

Université MUSTAPHA STAMBOULI

Mascara

Faculté des Sciences Exactes

Département de Chimie



جامعة مصطفى اسطمبولي

معسكر

THÈSE de DOCTORAT en Sciences

Spécialité : Chimie des Matériaux

Intitulée

*Étude des propriétés structurales, texturales et application d'une argile
locale modifiée pour l'élimination de composés organiques*

Présentée par : M^{me} HATTAB Fatima

Le / / 2026

A la salle de conférences de la faculté SE

Devant le jury :

Président	YAHAOUI Ahmed	Professeur	Université de Mascara
Examinatrice	OULDMOUMNA Aoumeria	Professeur	Université de Mascara
Examinatrice	ZAHAF Faiza	MCA	Université de Mascara
Examinatrice	DRISSI Mokhtaria	Professeur	Université de Tiaret
Co-rapporteur	MAROUF Reda	Professeur	Université de Mostaganem
Rapporteur	KADI Samir	Professeur	Université de Tiaret

Année Universitaire : 2025-2026

Remerciements

Pour commencer, je remercie **Allah**, Le Tout Puissant de m'avoir donné la santé, la force, la patience et la capacité à mener à bon terme ce travail. Ce dernier a été réalisé au sein du laboratoire d'Amélioration et Valorisation des Produits Animales Locales de l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret.

J'ai d'abord eu la chance de bénéficier d'un très bon encadrement, et je remercie très chaleureusement Mr **KADI Samir**, Professeur à l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret, pour l'intérêt constant qu'il a réservé à ce travail, pour sa disponibilité permanente et pour ses encouragements dans les périodes de doute et un peu difficiles. J'ai aussi beaucoup apprécié ses grandes qualités humaines, sa générosité et ses compétences scientifiques.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon co-encadreur Mr **MAROUF Reda**, professeur à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem pour son accompagnement et pour l'intérêt qu'il a porté à mes recherches.

Je tiens à remercier vivement à Mr **YAHYAOUI Ahmed**, professeur à l'Université Mustapha Stambouli de Mascara de l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail et d'avoir accepté de présider le Jury de ma soutenance, en dépit de ses nombreuses occupations.

Je remercie également Mme **OULDMOUMNA Aoumeria**, professeur à l'université de de Mascara pour avoir accepté d'être membre de jury.

Je remercie également Mme **DRISSI Mokhtaria**, professeur à l'université de de Tiaret pour avoir accepté d'être membre de jury.

Je voudrai également exprimer mes remerciements à Mme **ZAHAF Faiza**, maitre de conférences A à l'université de Mascara, pour avoir accepté d'être membre de jury.

J'adresse ma profonde reconnaissance à Mme **Muna Ahmed ABOU-DALO**, professeure et vice-recteur de l'université de Jordanie qui m'a chaleureusement accueilli au sein de son laboratoire.

J'adresse un grand merci à mon amie Mme **LELLOU Salima**, maitre de conférences B à l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret pour le soutien qu'elle m'a apportée et pour l'aide précieuse qu'elle a su me donner.

Ce travail a pu être mené à bien grâce à l'aide et au soutien permanent que ma prodigué mon époux **BENOUIS Mustapha**. Qu'il sache que je lui en suis très vivement reconnaissante. Enfin, je remercie, toutes les personnes qui m'ont encouragée et soutenue, de près ou de loin, durant la réalisation de ce travail.

DÉDICACES

***A la mémoire de mes très chers et tendres parents
bien-aimés, que Dieu les accueille en sa miséricorde***

***A mon cher mari, compagnon de vie et soutien fidèle
"Mustapha"***

***A ma source de force, de patience et d'amour inconditionnel
mes très chers enfants: Aya, Mohammed, Besma et Yacine***

A Mes frères et sœurs

A tous mes amies

A tous ceux qui me sont chers

A tous mes collègues

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

Tableau I.1: Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces	9
Tableau I.2: Propriétés générales des kaolins	12
Tableau I.3: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante	18
Tableau I.4: Classification des colorants	19
Tableau I.5: Différence entre adsorption physique et adsorption chimique	24

CHAPITRE II

Tableau II.1: Composition chimique exprimée en pourcentage massique d'oxyde.....	42
Tableau II.2: Variation de surface spécifique des kaolinites modifiées.....	57
Tableau II 3: Chaleur isostérique d'adsorption de N ₂ d'après l'équation de D.R	61

