résultats et discussion :

III.1. Caractérisation physico-chimique de la diatomite brute et traitée.

La caractérisation de la diatomite avant et après modification avec HCl (1 M) est importante pour garantir une bonne capacité d'adsorption. Pour obtenir un matériau absorbant économique, il est nécessaire de bien choisir le matériau adsorbant [7], [8]. Comprendre le processus d'adsorption nécessite une analyse détaillée du matériau étudié. Cette analyse doit inclure l'étude de la structure, de la texture et de la composition chimique.

Dans ce cadre, plusieurs techniques ont été utilisées pour analyser les matériaux DT (traité) et DB (brut). Le microscope électronique à balayage (SEM) a permis de visualiser la morphologie de surface de la diatomite et de sa version modifiée, grâce à un « FEI NovaNanoSEM 230 microscope » fonctionnant à 8 kV. Les compositions chimiques ont été déterminées par fluorescence X (XRF) avec le système S8 TIGER de Bruker. Les propriétés thermiques (TGA) des matériaux ont été évaluées avec un MOM Derivatograph Q1500D sous atmosphère d'air, dans une plage de température allant de 25 °C à 800 °C, avec un taux de chauffage de 5 °C.min⁻¹. Les données de diffraction des rayons X (XRD) ont été obtenues à l'aide d'un analyseur BrukerD4 ENDEAVOR, utilisant une source de rayonnement CuK α filtrée par un monochromateur graphique ($\lambda = 1,5406$). Les spectres infrarouges (FTIR) ont été enregistrés sur un spectrophotomètre infrarouge Perkin-Elmer, dans la plage de 400–4000 cm⁻¹. Enfin, la surface spécifique (S_{BET}) de la diatomite avant et après activation a été déterminée par la méthode BET, en utilisant l'adsorption d'azote (Micromeritics Gemini VII 1014 Instrument). Ces analyses fournissent des informations essentielles sur la structure, la texture et la composition chimique des matériaux, contribuant ainsi à une meilleure compréhension du processus d'adsorption.

III.1.1. Composition chimique :

La spectrométrie de fluorescence X (XRF) est une technique d'analyse élémentaire qui permet la détermination des espèces chimiques contenues dans un échantillon. La quantification des compositions chimiques de la diatomite brute et traitée à l'acide permet de préciser les variations de la structure de la diatomite avant et après le traitement chimique.

Tableau.V.1 : Composition chimique des échantillons de diatomite brute et traitée obtenue par analyse XRF.

<i>Éléments (%)</i>	<i>Diatomite brute</i>	<i>diatomite traitée</i>
<i>SiO₂</i>	68.5	88.8
<i>CaO</i>	15.8	2.03
<i>Al₂O₃</i>	5.68	4.45
<i>Fe₂O₃</i>	2.37	0.82
<i>MgO</i>	1.72	---
<i>K₂O</i>	1.22	---
<i>TeO₂</i>	1.18	---
<i>NiO</i>	0.69	---
<i>TiO₂</i>	0.29	0.62
<i>* Autres</i>	2.55	3.28

* Autres oxydes inorganiques, comprenant ZnO et CuO

Le **tableau.V.1** présente les pourcentages massiques des composants chimiques des échantillons de diatomite naturelle et traitée par l'acide. L'analyse par fluorescence X (XRF) montre que les oxydes de silicium (SiO₂) et de calcium (CaO) sont les principaux composants de la diatomite brute, avec de faibles quantités d'Al₂O₃, de MgO, de K₂O, de Fe₂O₃ et d'autres oxydes ou impuretés [9]. Cependant, après traitement acide, le taux de SiO₂ augmente de 68,5 % à 88,8 % en masse, tandis que les contenus en oxydes de calcium (CaO), d'aluminium (Al₂O₃) et de fer (Fe₂O₃) diminuent, et que les oxydes de magnésium (MgO), de potassium (K₂O), de tellure (TeO₂) et de nickel (NiO) disparaissent complètement. Cette augmentation du ratio de SiO₂ s'explique par la résistance relative de la silice à l'attaque acide, alors que les oxydes de magnésium (Mg), de potassium (K) et de nickel (Ni) sont solubles en milieu acide [10]. Le calcium est principalement présent sous forme de carbonate, qui se décompose facilement dans un milieu acide, entraînant une forte diminution du contenu en CaO, passant de 15,8 % à 2,03 % en masse. L'analyse XRF confirme également que l'ajout de HCl à 1 M est suffisant pour éliminer presque complètement la calcite, comme l'ont également montré les analyses XRD et FTIR.

III.1.2. Analyse minéralogique :

Pour mieux comprendre la composition minéralogique de la diatomite, il est nécessaire de déterminer la nature et la quantité des différentes impuretés qu'elle contient. La quantification de ces impuretés est complexe, car certaines sont présentes en grande quantité, tandis que d'autres sont à peine détectables par diffraction des rayons X.

- **Analyse par DRX de la diatomite brute et traitée :**

Les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) des échantillons DT (diatomite traitée) et DB (diatomite brute) sont présentés dans la **figure.V.5**. Le diffractogramme révèle que la diatomite brute est principalement composée d'une phase de silice amorphe, visible dans la plage 2θ de 18° à 25° . Cette forme amorphe de silice est l'une des caractéristiques clés de la diatomite, ce qui lui confère une grande surface spécifique et une capacité d'adsorption élevée. En plus de la silice amorphe, on retrouve également des minéraux cristallins comme la muscovite, la magnétite et l'hématite dans les échantillons de diatomite [11].

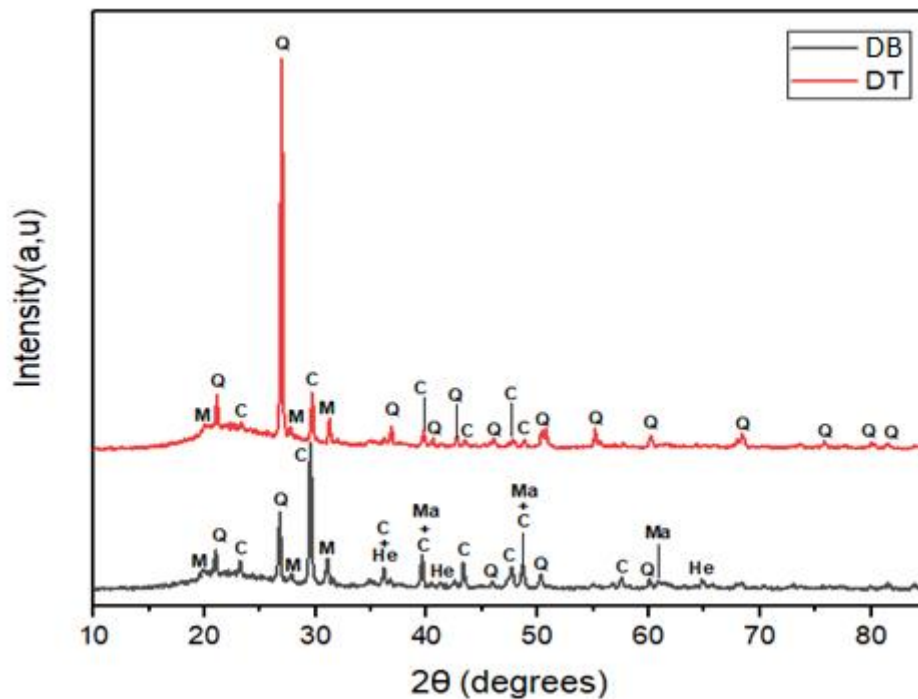


Figure .V.5. : Diagrammes de rayons X de la diatomite brute et traitée (Q : quartz (SiO_2), C : calcite (CaCO_3), Mu : muscovite ($\text{K}(\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$), He : hématite (Fe_2O_3), Ma : magnétite (Fe_3O_4)).

Par ailleurs, deux autres phases cristallines sont présentes : (i) SiO_2 sous forme de quartz, avec des pics caractéristiques à $2\theta = 21^\circ, 27^\circ, 36^\circ, 46^\circ, 50^\circ$ et 55° [12] et (ii) du carbonate sous

forme de calcite, avec des pics à $2\theta = 23^\circ, 29^\circ, 39^\circ, 43^\circ$ et 47° [13]. La présence de calcite est particulièrement importante car elle peut être éliminée par traitement acide, ce qui améliore la pureté de la diatomite. Il est important de noter que, après traitement acide, l'intensité des pics de quartz a notablement augmenté, tandis que les pics de calcite ont diminué. De plus, certains pics ont disparu et d'autres, moins intenses, sont apparus, indiquant un changement dans la structure cristalline de la diatomite. Ce phénomène peut être lié à la dissolution sélective des impuretés, comme le carbonate de calcium, et à la transformation de certaines phases amorphes en une structure cristalline plus stable. Après traitement acide, certaines phases de silice amorphe se transforment également en silice cristalline, ce qui suggère une augmentation de la quantité de silice cristalline, favorisant ainsi des propriétés de résistance thermique et d'adsorption améliorées. Cette transformation est un indicateur que le traitement acide a non seulement éliminé certaines impuretés mais a aussi amélioré la qualité de la diatomite en augmentant la proportion de silice pure[14].

Les résultats de cette étude montrent que le traitement acide n'a pas eu d'impact majeur sur la structure globale de la diatomite, mais a conduit à des améliorations notables de la pureté et des propriétés physiques, telles que la surface spécifique. Ces résultats sont en accord avec les conclusions des études précédentes [15], qui ont montré que le traitement à l'acide peut être une méthode efficace pour purifier la diatomite sans altérer significativement sa structure de base.

Ainsi, la combinaison de ces techniques d'analyse, notamment le DRX, permet de suivre les modifications structurales de la diatomite brute et traitée et d'évaluer l'efficacité du traitement acide sur la composition minéralogique et les propriétés de la diatomite.

III.1.3. Analyse thermogravimétrique (ATG) :

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique qui permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température ou du temps, sous des conditions atmosphériques et de vitesse de chauffage contrôlées. Cette méthode est couramment utilisée pour étudier les propriétés thermiques, la stabilité et la composition des matériaux. Les résultats de l'analyse ATG sont présentés dans la **figure .V.6**.

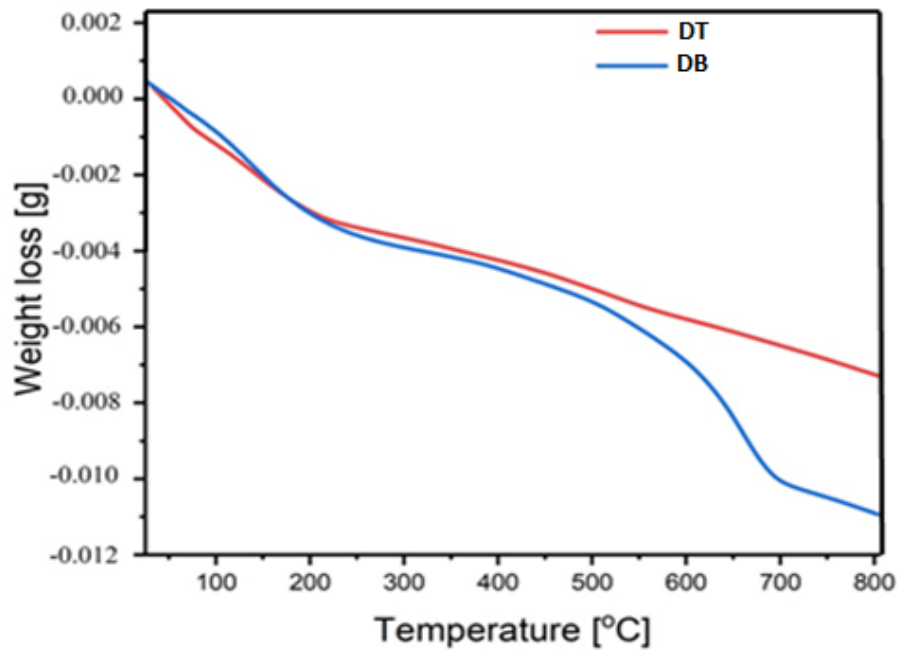


Figure.V.6. : Courbes d'analyse ATG de la diatomite brute et traitée.

La **figure.V.6.** montre les courbes ATG de la diatomite brute et traitée, obtenues à un taux de chauffage de 5 °C/min, de la température ambiante à 800 °C, en utilisant 70,1 mg de chaque échantillon pour l'analyse. Les courbes présentent trois principales pertes de masse :

- Une perte de poids initiale mineure observée en dessous de 300 °C, qui est attribuée à la désorption de l'eau physisorbée présente dans la diatomite [16].
- La deuxième perte de masse, entre 300 °C et 500 °C, est due à la déshydroxylation de l'hydroxyde de calcium [17].
- La troisième perte de poids significative se produit entre 500 °C et 700 °C, liée à la décomposition des carbonates, qui est minimale ou absente dans la diatomite traitée, ce qui confirme l'élimination efficace du carbonate[18].

Au-dessus de 700 °C, la diatomite traitée montre une stabilité thermique améliorée, ce qui reflète une pureté plus élevée et de meilleures propriétés thermiques. Ces résultats suggèrent que le traitement à l'HCl améliore efficacement la pureté de la diatomite, la rendant ainsi plus adaptée à diverses applications industrielles.

III.1.4.Détermination de la surface spécifique :**Analyse BET**

L'analyse BET révèle des améliorations significatives des propriétés texturales de la diatomite après traitement à l'HCl. La surface spécifique BET est passée de 29,09 m²/g pour la diatomite brute à 82,82 m²/g pour l'échantillon traité, indiquant une meilleure accessibilité de la structure poreuse grâce à l'élimination des impuretés et à la restructuration des parois des pores. La surface externe a considérablement augmenté, tandis que la surface et le volume des micropores ont légèrement diminué, ce qui suggère que le traitement à l'HCl améliore principalement la mésoporosité et la macroporosité.

Le volume des pores a également augmenté de manière significative, passant de 0,1458 cm³/g à 0,3440 cm³/g, reflétant une plus grande capacité à adsorber des molécules de taille plus importante. De plus, la largeur moyenne des pores a diminué, passant de 29,22 nm à 19,12 nm, indiquant des pores mieux définis et plus uniformes.

Cette augmentation de la surface spécifique et de la porosité est attribuée à l'élimination des impuretés telles que la calcite sous forme de carbonates, la matière organique et les oxydes (par exemple, Fe₂O₃ et CaO) qui obstruaient les pores de la diatomite brute. Ces résultats ont été confirmés par les analyses FTIR, XRF et XRD, qui ont démontré l'élimination de ces impuretés et l'amélioration des propriétés structurales de la diatomite.

Ces résultats sont résumés dans le **Tableau V.2**. Mettant en évidence les améliorations significatives de l'échantillon traité. Ces modifications augmentent l'efficacité de la diatomite traitée dans les applications d'adsorption, la rendant particulièrement adaptée à un usage environnemental et industriel.

Tableau V.2 : Caractéristiques Texturales de la Diatomite Brute et Traitée (Analyse BET)

Paramètre	DB	DT
Surface spécifique à un point unique à P/P ₀ (m ² /g)	28,62	80,69
Surface spécifique BET (m ² /g)	29,08	82,82
Surface micropore t-Plot (m ² /g)	6,07	5,61
Surface externe t-Plot (m ² /g)	23,01	77,20
Surface cumulative d'adsorption BJH (m ² /g)	19,95	71,97
Surface cumulative de désorption BJH (m ² /g)	21,67	76,02
Volume micropore t-Plot (cm ³ /g)	0,002902	0,002115

Volume cumulatif des pores (adsorption BJH) (cm ³ /g)	0,145812	0,343974
Volume cumulatif des pores (désorption BJH) (cm ³ /g)	0,146344	0,345084
Largeur moyenne des pores (adsorption BJH) (nm)	29,2234	19,1164
Largeur moyenne des pores (désorption BJH) (nm)	27,0111	18,1566

III.1.5. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

L'analyse par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) a été utilisée de manière efficace pour étudier les propriétés physiques de la surface de l'adsorbant, comme illustré à la **figure V.7**. Les images MEB révèlent des structures poreuses dans les échantillons de diatomite brute et traitée, présentant des formes circulaires rappelant celles d'un nid d'abeilles, caractéristiques des diatomites, qui sont en grande partie responsables de leur grande surface spécifique et de leur capacité d'adsorption [19]. Ces structures sont constituées de pores interconnectés, permettant une meilleure circulation des fluides et favorisant l'adsorption de diverses molécules. Dans le cas de la diatomite traitée, ces pores semblent plus uniformes et plus développés par rapport à ceux de la diatomite brute, ce qui améliore la capacité de rétention des adsorbants. Une comparaison évidente entre les images (**Fig. 3b et Fig. 3d**) montre une couverture partielle de particules de violet de cristal (CV) sur la surface de la diatomite non traitée, tandis que la majeure partie de la surface traitée est largement occupée par ce colorant. Bien que la diatomite brute présente un volume total de pores plus élevé, elle affiche une surface spécifique inférieure par rapport à celle de la diatomite traitée.

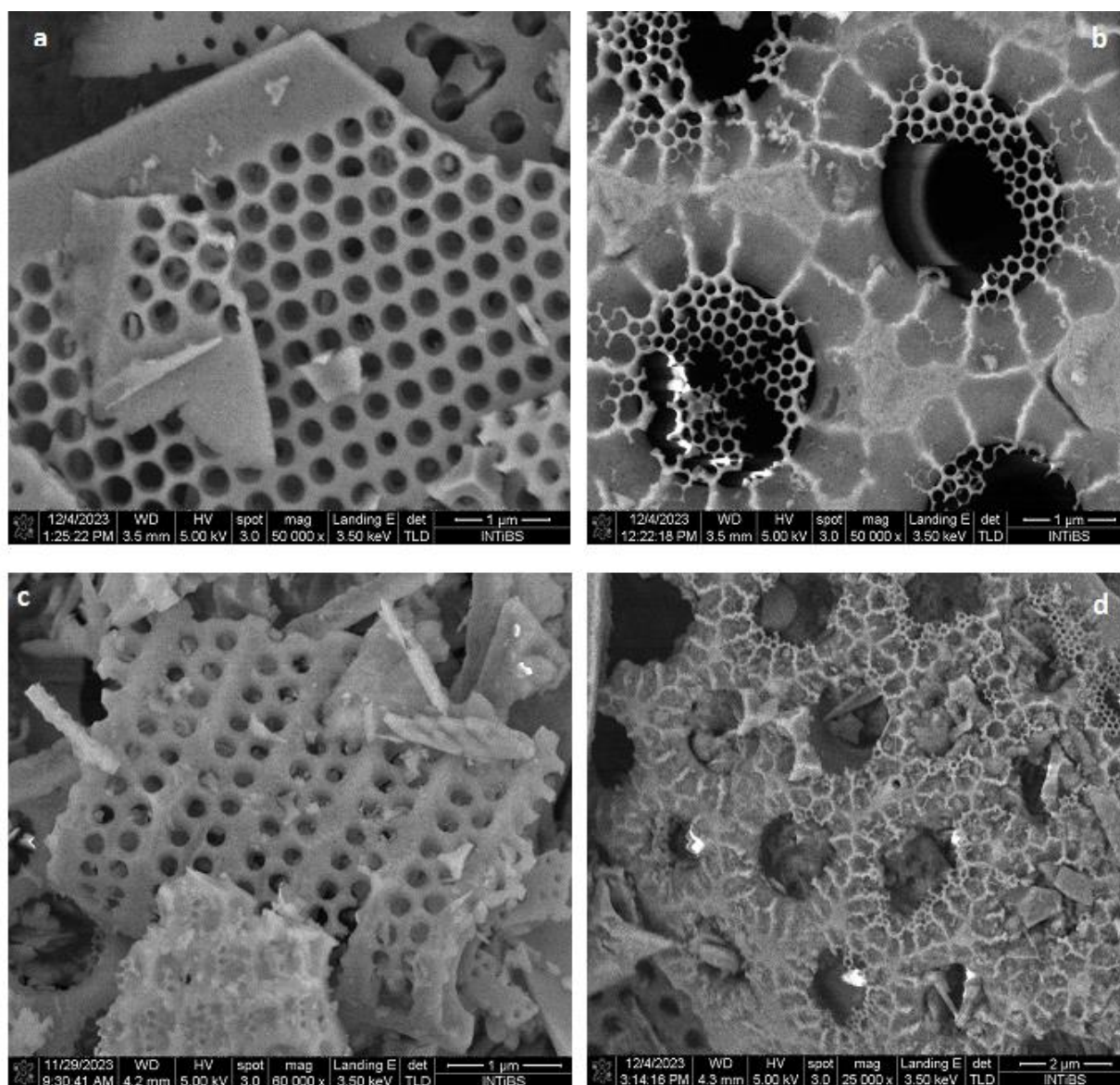


Figure.V.7. : Images MEB de la diatomite (a : diatomite traitée avant adsorption, b : diatomite traitée après adsorption, c : diatomite brute avant adsorption, d : diatomite brute après adsorption).

Cette caractéristique distinctive acquise par la diatomite traitée permet la formation de canaux capables de retenir plusieurs couches de colorant, favorisant ainsi une meilleure déposition des particules de CV sur sa surface. En conséquence, le traitement de la diatomite améliore son efficacité en tant qu'adsorbant.

Globalement, l'analyse MEB s'avère essentielle pour mieux comprendre les interactions entre la diatomite et le colorant CV, en fournissant des informations clés sur les modifications structurales et les mécanismes d'adsorption.

III.1.6. Spectrométrie infrarouge (FT-IR) :

La spectroscopie FTIR est une technique analytique très utile pour étudier la structure et identifier des groupes fonctionnels caractéristiques de la surface de la diatomite brute et traitée. Les analyses FTIR avant et après l'adsorption du colorant sont présentées dans les **figures.V.8 et V.9**.

Les spectres FTIR avant l'adsorption du cristal violet (CV) sont présentés dans la **figure.V.8**. Avant l'adsorption, les spectres FTIR montrent une bande large et faible centrée autour de 2970 cm^{-1} , qui peut être attribuée à l'élongation O-H des groupes Si-O-H [20].

Les bandes à 1062 , 797 et 1216 cm^{-1} sont particulièrement remarquables. La bande à 1062 cm^{-1} représente l'élongation ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$) du groupe siloxane, tandis que celle autour de 797 cm^{-1} correspond à la vibration Al-O-Si. Le pic à 1216 cm^{-1} est attribué à la liaison Si-O dans les sites Q_3 de la diatomite 46. Par ailleurs, des bandes caractéristiques des carbonates (sous forme de calcite) ont été détectées à 712 , 874 , 1365 , 1433 et 1738 cm^{-1} .

Après un traitement à l'acide, les pics à 712 , 874 et 1433 cm^{-1} ont disparu, tandis que ceux à 1365 cm^{-1} et 1738 cm^{-1} ont persisté. Cela est probablement dû à la présence de composés organiques associés aux vibrations du groupe ion carbonate (CO_3^{2-}) [20], [21]. Ces résultats confirment que le traitement à l'acide est particulièrement efficace pour éliminer les impuretés organiques, en accord avec les résultats rapportés dans des études précédentes [13].

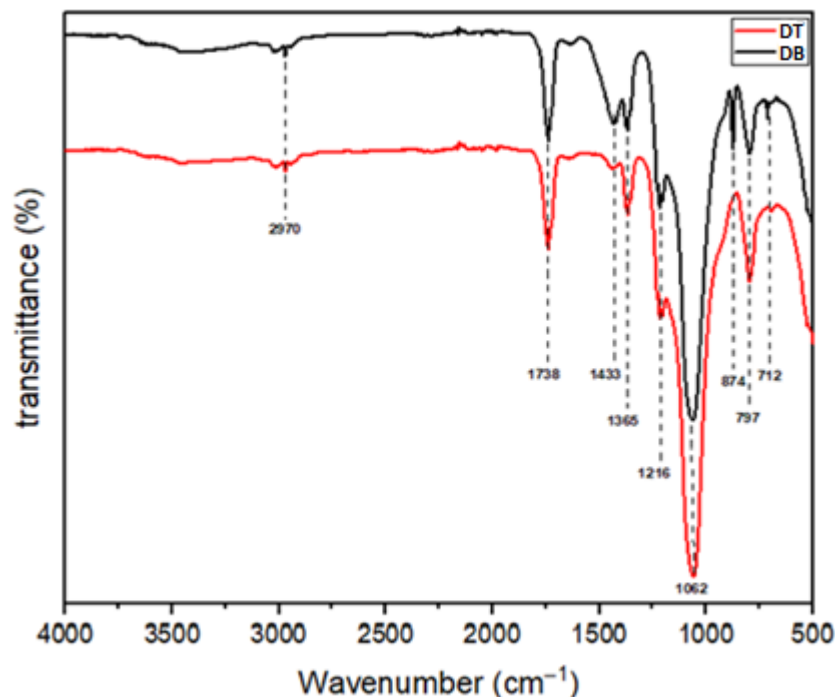


Figure.V.8: Spectres FTIR de la diatomite brute et traitée avant l'adsorption du CV.

Le spectre FTIR après l'adsorption du cristal violet (CV) est présenté dans la **figure.V.9**. Le mécanisme d'adsorption a été confirmé par des modifications des spectres FTIR. Après l'adsorption, certains pics sont apparus, d'autres ont disparu, et certains ont montré une diminution d'intensité ou un décalage de position.

De nouveaux pics ont émergé dans la région de $1625\text{--}1588\text{ cm}^{-1}$, correspondant à l'élongation C=C de la vibration de la structure du noyau benzénique, ce qui confirme l'adsorption du colorant sur la surface de la diatomite [22].

Les vibrations d'élongation O-H autour de 2970 cm^{-1} , associées aux groupes silanol, ont disparu, indiquant une interaction avec le CV[23]. De plus, les bandes carbonatées à 712 et 1738 cm^{-1} , liées à la calcite dans la diatomite brute et traitée, ont également disparu. Les bandes à 874 , 1365 et 1433 cm^{-1} ont diminué, suggérant que certains groupes carbonates ont été éliminés pendant l'adsorption [24].

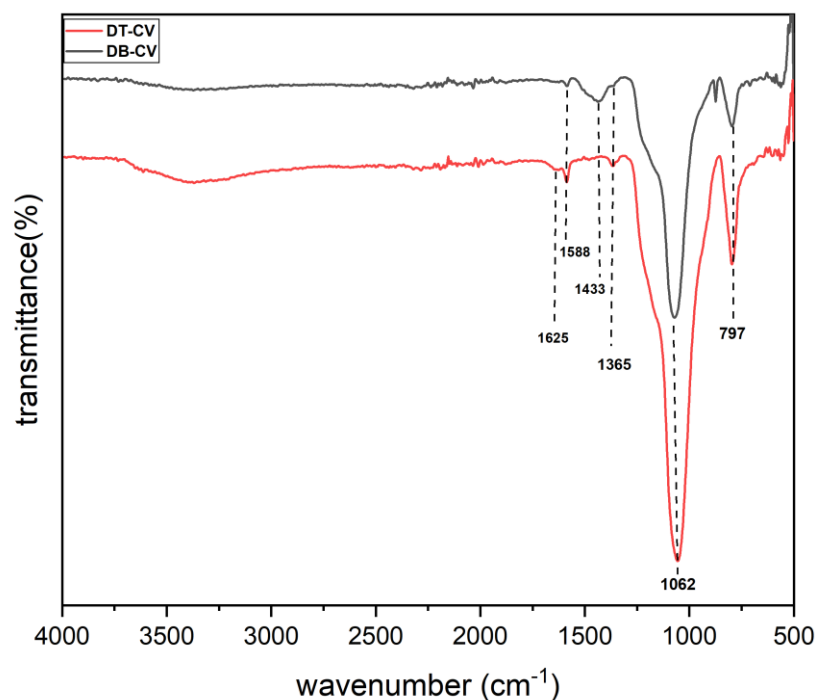


Figure.V.9 : Spectres FTIR de la diatomite brute et traitée après l'adsorption du CV.

III.1.7. PH du point de charge zéro (pH_{pzc}) de la diatomite :

Le pH_{pzc} , ou pH du point de charge zéro, est un paramètre essentiel pour comprendre le comportement de la surface de la diatomite lors des processus d'adsorption. Il correspond au pH auquel la surface de l'adsorbant ne présente aucune charge nette. Ce point critique influe directement sur le mécanisme d'interaction entre la surface de la diatomite et les molécules adsorbées [25]. La détermination du pH_{pzc} de la diatomite a été réalisée en utilisant la méthode du pH drift [26]. Cette technique implique l'ajout de 0,03 g de diatomite à une solution de NaCl (0,01 M) de volume 50 mL, préalablement ajustée à différents pH initiaux à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique (0,1 N) ou de soude (0,1 N). Après 24 heures d'agitation à température constante de 25 °C, le pH final est mesuré et l'évolution du $pH_i - pH_f$ est tracée (figure.V.10).

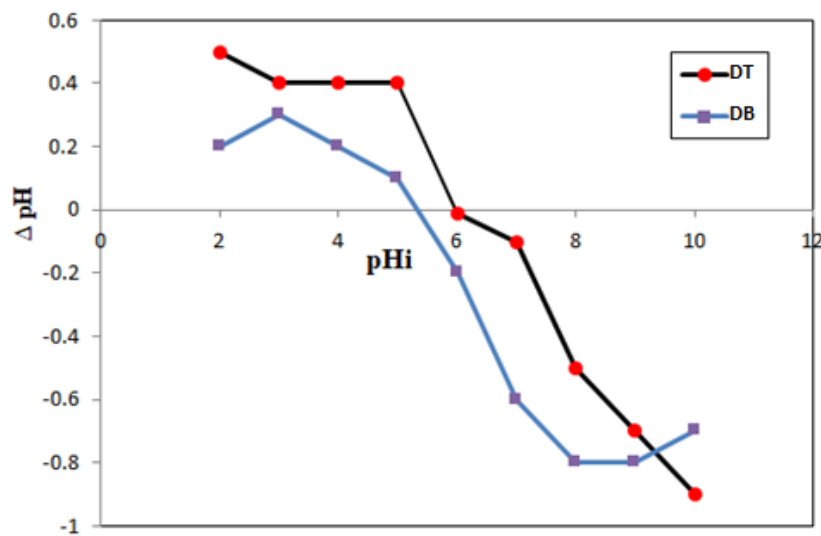


Figure.V.10 : Détermination des valeurs de pH_{pzc} pour la diatomite brute et traitée.

Les résultats montrent que le pH_{pzc} de la diatomite brute (DB) est de 5,4, tandis que celui de la diatomite traitée (DT) est de 6,1. Ainsi, lorsque le pH est supérieur au pH_{pzc} , la surface de la diatomite devient négativement chargée, favorisant l'attraction électrostatique avec les molécules cationiques chargées positivement, ce qui améliore l'efficacité d'adsorption. En revanche, à des pH inférieurs au pH_{pzc} , la surface est plus positivement chargée, entraînant une répulsion électrostatique avec les cations, ce qui réduit l'efficacité d'adsorption.

III.2. Etude de l'élimination du Cristal Violet :

III.2.1. Expériences d'adsorption :

Pour étudier l'effet de chaque paramètre sur l'adsorption de cristal violet (CV) par la diatomite à partir d'une solution aqueuse a été étudiée par des méthodes en batch. Une démarche a été suivie lors de cette étude et les expériences ont été réalisées en régime statique en utilisant le dispositif représenté dans la **Figure.V.11**. Tout d'abord, 1 g de CV a été dissous dans de l'eau distillée pour préparer une solution stock aqueuse à une concentration de 1000 mg L^{-1} . Cette solution a ensuite été diluée à différentes concentrations souhaitées, et le pH des solutions a été ajusté à l'aide de HCl et NaOH (0,1 M).

L'effet de divers paramètres sur le taux de sorption du CV a été étudié, notamment :

- le pH initial (3–10),
- la masse d'adsorbant (10–70 mg),
- la concentration en colorant (20–120 mg L^{-1}),
- l'effet de la température (298–313 K).

Chaque expérience d'adsorption a été réalisée dans une série de Erlenmeyer de 100 mL, dans lesquelles 50 mg de diatomite ont été mélangés avec 50 mL d'une solution de colorant à concentration initiale spécifiée. Les suspensions ont été agitées à l'aide d'un agitateur multiposte dans un bain-marie thermostaté avec une vitesse de 200 tr/min pendant 120 minutes pour atteindre l'équilibre à température ambiante (298 K). Après le processus d'adsorption, le mélange a été centrifugé à 4000 tr/min pendant 5 minutes pour obtenir le surnageant. La concentration résiduelle de CV dans la solution après adsorption a été déterminée par spectrophotométrie UV-VIS (modèle VIS 7220G) à une longueur d'onde maximale λ_{max} de 584 nm. Toutes les expériences ont été répétées trois fois pour chaque paramètre étudié afin de garantir l'exactitude et la fiabilité des résultats. La capacité d'adsorption (q_e) et l'efficacité de l'élimination (R%) du CV ont été calculées à l'aide des équations (1) et (2), respectivement :

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times v \quad (1)$$

$$R\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

Où C_0 est la concentration initiale du colorant ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), C_e est la concentration à l'équilibre du colorant ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) V est le volume de la solution de CV (L), et m_{mm} est la masse de l'adsorbant utilisée dans cette expérience (g).

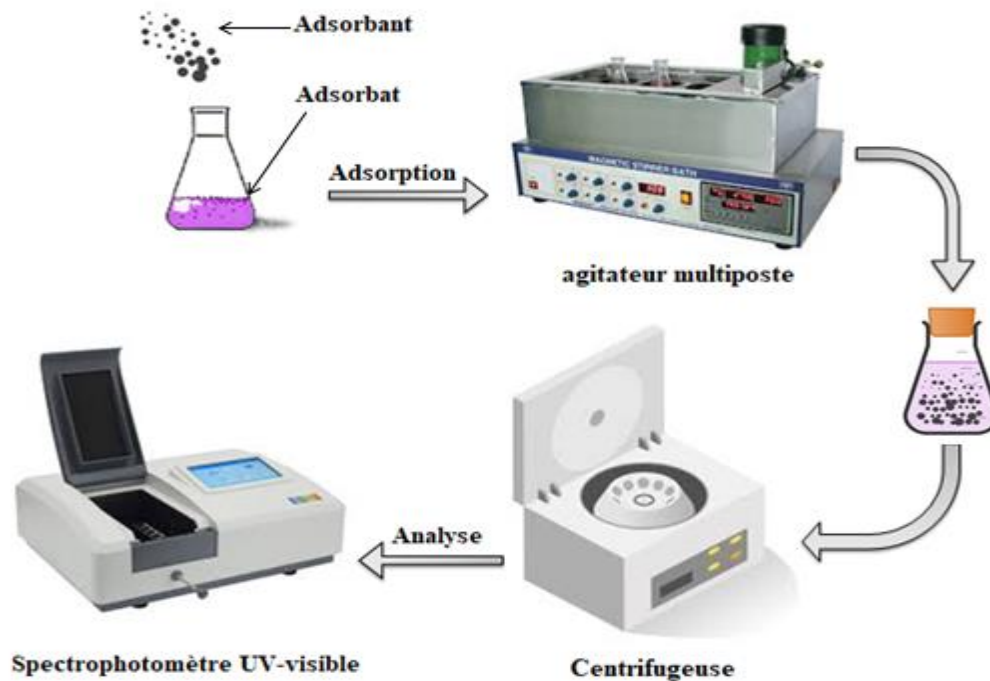


Figure.V.11 : Schéma du dispositif expérimental pour l'étude de l'adsorption en mode batch.

III.2.2. Paramètres affectant le processus d'adsorption du Cristal Violet:

A. Effet du pH :

Le niveau de pH joue un rôle important dans la modification de la longueur d'onde du colorant CV[27]. Comme on le voit dans la **figure.V.12**, sauf pour un $\text{pH} = 2$, la longueur d'onde maximale reste la même à différents niveaux de pH. Cependant, à $\text{pH} = 2$, une différence notable est observée. Cela peut être dû à des changements dans la structure moléculaire du colorant ou à une interaction spécifique avec les ions présents à ce pH très acide. Ces variations indiquent que le pH peut affecter la stabilité du colorant et son comportement optique. Par conséquent, comprendre l'effet du pH sur la longueur d'onde est crucial pour optimiser l'utilisation du colorant dans différents environnements chimiques.

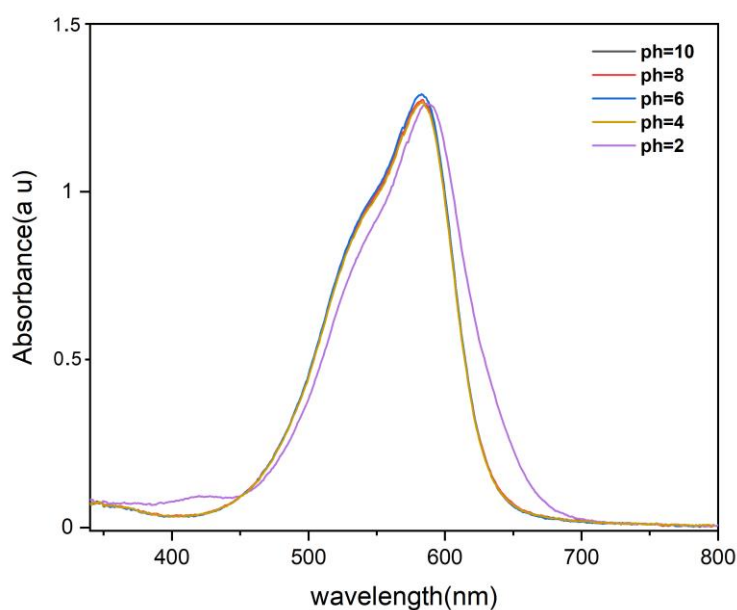


Figure.V.12.: Spectres d'absorption UV-Vis du colorant CV (10 mg L^{-1}) à différents niveaux de pH.

Pour étudier l'effet du pH initial de la solution de colorant sur sa capacité d'adsorption, le pH de départ a été changé de 3 à 10, dans des conditions constantes, sur deux matériaux (DB et DT).

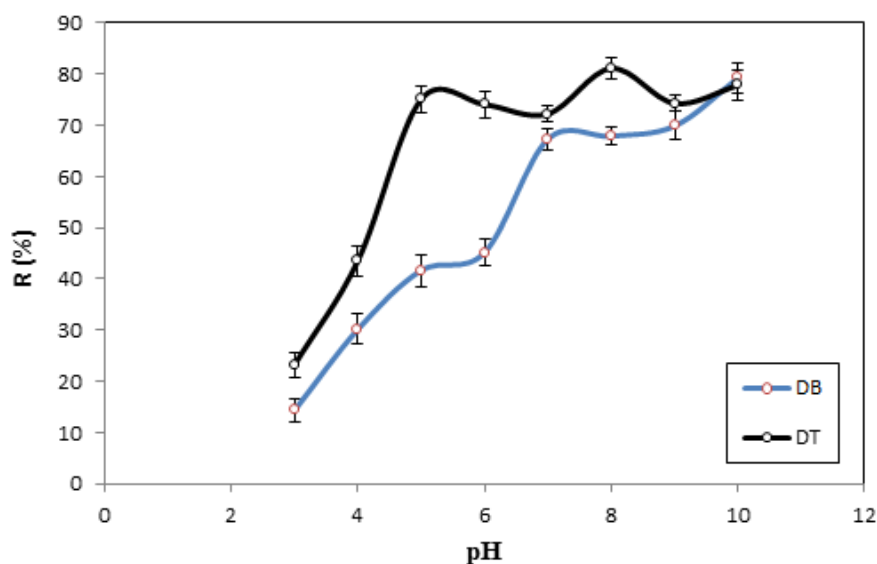
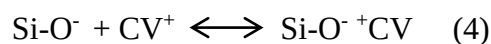
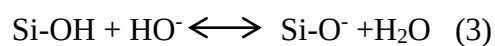


Figure.V.13 : Effet du pH sur l'efficacité d'élimination du colorant CV sur la diatomite brute et traitée. Conditions expérimentales : $C_0 = 40 \text{ mg.L}^{-1}$, $m = 40 \text{ mg}$, $t = 120 \text{ min}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

Les résultats dans la **figure.V.13** montrent que la meilleure adsorption du colorant CV sur les deux matériaux se produit à un pH basique. Plus le pH augmente, plus la capacité d'adsorption du CV augmente. Pour DB, la capacité d'adsorption augmente de manière régulière entre un pH de 3 à 10. Pour DT, elle augmente de 3 à 8, mais diminue entre 8 et 10. Les meilleures valeurs d'adsorption sont obtenues à pH = 10 pour DB avec 79,27 %, et à pH = 8 pour DT avec 81,16 %. Ces résultats s'expliquent car le CV est un colorant cationique (chargé positivement). À un pH bas (acide), il y a beaucoup d'ions H^+ dans la solution. Ces ions entrent en compétition avec les molécules de colorant pour se fixer sur les sites actifs (Si-OH et Al-OH) à la surface de la diatomite, ce qui réduit l'efficacité de l'adsorption[28]. Quand le pH augmente, la quantité d'ions H^+ diminue et celle des ions HO^- (chargés négativement) augmente[29]. Ainsi, le mécanisme peut être décrit par les **équations 3 et 4**.



Ainsi, l'efficacité de sorption augmente avec l'augmentation du pH. Cependant, la diminution de l'efficacité d'adsorption entre pH 8 et 10 pour DT peut être liée au remplissage des sites actifs sur la surface de l'adsorbant[28].

L'effet du pH sur la sorption du colorant CV peut également être expliqué en déterminant les valeurs de pH_{pzc} des adsorbants. Ces valeurs (point de charge zéro) indiquent la capacité de la surface de l'adsorbant à devenir protonée (chargée positivement) ou déprotonée (chargée négativement)[30]. La **figure.V.10**. Montre que le point de charge zéro pour DB est d'environ 5,4 et pour DT d'environ 6,1. Ainsi, à des valeurs de pH supérieures au pH_{pzc} , la surface de l'adsorbant devient négativement chargée, ce qui renforce l'attraction électrostatique entre la surface et les molécules de colorant CV (chargées positivement). Cela conduit à une adsorption accrue. En revanche, à des niveaux de pH inférieurs au pH_{pzc} , la surface est davantage chargée positivement, créant une répulsion électrostatique entre l'adsorbant et le colorant CV, ce qui réduit l'efficacité d'adsorption.

B. Effet de la masse d'adsorbant :

L'adsorption du colorant CV sur DT et DB a été étudiée en changeant la quantité d'adsorbant de 0,01 à 0,07 g dans une solution de 50 mL contenant 40 mg.L^{-1} de colorant, avec un temps d'agitation fixe de 120 minutes. La **figure.V.14** montre que l'efficacité d'élimination du colorant augmente de 34,17 % à 90,03 % pour DT et de 30 % à 86,12 % pour DB lorsque la

quantité d'adsorbant augmente de 0,01 à 0,07 g. Cela s'explique par la présence de plus de sites d'adsorption disponibles grâce à l'augmentation de la quantité d'adsorbant[31].

Cependant, lorsque la quantité d'adsorbant passe de 0,01 à 0,07 g, la capacité d'adsorption diminue. Elle passe de 75,02 mg.g^{-1} à 35,83 mg.g^{-1} pour DT et de 73 mg.g^{-1} à 32,55 mg.g^{-1} pour DB. Cette baisse est due au fait qu'à une dose élevée d'adsorbant, il n'y a pas assez de molécules de colorant pour couvrir tous les sites actifs de l'adsorbant[32].

De plus, lorsque la dose d'adsorbant continue d'augmenter, l'efficacité d'élimination diminue légèrement. Cela est dû à un équilibre atteint entre le nombre de sites actifs sur l'adsorbant et la concentration de colorant dans la solution[33]. Par conséquent, augmenter davantage la quantité d'adsorbant n'améliore pas l'efficacité d'élimination. Enfin, pour une masse de 0,05 g par 50 mL de solution de colorant, les meilleures performances d'adsorption du CV ont été obtenues, avec un pourcentage d'élimination de 89 % pour DT et de 85,2 % pour DB.

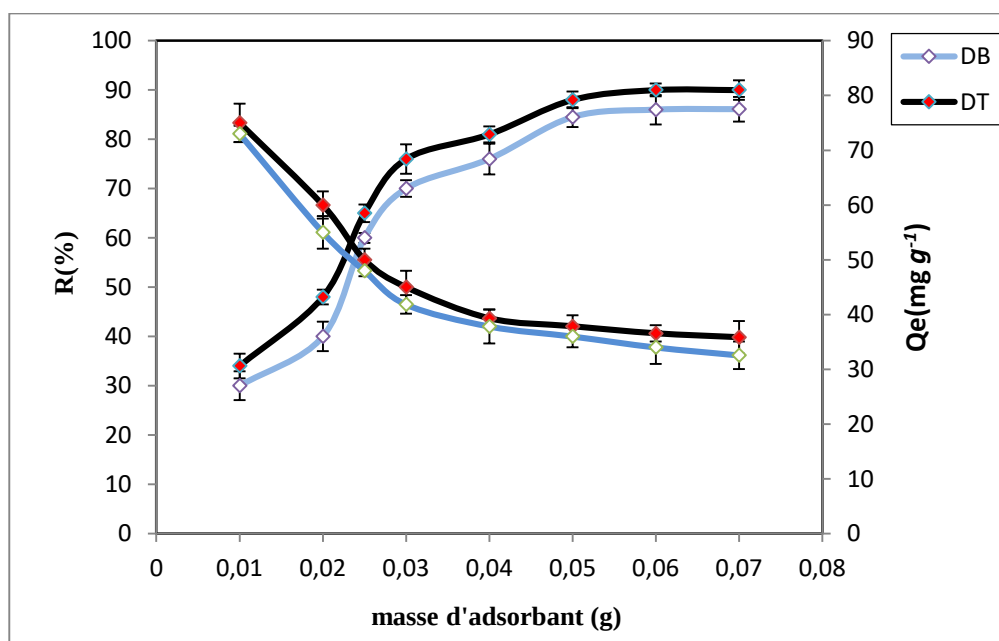


Figure.V.14 : Effet de la dose d'adsorbant sur l'adsorption du colorant CV. Conditions expérimentales : $C_0 = 40 \text{ mg.L}^{-1}$, $t = 120 \text{ min}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, pH (DT = 8, DB = 10).

C. Effet du temps de contact :

La détermination de l'effet du temps de contact est un facteur clé dans les études de sorption, car elle fournit des informations précieuses sur la durée nécessaire pour que le processus

d'adsorption du colorant CV dans un système adsorbat-adsorbant atteigne l'équilibre[34]. Cela aide à concevoir et à planifier l'élimination du CV des solutions aqueuses. La **figure.V.15** montre l'effet du temps de contact sur le processus d'adsorption du CV sur DT et DB. On a observé qu'un temps de contact d'environ 60 minutes était suffisant pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Cependant, 120 minutes ont été choisies comme durée de contact optimale pour tous les tests.

Au début du processus d'adsorption du CV sur DT et DB à partir de la solution aqueuse, on a constaté que la capacité d'adsorption du CV sur les deux adsorbants augmentait rapidement avec le temps. Ainsi, le processus était rapide pendant les 10 premières minutes, en raison de l'interaction rapide des molécules de CV avec les nombreux sites actifs disponibles à la surface externe de DT et DB. Par la suite, l'adsorption a progressivement atteint l'équilibre entre 60 et 120 minutes. Cela s'explique par le fait que presque tous les sites actifs disponibles sont occupés par le CV, et que la capacité d'adsorption devient stable[35].

En conséquence, les valeurs maximales d'adsorption du CV sur les adsorbants DT et DB à partir de solutions aqueuses ont été respectivement de 38 mg.g^{-1} et $34,98 \text{ mg.g}^{-1}$.

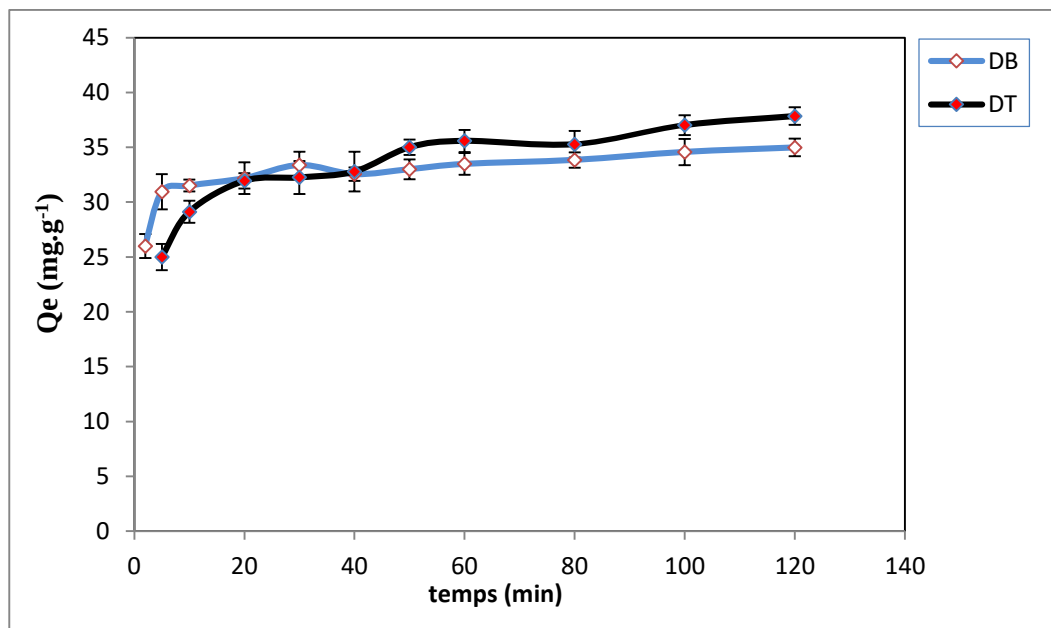


Figure.V.15 : Effet du temps de contact sur l'adsorption du colorant CV. Conditions expérimentales : $C_0 = 40 \text{ mg.L}^{-1}$, $m = 50 \text{ mg}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, pH (DT = 8, DB = 10).

D. Effet de la concentration initiale :

L'impact de la concentration initiale de CV sur la capacité d'adsorption a été évalué entre 20 mg.L⁻¹ et 120 mg.L⁻¹, comme le montre la **figure V.16**. Cette figure illustre l'effet de la concentration initiale de CV, variant de 20 à 120 mg.L⁻¹, sur les deux adsorbants. Lorsque la concentration initiale de CV a augmenté de 20 mg.L⁻¹ à 120 mg.L⁻¹, la quantité adsorbée est passée de 18,80 mg.g⁻¹ à 82 mg.g⁻¹ pour DT et de 19 mg.g⁻¹ à 75 mg.g⁻¹ pour DB. Cela peut s'expliquer par la disponibilité d'une plus grande surface et d'un plus grand nombre de sites d'adsorption libres pour le CV[36].

D'autre part, cette augmentation est attribuée à la présence de sites actifs internes et externes sur la surface de l'adsorbant, qui n'ont pas encore été complètement occupés par le colorant[37]. À des concentrations plus élevées, le gradient de concentration entre la solution et la surface de l'adsorbant devient plus important, ce qui favorise un transfert plus rapide des molécules de colorant vers les sites actifs. De plus, l'augmentation de la concentration initiale permet une meilleure interaction entre les molécules de colorant et la surface de l'adsorbant, maximisant ainsi la capacité d'adsorption.

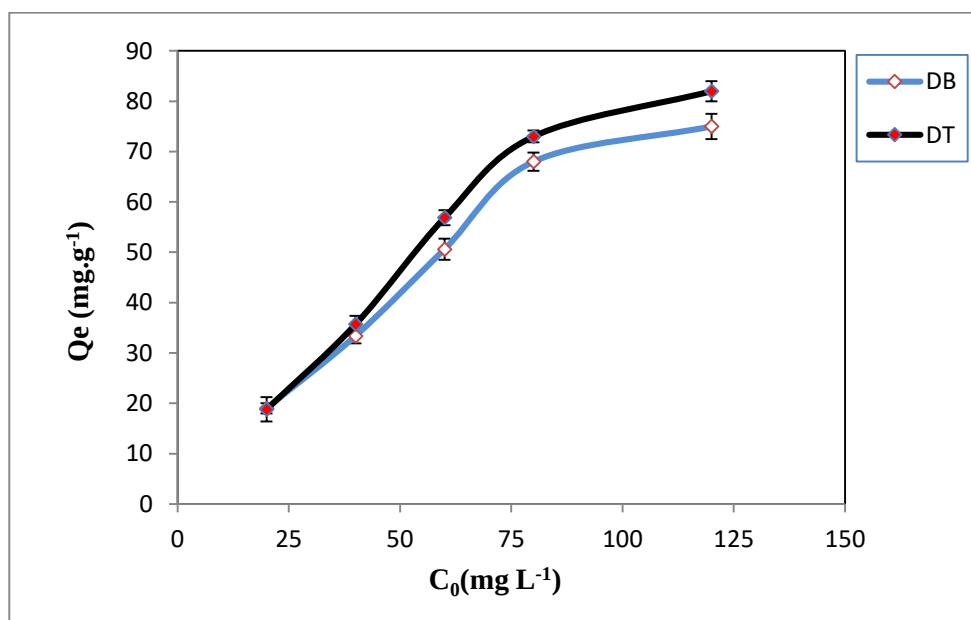


Figure.V.16 : Effet de la concentration initiale de CV sur la capacité d'adsorption. Conditions expérimentales : $m = 50$ mg, $t = 120$ min, $T = 25$ °C, pH (DT = 8, DB = 10).