CHAPITRE III

Tableau III.1: Les principales caractéristiques physico-chimiques du jaune bezacryl.....	69
Tableau III.2: Propriétés et caractéristiques du rouge GRL 180	70
Tableau III.3: Conditions opératoires considérées pour l'adsorption du JB ou RB	72
Tableau III.4: Constantes cinétiques du modèle pseudo-premier ordre pour JB.....	78
Tableau III.5: Constantes cinétiques du modèle pseudo-premier ordre pour le RB.....	78
Tableau III.6: Paramètres cinétique du modèle pseudo-second ordre pour l'adsorption du JB.....	81
Tableau III.7: Paramètres cinétique du modèle pseudo-second ordre pour l'adsorption du RB	81
Tableau III.8: Constantes cinétiques du Modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption du JB	83
Tableau III.9: Constantes cinétiques du Modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption du RB	83
Tableau III.10: Paramètre de linéarisation du modèle de Langmuir pour le JB.....	89
Tableau III.11: Paramètre de linéarisation du modèle de Langmuir pour le RB.....	90
Tableau III.12 : Paramètre de linéarisation du modèle de Freundlich pour JB	91
Tableau III.13: Paramètre de linéarisation du modèle de Freundlich pour RB	92
Tableau III.14: Paramètres ajustés estimés par régression non-linéaire pour l'adsorption de JB.....	96

Tableau III.15: Paramètres ajustés estimés par régression non-linéaire pour l'adsorption de RB	96
Tableau III.16 : Capacités d'adsorption des différents matériaux adsorbants pour l'élimination du colorant jaune bezacryl	98
Tableau III.17 : Capacités d'adsorption des différents matériaux adsorbants pour l'élimination du colorant rouge bezacryl.....	98
Tableau III.18: Grandeurs thermodynamiques pour le JB.....	101
Tableau III.19: Grandeurs thermodynamiques pour le RB.....	101

CHAPITRE IV

Tableau IV.1: Quantités de RB et JB nécessaires pour chaque mélange équimolaire.....	113
Tableau IV.2: Conditions opératoires considérées pour l'adsorption du jaune et rouge bezacryl.	113
Tableau IV.3 : Constantes cinétiques du modèle pseudo-premier ordre pour le jaune bezacryl dans le mélange binaire.....	119
Tableau IV.4: Constantes cinétiques du modèle pseudo-premier ordre pour le rouge bezacryl dans le mélange binaire.....	119
Tableau IV.5: Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre pour le jaune bezacryl dans le mélange binaire.	120
Tableau IV.6: Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre pour le rouge bezacryl dans le mélange binaire.	120
Tableau IV.7: Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire pour le jaune bezacryl dans le système binaire.	123
Tableau IV.8: Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire pour le rouge bezacryl dans le système binaire.	123
Tableau IV.9: Paramètres du modèle de Langmuir prolongé pour le jaune bezacryl dans le mélange binaire	130
Tableau IV.10: Paramètres du modèle de Langmuir prolongé pour le rouge bezacryl dans le mélange binaire	130
Tableau IV.11: Paramètres ajustés estimés par régression non-linéaire pour l'adsorption de JB dans le mélange binaire	132
Tableau IV.12: Paramètres ajustés estimés par régression non-linéaire pour l'adsorption de RB dans le mélange binaire.	132
Tableau IV.13: paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich étendu pour JB.....	134

Tableau IV.14: paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich étendu pour RB	134
Tableau IV.15: Grandeurs thermodynamiques pour le JB dans le mélange binaire	138
Tableau IV.16: Grandeurs thermodynamiques pour le RB dans le mélange binaire	138

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

Figure I.1: Représentation des couches tétraédrique	8
Figure I.2: Représentation des couches octaédrique	8
Figure I.3: Structure des argiles de type 1:1, cas de kaolinite	13
Figure I.4: Schéma du mécanisme de transfert de matière dans le procédé d'adsorption	25
Figure I.5: Classification des isothermes d'adsorption	26
Figure I.6: Schéma représentatif du phénomène de diffraction des rayons X.....	28
Figure I.7: Principales bandes de FTIR et leurs correspondances.....	29

CHAPITRE II

Figure II.1: Localisation du gisement de kaolin de Tamazert (El-Milia).....	41
Figure II.2: Evolution de la conductivité en fonction du volume de sulfate de magnésium d'argile purifiée.....	44
Figure II.3: Spectre DRX de kaolinite purifiée	45
Figure II.4: Spectroscopie IR de kaolinite purifiée	46
Figure II.5: Aspect général de la surface interne de kaolinite.....	47
Figure II.6: Spectre DRX de la Kaolinite modifiée	49
Figure II.7: Evolution du taux d'intercalation de la kaolinite par CTAB.....	50
Figure II.8: Spectroscopie I.R de la kaolinite modifiée	51
Figure II.9: Photo MEB de la Kaolinite modifiée	53
Figure II.10: Détermination du point pH_{PZC} de la kaolinite purifiée et modifiée.....	54
Figure II.11: Isotherme d'adsorption-désorption de kaolinite purifiée et modifiée.....	56
Figure II.12: Distribution de la taille des pores de la kaolinite purifiée et modifiée.....	58
Figure II.13: Evolution de l'enthalpie libre de K purifiée et modifiée par CTAB	60