E. Effet de la température :

La température joue un rôle essentiel dans les processus d'adsorption, car elle influence à la fois les propriétés physiques et chimiques de l'adsorbant ainsi que la dynamique des molécules d'adsorbat. La température peut modifier la structure, la porosité et l'énergie des sites actifs de l'adsorbant, tout en affectant la solubilité et la mobilité des molécules d'adsorbat dans la solution[36].

Dans cette étude, l'effet de la température (298–313 K) sur la capacité d'adsorption du colorant CV a été examiné. La **figure .V.17** montre que la capacité d'adsorption a diminué de 36 à 30,77 mg.g⁻¹ pour DT, tandis qu'elle a augmenté de 33,38 à 37,7 mg.g⁻¹ pour DB lorsque la température a augmenté de 298 K à 313 K. Cela indique que l'adsorption du CV sur DT est un processus exothermique, où l'augmentation de la température réduit l'affinité de l'adsorbant pour l'adsorbat, probablement en raison de la désorption accrue des molécules de CV des sites actifs. À l'inverse, l'augmentation de la capacité d'adsorption sur DB avec la température suggère que le processus est endothermique, nécessitant un apport énergétique pour que les molécules de CV atteignent et interagissent avec les sites actifs de l'adsorbant. L'élévation de la température pourrait également favoriser la diffusion des molécules de CV à travers les pores internes de DB, augmentant ainsi leur adsorption.

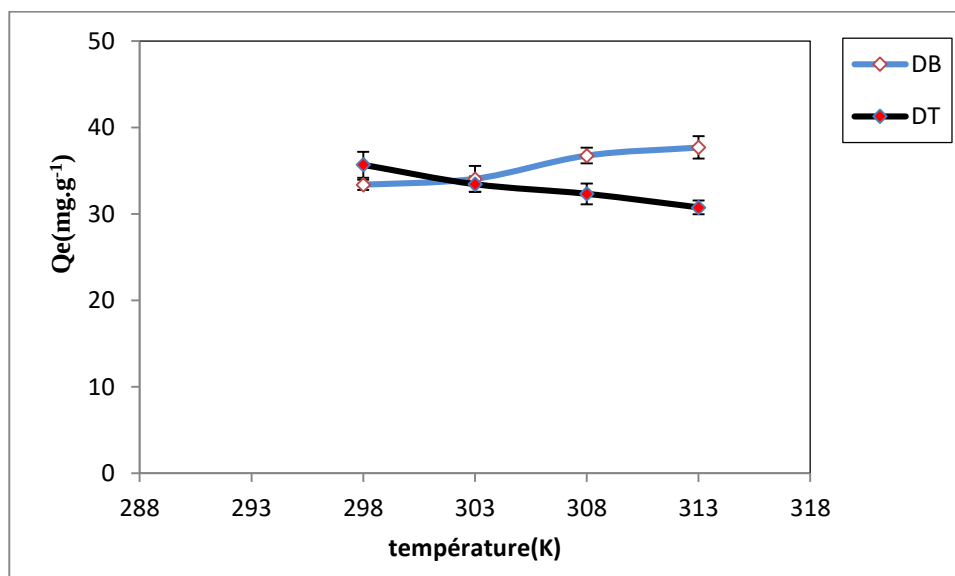


Figure .V.17 : Effet de la température sur l'adsorption du colorant CV. Conditions expérimentales : $C_0 = 40 \text{ mg.L}^{-1}$, $m = 50 \text{ mg}$, pH (DT = 8, DB = 10), $t = 120 \text{ min}$.

En résumé, les valeurs maximales de capacité d'adsorption du colorant CV ont été observées à 298 K pour DT et à 313 K pour DB. Ces résultats montrent que la nature exothermique ou endothermique du processus dépend de la combinaison spécifique entre l'adsorbant et l'adsorbat. De plus, ces observations soulignent que la température peut avoir des effets opposés sur l'efficacité d'adsorption selon les propriétés intrinsèques de l'adsorbant et la nature des interactions avec l'adsorbat.

III.2.3.Étude cinétique :

Les études cinétiques sont essentielles pour comprendre le mécanisme et la dynamique de l'adsorption, en déterminant la vitesse du processus, les facteurs limitants et l'efficacité globale de l'adsorption. Ces études permettent également d'analyser comment les molécules de polluants interagissent avec la surface de l'adsorbant en fonction du temps. Dans cette recherche, différents modèles cinétiques ont été utilisés pour examiner la sorption du colorant CV sur la diatomite brute et traitée. Les modèles étudiés incluent le pseudo-premier ordre (PFO)[38], le pseudo-deuxième ordre (PSO)[39], le modèle d'Elovich [40]et le modèle de diffusion intraparticulaire[41].

Le modèle de pseudo-premier ordre (PFO) suppose que la vitesse d'adsorption dépend directement du nombre de sites actifs libres sur l'adsorbant. Les formes linéaire et non linéaire de ce modèle sont données par :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5)$$

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (6)$$

Où q_e et q_t (mg.g^{-1}) représentent respectivement les quantités de colorant adsorbées à l'équilibre et au temps t , et k_1 est la constante de vitesse du modèle (min^{-1}). Ce modèle est adapté pour des processus où l'adsorption est influencée par des interactions physiques.

Le modèle de pseudo-deuxième ordre (PSO) repose sur l'hypothèse que la vitesse d'adsorption est proportionnelle au carré de la différence entre la quantité adsorbée (q_t) et la quantité d'équilibre (q_e). Les formes linéaire et non linéaire de ce modèle sont :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right) t \quad (7)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{(1 + k_2 q_e t)} \quad (8)$$

Où k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) est la constante de vitesse. Ce modèle est couramment utilisé pour décrire les interactions chimiques entre l'adsorbat et les sites actifs de l'adsorbant.

Le modèle d'Elovich est principalement utilisé pour décrire les systèmes impliquant une chimisorption sur des surfaces hétérogènes. Il est donné par :

$$q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln t \quad (9)$$

$$q_t = \beta \ln(\alpha\beta) \quad (10)$$

Où α est la vitesse initiale d'adsorption (g/mg.min) et β est la constante de désorption (mg/g). Ce modèle est utile lorsque l'adsorption diminue au fil du temps en raison de l'hétérogénéité des surfaces.

Le modèle de diffusion intraparticulaire examine si la diffusion des molécules d'adsorbat dans les pores de l'adsorbant limite le processus d'adsorption. Il est exprimé par :

$$q_t = K_{id}t^{0.5} + C \quad (11)$$

Où K_{id} est la constante de diffusion intraparticulaire ($\text{mg/g.min}^{0.5}$) et C est liée à l'épaisseur de la couche limite. Si le graphique passe par l'origine, cela indique que la diffusion intraparticulaire est le seul facteur limitant.

Les résultats des analyses cinétiques, présentés dans les **figures .V.18 et V.19** ainsi que dans le **tableau.V.3**, montrent que le modèle PSO est le plus approprié pour décrire le processus d'adsorption du CV sur les deux adsorbants. En effet, les valeurs du coefficient de corrélation (R^2) pour ce modèle sont très proches de 1, et les capacités d'adsorption calculées ($q_{e,calq}$) correspondent étroitement aux valeurs expérimentales ($q_{e,exp}$).

Tableau .V.3 : Paramètres cinétiques pour l'adsorption du colorant CV sur la diatomite DT et DB.

Modèles cinétiques	paramètres	adsorbants	
		DT	DB
PFO	R^2	0.871	0.750
	$q_{e,cal}$ (mg. g ⁻¹)	11	4.97
	k_1 (min ⁻¹)	0.022	0.020
	$q_{e,exp}$ (mg. g ⁻¹)	38	34.9
PSO	R^2	0.998	0.999
	$q_{e,cal}$ (mg. g ⁻¹)	40	34.84
	k_2 (g/ mg. min)	0.0051	0.023
	$q_{e,exp}$ (mg. g ⁻¹)	38	34.9
Diffusion intraparticulaire	R^2	0.889	0.693
	C (mg/g)	24.272	28.149
	k_{id} (mg/(g.min ^{0.5}))	1.362	0.703
Elovich	R^2	0.963	0.849
	α (mg/g.min)	782.64	7.1796 10 ⁶
	β (g/mg)	0.269	0.572

Le modèle d'Elovich, bien qu'utile pour analyser les surfaces hétérogènes, est moins précis dans ce cas, car l'adsorption rapide initiale du CV sur les sites externes réduit la pertinence de ce modèle[40]. Le modèle de diffusion intraparticulaire indique que la diffusion dans les pores joue un rôle, mais les tracés qui ne passent pas par l'origine suggèrent que d'autres mécanismes, comme les interactions chimiques et de surface, sont également importants [41]. Ces observations montrent que l'adsorption du CV est principalement contrôlée par des interactions chimiques, telles que les liaisons électrostatiques ou les forces de Van der Waals, sur les sites actifs de l'adsorbant. Les mécanismes de diffusion intraparticulaire et les hétérogénéités de surface jouent des rôles secondaires[42].

En conclusion, la cinétique d'adsorption du CV est mieux décrite par le modèle de pseudo-deuxième ordre (PSO), mettant en évidence l'importance des mécanismes d'interaction chimique et de surface, avec un rôle limité des phénomènes de diffusion. Ces résultats sont essentiels pour optimiser le processus d'adsorption dans des applications de traitement des eaux.

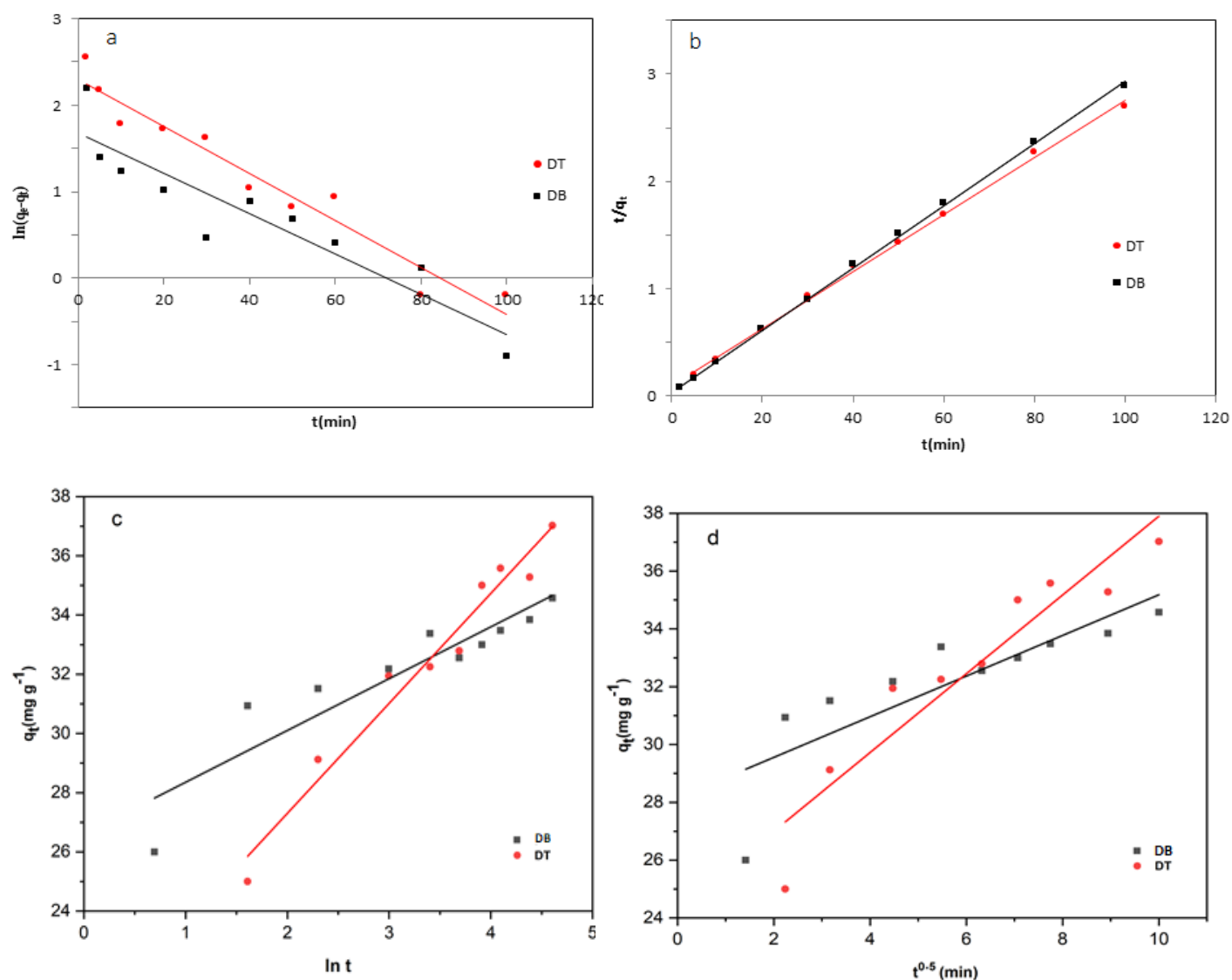


Figure .V.18 : Modèles cinétiques linéaires décrivant l'adsorption du colorant CV : (a) modèle de pseudo-premier ordre, (b) modèle de pseudo-deuxième ordre, (c) modèle d'Elovich, et (d) modèle de diffusion intraparticulaire.

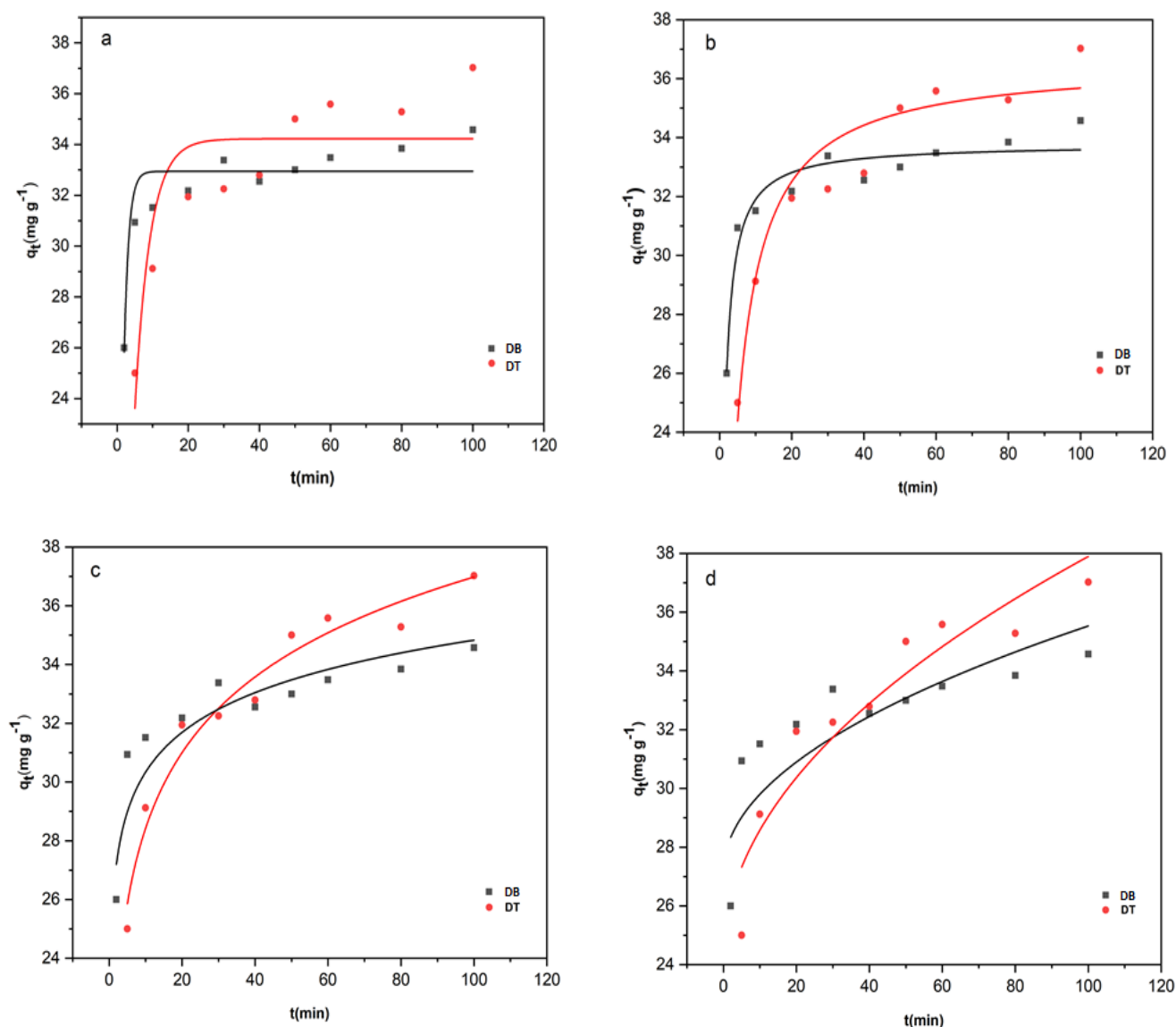


Figure .V.19 : Ajustement non linéaire aux modèles de pseudo-premier ordre (a), pseudo-deuxième ordre (b), Elovich (c), et diffusion intraparticulaire (d).

III.2.4. Isotherme d'adsorption :

Les modèles d'isotherme d'adsorption sont couramment utilisés pour étudier l'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat lorsque le processus d'adsorption atteint l'équilibre. Ils permettent ainsi d'explorer les propriétés de surface et l'affinité de l'adsorbant, tout en fournissant des informations sur la capacité d'adsorption des adsorbants et la distribution des adsorbats. Les courbes expérimentales d'adsorption de la présente étude ont été ajustées aux modèles de Langmuir[43], Freundlich[44] et Dubinin–Radushkevich (D–R)[45]. Les formes non linéaires

des équations de Langmuir, Freundlich et D–R sont données respectivement par les **équations (12), (13) et (14)** :

$$q_e = \frac{q_{\max} + K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (12)$$

$$q_e = K_F (C_e)^{1/n} \quad (13)$$

$$q_e = q_m e^{-\beta \varepsilon^2} \quad (14)$$

Où $q_{\max}$ (mg.g⁻¹) est la capacité d'adsorption maximale, K_L (L/g) est la constante de Langmuir liée aux sites actifs et à l'énergie d'adsorption, K_F (mg/g) et n sont des constantes du modèle de Freundlich, K_F représente la capacité d'adsorption et n l'intensité de l'adsorption, β (mol²/J²) est un coefficient d'activité indiquant l'énergie libre d'adsorption, et ε ($\varepsilon = RT \ln (1 + \frac{1}{C_e})$) est le potentiel de Polanyi, une mesure de l'énergie d'interaction entre le colorant et l'adsorbant.

Pour le modèle de Langmuir, la nature favorable de l'adsorption peut être exprimée en termes du facteur de séparation sans dimension du paramètre d'équilibre, défini par l'équation (15) :

$$RL = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (15)$$

L'adsorption est irréversible si $RL = 0$. Si $0 < RL < 1$, les molécules de colorant CV peuvent être facilement adsorbées. Lorsque $RL=1$, le processus d'adsorption est linéaire, et si $RL>1$, l'adsorption du colorant CV est difficile[46].

Dans l'équation d'adsorption de Freundlich, le processus d'adsorption peut être linéaire ($n<1$), chimique ($n=1$) ou physique ($n>1$). La pente, comprise entre 0 et 1, est une mesure de l'intensité de la sorption, devenant plus hétérogène lorsque sa valeur se rapproche de zéro[46].

Un autre paramètre permettant de déterminer le type de processus d'adsorption (physique ou chimique) est l'énergie libre moyenne E , qui peut être calculée à partir du modèle d'isotherme D-R comme suit (équation 16) :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (16)$$

Ainsi, pour ($E < 8$) kJ/mol le processus d'adsorption sera physique, et pour $8 < E < 16$ kJ/mol, il sera chimique[47].

Lorsque les données d'adsorption obtenues à la concentration d'équilibre ont été appliquées aux modèles d'isothermes de Langmuir, Freundlich et D-R, des courbes non linéaires ont été obtenues (**figure .V.20**) et les paramètres d'isotherme ont été calculés (**tableau.V.4**).

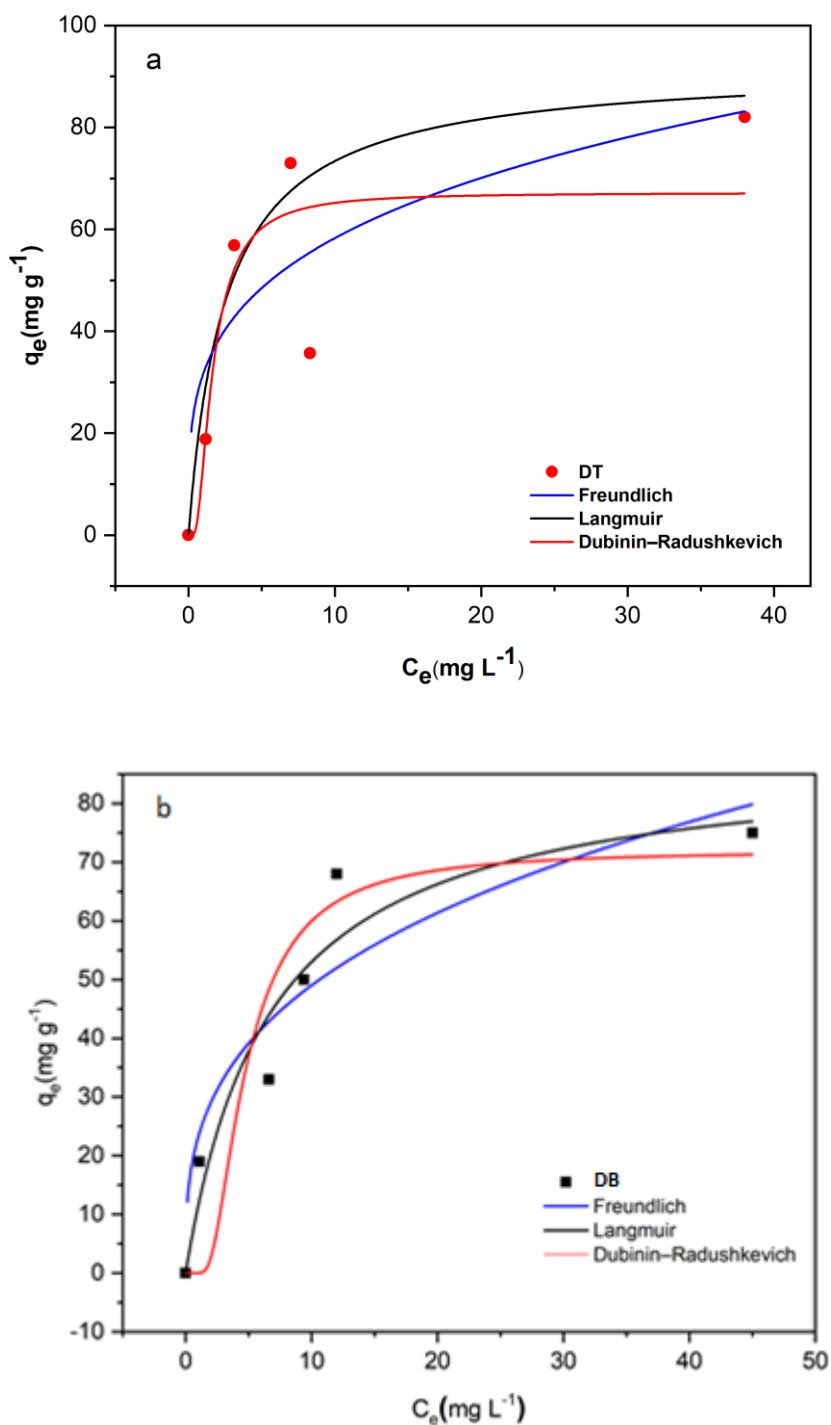


Figure.V.20 : Ajustement non linéaire aux modèles de Langmuir, Freundlich et Dubinin–Radushkevich pour l'adsorption du colorant CV sur la diatomite (a : DT, b : DB).

Tableau.V.4 : Les paramètres des modèles de Langmuir, Freundlich et Dubinin Radushkevich pour l'adsorption du colorant CV sur la diatomite (DT, DB).

	<i>Langmuir</i>			<i>Freundlich</i>			<i>Dubinin–Radushkevich</i>		
	$q_{max}(mg. g^{-1})$	K_L (L/g)	R^2	K_F (mg/g)	$1/n$	R^2	$q_m (mg. g^{-1})$	E kJ/mol	R^2
DT	91.95	0.395	0.960	31.56	0.266	0.561	67.16	0.389	0.771
DB	88.36	0.149	0.929	23.20	0.324	0.815	71.96	0.157	0.891

Il est clairement visible que le modèle de Langmuir est le modèle le mieux adapté pour l'adsorption de CV sur les deux adsorbants, avec un coefficient de corrélation R^2 de 0,960 pour DT et 0,929 pour DB. En revanche, les valeurs de R^2 issues des modèles de Freundlich et D-R indiquent un ajustement moindre, avec des coefficients de régression inférieurs (0,561 pour DT et 0,815 pour DB dans le cas de Freundlich ; 0,771 pour DT et 0,891 pour DB dans le cas de D-R). Cela suggère que l'interaction entre le sorbat et le sorbant ne suit pas pleinement ces modèles.

La valeur de R^2 rend le modèle de Langmuir le plus approprié pour décrire le processus d'adsorption, indiquant que le processus d'adsorption de CV sur les deux adsorbants est dû à une couverture monomoléculaire homogène et que les sites d'adsorption sont indépendants les uns des autres[48]. La quantité maximale d'adsorption de CV a été calculée à 91,95 mg.g⁻¹ pour DT et 88,36 mg.g⁻¹ pour DB. Les valeurs de RL, comprises entre 0 et 1 (0,020-0,112 pour DT et 0,052-0,251 pour DB), indiquent que les molécules de colorant CV sont facilement adsorbées sur les sites actifs des adsorbants[48]. Par ailleurs, le processus d'adsorption de CV est considéré comme favorable et Les modèles de Freundlich et D–R s'ajustent moins bien aux données, ce qui signifie qu'ils ne décrivent pas parfaitement ce processus d'adsorption dans cette étude.

III.2.5.Études de thermodynamique :

Les paramètres thermodynamiques ont été déterminés pour étudier l'effet de la température sur l'adsorption. Ainsi, les variations de l'énergie libre de Gibbs (ΔG°), de l'enthalpie standard (ΔH°) et de l'entropie standard (ΔS°) ont été calculées à l'aide des équations de Van't Hoff suivantes[49] :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (17)$$

$$\Delta G^\circ = -RT\ln K_d \quad (18)$$

En insérant l'équation (17) dans l'équation (18) :

$$\ln Kd = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (19)$$

Où R est la constante universelle des gaz ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T est la température absolue en Kelvin, et Kd est la constante d'équilibre déterminée à l'aide de l'équation (20) :

$$Kd = \left(\frac{c_i - c_e}{c_e} \right) \quad (20)$$

Les paramètres thermodynamiques ΔH° et ΔS° ont été calculés à partir des pentes et des ordonnées à l'origine de la variation linéaire de $\ln Kd$ en fonction de $1/T$ selon l'équation (19). Les valeurs des paramètres thermodynamiques, tels que ΔH° , ΔG° , ont été déterminées et les résultats sont présentés dans la **figure. V.21** et le **tableau. V.5**.

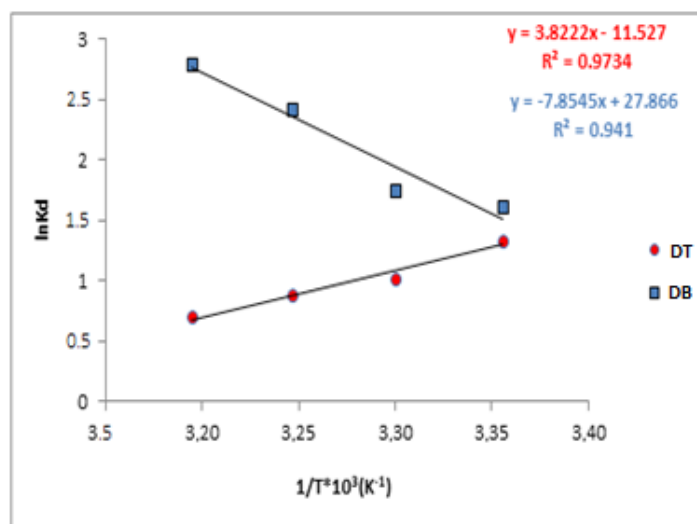


Figure V.21 : Thermodynamique de l'adsorption du colorant CV sur la diatomite (DT, DB).

Tableau.V.5 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant CV sur la diatomite (DT, DB).

	ΔH° (J.mol^{-1})	ΔS° ($\text{J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	ΔG° (kJ.mol^{-1})				R^2
			298 K	303 K	308 K	313 K	
DT	-31.77	-95.83	-3.3175	-2.5849	-2.2721	-1.8311	0.973
DB	65.3	231.67	-4.0083	-4.3994	-6.2195	-7.2779	0.941

Les valeurs de ΔH° et ΔS° pour l'adsorption du CV sur DT ont été négatives, ce qui indique que l'adsorption est exothermique et qu'il y a une réduction du désordre à l'interface solide/liquide pendant le processus d'adsorption. Les valeurs négatives de ΔG° montrent que le processus d'adsorption était spontané et réalisable.

De plus, des valeurs positives de ΔH° et ΔS° pour l'adsorption du CV sur DB indiquent que le processus est endothermique et que DB a une affinité pour les molécules de colorant, avec une augmentation du désordre à l'interface solide/liquide. Les valeurs négatives de ΔG° suggèrent également que le processus d'adsorption était spontané[49].

IV. Comparaison avec d'autres adsorbants :

Le **tableau.V.6** présente une comparaison des capacités maximales d'adsorption (**q_{max}**) du colorant CV à partir de solutions aqueuses en utilisant différents adsorbants. La variation de la capacité d'adsorption est attribuée aux propriétés structurales et morphologiques des adsorbants, telles que la surface spécifique, la taille des pores et les conditions expérimentales. Les adsorbants possédant une grande surface spécifique et des pores optimisés affichent souvent une meilleure performance d'adsorption. Dans cette étude, la diatomite brute (DB) et la diatomite traitée (DT) ont démontré des capacités d'adsorption significatives de **75 mg.g⁻¹** et **82 mg.g⁻¹**, respectivement, ce qui est comparable ou supérieur à de nombreux autres matériaux. Cela démontre l'efficacité de la diatomite, en particulier après traitement, pour l'élimination du colorant CV des eaux.

Tableau.V.6 : Capacités maximales d'adsorption (**q_{max}**) du colorant CV sur différents adsorbants.

Adsorbants	$q_{\max}$ (mg. g ⁻¹)	Ref.
Charbon activé	31.24	[50]
Alcool polyvinylique/agar/maltodextrine	19.17	[51]
Coquille d'amande modifiée	12.2	[52]
Biochar de coque de palmiste (BC-PKS)	24.45	[53]
Fibres de cellulose modifiées avec anhydride maléique/diatomite	61.1	[54]
Kaolin	31.94	[55]
RBW-III	30.58	[56]

β-cyclodextrine sur silice mésoporeuse	37.5	[57]
Poudre de pelure de pomme de terre blanche	17.13	[58]
Bio-Hap	37.93	[59]
Alluvion brute	57.84	[60]
Diatomite brute DB	75	Travail actuel
Diatomite traitée DT	82	Travail actuel

Cette comparaison montre que la diatomite traitée possède une capacité d'adsorption compétitive par rapport à d'autres matériaux, ce qui en fait une option prometteuse et économique pour les applications de traitement des eaux.

V. Conclusion :

Cette étude a examiné le potentiel de deux adsorbants peu coûteux, la diatomite brute (DB) et la diatomite traitée (DT), pour l'élimination du colorant CV à partir de solutions aqueuses. Diverses techniques de caractérisation, telles que SEM, XRD, FTIR, BET, GTA, pHpzc et XRF, ont été utilisées pour évaluer les propriétés des adsorbants. Le processus d'adsorption a été analysé en tenant compte de plusieurs facteurs, notamment le temps de contact, le pH, la dose d'adsorbant, la concentration initiale du colorant et la température. Les études cinétiques ont montré que l'adsorption suivait le modèle du pseudo-second ordre, tandis que le modèle de Langmuir s'est avéré être le plus adapté pour décrire l'isotherme d'adsorption. L'analyse thermodynamique a révélé que l'adsorption sur la diatomite traitée (DT) était exothermique, entraînant une réduction du désordre à l'interface solide/liquide. En revanche, l'adsorption sur la diatomite brute (DB) était endothermique, provoquant une augmentation de ce désordre. Les valeurs négatives de ΔG° ont confirmé la spontanéité du processus d'adsorption pour les deux adsorbants. Ces résultats mettent en évidence le potentiel de la diatomite brute et traitée en tant qu'adsorbants efficaces et économiques pour l'élimination du colorant CV. Des recherches futures pourraient se concentrer sur l'optimisation des paramètres du processus d'adsorption, l'exploration de solutions évolutives, l'étude de stratégies de régénération efficaces pour les adsorbants usés, ainsi que l'évaluation de leur efficacité pour l'élimination d'autres colorants cationiques. Ces travaux contribueraient à l'application pratique de la diatomite brute et traitée en tant qu'adsorbants durables pour le traitement des eaux et la réhabilitation environnementale.

Références bibliographiques

- [1] Singh, Vir. "Water Pollution." *Textbook of Environment and Ecology*. Singapore: Springer Nature Singapore, 2024. 253-266.
- [2] Zenati, B.; Inal, A.; Mesbaiah, F.-Z.; Kourdali, S.; Bachouche, S.; Pinho, J. Pollutant Load Discharge from a Southwestern Mediterranean River (Mazafran River, Algeria) and Its Impact on the Coastal Environment. *Arab J Geosci* **2023**, *16* (3), 146. <https://doi.org/10.1007/s12517-023-11260-0>.
- [3] Sharma, J.; Sharma, S.; Soni, V. Classification and Impact of Synthetic Textile Dyes on Aquatic Flora: A Review. *Regional Studies in Marine Science* **2021**, *45*, 101802. <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2021.101802>.
- [4] Al-Tohamy, R.; Ali, S. S.; Li, F.; Okasha, K. M.; Mahmoud, Y. A.-G.; Elsamahy, T.; Jiao, H.; Fu, Y.; Sun, J. A Critical Review on the Treatment of Dye-Containing Wastewater: Ecotoxicological and Health Concerns of Textile Dyes and Possible Remediation Approaches for Environmental Safety. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2022**, *231*, 113160. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.113160>.
- [5] Dabagh, Abdelkader, et al. "Application of Taguchi method, response surface methodology, DFT calculation and molecular dynamics simulation into the removal of orange G and crystal violet by treated biomass." *Heliyon* 9.11 (2023).
- [6] Koyuncu, I.; Topacik, D.; Yuksel, E. Reuse of Reactive Dyehouse Wastewater by Nanofiltration: Process Water Quality and Economical Implications. *Separation and Purification Technology* **2004**, *36* (1), 77–85. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(03\)00154-0](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(03)00154-0).
- [7] Ingrao, Carlo, et al. "Water scarcity in agriculture: An overview of causes, impacts and approaches for reducing the risks." *Heliyon* (2023).
- [8] Hübner, Uwe, et al. "Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment–Guidance for systematic future research." *Heliyon* (2024).
- [9] Anbarani, Mohaddeseh Zahmatkesh, et al. "Biodegradation of crystal violet dye by *Saccharomyces cerevisiae* in aqueous medium." *Heliyon* 9.9 (2023).
- [10] Chauhan, K., et al. "Photo-catalytic removal of rhodamine B by nickel doped graphitic carbon nitride: anomalous dependence of removal efficiency on carrier recombination." *Journal of the Iranian Chemical Society* (2024): 1-18.
- [11] Tran, Quang Nhat, et al. "Hydrate technology for water desalination in the Mekong Delta, Vietnam." *Heliyon* 10.19 (2024).
- [12] Katheresan, V.; Kansedo, J.; Lau, S. Y. Efficiency of Various Recent Wastewater Dye Removal Methods: A Review. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2018**, *6* (4), 4676–4697. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.060>.
- [13] Saravanan, A.; Senthil Kumar, P.; Jeevanantham, S.; Karishma, S.; Tajsabreen, B.; Yaashikaa, P. R.; Reshma, B. Effective Water/Wastewater Treatment Methodologies for Toxic Pollutants Removal: Processes and Applications towards Sustainable Development. *Chemosphere* **2021**, *280*, 130595. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130595>.

- [14] Qasem, N. A. A.; Mohammed, R. H.; Lawal, D. U. Removal of Heavy Metal Ions from Wastewater: A Comprehensive and Critical Review. *npj Clean Water* **2021**, 4 (1), 1–15. <https://doi.org/10.1038/s41545-021-00127-0>.
- [15] Singh, N. B.; Nagpal, G.; Agrawal, S.; Rachna. Water Purification by Using Adsorbents: A Review. *Environmental Technology & Innovation* **2018**, 11, 187–240. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.05.006>.
- [16] Martin, M. J.; Artola, A.; Balaguer, M. D.; Rigola, M. Activated Carbons Developed from Surplus Sewage Sludge for the Removal of Dyes from Dilute Aqueous Solutions. *Chemical Engineering Journal* **2003**, 94 (3), 231–239. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(03\)00054-8](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(03)00054-8).
- [17] *Desorption- and Decomposition-Based Techniques for the Regeneration of Activated Carbon - Zanella - 2014 - Chemical Engineering & Technology - Wiley Online Library*. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ceat.201300808> (accessed 2023-06-26).
- [18] Awual, Md. R.; Hasan, Md. M.; Shahat, A. Functionalized Novel Mesoporous Adsorbent for Selective Lead(II) Ions Monitoring and Removal from Wastewater. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2014**, 203, 854–863. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.07.063>.
- [19] Indhumathi, P.; Sathiyaraj, S.; Koelmel, J. P.; Shoba, S. U.; Jayabalakrishnan, C.; Saravanabhavan, M. The Efficient Removal of Heavy Metal Ions from Industry Effluents Using Waste Biomass as Low-Cost Adsorbent: Thermodynamic and Kinetic Models. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2018**, 232 (4), 527–543. <https://doi.org/10.1515/zpch-2016-0900>.
- [20] Wang, B.; Wu, T.; Angaiah, S.; Murugadoss, V.; Ryu, J.-E.; Wujcik, E. K.; Lu, N.; Young, D. P.; Gao, Q.; Guo, Z. Development of Nanocomposite Adsorbents for Heavy Metal Removal from Wastewater. *ES Materials & Manufacturing* **2018**, Volume 2 (December 2018) (5), 35–44.
- [21] Nargis, F.; Duong, A.; Rehl, E.; Bradshaw, C.; Kazemian, H. Highly Efficient and Low-Cost Clay-Based Adsorbent for Glyphosate Removal from Contaminated Water. *Chemical Engineering & Technology* **2022**, 45 (2), 340–347. <https://doi.org/10.1002/ceat.202100437>.
- [22] Ugwu, E. I.; Othmani, A.; Nnaji, C. C. A Review on Zeolites as Cost-Effective Adsorbents for Removal of Heavy Metals from Aqueous Environment. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **2022**, 19 (8), 8061–8084. <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03560-3>.
- [23] Varsha, M.; Senthil Kumar, P.; Senthil Rathi, B. A Review on Recent Trends in the Removal of Emerging Contaminants from Aquatic Environment Using Low-Cost Adsorbents. *Chemosphere* **2022**, 287, 132270. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132270>.
- [24] Kashin, A. D.; Sedelnikova, M. B.; Chebodaeva, V. V.; Uvarikin, P. V.; Luginin, N. A.; Dvilis, E. S.; Kazmina, O. V.; Sharkeev, Yu. P.; Khlusov, I. A.; Miller, A. A.; Bakina, O. V. Diatomite-Based Ceramic Biocoating for Magnesium Implants. *Ceramics International*

- 2022**, 48 (19, Part A), 28059–28071.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.06.111>.
- [25] Łach, M.; Pławecka, K.; Marczyk, J.; Ziejewska, C.; Hebdowska-Krupa, M.; Nykiel, M.; Hebda, M.; Miernik, K.; Mierzwiński, D.; Korniejenko, K.; Mikuła, J.; Smoroń, K. Use of Diatomite from Polish Fields in Sustainable Development as a Sorbent for Petroleum Substances. *Journal of Cleaner Production* **2023**, 389, 136100.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136100>.
- [26] Han, L.; Li, X.; Li, F.; Zhang, H.; Li, G.; Jia, Q.; Zhang, S. Superhydrophilic/Air-Superoleophobic Diatomite Porous Ceramics for Highly-Efficient Separation of Oil-in-Water Emulsion. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2022**, 10 (5), 108483.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108483>.
- [27] Touina, A.; Chernai, S.; Mansour, B.; Hadjar, H.; Ouakouak, A.; Hamdi, B. Characterization and Efficient Dye Discoloration of Algerian Diatomite from Ouled Djilali-Mostaganem. *SN Appl. Sci.* **2021**, 3 (4), 476. <https://doi.org/10.1007/s42452-021-04334-9>.
- [28] Li, X.; Xu, W.; Yang, Y.; Li, B.; Pan, G.; Chen, N.; Xie, Q. Optimization of Diatom-Based Blotting Materials and Their Efficient Selective Adsorption of Pb(II). *Materials Today Communications* **2023**, 36, 106434. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.106434>.
- [29] Li, M.; Liu, D.; Wang, S.; Guo, H.; Losic, D.; Deng, L.; Wu, S.; Yuan, P. Efficient Removal of Cd²⁺ by Diatom Frustules Self-Modified in Situ with Intercellular Organic Components. *Environmental Pollution* **2023**, 319, 121005.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.121005>.
- [30] Benhalima, T.; Allali, F. Z.; Roumane, N.; Ferfera-Harrar, H. Enhanced Adsorptive Removal of Hazardous Methyl Violet 2B and Methyl Orange Dyes by Algerian Diatomite-Loaded Polysaccharide-Based Hydrogel Beads. *Journal of Molecular Liquids* **2023**, 383, 122150. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122150>.
- [31] Radjai, M.; Ferkous, H.; Jebali, Z.; Majdoub, H.; Bourzami, R.; Raffin, G.; Achour, M.; Gil, A.; Boutahala, M. Adsorptive Removal of Cationic and Anionic Dyes on a Novel Mesoporous Adsorbent Prepared from Diatomite and Anionic Cellulose Nanofibrils: Experimental and Theoretical Investigations. *Journal of Molecular Liquids* **2022**, 361, 119670. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119670>.
- [32] Ouallal, Hassan, et al. "Study of acid treatment effect of a natural red clay onto physico-chemical and adsorption properties." *Desalination and water treatment* 315 (2023): 96-110.
- [33] Afroze, S.; Sen, T. K. A Review on Heavy Metal Ions and Dye Adsorption from Water by Agricultural Solid Waste Adsorbents. *Water Air Soil Pollut* **2018**, 229 (7), 225.
<https://doi.org/10.1007/s11270-018-3869-z>.
- [34] Kim, D.; Jo, D.; Yoon, J. W.; Lee, S.-K.; Cho, K. H.; Bae, Y.-S.; Lee, U.-H. High-Performance Adsorbent for Ethane/Ethylene Separation Selected through the Computational Screening of Aluminum-Based Metal–Organic Frameworks. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, 14 (38), 43637–43645.
<https://doi.org/10.1021/acsami.2c13905>.

- [36] Sall, S.; Papaefthimiou, V.; Dintzer, T.; Vigneron, F.; Brendlé, E.; Petit, P.; Ferte, T.; Haddoum, S.; Labidi, S.; Petit, C. Diatom and Diatomite: Different Focus on Natural Media to Material Science Path. *American Journal of Analytical Chemistry* **2024**, *15* (01), 1–29. <https://doi.org/10.4236/ajac.2024.151001>.
- [37] Dehmani, Younes, et al. "Comparison of phenol adsorption property and mechanism onto different Moroccan clays." *Water* **15.10** (2023): 1881.
- [38] Arfaoui-Elhif, Rim, et al. "Development by emulsion templating of a novel Tunisian clay-polyvinyl alcohol/extra-virgin olive oil scaffold with antibiofilm properties." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **677** (2023): 132421.
- [39] Adazabra, Aaron N., et al. "Valorising cassava pomace biosolid in fired clay bricks production: Physical, mechanical and thermal evaluation." *Materials Chemistry and Physics* **309** (2023): 128402.
- [40] Pan, X.; Li, S.; Li, Y.; Guo, P.; Zhao, X.; Cai, Y. Resource, Characteristic, Purification and Application of Quartz: A Review. *Minerals Engineering* **2022**, *183*, 107600. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107600>.
- [41] Gao, R.; Liu, D.; Huang, Y.; Li, G. Preparation of Diatomite-Modified Wood Ceramics and the Adsorption Kinetics of Tetracycline. *Ceramics International* **2020**, *46* (12), 19799–19806. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.014>.
- [42] Baba, F.; Benaliouche, F.; Meknaci, R.; Boucheffa, Y. Water Adsorption and Antibacterial Activity Studies for Characterization of Ca-LTA Zeolite/Diatomite Adsorbents. *Colloid and Interface Science Communications* **2020**, *35*, 100233. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2020.100233>.
- [43] Mohamed, E. A.; Selim, A. Q.; Zayed, A. M.; Komarneni, S.; Mobarak, M.; Seliem, M. K. Enhancing Adsorption Capacity of Egyptian Diatomaceous Earth by Thermo-Chemical Purification: Methylene Blue Uptake. *Journal of Colloid and Interface Science* **2019**, *534*, 408–419. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.09.024>.
- [44] Wang, S.; Lee, Y.-N.; Nam, H.; Nam, H.; Kim, H.-K. Chemical Activation of Porous Diatomite Ceramic Filter for the Adsorption of TMA, H₂S, CH₃COOH and NH₃: Isotherm and Kinetic Studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2019**, *7* (6), 103481. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103481>.
- [45] Radev, L.; Hristov, V.; Michailova, I.; Samuneva, B. Sol-Gel Bioactive Glass-Ceramics Part I: Calcium Phosphate Silicate/Wollastonite Glass-Ceramics. *Open Chemistry* **2009**, *7* (3), 317–321. <https://doi.org/10.2478/s11532-009-0022-2>.
- [46] Silva, Vanderlane Cavalcanti, et al. "Adsorption behavior of crystal violet and congo red dyes on heat-treated brazilian palygorskite: Kinetic, isothermal and thermodynamic studies." *Materials* **14.19** (2021): 5688.
- [47] Alorabi, Ali Q., et al. "Natural clay as a low-cost adsorbent for crystal violet dye removal and antimicrobial activity." *Nanomaterials* **11.11** (2021): 2789.
- [48] Wang, Rui-Feng, et al. "Fabrication and characterization of sugarcane bagasse-calcium carbonate composite for the efficient removal of crystal violet dye from wastewater." *Ceramics international* **46.17** (2020): 27484-27492.

- [49] Reka, A. A.; Pavlovski, B.; Fazlija, E.; Berisha, A.; Pacarizi, M.; Daghmehchi, M.; Sacalis, C.; Jovanovski, G.; Makreski, P.; Oral, A. Diatomaceous Earth: Characterization, Thermal Modification, and Application. *Open Chemistry* **2021**, *19* (1), 451–461. <https://doi.org/10.1515/chem-2020-0049>.
- [50] Perederiy, I.; Papangelakis, V. G. Why Amorphous FeO-SiO₂ Slags Do Not Acid-Leach at High Temperatures. *Journal of Hazardous Materials* **2017**, *321*, 737–744. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.09.055>.
- [51] L.; Wang, J.; Wu, J.; Wang, T.; Du, Y.; Li, Y.; Li, H. Constructing Nanostructured Silicates on Diatomite for Pb(II) and Cd(II) Removal. *J Mater Sci* **2019**, *54* (9), 6882–6894. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03388-w>.
- [52] Liu, Y.; Li, C.; Bao, J.; Wang, X.; Yu, W.; Shao, L. Degradation of Azo Dyes with Different Functional Groups in Simulated Wastewater by Electrocoagulation. *Water* **2022**, *14* (1), 123. <https://doi.org/10.3390/w14010123>.
- [53] Yadav, S.; Asthana, A.; Singh, A. K.; Chakraborty, R.; Vidya, S. S.; Susan, Md. A. B. H.; Carabineiro, S. A. C. Adsorption of Cationic Dyes, Drugs and Metal from Aqueous Solutions Using a Polymer Composite of Magnetic/ β -Cyclodextrin/Activated Charcoal/Na Alginate: Isotherm, Kinetics and Regeneration Studies. *Journal of Hazardous Materials* **2021**, *409*, 124840. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124840>.
- [54] Missana, Tiziana, et al. "Investigation of the surface charge behaviour of ettringite: Influence of pH, calcium, and sulphate ions." *Heliyon* 10.16 (2024).
- [55] Kamal, M. H. M. A.; Azira, W. M. K. W. K.; Kasmawati, M.; Haslizaidi, Z.; Saime, W. N. W. Sequestration of Toxic Pb(II) Ions by Chemically Treated Rubber (Hevea Brasiliensis) Leaf Powder. *Journal of Environmental Sciences* **2010**, *22* (2), 248–256. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(09\)60101-7](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(09)60101-7).
- [56] Waliullah, R. M.; Rehan, A. I.; Awual, M. E.; Rasee, A. I.; Sheikh, Md. C.; Salman, Md. S.; Hossain, M. S.; Hasan, Md. M.; Kubra, K. T.; Hasan, Md. N.; Marwani, H. M.; Islam, A.; Rahman, M. M.; Khaleque, Md. A.; Awual, Md. R. Optimization of Toxic Dye Removal from Contaminated Water Using Chitosan-Grafted Novel Nanocomposite Adsorbent. *Journal of Molecular Liquids* **2023**, *388*, 122763. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122763>.
- [57] K, L. S. About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances. *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar* **1898**, *24*, 1–39.
- [58] Ho, Y. S.; Ng, J. C. Y.; McKay, G. Removal of Lead(II) from Effluents by Sorption on Peat Using Second-Order Kinetics. *Separation Science and Technology* **2001**, *36* (2), 241–261. <https://doi.org/10.1081/SS-100001077>.
- [59] Wu, Feng-Chin, Ru-Ling Tseng, and Ruey-Shin Juang. "Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems." *Chemical Engineering Journal* 150.2-3 (2009): 366-373.

- [60] Miyah, Y., Lahrichi, A., Idrissi, M., Boujraf, S., Taouda, H., & Zerrouq, F. (2017). Assessment of adsorption kinetics for removal potential of Crystal Violet dye from aqueous solutions using Moroccan pyrophyllite. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 23, 20-28.

*Chapitre VI. Caractérisation de
la Maghnite (brute et traitée) et
application à la rétention du
Crystal Violet*

I. Introduction

Pour améliorer ses capacités d'adsorption, la bentonite peut être modifiée par des traitements chimiques et physiques, notamment avec des acides, afin de modifier sa surface et sa structure poreuse[1]. Parmi ces méthodes, le traitement à l'acide sulfurique (H_2SO_4) s'est avéré particulièrement efficace[2]. Ce traitement permet d'augmenter la surface spécifique et la porosité de la bentonite en éliminant les impuretés. Il améliore également l'acidité de la surface, ce qui renforce les interactions électrostatiques entre l'adsorbant et les molécules de colorant cationique, augmentant ainsi de manière significative l'efficacité de l'adsorption[3].

Dans ce chapitre, nous examinons le potentiel d'un matériau naturel à faible coût, extrait du gisement de Hammam Boughrara à Maghnia (Tlemcen), et modifié par un traitement à l' H_2SO_4 , pour l'élimination du colorant Cristal Violet (CV) des solutions aqueuses. La caractérisation de la bentonite brute et modifiée a été réalisée à l'aide de diverses techniques, notamment la DRX, la MEB, la FRX, la FTIR, la TGA, le pH_{PZC} et l'analyse BET. Les résultats expérimentaux obtenus sont analysés et discutés. Le protocole expérimental s'est focalisé sur l'étude de l'adsorption du colorant violet de méthyle (CV), utilisé comme polluant modèle. Plusieurs paramètres ont été examinés pour évaluer leur effet sur l'adsorption, notamment : le pH, la concentration initiale du colorant, la dose de l'adsorbant, la température et le temps de contact. Le mécanisme d'adsorption a été analysé à l'aide de modèles cinétiques, d'équilibre et thermodynamiques.

II. Adsorbant et adsorbat :

II.1 Préparation de la Maghnite- H^+ :

La maghnite utilisée de notre travail est extraite du Maghnia (Tlemcen). Nous avons testé séparément la maghnite à l'état brut et traitée chimiquement par l'acide sulfurique H_2SO_4 .

Dans un ballon de 1000 mL, 60 g de maghnite sont dispersés dans 240 mL d'eau distillée et agités pendant 2 heures. Ensuite, 200 mL d'une solution d'acide sulfurique (0,5 M) sont ajoutés lentement sous agitation. Le mélange est maintenu à température ambiante, sous agitation continue, pendant 48 heures pour permettre une interaction complète entre l'acide et la maghnite.

Le produit obtenu est filtré, puis lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à atteindre la neutralité ($pH \approx 7$) pour éliminer les résidus d'acide. Une titration à l'aide d'une solution de chlorure de baryum ($BaCl_2$) à 0,1 M est réalisée sur l'eau de lavage pour détecter la présence

éventuelle d'ions sulfates résiduels. La formation d'un précipité blanc de sulfate de baryum (BaSO_4) confirme la présence d'ions SO_4^{2-} .

Après lavage, le produit est séché à 105°C pendant 24 heures, broyé en une poudre fine, puis stocké à l'abri de l'humidité. et est désignée sous le nom de Mag-H^+ (Maghnite traitée), comme illustré à la **figure VI.1**. Avant toute utilisation, la Mag-H^+ doit être séchée à 105°C pendant 30 minutes supplémentaires pour éliminer toute trace d'eau.

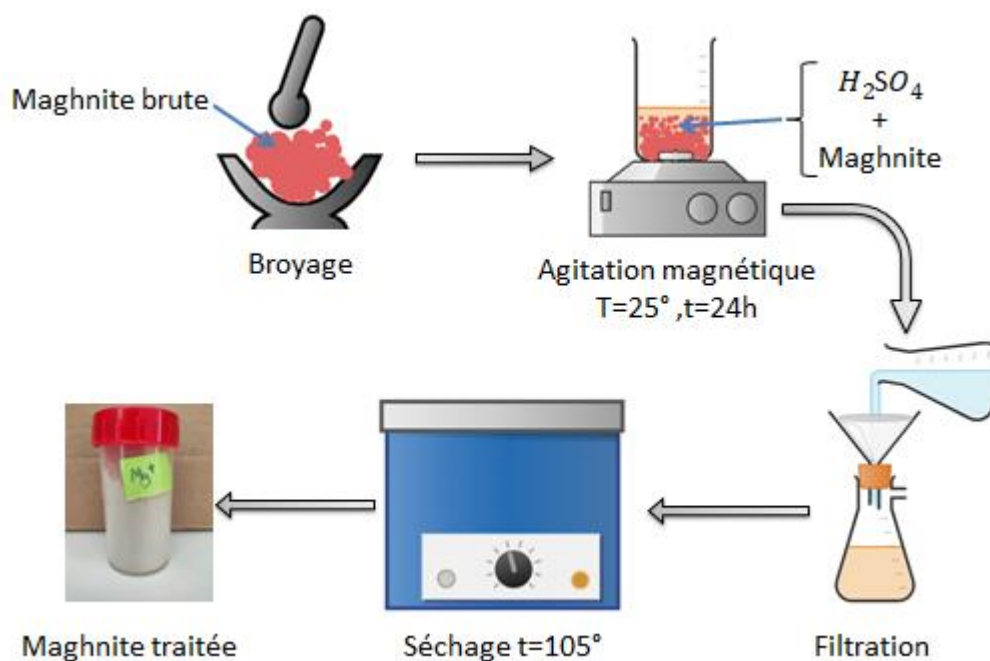


Figure.VI.1. : Méthode de préparation de la Maghnite traitée (Mag-H).

II.2.L'adsorbat.

Dans le cadre de notre travail, nous nous sommes intéressés à l'élimination d'un colorant cationique nommé Crystal violet. Ce composé appartient à la famille des triphénylméthanes, des composés organiques principalement utilisés comme colorants textiles et en peinture. Le violet de méthyle est également connu sous les noms de violet de gentiane ou violet de cristal et possède la formule chimique $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{Cl}$.

II.2.1.Préparation de la solution et détermination de (λ_{max}):

Une solution mère de colorant a été préparée en dissolvant 1 g de colorant dans 1 L d'eau distillée, obtenant ainsi une concentration initiale (C_i) de 1000 mg/L. Le mélange a été homogénéisé par agitation pendant 24 heures afin d'assurer une parfaite dissolution.

Pour les expériences, une solution de travail à une concentration de 60 mg/L a été préparée par dilution à partir de la solution mère. Une étude du spectre UV-visible du colorant Crystal violet (CV) a ensuite été réalisée pour des longueurs d'onde comprises entre 300 et 800 nm. Cette analyse a été effectuée à l'aide d'un spectromètre, en utilisant une cuve de 1 cm de largeur.

Les résultats, illustrés dans la **Figure VI.2**, montrent un pic distinct à environ 584 nm, correspondant à la valeur de la longueur d'onde maximale (λ_{max}), où l'absorbance est la plus élevée. Cette longueur d'onde ($\lambda_{\text{max}} = 584 \text{ nm}$) a été retenue comme référence pour toutes les expériences d'adsorption menées.

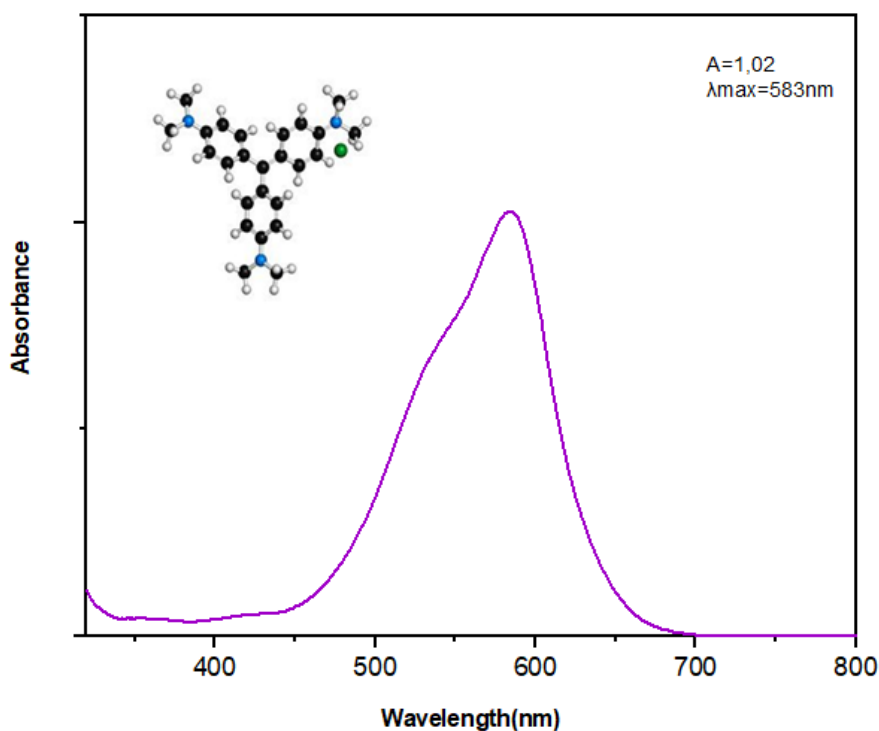


Figure VI.2 : Spectre UV–Vis d'absorption du colorant CV.

II.2.2.Courbe d'étalonnage :

À partir de la solution mère, nous avons préparé, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations (2-12 ppm) en appliquant simplement la loi de dilution :

$C_1V_1=C_2V_2$. L'absorbance de chaque solution a été mesurée en fixant la longueur d'onde maximale du Crystal violet (CV) à 582 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible.

Une courbe d'étalonnage a ensuite été réalisée, exprimant la variation de l'absorbance en fonction de la concentration du colorant ($A=f(C)$). Cette courbe d'étalonnage est représentée graphiquement dans la **Figure IV.3**.

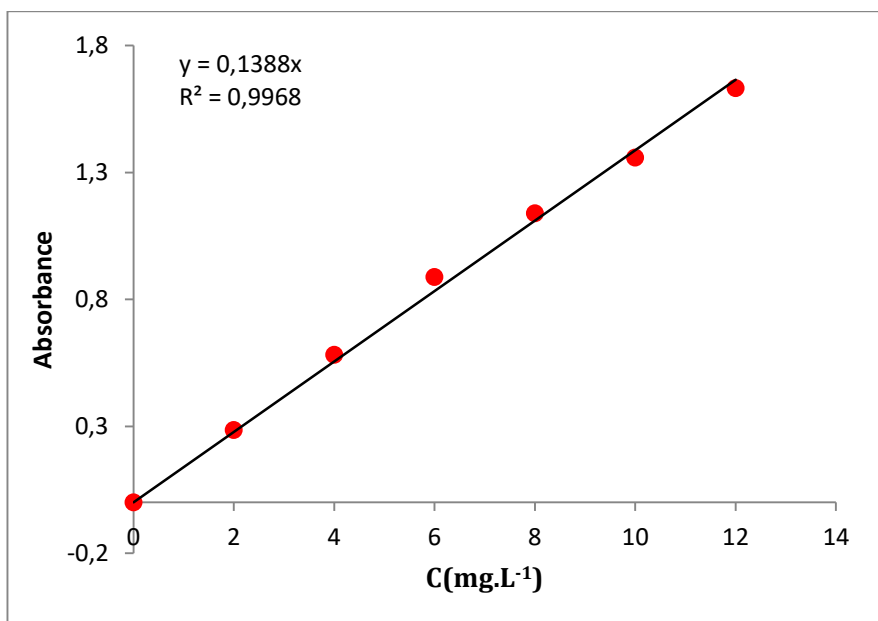


Figure.VI.3 : Courbe d'étalonnage du colorant Crystal violet.

Le coefficient de régression obtenu est $R^2=0,9968$, ce qui confirme la validité de la relation dans le domaine considéré

III. Résultats et discussion :

III.1.Caractérisation physico-chimique de la bentonite brute et traitée.

Nous présenterons les résultats issus de l'ensemble des caractérisations texturales et chimiques par différentes techniques d'analyse effectuée sur les bentonites brute et traitée. Cette analyse doit inclure l'étude de la structure, de la texture et de la composition chimique.

III.1.1Composition chimique :

La fluorescence X est une technique puissante permettant la caractérisation chimique de divers matériaux tels que les céramiques, les argiles, les minéraux, les métaux, les huiles, etc. Dans le cadre de ce travail, cette méthode a été utilisée pour déterminer la composition chimique des argiles étudiées. Les résultats de l'analyse chimique quantitative, réalisée par fluorescence X, pour la bentonite naturelle et la bentonite modifiée par traitement acide sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau.VI.1 : Composition chimique des échantillons de la maghnite brute et traitée obtenue par analyse XRF.

Éléments (%)	Mag-brute	Mag-H
SiO ₂	69.39	71.70
Al ₂ O ₃	14.67	21.71
Fe ₂ O ₃	1.16	2.68
MnO	0.098	...
CaO	0.30	0.28
MgO	2.14	0.8
K ₂ O	0.79	0.77
Na ₂ O	0.5	0.21
TiO ₂	0.16	0.15
SO ₃	0.91	0.34
P.F à 900°C	11	11
P.F : Perte au feu		

D'après les données du **tableau.VI.1**, les oxydes prédominants dans la structure de cette bentonite sont la silice et l'alumine (SiO₂ et Al₂O₃). La structure de cette argile correspond à un agencement de deux couches siliceuses pour une couche alumineuse, connu sous le nom de structure 2:1 [4].

Il est à noter que la teneur en silice est significative (>50 %), avec un rapport SiO₂/Al₂O₃ de 4,73 pour la bentonite brute (Mag-brute) et de 5,11 pour la bentonite modifiée (Mag-H). Ces valeurs sont conformes aux observations rapportées dans plusieurs travaux scientifiques, qui indiquent que ce rapport est généralement compris entre 2 et 5,5 pour les argiles de type 2:1 [5]. Ces résultats confirment que l'argile étudiée est majoritairement constituée de montmorillonite, un minéral caractéristique des argiles de ce type.

En ce qui concerne les autres oxydes, les teneurs en oxydes de fer (Fe₂O₃) et en titane (TiO₂) sont relativement faibles, variant respectivement entre 1,16 % et 2,79 % pour Fe₂O₃, et inférieures à 1 % pour TiO₂. D'après la littérature[5], le fer est principalement présent sous forme d'hydroxydes, tels que la goethite, et/ou sous forme d'oxydes, comme l'hématite.

De plus, la teneur en CaO est faible, voire en traces, dans les échantillons Mag-brute et Mag-H. En revanche, le MgO est présent dans tous les échantillons avec des concentrations comprises entre 0,8 % et 2,14 %, ce qui pourrait jouer un rôle dans les propriétés physico-chimiques de la montmorillonite[6].

En résumé, les résultats obtenus confirment que la bentonite analysée présente une composition typique d'une montmorillonite, enrichie en silice et alumine, avec des quantités mineures d'autres oxydes. Ces caractéristiques en font un matériau prometteur pour diverses applications, notamment dans le domaine de l'adsorption et du traitement des eaux.

III.1.2. Analyse minéralogique

L'analyse minéralogique est une étape cruciale pour définir la composition des matériaux argileux, en particulier pour identifier les phases cristallines et les impuretés présentes. Ces impuretés, qu'elles soient minérales ou amorphes, influencent les propriétés physico-chimiques des argiles et leur comportement dans diverses applications. Cependant, leur identification et quantification peuvent être complexes. Certaines impuretés sont présentes en quantités importantes, tandis que d'autres, en très faibles proportions, sont à peine détectables par des techniques comme la diffraction des rayons X (DRX).

Analyse par DRX de la Mag-brute et mag-H :

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique essentielle pour étudier la structure cristalline et identifier les phases minérales présentes dans les argiles. Dans cette section, nous comparons les résultats de la Maghnite avant et après traitement par l'acide sulfurique.

L'analyse DRX de la Maghnite brute (**figure VI.4**) révèle une composition dominée par la montmorillonite, identifiée par un pic caractéristique à $2\theta=6,83^\circ$ ($d = 12,71 \text{ \AA}$), accompagné de plusieurs pics secondaires d'intensité variable. Des impuretés cristallines sont également présentes, notamment le quartz ($2\theta=26,34^\circ$), la calcite ($2\theta=28^\circ$) et la dolomite ($2\theta=32,5^\circ$). Ces phases secondaires témoignent de la complexité minéralogique de l'argile naturelle[7].

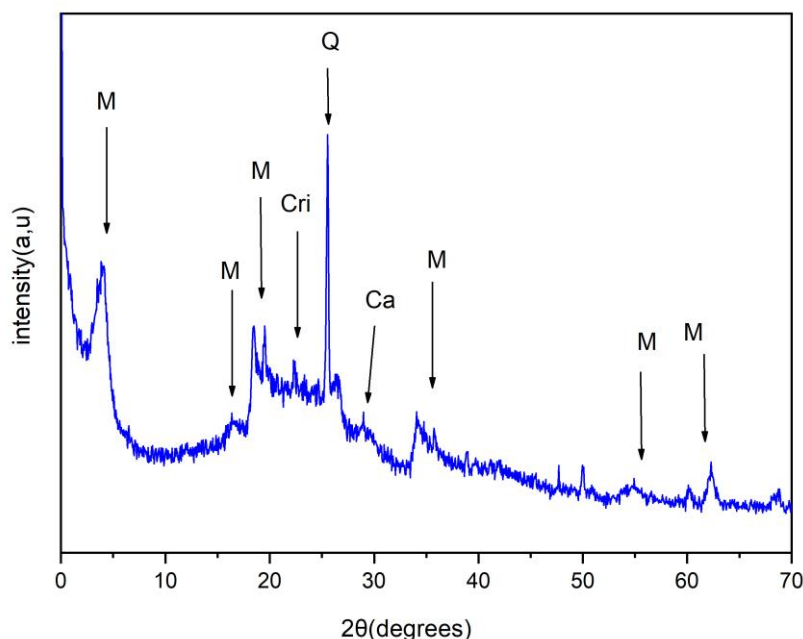


Figure VI.4 : Spectre DRX de la Maghnite brute.

Après traitement par l'acide sulfurique (**figure VI.5**), le spectre DRX montre une purification significative de la Maghnite. Les principales observations sont :

- La disparition des raies caractéristiques de certaines impuretés cristallines, en particulier celle du quartz située à $2\theta=26,34^\circ$ [8].
- Une intensification des raies associées aux minéraux argileux, notamment :
 - $2\theta=5,37^\circ$, $d=16,44 \text{ \AA}$ (montmorillonite) ;
 - $2\theta=9,30^\circ$, $d=9,5 \text{ \AA}$ (illite) ;
 - $2\theta=29^\circ$, $d=3,07 \text{ \AA}$ (montmorillonite) ;
 - $2\theta=12,5^\circ$, $d=7,07 \text{ \AA}$ (kaolinite).
- L'apparition de nouvelles raies, auparavant masquées par la présence de quartz, notamment vers $2\theta=20,65^\circ$ [8].

Ces résultats confirment que le traitement à l'acide a permis de réduire les impuretés, d'intensifier les phases argileuses prépondérantes, telles que la montmorillonite, et d'améliorer la pureté globale de l'échantillon. L'élimination des impuretés minérales et l'apparition de nouvelles raies suggèrent également des modifications structurales ou l'identification de phases mineures initialement masquées dans l'échantillon brute.

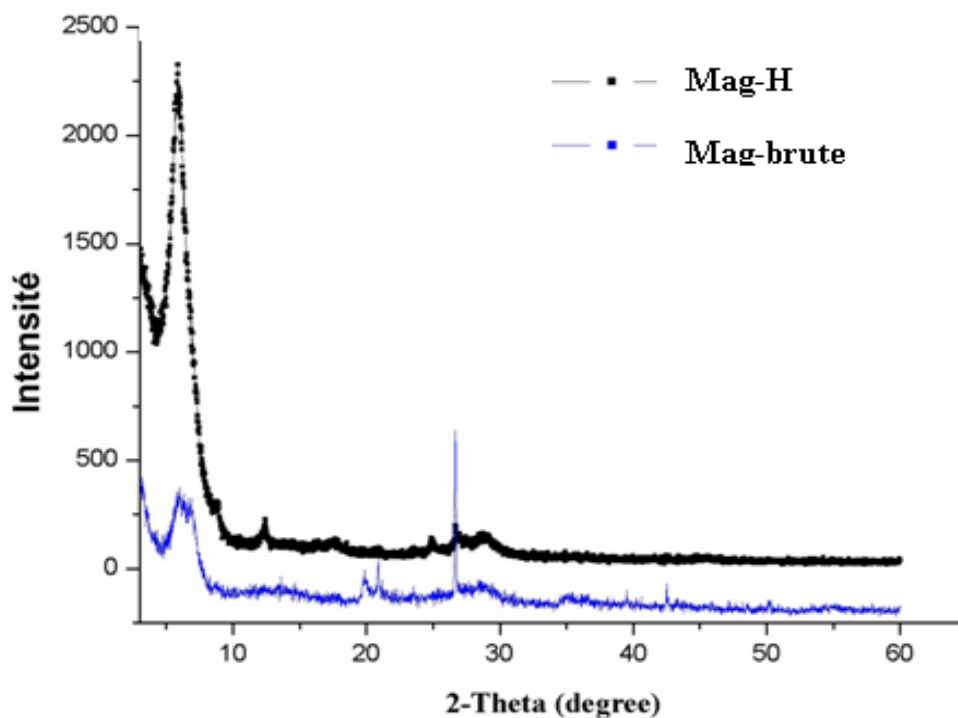


Figure VI.5 : Spectre DRX de la Maghnite brute et traitée.

III.1.3. Analyse FTIR des Argiles brute et traité (Mag-brute et Mag-H) :

L'analyse FTIR a été réalisée pour étudier les modifications structurales de la Maghnite brute et de la Maghnite traitée à l'acide sulfurique (Mag-H). Les spectres FTIR des deux échantillons, présentés dans la **figure VI.6**, montrent une superposition générale, indiquant que la structure de base de l'argile est maintenue après le traitement. Les principales bandes observées correspondent aux vibrations des groupements OH, aux bandes de déformation angulaire des molécules d'eau adsorbées, ainsi qu'aux elongations Si-O-Al caractéristiques de la montmorillonite.

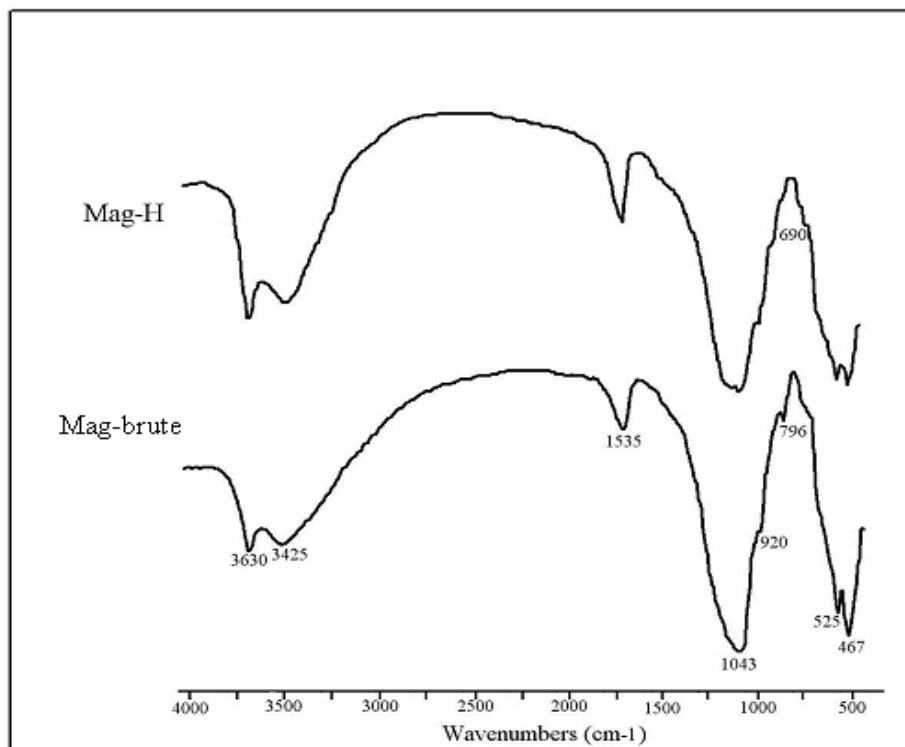


Figure VI.6 : Spectres FTIR de la Maghnite brute et traitée à l'acide (Mag-brute et Mag-H).

Les effets spécifiques du traitement à l'acide sur le spectre FTIR de la Maghnite traitée sont résumés comme suit :

- Bande à 3630 cm⁻¹ (AlAlOH et AlMgOH) : L'intensité diminue après le traitement, ce qui reflète la dissolution partielle des hydroxydes d'aluminium et de magnésium[9].
- Bandes à 3425 cm⁻¹ et 3200 cm⁻¹ : Ces bandes, associées à l'eau adsorbée entre les couches d'argile, deviennent plus diffuses après l'activation acide, indiquant une réduction de l'eau intercalée[9].
- Bandes Si-O et Si-O-Si (1116, 1043 et 999 cm⁻¹) : Ces bandes d'élongation, caractéristiques des liaisons silicates, restent pratiquement inchangées, montrant que le squelette silicaté est stable face au traitement acide.
- Bandes de déformation AlAlOH (920 cm⁻¹), AlFe³⁺OH (883 cm⁻¹) et AlMgOH (846 cm⁻¹) : L'intensité diminue après le traitement, indiquant une désintégration progressive des couches octaédriques contenant de l'aluminium et du fer[10].
- Bande à 796 cm⁻¹ : Une réduction d'intensité est observée, ce qui suggère une diminution de la silice amorphe, en accord avec les études précédentes [10].

- Bande à 628 cm^{-1} : Cette bande, attribuée aux vibrations Al-OH ou Si-O, diminue également, indiquant une altération des groupes hydroxylés[11].
- Bande à 467 cm^{-1} (Si-O-Al et Si-O-Mg) : L'intensité reste inchangée, indiquant une bonne stabilité des liaisons silicates.

La phase dominante de l'échantillon (montmorillonite) représente environ 75 % du poids de la matière brute. Les impuretés identifiées comprennent le quartz, le feldspath, les carbonates, la cristobalite, ainsi que des traces de matières organiques[12].

Le traitement à l'acide a donc permis de purifier l'argile en éliminant certaines impuretés tout en préservant la structure silicatée de base. Ces résultats confirment que l'activation acide est une méthode efficace pour améliorer la qualité de l'argile sans altérer ses propriétés essentielles.

III.1.4. Analyse SEM de la maghnite brute et traitée.

La morphologie des échantillons de Maghnite brute et traitée à l'acide sulfurique (Mag-H) a été examinée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (SEM) de type HITACHI SC-2500. Les micrographies SEM, présentées dans la **Figure VI.7**, révèlent des différences significatives entre les deux échantillons.

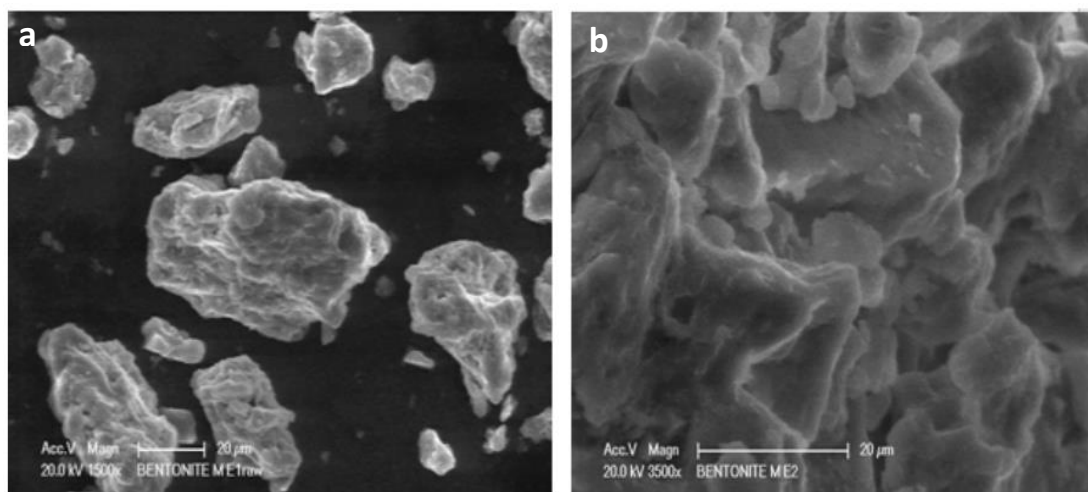


Figure VI.7 : Micrographies MEB de la Maghnite Brute (a) et de la Maghnite Traitée à l'Acide (b).

Pour la Maghnite brute, la surface apparaît irrégulière, avec des agrégats de particules de tailles variées, reflétant la présence d'impuretés et une structure initialement désordonnée. En

revanche, après le traitement à l'acide, la surface de la Maghnite traitée devient nettement plus uniforme et homogène, ce qui traduit une amélioration significative de la pureté du matériau.

Le traitement acide a probablement contribué à la dissolution de certaines impuretés minérales, comme les carbonates et les hydroxydes, tout en réduisant les particules amorphes et les matières organiques[13]. Cela a permis de révéler davantage la structure cristalline sous-jacente, principalement constituée de montmorillonite[12].

Ces observations confirment que l'activation acide est une méthode efficace pour purifier et améliorer la qualité des argiles, en modifiant leur surface de manière à optimiser leurs propriétés pour des applications spécifiques, notamment dans l'adsorption ou la catalyse.

III.1.5. Caractérisations texturale par Analyse BET :

L'analyse BET a permis de caractériser les propriétés texturales de la maghnite brute et traitée par H_2SO_4 , en mettant en évidence les changements au niveau de la surface spécifique, des volumes des pores et de la largeur moyenne des pores après le traitement acide. Le **tableau VI.2** regroupe les différentes caractéristiques de la texture des bentonites étudiées.

Tableau VI.2 : Caractéristiques Texturales de la Maghnite Brute et Traitée (Analyse BET).

Caractérisation texturale	Mag-brute	Mag-H
Surface spécifiques (S_{BET}) (m^2/g)	141	160
Volume des micropores $V_{DR}(N_2)$ (cm^3/g)	0.19	0.2
Volume des mésopores $V_{meso}(BJH)$ (cm^3/g)	0.58	0.78
Volume totale des pores (cm^3/g)	0.67	0.89
Largeur moyenne des pores (nm)	3.43	3.58
Volume des micropores $V_{DR}(CO_2)$ (cm^3/g)	0.01	0.03

Le traitement acide de la maghnite modifie considérablement ses propriétés structurales et texturales. Ce processus dissout certains éléments présents dans les feuillets d'argile, tels que Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} et Na^+ , tout en éliminant les impuretés comme les carbonates. Cela entraîne une ouverture de la structure, une augmentation de la porosité et une meilleure réactivité du matériau.

L'un des principaux effets du traitement acide est l'augmentation de la surface spécifique, qui passe de $141 m^2/g$ pour la maghnite brute à $160 m^2/g$ pour la maghnite traitée. De plus, le

volume des mésopores augmente de $0,58 \text{ cm}^3/\text{g}$ à $0,78 \text{ cm}^3/\text{g}$, tout comme le volume total des pores, ce qui reflète la création de nouveaux espaces poreux suite à l'élimination des impuretés et à la réorganisation de la structure.

Bien que le traitement acide diminue la capacité d'échange cationique (CEC) en modifiant la structure de l'argile, il améliore les propriétés d'adsorption du matériau en générant davantage de sites actifs[14]. Une surface spécifique plus élevée et une porosité accrue rendent la maghnite traitée beaucoup plus efficace pour l'adsorption des gaz et des ions métalliques, ce qui est essentiel pour des applications comme le traitement des eaux et la dépollution[14].

En résumé, la maghnite traitée à l'acide devient plus poreuse, possède une surface plus importante et est plus performante comme adsorbant, ce qui la rend adaptée à de nombreuses applications environnementales et industrielles.

III.1.6. Point de zéro charge (pH_{pzc}) de la Maghnite :

Le pH_{PZC} , ou pH du point de charge nulle, correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette à la surface d'un solide est nulle. Ce paramètre est essentiel dans les phénomènes d'adsorption, en particulier lorsque des forces électrostatiques interviennent dans ces mécanismes. Pour déterminer le PZC de la maghnite brute et traitée, nous avons utilisé la méthode drift[15]. Cette méthode consiste à ajuster le pH de solutions à différentes valeurs. On ajoute $0,03 \text{ g}$ de maghnite à chaque solution de NaCl ($0,01 \text{ M}$) d'un volume de 50 ml , maintenue à une température de 25°C . Le mélange est ensuite agité pendant 24 heures, et le pH final est mesuré. La courbe de ($\text{pH final} - \text{pH initial}$) en fonction du pH initial est tracée, comme illustré dans la **Figure .VI.8**.

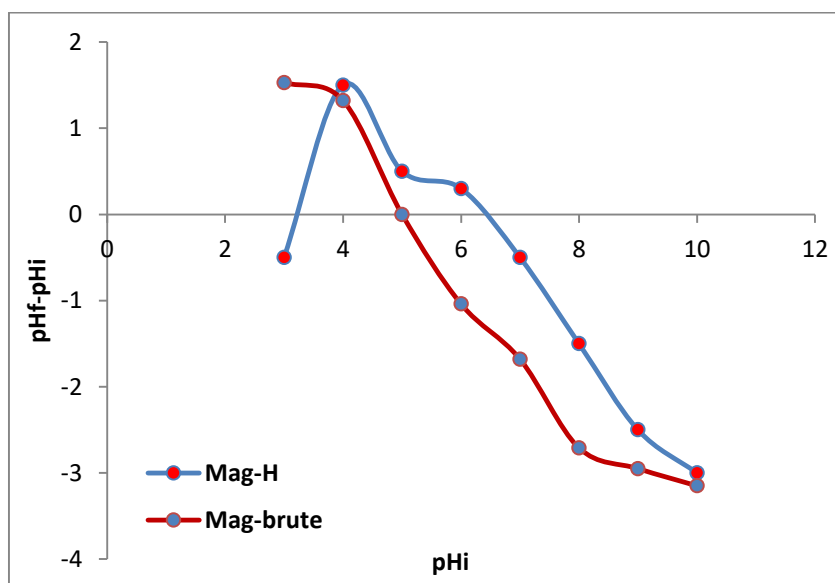


Figure.VI.8 : Détermination des valeurs de pH_{pzc} pour la Maghnite brute et traitée.

Le point d'intersection entre cette courbe et l'axe des abscisses (x) correspond au pH_{PZC} du matériau. Lorsque le pH est inférieur au PZC, la surface du matériau est chargée positivement, tandis que pour des pH supérieurs au PZC, la surface est chargée négativement.

D'après le graph, la valeur du PZC est de 5 pour la maghnite brute. Pour la maghnite traitée, les valeurs du PZC sont de 3,2 et 6,4. Ainsi, pour des pH supérieurs à ces valeurs, la surface du solide est chargée négativement. Inversement, pour des pH inférieurs, la surface est chargée positivement.

IV. Etude de l'élimination du Cristal Violet sur la Maghnite brut et traité :

IV.1. Expériences d'adsorption :

Afin d'évaluer l'efficacité de la maghnite (brute et traitée) dans l'adsorption du cristal violet (CV), des expériences ont été menées en utilisant la méthode des bains agités (batch). Cette approche permet d'étudier l'influence de plusieurs paramètres tels que le temps de contact, la concentration initiale du colorant, la masse d'adsorbant et le pH sur le processus d'adsorption.

Chaque expérience d'adsorption a été réalisée dans une série d'Erlenmeyers de 100 mL, dans lesquels 50 mg de maghnite (brute ou traitée) ont été ajoutés à un volume d'adsorbat de concentration connue (60 ppm). Les mélanges ont ensuite été placés sur un agitateur et soumis à une agitation continue pendant 2 heures à température ambiante afin de favoriser l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant.

Après agitation, les échantillons ont été centrifugés (modèle L 500) pendant 7 minutes à 4200 tr/min. Le surnageant obtenu a été immédiatement analysé par spectrophotométrie UV-Visible à la longueur d'onde maximale (λ_{max}) préalablement déterminée. La diminution de la concentration en solution confirme l'adsorption du colorant sur la maghnite. Ce protocole a été appliqué de manière systématique à toutes les expériences de cette étude.

La capacité d'adsorption (q_e) et l'efficacité de l'élimination (R%) du CV ont été calculées à l'aide des équations (1) et (2), respectivement :

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times v \quad (1)$$

$$R\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

Où C_0 est la concentration initiale du colorant ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), C_e est la concentration à l'équilibre du colorant ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) V est le volume de la solution de CV (L), et m est la masse de l'adsorbant utilisée dans cette expérience (g).

IV.2. Étude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption du CV par la Mag-brute et Mag-H :

Afin d'optimiser les conditions de décoloration et d'améliorer l'efficacité du processus d'adsorption, nous avons étudié l'influence de différents paramètres physico-chimiques sur l'interaction entre le colorant et l'argile. Les paramètres étudiés incluent le pH de la solution, la masse d'adsorbant, le temps d'agitation, la concentration initiale du colorant et la température.

A. Influence du pH :

Le pH joue un rôle essentiel dans l'adsorption des substances en solution. Pour étudier son effet sur l'adsorption du Crystal violet (CV), des tests ont été réalisés à différents pH, allant de 3 à 11. Dans chaque expérience, 50 mL d'une solution de CV à 60 ppm ont été utilisés. Le pH a été ajusté avec des solutions de HCl ou NaOH (0,1 N). Ensuite, 30 mg de maghnite (brute ou traitée) ont été ajoutés. Les mélanges ont été agités pendant 2 heures à 25°C, puis centrifugés. Enfin, la concentration du colorant restant a été mesurée avec un spectrophotomètre UV-Visible. Les résultats obtenus sont illustrés dans la **Figure IV-9**.

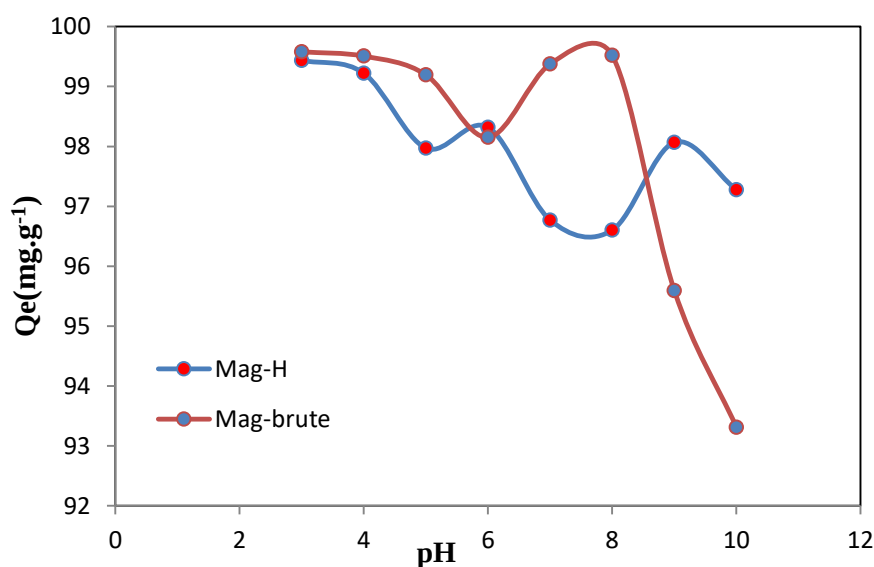


Figure.VI.9 : Effet du pH sur l'efficacité d'élimination du colorant CV sur la Maghnite brute et traitée. Conditions expérimentales : $C_0 = 60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $m = 30 \text{ mg}$, $t = 120 \text{ min}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

Ils montrent que l'adsorption du Crystal violet est favorisée en milieu acide fort ($\text{pH} = 3$), avec des quantités adsorbées de 99,57 mg/g pour la maghnite brute et 99,73 mg/g pour la maghnite traitée. L'effet du pH sur la sorption du colorant CV peut également être expliqué en déterminant les valeurs de pH_{pzc} des adsorbants. Ces valeurs (point de charge zéro) indiquent la capacité de la surface de l'adsorbant à devenir protonée (chargée positivement) ou déprotonée (chargée négativement)[16]. Pour la maghnite brute ($\text{pH}_{\text{pzc}} = 5$), à $\text{pH} < 5$, la surface est chargée positivement (protonation des groupes $-\text{OH}$), mais l'adsorption élevée est due à des interactions non électrostatiques, comme les liaisons hydrogène et les interactions π - π [17]. À $\text{pH} > 5$, la surface devient négative, ce qui devrait favoriser l'adsorption du CV^+ par attraction électrostatique. Cependant, l'adsorption diminue en raison de la compétition avec les ions OH^- , qui bloquent les sites actifs, et de la solubilité accrue du CV en milieu basique[18]. Pour la maghnite traitée (pH_{pzc} complexe), à $\text{pH} = 3$ ($\text{pH} < 3,2$), la surface est négativement chargée, permettant une forte adsorption électrostatique. Entre $\text{pH} = 3,2$ et 6,4, la surface devient positive, mais l'adsorption persiste grâce à des interactions non électrostatiques. À $\text{pH} > 6,4$, la surface redevient négative, favorisant à nouveau l'adsorption[19]. Ainsi, l'adsorption du CV est optimisée en milieu acide, avec des mécanismes distincts pour chaque type de maghnite : interactions non électrostatiques pour la maghnite brute et interactions électrostatiques pour la maghnite traitée.

B. Influence de la Masse d'Adsorbant :

Cette étude vise à déterminer la masse optimale de maghnite (brute et traitée) pour une élimination maximale du Crystal violet (CV). Des expériences ont été menées en utilisant 50 mL d'une solution de CV à 60 ppm, avec des masses d'adsorbant variant de 0,01 g à 0,05 g, à un pH fixe de 3. Les mélanges ont été agités pendant 2 heures à 25°C, puis centrifugés et analysés par spectroscopie UV-Visible. Les résultats sont présentés dans la **Figure V.10**.

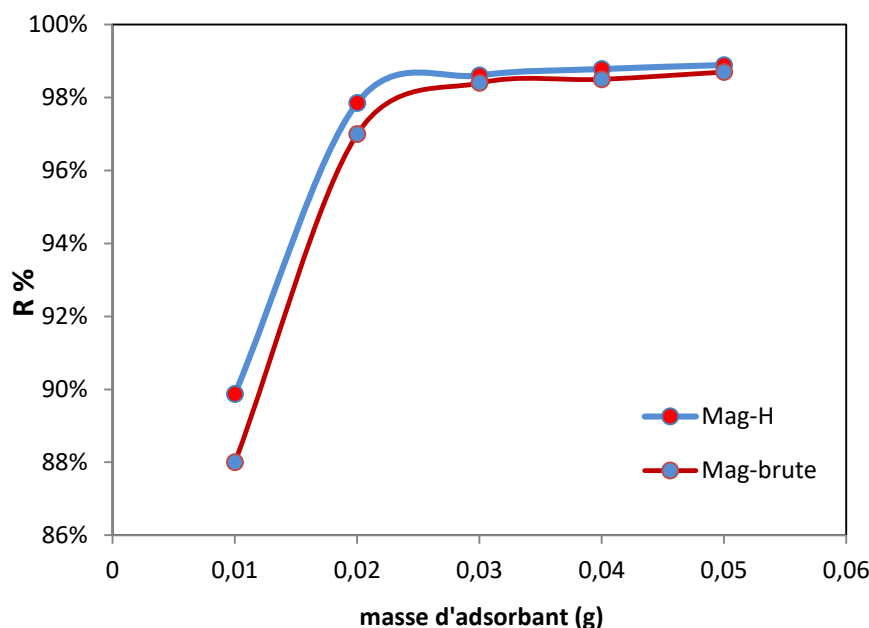


Figure.VI.10 : Effet de la masse d'argile brut et traité sur l'adsorption de CV. Conditions expérimentales : $C_0 = 60 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{PH}=3$, $t = 120 \text{ min}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

L'efficacité d'élimination du CV augmente significativement avec la masse d'adsorbant. Pour la maghnite brute, l'efficacité passe de 88 % à 100 %, et pour la maghnite traitée, elle augmente de 90 % à 100 % lorsque la masse passe de 0,01 g à 0,05 g. Cette amélioration est due à l'augmentation du nombre de sites d'adsorption disponibles sur la surface de la maghnite, permettant une fixation accrue des molécules de CV [20].

Cependant, la **Figure V.10** montre que le rendement d'élimination devient constant à partir de 0,03 g, indiquant une saturation des sites d'adsorption [21]. Au-delà de cette masse, l'ajout d'adsorbant n'améliore pas significativement l'élimination du colorant. Ainsi, la masse optimale pour une adsorption maximale est de 0,03 g pour les deux types de maghnite.

En conclusion, l'augmentation de la masse d'adsorbant améliore l'efficacité d'élimination du CV en augmentant le nombre de sites actifs disponibles [21]. Cependant, une fois ces sites saturés (à partir de 0,03 g), l'efficacité se stabilise. Ces résultats mettent en évidence l'importance d'optimiser la masse d'adsorbant pour maximiser l'adsorption tout en évitant un usage excessif de matériau.

C. Influence du temps de contact :

L'adsorption étant un processus de transfert de polluants de la phase liquide vers la phase solide, le temps de contact entre ces deux phases joue un rôle crucial en tant que facteur

limitant. Dans cette étude, des expériences ont été menées en mettant en contact, dans des erlenmeyers, 50 mL de solution de Crystal Violet (CV) avec 30 mg de maghnite (brute et traitée) à un pH fixé à 3. Les mélanges ont été agités à l'aide d'un agitateur mécanique à 25°C pendant des durées variant de 2 à 120 minutes.

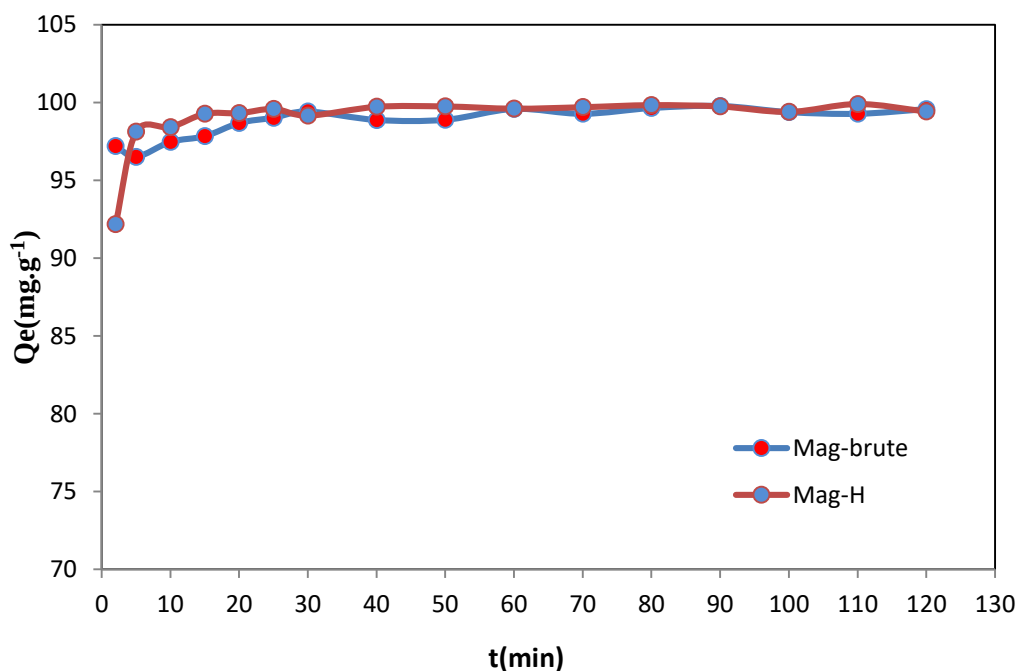


Figure VI.11: Effet du temps de contact sur l'adsorption du colorant CV. Conditions expérimentales : $C_0 = 60 \text{ mg.L}^{-1}$, $m = 30 \text{ mg}$, $T = 25^\circ \text{C}$, $\text{Ph}=3$.

Les résultats, présentés sur la **Figure VI.11**, montrent que les courbes d'élimination du CV par la maghnite brute et traitée suivent une évolution similaire : une adsorption rapide est observée dès les premières minutes, suivie d'une augmentation progressive jusqu'à atteindre un état d'équilibre. Cependant, la maghnite traitée (Mag-H) présente un pouvoir adsorbant nettement supérieur à celui de la maghnite brute (Mag-brute). Cette différence de performance peut être attribuée aux propriétés physico-chimiques des deux matériaux. En effet, la Mag-H possède une capacité d'échange cationique (CEC) plus élevée que la Mag-brute, ce qui lui confère une affinité accrue pour les ions chargés positivement, comme ceux du CV[22]. De plus, la distance interfoliaire de la maghnite traitée est plus grande, facilitant l'accès et la fixation des molécules de CV sur les sites actifs[23]. D'après la **Figure VI.11**, l'équilibre est atteint après environ 30 minutes d'agitation pour les deux adsorbants, avec des valeurs maximales d'élimination de 99,42 mg/g pour la Mag-brute et de 99,74 mg/g pour la Mag-H ce qui signifie qu'au-delà de

ce temps, la quantité de CV adsorbée ne varie plus significativement. Cela indique que les sites actifs de la maghnite (brute et traitée) sont saturés, et le taux d'adsorption devient égal au taux de désorption, stabilisant ainsi la concentration du CV en solution. Ces résultats confirment que la maghnite traitée est plus efficace pour l'adsorption du CV, grâce à ses propriétés structurales et chimiques améliorées[24].

D. Influence de concentration initiale :

L'effet de la concentration initiale en colorant (Crystal Violet, CV) a été étudié en agitant 50 mL de solution de CV à différentes concentrations (60 à 200 mg/L) à un pH de 3, avec 30 mg de maghnite (brute et traitée) à 25°C pendant 30 minutes. Après agitation, le mélange a été centrifugé, et la concentration résiduelle de CV a été mesurée. Les résultats sont présentés dans la **Figure V.12**.

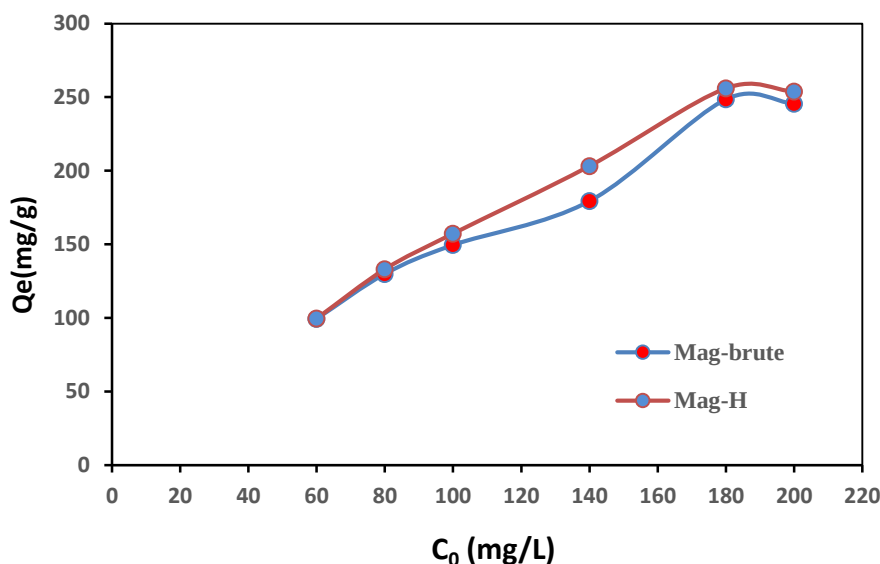


Figure VI.12 : Effet de la concentration C_0 du colorant CV sur l'adsorption. Conditions expérimentales : $t = 30\text{min}$, $m = 30\text{ mg}$, $T = 25\text{ °C}$, $\text{Ph}=3$.

D'après les résultats obtenus, on observe que la capacité d'adsorption (q_e) augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant (C_0). Cette tendance s'explique par le fait qu'une concentration initiale plus élevée fournit une force motrice plus importante pour le transfert de masse, ce qui favorise la diffusion des molécules de CV vers les sites actifs de l'adsorbant[25]. Cependant, à partir d'une concentration de 180 mg/L, on constate une stabilisation de la capacité d'adsorption pour les deux adsorbants (maghnite brute et traitée). Cette saturation indique que tous les sites actifs disponibles à la surface de la maghnite sont

occupés, et l'adsorbant ne peut plus fixer de molécules supplémentaires, même si la concentration initiale continue d'augmenter[26].

La performance d'adsorption dépend donc du nombre de sites vacants sur la surface de la maghnite. La maghnite traitée présente généralement une capacité d'adsorption plus élevée que la maghnite brute en raison de sa capacité d'échange cationique (CEC) accrue et de sa distance interfoliaire plus grande, ce qui permet une meilleure accessibilité des sites actifs [26].

E. Influence de la température :

La température joue un rôle crucial dans les processus d'adsorption, car elle influence à la fois les propriétés physiques et chimiques de l'adsorbant ainsi que la dynamique des molécules d'adsorbat. La température peut modifier la structure, la porosité et l'énergie des sites actifs de l'adsorbant, tout en affectant la solubilité et la mobilité des molécules d'adsorbat dans la solution.[27]. Dans le cas de l'adsorption du cristal violet (CV) sur la maghnite, une argile naturelle ou modifiée, l'effet de la température a été étudié en utilisant des solutions de 50 ml à différentes concentrations en CV (60, 80, ..., 200 mg/L) à un pH fixé à 3. Ces solutions ont été mélangées avec 30 mg de maghnite (brute et traitée) et placées dans un agitateur mécanique à différentes températures (298 à 313 K) pendant 30 minutes. Les résultats, présentés dans les **Figures VI-13 et VI-14**, montrent que l'augmentation de la température améliore significativement la quantité de CV adsorbée sur la maghnite, qu'elle soit brute ou traitée. Cette amélioration s'explique par plusieurs mécanismes : l'augmentation de l'énergie cinétique des molécules de CV, qui gagnent en mobilité et diffusent plus facilement vers les sites actifs ; la modification des propriétés de la maghnite, dont la porosité et l'accessibilité des sites actifs sont accrues ; et la contribution énergétique nécessaire pour surmonter les forces de répulsion aux interfaces liquide-solide[28], [29]. Ces observations suggèrent que le processus d'adsorption est probablement endothermique, nécessitant un apport d'énergie pour se produire[28]. Ainsi, l'augmentation de la température améliore non seulement la cinétique de rétention du colorant, mais aussi la capacité d'adsorption globale, indépendamment de l'affinité initiale du CV pour le support[30]. Ces résultats soulignent l'importance de contrôler la température pour optimiser l'efficacité des processus d'adsorption dans des applications pratiques, telles que le traitement des eaux contaminées par des colorants.

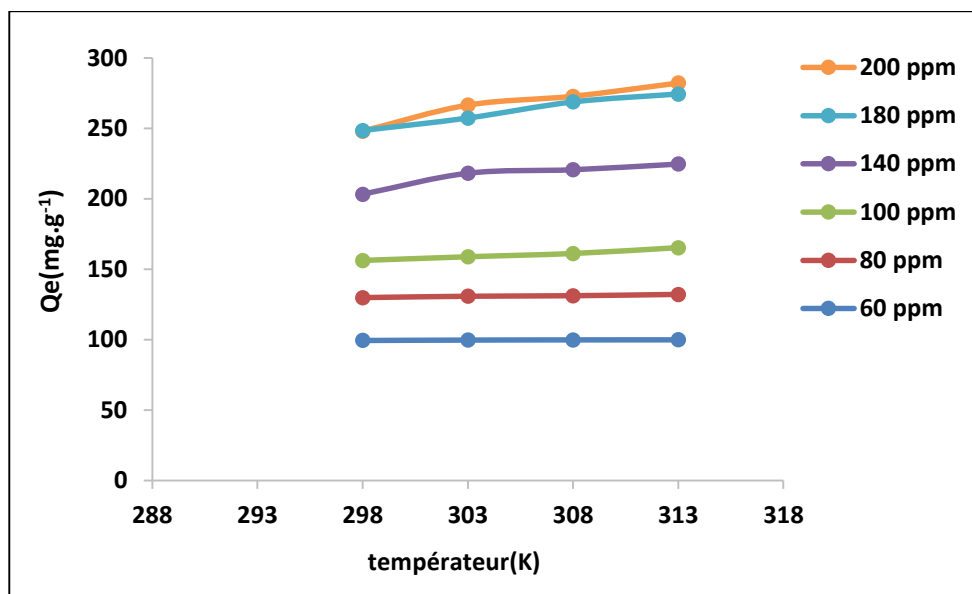


Figure VI.13 : Effet de la température sur l'adsorption du CV par la maghnite brute.

Conditions expérimentales : $t = 30\text{min}$, $m = 30\text{ mg}$, $C_0 = (60-200)\text{ mg.L}^{-1}$, $\text{Ph}=3$.

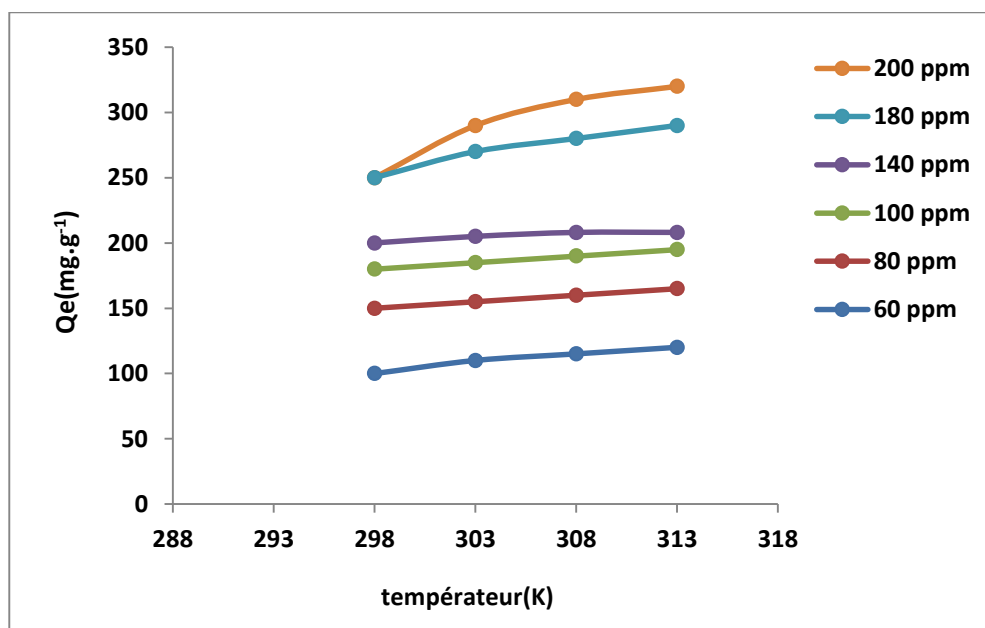


Figure VI.14 : Effet de la température sur l'adsorption du CV par la maghnite traitée.

Conditions expérimentales : $t = 30\text{min}$, $m = 30\text{ mg}$, $C_0 = (60-200)\text{ mg.L}^{-1}$, $\text{Ph}=3$.

IV.3.Étude cinétique :

Les études cinétiques sont essentielles pour comprendre le mécanisme et la dynamique de l'adsorption, en déterminant la vitesse du processus, les facteurs limitants et l'efficacité globale de l'adsorption. Ces études permettent également d'analyser comment les molécules de polluants interagissent avec la surface de l'adsorbant en fonction du temps. Elles fournissent des informations cruciales sur les étapes contrôlant la cinétique, telles que la diffusion des molécules vers la surface de l'adsorbant, l'adsorption à la surface, et la formation de liaisons chimiques ou physiques. Dans cette recherche, différents modèles cinétiques ont été utilisés pour examiner la sorption du colorant cristal violet (CV) sur la maghnite brute et traitée. Les modèles étudiés incluent le modèle de pseudo-premier ordre (PFO) [31] et le modèle de pseudo-deuxième ordre (PSO) [32].

Le modèle de pseudo-premier ordre (PFO) suppose que la vitesse d'adsorption dépend directement du nombre de sites actifs libres sur l'adsorbant. Ce modèle est adapté pour des processus où l'adsorption est principalement influencée par des interactions physiques, telles que les forces de van der Waals ou les interactions électrostatiques. Il est souvent utilisé pour décrire des systèmes où la diffusion des molécules vers la surface est l'étape limitante. Cependant, ce modèle peut ne pas être approprié pour les systèmes où des réactions chimiques ou des interactions spécifiques jouent un rôle prépondérant[33].

Le modèle de pseudo-deuxième ordre (PSO) repose sur l'hypothèse que la vitesse d'adsorption est proportionnelle au carré de la différence entre la quantité adsorbée (q_t) et la quantité d'équilibre (q_e). Ce modèle est couramment utilisé pour décrire les interactions chimiques entre l'adsorbat et les sites actifs de l'adsorbant, telles que la formation de liaisons covalentes ou ioniques. Il est particulièrement adapté pour les systèmes où l'adsorption est contrôlée par des mécanismes de chimisorption[29]. Le modèle PSO est souvent considéré comme plus précis pour prédire le comportement d'adsorption à long terme. Les formes linéaires de ces modèles sont les suivantes :

Modèle de pseudo-premier ordre (PFO) :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

Où q_e et q_t (mg.g⁻¹) représentent respectivement les quantités de colorant adsorbées à l'équilibre et au temps t , et k_1 est la constante de vitesse du modèle (min⁻¹).

Modèle de pseudo-deuxième ordre (PSO) :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right) t \quad (4)$$

Où k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) est la constante de vitesse du modèle PSO.

Ces modèles permettent de déterminer les paramètres cinétiques clés, tels que les constantes de vitesse et les capacités d'adsorption à l'équilibre, qui sont essentiels pour optimiser les conditions d'adsorption et évaluer l'efficacité de l'adsorbant. En comparant les résultats expérimentaux avec les prédictions de ces modèles, il est possible de mieux comprendre les mécanismes d'adsorption et d'identifier les étapes limitantes du processus. Les résultats des analyses cinétiques PFO et PSO présentés dans la figure VI.15 ainsi que dans le **tableau VI.3**

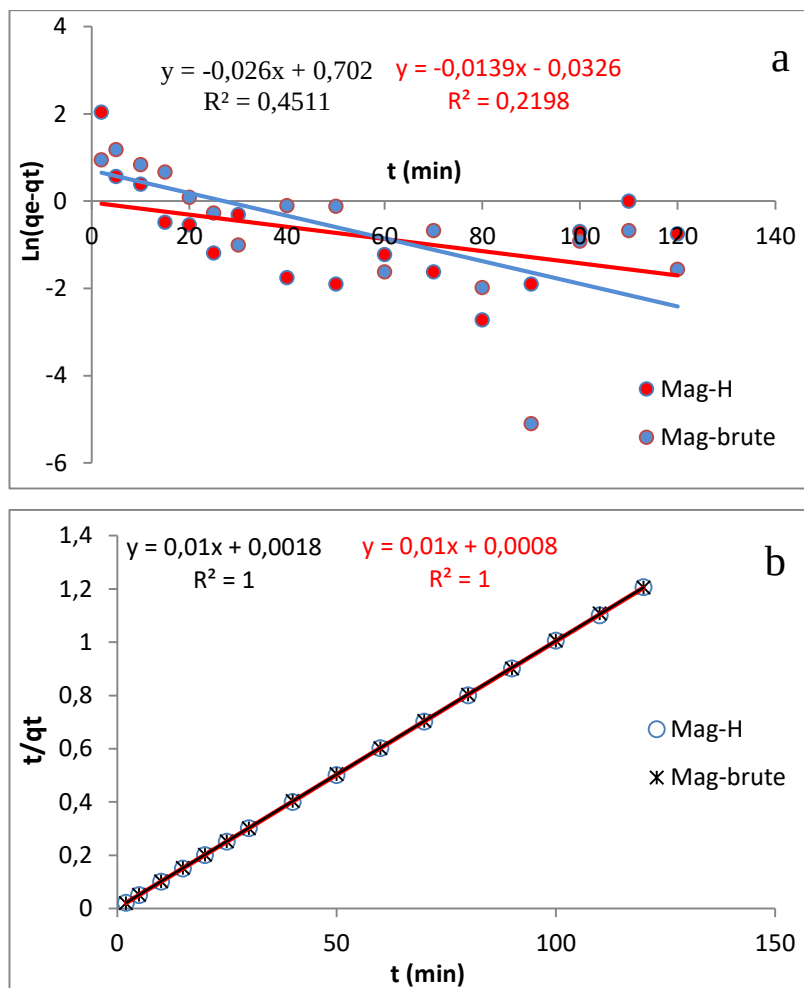


Figure .VI.15 : Modèles cinétiques linéaires décrivant l'adsorption du colorant CV par Maghnite brute et traitée : (a) modèle de pseudo-premier ordre, (b) modèle de pseudo-deuxième ordre

D'après les figures de cinétique d'adsorption, nous avons pu calculer les constantes cinétiques de chaque modèle pour les différents supports utilisés. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le **tableau VI.3**. Ces données permettent de comparer l'efficacité des différents adsorbants et de déterminer lequel des modèles (PFO ou PSO) décrit le mieux le processus d'adsorption pour chaque support.

Tableau .VI.3 : Paramètres cinétiques pour l'adsorption du colorant CV sur la Maghnite brute et traitée.

Modèles cinétiques	paramètres	adsorbants	
		Mag-H	Mag-brute
PFO	R^2	0,2198	0,4511
	$q_{e,cal}$ (mg. g ⁻¹)	1.03	2.01
	k_1 (min ⁻¹)	0,0139	0,026
	$q_{e,exp}$ (mg. g ⁻¹)	99,91	99,78
PSO	R^2	1	1
	$q_{e,cal}$ (mg. g ⁻¹)	100	100
	k_2 (g/ mg. min)	0.125	0.055
	$q_{e,exp}$ (mg. g ⁻¹)	99,91	99,78

Les résultats des analyses cinétiques montrent que le modèle de pseudo-deuxième ordre (PSO) décrit le mieux l'adsorption du cristal violet (CV) sur les adsorbants étudiés. Ceci est confirmé par un coefficient de corrélation (R^2) égal à 1, indiquant une excellente adéquation du modèle aux données expérimentales, ainsi qu'une forte correspondance entre les capacités d'adsorption calculées ($q_{e,cal}$) et expérimentales ($q_{e,exp}$). De plus, la constante de vitesse k_2 du modèle PSO est significativement supérieure à celle du modèle de pseudo-premier ordre (PFO), k_1 , ce qui suggère que l'adsorption est plus rapide et dominée par des interactions chimiques, telles que la formation de liaisons covalentes ou ioniques entre le CV et les sites actifs de l'adsorbant[34]. Ces résultats mettent en évidence l'efficacité du modèle PSO pour décrire la cinétique d'adsorption et fournissent des informations précieuses pour optimiser les conditions d'adsorption dans des applications pratiques.

IV.4. Isotherme d'adsorption :

Les modèles d'isotherme d'adsorption sont couramment utilisés pour étudier l'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat lorsque le processus d'adsorption atteint l'équilibre. Ils permettent d'explorer les propriétés de surface et l'affinité de l'adsorbant, tout en fournissant des informations sur la capacité d'adsorption et la distribution des adsorbats[35]. Dans cette étude, les courbes expérimentales d'adsorption du colorant Crystal Violet (CV) sur la maghnite brute et la maghnite traitée ont été ajustées aux modèles de Langmuir, Freundlich, Dubinin–Radushkevich (D–R) et Temkin[36]. Les formes linéaires des équations sont données respectivement par les équations (5), (6), (7) et (8) :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (5)$$

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6)$$

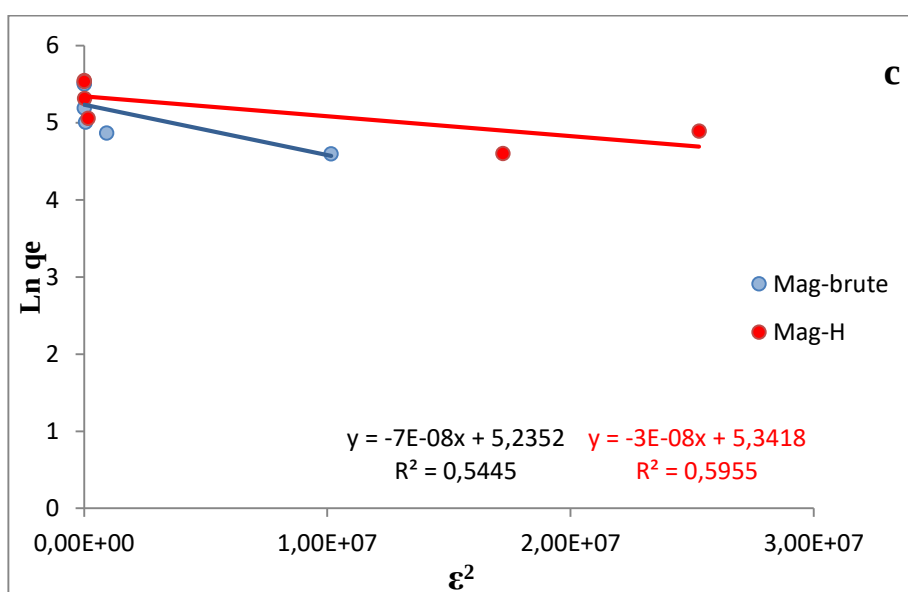
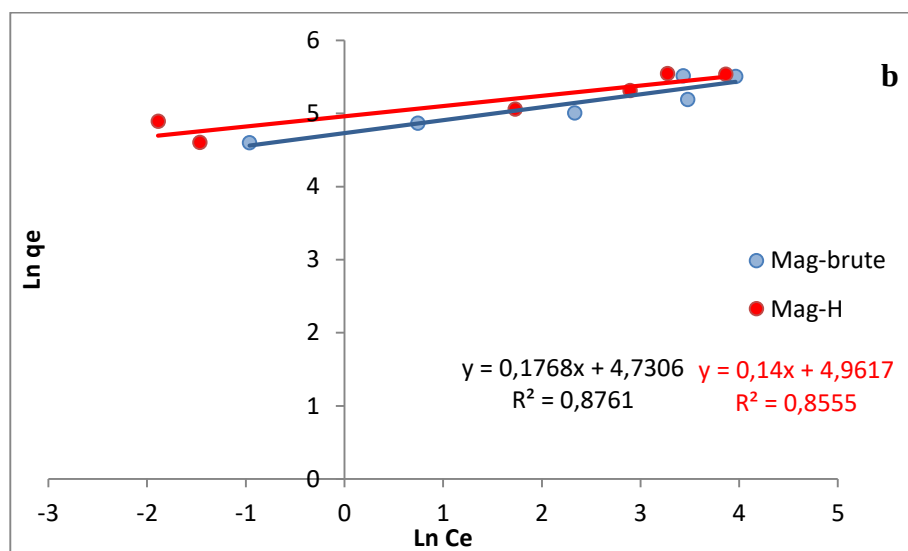
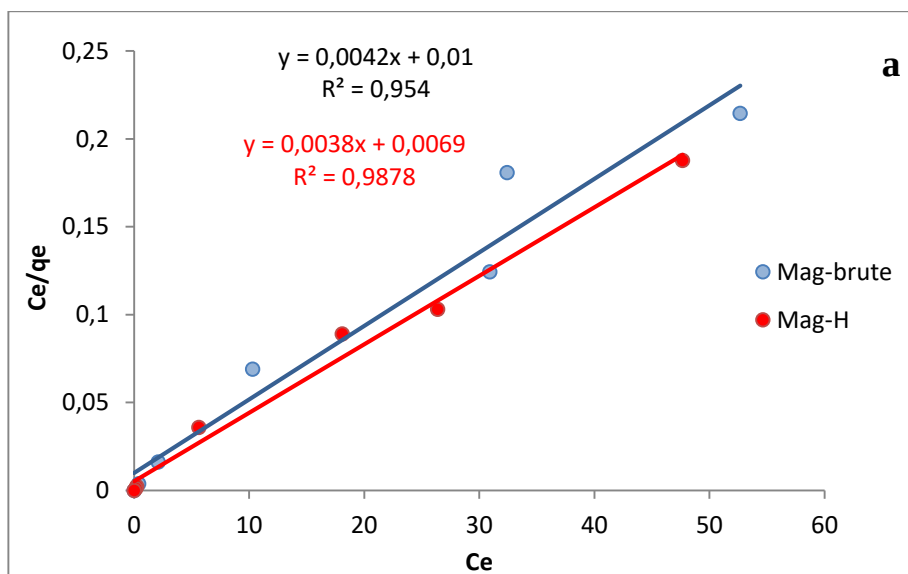
$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (7)$$

$$q_e = B \ln(C_e) + B \ln(K_T) \quad (8)$$

Où :

- $q_{\max}$ (mg/g) : Capacité maximale d'adsorption
- K_L (L/mg) : Constante de Langmuir liée à l'énergie d'adsorption
- K_F (mg/g) et n : Constantes de Freundlich, K_F représentant la capacité d'adsorption et n l'intensité de l'adsorption
- β (mol²/J²) : Coefficient d'activité indiquant l'énergie libre d'adsorption
- $\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e)$: Potentiel de Polanyi
- K_T (L/mg) : Constante d'équilibre de Temkin
- $B = RT/b$: Constante liée à l'énergie d'adsorption

Lorsque les données d'adsorption obtenues à la concentration d'équilibre ont été appliquées aux modèles d'isothermes de Langmuir, Freundlich, Temkin et D-R, des courbes linéaires ont été obtenues (figure VI.16), et les paramètres d'isotherme ont été calculés (tableau VI.4).



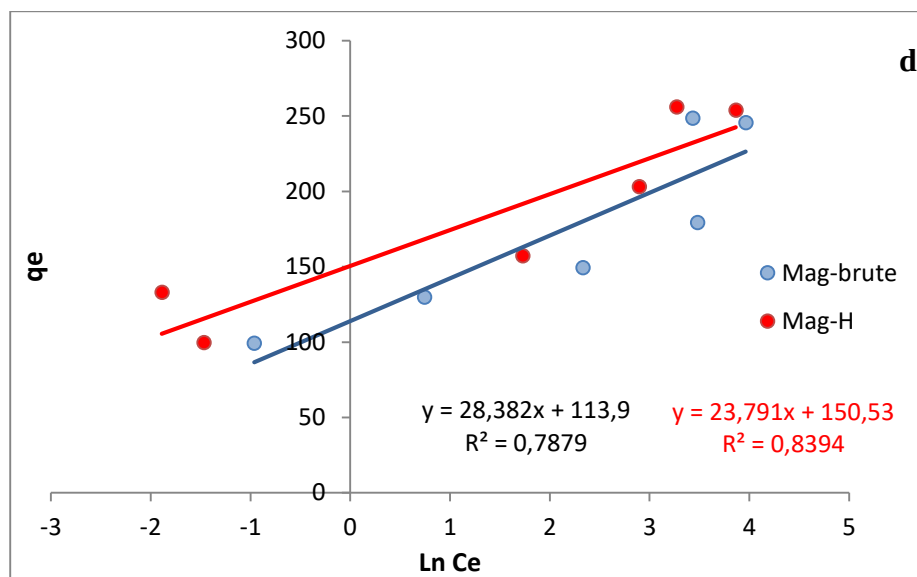


Figure.VI.16 : Ajustement linéaire aux modèles de Langmuir (a), Freundlich (b) Dubinin–Radushkevich (c) et temkin (d) pour l'adsorption du colorant CV sur la maghnite brute et traitée

Tableau.VI.4 : Les paramètres des modèles de Langmuir, Freundlich, temkin et Dubinin Radushkevich pour l'adsorption du colorant CV sur la maghnite brute et traitée.

Modèles	paramètres	Adsorbants	
		Mag-H	Mag-brute
Langmuir	R^2	0.987	0.954
	K_L	0.55	0.42
	$q_{\max}$ (mg. g ⁻¹)	263.2	238.1
Freundlich	R^2	0.876	0.855
	K_F (mg/g)	143.2	113.6
	$1/n$	0.14	0.1768
Dubinin–Radushkevich	R^2	0.595	0.544
	E (kJ/mol)	4.08	2.67
	q_m (mg. g ⁻¹)	208.9	187.3
Temkin	R^2	0.839	0.787
	K_T (L/mg)	561.9	55.1
	B	23.79	28.38

L'analyse des isothermes d'adsorption montre que le modèle de Langmuir est le plus adapté à la description du processus d'adsorption du CV sur la maghnite brute et traitée, avec un

coefficient de corrélation $R^2 = 0,987$ pour la maghnite traitée et $R^2 = 0,954$ pour la maghnite brute. Cela indique que l'adsorption suit un modèle monomoléculaire homogène, où chaque site d'adsorption est équivalent et indépendant. La capacité maximale d'adsorption $q_{\max}$ calculée est de 263,2 mg/g pour la maghnite traitée et 238,1 mg/g pour la maghnite brute, montrant que le traitement améliore l'efficacité de l'adsorption. De plus, les valeurs de la constante de Langmuir K_L (0,55 L/mg pour la maghnite traitée et 0,42 L/mg pour la maghnite brute) confirment que la maghnite traitée possède une meilleure affinité pour le colorant CV. Le facteur de séparation R_L se situe entre 0 et 1, indiquant que l'adsorption du CV sur les deux adsorbants est favorable.

Le modèle de Freundlich, qui suppose une adsorption sur une surface hétérogène, présente un ajustement légèrement inférieur, avec des coefficients de corrélation de 0,876 pour la maghnite traitée et 0,855 pour la maghnite brute. Les constantes de Freundlich K_F montrent également une augmentation après traitement (143,21 mg/g pour la maghnite traitée contre 113,61 mg/g pour la maghnite brute), indiquant une capacité d'adsorption plus élevée. L'exposant $1/n$, indicateur de l'intensité de l'adsorption, est plus faible pour la maghnite traitée (0,14) que pour la maghnite brute (0,17), ce qui suggère que l'adsorption est plus favorable[37].

Le modèle de Dubinin–Radushkevich (D-R) permet d'évaluer la nature physique ou chimique de l'adsorption grâce à l'énergie moyenne d'adsorption E . Les valeurs obtenues sont de 4,08 kJ/mol pour la maghnite traitée et 2,67 kJ/mol pour la maghnite brute, ce qui indique un processus de physisorption, puisque $E < 8$ kJ/mol. Cependant, l'augmentation de E après traitement suggère une interaction légèrement plus forte entre l'adsorbant et le colorant CV. La capacité d'adsorption maximale q_m est également améliorée après traitement (208,9 mg/g contre 187,3 mg/g), confirmant l'effet bénéfique du traitement[30].

Enfin, le modèle de Temkin, qui prend en compte les interactions adsorbant-adsorbat, montre un ajustement intermédiaire ($R^2 = 0,839$ pour la maghnite traitée et $R^2 = 0,787$ pour la maghnite brute). La constante K_T , qui reflète l'affinité entre le CV et l'adsorbant, est nettement plus élevée pour la maghnite traitée (561,9 L/mg) que pour la maghnite brute (55,1 L/mg), ce qui indique que la maghnite traitée possède une interaction plus forte avec le colorant. La constante B , liée à l'énergie d'adsorption, est légèrement plus faible pour la maghnite traitée (23,79) que pour la maghnite brute (28,38), suggérant que l'adsorption est plus stable après traitement[37].

En conclusion, les résultats montrent que le modèle de Langmuir est le plus approprié pour décrire l'adsorption du CV sur la maghnite, ce qui implique une adsorption en monocouche homogène. L'amélioration des paramètres après traitement indique que la maghnite traitée offre

une capacité d'adsorption plus élevée, une affinité plus forte et une meilleure stabilité. L'adsorption est majoritairement physique, comme le confirme le modèle de Dubinin–Radushkevich.

IV.5. Études de thermodynamique :

[26] L'étude thermodynamique de l'adsorption du colorant CV sur la Maghnite brute (Mag-brute) et la Maghnite traitée (Mag-H) permet d'évaluer l'effet de la température sur la capacité d'adsorption et de mieux comprendre la nature du processus d'adsorption. Pour ce faire, des expériences ont été réalisées à différentes températures (298, 303, 308 et 313 K) et à des concentrations initiales variées (60, 80, 100, 140, 180 et 200 ppm) sous des conditions de pH acide. Les paramètres thermodynamiques clés, l'énergie libre de Gibbs (ΔG°), l'enthalpie standard (ΔH°) et l'entropie standard (ΔS°), ont été déterminés à partir des équations de Van't Hoff suivantes[38] :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (9)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (10)$$

En insérant l'équation (9) dans l'équation (10) :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (11)$$

Où R est la constante universelle des gaz ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T est la température absolue en Kelvin, et K_d est la constante d'équilibre ou coefficient de distribution de sorption (L.g^{-1}) déterminée à l'aide de l'équation (12) :

$$K_d = \left(\frac{q_e}{C_e} \right) \quad (12)$$

Les valeurs de ΔH° et ΔS° ont été obtenues à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine des droites de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$, comme illustré dans la **figure VI.17 (a) et (b)**. Les valeurs des paramètres thermodynamiques obtenues sont présentées dans les **tableaux VI.5 et VI.6** pour la Maghnite traitée et brute, respectivement.

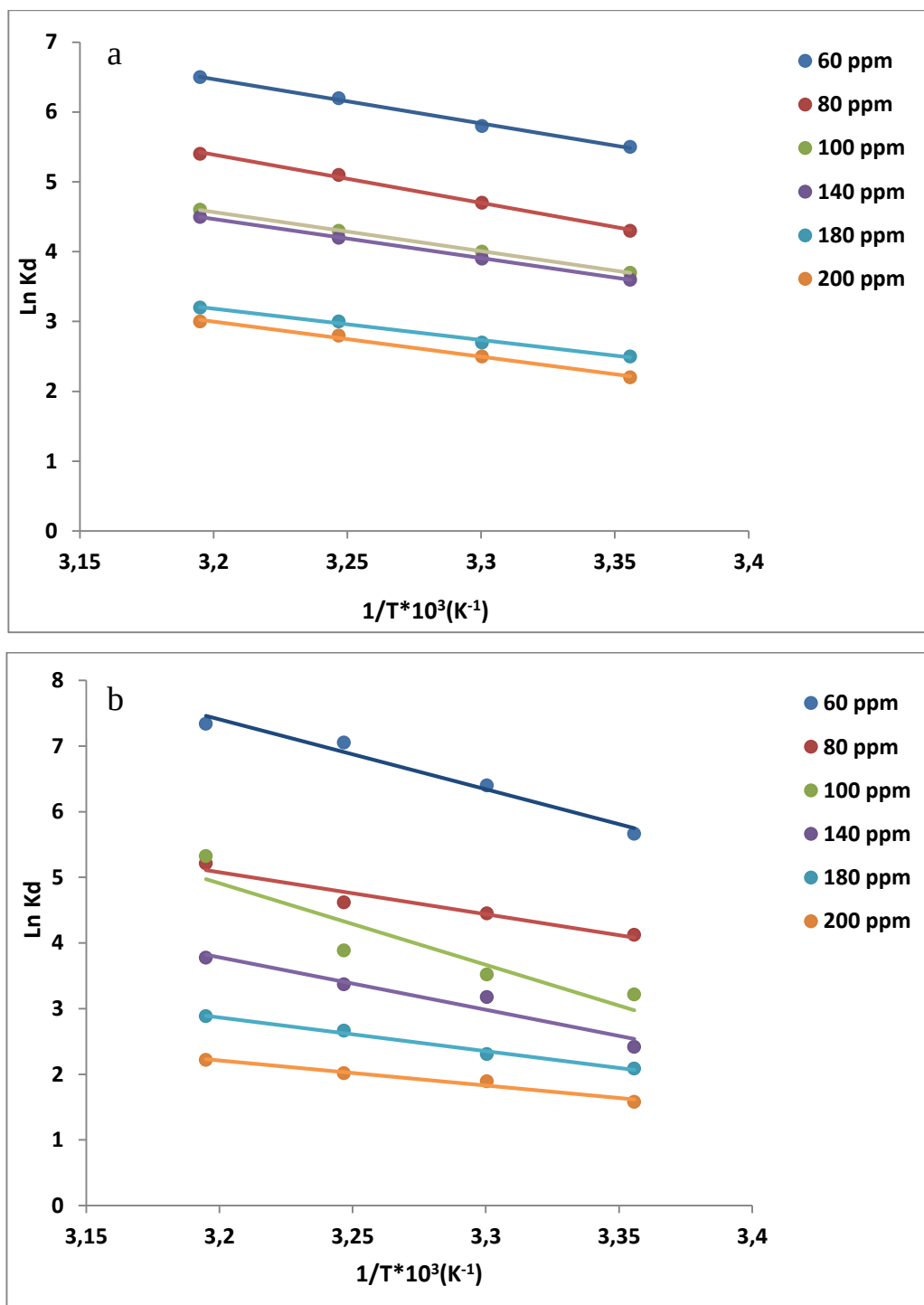


Figure .VI.17 : Thermodynamique de l'adsorption du colorant CV sur la Maghnite traitée (a) et brute (b)

Tableau.VI.5 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant CV sur la Mag-H.

Conc. (ppm)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol·K)	ΔG (kJ/mol)			
			298 K	303 K	308 K	313 K
60	52.74	211.12	-9.22	-10.34	-11.45	-12.55
80	57.44	226.12	-10.96	-12.08	-13.19	-14.29
100	46.49	183.16	-7.12	-7.99	-8.86	-9.72
140	46.45	182.31	-7.02	-7.89	-8.75	-9.62
180	37.23	146.37	-6.36	-7.09	-7.81	-8.54
200	41.89	161.59	-6.27	-7.09	-7.89	-8.70

Tableau.VI.6 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant CV sur la Mag-brute

Conc. (ppm)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol·K)	ΔG (kJ/mol)			
			298 K	303 K	308 K	313 K
60	88.47	344.66	-13.20	-14.94	-16.67	-18.41
80	53.13	212.11	-10.22	-11.28	-12.34	-13.39
100	103.28	371.24	-7.53	-9.41	-11.29	-13.18
140	66.27	243.54	-7.36	-8.58	-9.79	-11.01
180	42.73	160.50	-5.08	-5.88	-6.69	-7.49
200	31.77	119.97	-4.94	-5.54	-6.14	-6.74

L'analyse des résultats thermodynamiques montre que l'énergie libre de Gibbs (ΔG°) est négative à toutes les températures et pour toutes les concentrations, indiquant que l'adsorption du colorant CV est spontanée. De plus, la diminution des valeurs de ΔG° avec l'augmentation de la température suggère que l'adsorption est favorisée à haute température[39].

Les valeurs de l'enthalpie standard (ΔH°) sont positives, montrant que l'adsorption est endothermique, c'est-à-dire qu'elle est favorisée par l'augmentation de la température. Les valeurs plus élevées de ΔH° pour la Maghnite brute par rapport à la Maghnite traitée indiquent que l'interaction entre le colorant CV et la Maghnite brute nécessite plus d'énergie d'adsorption[37].

Concernant l'entropie standard (ΔS°), ses valeurs sont positives, ce qui signifie une augmentation du désordre au niveau de l'interface solide/liquide lors de l'adsorption. Cette

augmentation du désordre peut être attribuée à un réarrangement des molécules d'eau autour des sites d'adsorption et du colorant[37].

En conclusion, cette étude thermodynamique montre que l'adsorption du colorant CV sur la Maghnite brute et traitée est un processus spontané, endothermique avec une augmentation du désordre au niveau de l'interface solide/liquide et favorisé à haute température. Ces résultats confirment que le processus suit un mécanisme de physisorption, où les interactions sont principalement de type Van der Waals et électrostatiques.

V. Conclusion :

Dans ce chapitre, le potentiel d'adsorption de la Maghnite brute et traitée à l'acide (une bentonite naturelle du gisement de Hammam Boughrara à Maghnia, Tlemcen) pour l'élimination du colorant Violet Cristal (CV) des solutions aqueuses a été minutieusement étudié. L'étude a porté sur la modification de la Maghnite à l'aide de l'acide sulfurique (H_2SO_4) afin d'améliorer sa capacité d'adsorption. La Maghnite brute et traitée a été caractérisée par différentes techniques, notamment (XRD), (SEM), (FTIR), (XRF), (PH_{pzc}) et l'analyse BET. Ces analyses ont révélé des améliorations significatives de la surface spécifique, de la porosité et des propriétés structurales de la Maghnite après le traitement acide, la rendant ainsi un adsorbant plus efficace.

Les expériences d'adsorption ont été réalisées sous différentes conditions, notamment le pH, la concentration initiale du colorant, la dose d'adsorbant, le temps de contact et la température. Les résultats ont montré que la Maghnite traitée à l'acide (Mag-H) présentait une efficacité d'adsorption supérieure par rapport à la Maghnite brute (Mag-brute). Les conditions optimales pour l'adsorption du CV ont été déterminées à un pH de 3, avec une dose d'adsorbant de 0,03 g et un temps de contact de 30 minutes.

Les études cinétiques ont révélé que le processus d'adsorption suivait le modèle du pseudo-second ordre (PSO), indiquant que l'adsorption était principalement régie par un mécanisme de chimisorption, impliquant des interactions fortes entre les molécules de CV et les sites actifs à la surface de la Maghnite.

Les études d'isothermes ont confirmé que le modèle de Langmuir décrivait le mieux le processus d'adsorption, suggérant un mécanisme d'adsorption en monocouche. Les capacités maximales d'adsorption ont été calculées à 263,2 mg/g pour la Mag-H et 238,1 mg/g pour la Mag-brute, mettant en évidence la performance améliorée de la Maghnite traitée à l'acide.

L'analyse thermodynamique a indiqué que le processus d'adsorption était spontané et endothermique, avec une efficacité accrue à des températures plus élevées. Les valeurs positives de l'enthalpie (ΔH°) et de l'entropie (ΔS°) suggèrent que l'adsorption est principalement guidée par des interactions physiques telles que les forces de Van der Waals et les attractions électrostatiques, plutôt que par la formation de liaisons chimiques.

En conclusion, le traitement acide de la Maghnite a significativement amélioré ses propriétés d'adsorption, faisant d'elle un adsorbant économique et efficace pour l'élimination des colorants cationiques comme le Violet Cristal des eaux usées. Les résultats de cette étude offrent des perspectives prometteuses pour l'utilisation des argiles naturelles modifiées dans la dépollution environnementale, notamment dans le traitement des eaux contaminées par des colorants. Des recherches futures pourraient explorer la régénération et la réutilisation de l'adsorbant, ainsi que son application à l'élimination d'autres polluants.

Références bibliographiques

- [1] P. N. Gaaloul, « Reuse of Treated WasteWater in Agriculture », n° 3, 2023.
- [2] H. S. Ndé, P. A. Tamfuh, G. Clet, J. Vieillard, M. T. Mbognou, et E. D. Woumfo, « Comparison of HCl and H₂SO₄ for the acid activation of a cameroonian smectite soil clay: palm oil discolouration and landfill leachate treatment », *Heliyon*, vol. 5, n° 12, déc. 2019, doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e02926.
- [3] A. Abdullahi, J. Ighalo, O. Ajala, et S. Ayika, « Physicochemical Analysis and Heavy Metals Remediation of Pharmaceutical Industry Effluent Using Bentonite Clay Modified by H₂SO₄ and HCl », *J. Turk. Chem. Soc. Sect. Chem.*, vol. 7, n° 3, Art. n° 3, oct. 2020, doi: 10.18596/jotcsa.703913.
- [4] S. Derkaoui, M. Ayat, A. Boumeftah, et R. Meghabar, « Molecular structure of poly (N-phenyl methacrylamide) catalyzed by a modified Montmorillonite clay (Algerian MMT): Synthesis, characterization and thermal properties », *J. Indian Chem. Soc.*, vol. 102, n° 1, p. 101495, janv. 2025, doi: 10.1016/j.jics.2024.101495.
- [5] N. N. Roslan *et al.*, « Recent Advances in Advanced Oxidation Processes for Degrading Pharmaceuticals in Wastewater—A Review », *Catalysts*, vol. 14, n° 3, Art. n° 3, mars 2024, doi: 10.3390/catal14030189.
- [6] N. El Messaoudi *et al.*, « Advances and future perspectives of water defluoridation by adsorption technology: A review », *Environ. Res.*, vol. 252, p. 118857, juill. 2024, doi: 10.1016/j.envres.2024.118857.
- [7] L. Jaber *et al.*, « Recent trends in surface impregnation techniques on activated carbon for efficient pollutant removal from wastewater », *Desalination Water Treat.*, vol. 319, p. 100562, juill. 2024, doi: 10.1016/j.dwt.2024.100562.
- [8] I. Ali, Mohd. Asim, et T. A. Khan, « Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater », *J. Environ. Manage.*, vol. 113, p. 170-183, déc. 2012, doi: 10.1016/j.jenvman.2012.08.028.
- [9] D. Borah, H. Nath, et H. Saikia, « Modification of bentonite clay & its applications: a review », *Rev. Inorg. Chem.*, vol. 42, n° 3, p. 265-282, sept. 2022, doi: 10.1515/revic-2021-0030.
- [10] J. Madejová, « FTIR techniques in clay mineral studies », *Vib. Spectrosc.*, vol. 31, n° 1, p. 1-10, janv. 2003, doi: 10.1016/S0924-2031(02)00065-6.
- [11] X. Yang *et al.*, « Efficient removal of cationic malachite green using co-pyrolyzed corn straw biochar-montmorillonite composites », *J. Environ. Manage.*, vol. 375, p. 124224, févr. 2025, doi: 10.1016/j.jenvman.2025.124224.
- [12] J. L. Marco-Brown *et al.*, « New insights on crystal violet dye adsorption on montmorillonite: Kinetics and surface complexes studies », *Chem. Eng. J.*, vol. 333, p. 495-504, févr. 2018, doi: 10.1016/j.cej.2017.09.172.
- [13] H. S. Ramadan, M. Mobarak, E. C. Lima, A. Bonilla-Petriciolet, Z. Li, et M. K. Seliem, « Cr(VI) adsorption onto a new composite prepared from Meidum black clay and pomegranate peel extract: Experiments and physicochemical interpretations », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, n° 4, p. 105352, août 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.105352.
- [14] P. Komadel et J. Madejová, « Chapter 7.1 Acid Activation of Clay Minerals », in *Developments in Clay Science*, vol. 1, F. Bergaya, B. K. G. Theng, et G. Lagaly, Éd., in *Handbook of Clay Science*, vol. 1., Elsevier, 2006, p. 263-287. doi: 10.1016/S1572-4352(05)01008-1.
- [15] I. Reguieg, K. Diaf, et Z. Elbahri, « Adsorption rate and capacity assessment of Methylene blue removal by biocomposite microparticles using design of

- experiments », *Int. J. Environ. Res.*, vol. 16, n° 6, p. 100, oct. 2022, doi: 10.1007/s41742-022-00484-9.
- [16] R.-F. Wang, L.-G. Deng, K. Li, X.-J. Fan, W. Li, et H.-Q. Lu, « Fabrication and characterization of sugarcane bagasse–calcium carbonate composite for the efficient removal of crystal violet dye from wastewater », *Ceram. Int.*, vol. 46, n° 17, p. 27484-27492, déc. 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.07.237.
- [17] S. Afroze et T. K. Sen, « A Review on Heavy Metal Ions and Dye Adsorption from Water by Agricultural Solid Waste Adsorbents », *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 229, n° 7, p. 225, juin 2018, doi: 10.1007/s11270-018-3869-z.
- [18] Y. S. Ho et G. McKay, « Pseudo-second order model for sorption processes », *Process Biochem.*, vol. 34, n° 5, p. 451-465, juill. 1999, doi: 10.1016/S0032-9592(98)00112-5.
- [19] A. Mittal, J. Mittal, A. Malviya, et V. K. Gupta, « Adsorptive removal of hazardous anionic dye “Congo red” from wastewater using waste materials and recovery by desorption », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 340, n° 1, p. 16-26, déc. 2009, doi: 10.1016/j.jcis.2009.08.019.
- [20] M. A. Al-Ghouti et D. A. Da’ana, « Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review », *J. Hazard. Mater.*, vol. 393, p. 122383, juill. 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122383.
- [21] A. Bhatnagar, M. Sillanpää, et A. Witek-Krowiak, « Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification – A review », *Chem. Eng. J.*, vol. 270, p. 244-271, juin 2015, doi: 10.1016/j.cej.2015.01.135.
- [22] D. L. Sparks, « 1 - ENVIRONMENTAL SOIL CHEMISTRY: AN OVERVIEW », in *Environmental Soil Chemistry*, D. L. Sparks, Éd., Boston: Academic Press, 1995, p. 1-22. doi: 10.1016/B978-0-12-656445-7.50005-X.
- [23] *Handbook of Clay Science*. Newnes, 2013.
- [24] G. Crini, « Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review », *Bioresour. Technol.*, vol. 97, n° 9, p. 1061-1085, juin 2006, doi: 10.1016/j.biortech.2005.05.001.
- [25] W. Hamza, N. Dammak, H. B. Hadjltaief, M. Eloussaief, et M. Benzina, « Sono-assisted adsorption of Cristal Violet dye onto Tunisian Smectite Clay: Characterization, kinetics and adsorption isotherms », *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 163, p. 365-371, nov. 2018, doi: 10.1016/j.ecoenv.2018.07.021.
- [26] J. L. Marco-Brown *et al.*, « New insights on crystal violet dye adsorption on montmorillonite: Kinetics and surface complexes studies », *Chem. Eng. J.*, vol. 333, p. 495-504, févr. 2018, doi: 10.1016/j.cej.2017.09.172.
- [27] « Adsorption of methyl violet from aqueous solution using β -cyclodextrin immobilised onto mesoporous silica: Supramolecular Chemistry: Vol 33, No 4 ». <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10610278.2021.1917574>
- [28] J. L. Marco-Brown *et al.*, « New insights on crystal violet dye adsorption on montmorillonite: Kinetics and surface complexes studies », *Chem. Eng. J.*, vol. 333, p. 495-504, févr. 2018, doi: 10.1016/j.cej.2017.09.172.
- [29] R.-F. Wang, L.-G. Deng, K. Li, X.-J. Fan, W. Li, et H.-Q. Lu, « Fabrication and characterization of sugarcane bagasse–calcium carbonate composite for the efficient removal of crystal violet dye from wastewater », *Ceram. Int.*, vol. 46, n° 17, p. 27484-27492, déc. 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.07.237.
- [30] O. Sakin Omer, M. A. Hussein, B. H. M. Hussein, et A. Mgaidi, « Adsorption thermodynamics of cationic dyes (methylene blue and crystal violet) to a natural clay mineral from aqueous solution between 293.15 and 323.15 K », *Arab. J. Chem.*, vol. 11, n° 5, p. 615-623, juill. 2018, doi: 10.1016/j.arabjc.2017.10.007.

- [31] K. Liu, H. Liu, L. Li, W. Li, J. Liu, et T. Tang, « Adsorption of methyl violet from aqueous solution using β -cyclodextrin immobilised onto mesoporous silica », *Supramol. Chem.*, vol. 33, n° 4, p. 107-121, avr. 2021, doi: 10.1080/10610278.2021.1917574.
- [32] O. Sakin Omer, M. A. Hussein, B. H. M. Hussein, et A. Mgaidi, « Adsorption thermodynamics of cationic dyes (methylene blue and crystal violet) to a natural clay mineral from aqueous solution between 293.15 and 323.15 K », *Arab. J. Chem.*, vol. 11, n° 5, p. 615-623, juill. 2018, doi: 10.1016/j.arabjc.2017.10.007.
- [33] S. Afroze et T. K. Sen, « A Review on Heavy Metal Ions and Dye Adsorption from Water by Agricultural Solid Waste Adsorbents », *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 229, n° 7, p. 225, juin 2018, doi: 10.1007/s11270-018-3869-z.
- [34] M. Baudu, P. Le Cloirec, et G. Martin, « Modélisations des isothermes d'adsorption sur charbon actif de composés aromatiques en solution aqueuse », *Chem. Eng. J.*, vol. 41, n° 2, p. 81-89, juill. 1989, doi: 10.1016/0300-9467(89)80075-9.
- [35] « Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk - Landmark University Repository ». <https://eprints.lmu.edu.ng/5341/>
- [36] M. Baudu, P. Le Cloirec, et G. Martin, « Modélisations des isothermes d'adsorption sur charbon actif de composés aromatiques en solution aqueuse », *Chem. Eng. J.*, vol. 41, n° 2, p. 81-89, juill. 1989, doi: 10.1016/0300-9467(89)80075-9.
- [37] A. S. Al-Wasidi, H. H. El-Feky, R. K. Shah, F. A. Saad, et E. A. Abdelrahman, « Simplified synthesis and identification of novel nanostructures consisting of cobalt borate and cobalt oxide for crystal violet dye removal from aquatic environments », *Sci. Rep.*, vol. 14, n° 1, p. 21631, sept. 2024, doi: 10.1038/s41598-024-71981-4. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1155/2020/5873521>
- [38] E. C. Lima, A. A. Gomes, et H. N. Tran, « Comparison of the nonlinear and linear forms of the van't Hoff equation for calculation of adsorption thermodynamic parameters (ΔS° and ΔH°) », *J. Mol. Liq.*, vol. 311, p. 113315, août 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2020.113315.
- [39] B. Zarrik *et al.*, « Adsorption of crystal violet using a composite based on graphene Oxide-ED@Cellulose: Adsorption modeling, optimization and recycling », *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 162, p. 112179, avr. 2024, doi: 10.1016/j.inoche.2024.112179.

Conclusion Générale

Conclusion générale

La pollution de l'eau par les effluents industriels, en particulier les colorants organiques, constitue un défi environnemental et sanitaire majeur. Pour répondre à cette problématique, l'adsorption s'est imposée comme une méthode efficace, économique et facile à mettre en œuvre pour l'élimination des polluants en solution aqueuse. Cette étude a exploré le potentiel de deux matériaux naturels, la diatomite et la maghnite, pour l'adsorption du colorant Crystal Violet (CV), en se concentrant sur leur caractérisation, leur modification chimique et l'optimisation des conditions expérimentales.

Le premier chapitre a dressé un état des lieux de la pollution de l'eau, mettant en lumière l'impact des colorants industriels et la nécessité de développer des solutions durables pour la dépollution des effluents aqueux. Différentes technologies de traitement ont été présentées, soulignant l'intérêt croissant pour les techniques d'adsorption en raison de leur efficacité et de leur simplicité de mise en œuvre.

Le deuxième chapitre a approfondi le phénomène d'adsorption en expliquant les interactions physico-chimiques entre l'adsorbant et l'adsorbat. La distinction entre physisorption et chimisorption, ainsi que les paramètres influençant le processus, a été clarifiée pour mieux comprendre les mécanismes d'adsorption mis en jeu dans cette étude.

Le troisième chapitre s'est concentré sur la diatomite et la maghnite, deux matériaux naturels aux propriétés prometteuses pour l'adsorption. Leur structure, composition minéralogique et capacité d'échange ionique ont été analysées, révélant leur potentiel pour la rétention des polluants organiques.

Le quatrième chapitre a détaillé les protocoles expérimentaux utilisés pour la caractérisation et l'évaluation des performances des adsorbants. Les analyses DRX, BET, FTIR, ATG, XRF, MEB, PH_{PZC} , UV-VIS ont permis d'identifier les modifications structurales et texturales des matériaux après activation acide, tandis que les tests d'adsorption ont été menés pour déterminer leur efficacité en fonction des paramètres opératoires.

Dans le cinquième chapitre, l'adsorption du Crystal Violet (CV) sur la diatomite brute (DB) et traitée (DT) a été étudiée en fonction de plusieurs paramètres expérimentaux. Le traitement à l'acide chlorhydrique (HCl) a significativement modifié les propriétés physico-chimiques de la diatomite, améliorant sa pureté, sa surface spécifique et sa capacité d'adsorption. Les

analyses par DRX, BET, FTIR, ATG, XRF, MEB, PH_{PZC} , ont confirmé une augmentation de la teneur en silice, une réduction des impuretés et une amélioration de la porosité après traitement, avec une surface spécifique passant de 29,08 m^2/g à 82,82 m^2/g , favorisant ainsi une meilleure adsorption du colorant. L'étude des cinétiques d'adsorption a montré que le processus suit le modèle de pseudo-second ordre, avec des coefficients de corrélation très élevés ($R^2 = 0,999$ pour DT et 0,998 pour DB), indiquant que l'adsorption est principalement chimique, impliquant des interactions fortes entre les molécules de CV et les sites actifs de la diatomite.

L'analyse des isothermes d'adsorption a révélé que l'adsorption suit le modèle de Langmuir, avec une capacité d'adsorption maximale de 91,95 mg/g pour DT et 88,36 mg/g pour DB, suggérant un processus monomoléculaire sur des sites homogènes. L'étude thermodynamique a permis d'évaluer l'influence de la température sur l'adsorption. Les valeurs négatives de ΔG° indiquent un processus spontané. L'adsorption est exothermique pour DT, ce qui signifie qu'elle est plus favorable à basse température, tandis que pour DB, l'adsorption est légèrement endothermique. Ces résultats démontrent que la diatomite traitée constitue un adsorbant efficace et peu coûteux pour l'élimination des colorants cationiques, avec un potentiel d'application dans le traitement des eaux usées industrielles.

Dans le sixième chapitre, l'adsorption du Crystal Violet a été étudiée sur la maghnite brute et activée par l'acide sulfurique (Mag-H). L'activation acide a conduit à une augmentation de la surface spécifique de 80,5 m^2/g à 112,4 m^2/g , améliorant ainsi l'adsorption du colorant. L'étude cinétique a montré que l'adsorption suit également le modèle de pseudo-second ordre, avec des valeurs de $R^2 = 0,999$ pour Mag-H et 0,997 pour Mag-brute, confirmant une adsorption chimique. Les études d'isothermes ont confirmé que le modèle de Langmuir décrivait le mieux le processus d'adsorption, suggérant un mécanisme d'adsorption en monocouche. Les capacités maximales d'adsorption ont été calculées à 263,2 mg/g pour la Mag-H et 238,1 mg/g pour la Mag-brute, démontrant une amélioration significative après activation acide. L'analyse thermodynamique a mis en évidence un processus spontané et exothermique pour les deux adsorbants. Les valeurs négatives de ΔG° confirment que l'adsorption est thermodynamiquement favorable. La diminution de l'entropie (ΔS°) suggère une forte interaction entre l'adsorbant et le colorant. Ces résultats montrent que la maghnite traitée est un adsorbant performant et compétitif, pouvant être utilisé pour la dépollution des effluents industriels contenant des colorants cationiques.

Conclusion générale

En conclusion, cette étude apporte une contribution significative à la valorisation de matériaux naturels abondants et peu coûteux pour le traitement des eaux polluées. L'optimisation de ces matériaux et leur adaptation aux exigences industrielles ouvrent des perspectives prometteuses pour leur intégration dans des stratégies durables de dépollution des eaux usées. Ces travaux soulignent également l'importance de poursuivre les recherches pour explorer d'autres matériaux naturels et améliorer les procédés d'adsorption, afin de répondre aux défis croissants de la pollution de l'eau.