CHAPITRE III

Figure III.1: Effet du pH sur l'adsorption de JB ou RB par la Kaolinite purifiée et modifiée. Conditions : V=20ml, C=40 mg/l, Rapport S/L=1	73
Figure III.2: L'effet de temps de contact sur la fixation de JB ou RB par la Kaolinite purifiée et modifiée. Conditions : V=20ml, C=40mg/l, Rapport S/L=1, T=25°C, pH=12.	75
Figure III.3: Application du modèle pseudo premier ordre à l'adsorption du JB et RB par la	

kaolinite modifiée par CTAB.....	77
Figure III.4: Application du modèle pseudo-second ordre à l'adsorption du JB et RB par la kaolinite modifiée par CTAB.....	80
Figure III.5: Application du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption du JB et RB par la kaolinite modifiée par CTAB.....	84
Figure III.6: Isothermes d'adsorption du JB par la kaolinite modifiée par CTAB	87
Figure III.7: Isothermes d'adsorption du RB par la kaolinite modifiée	88
Figure III.8: Isothermes du modèle de Redlich-Peterson(—) et données expérimentales (. . .) appliqué aux kaolinites modifiées par CTAB, pour le JB. Conditions expérimentales:V=20ml, m= 20 mg, pH = 12, t = 60 mn.....	94
Figure III.9: Isothermes du modèle de Redlich-Peterson(—) et données expérimentales (. . .) appliqué aux kaolinites modifiées par CTAB,pour le RB.Conditions expérimentalesV= 20 ml, m = 20 mg, pH = 12, t = 60 mn	95
Figure III.10: Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ du JB et RB	100

CHAPITRE IV

Figure IV.1: Evolution des spectres d'absorption de JB et/ou RB.....	110
Figure IV.2: Obtention des courbes d'étalonnage de JB à 440 et 525 nm.	112
Figure IV.3: Obtention des courbes d'étalonnage de RB à 440 et 525 nm.	112
Figure IV.4: Cinétiques d'élimination de JB dans le mélange binaire par l'argile purifiée et modifiées. Conditions expérimentales: T= 25 °C, pH= 12, $[JB]_0 + [RB]_0 = 40 \text{ mg/l}$, V = 20 ml, m = 20 mg.....	114
Figure IV.5: Cinétiques d'élimination de RB dans le mélange binaire par l'argile purifiée et modifiées. Conditions expérimentales: T= 25 °C, pH= 12, $[JB]_0 + [RB]_0 = 40 \text{ mg/L}$, V=20ml, m = 20mg.	114
Figure IV.6: Cinétiques d'élimination du JB et RB seuls et dans le mélange binaire.....	115
Figure IV.7: Evolution de l'adsorption relative en fonction du temps pour l'argile purifiée et modifiées par CTAB	117
Figure IV.8: Evolution de la sélectivité, en fonction du temps, pour l'ensemble des matériaux	118
Figure IV.9: Application du modèle de pseudo-second ordre à l'adsorption de RB dans le système binaire par les kaolinites modifiées. Conditions expérimentales: T=25 °C, pH = 12, $[JB]_0 + [RB]_0 = 40 \text{ mg/L}$, V = 20 ml, m = 20 mg.	121
Figure IV.10: Application du modèle de pseudo-second ordre à l'adsorption de RB dans le	

système binaire par les kaolinites modifiées. Conditions expérimentales : $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 12$, $[\text{JB}]_0[\text{RB}]_0 = 40\text{ mg/L}$, $V = 20\text{ ml}$, $m = 20\text{ mg}$	121
Figure IV.11: Application du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption de JB par les kaolinites purifiée et modifiées,dans le système binaire Conditions expérimentales $T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=12$ $[\text{JB}]_0+[\text{RB}]_0=40\text{mg/L}$, $V=20\text{ml}$, $m= 20\text{mg}$	122
Figure IV.12: Application du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption de JB par les kaolinites purifiée et modifiées, dans le système binaire. Conditions expérimentales: $T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 12$, $[\text{JB}]_0+[\text{RB}]_0 = 40\text{mg/L}$, $V = 20\text{ml}$, $m =20\text{mg}$	123
Figure IV.13: Isothermes d'adsorption du JB en mode binaire par les kaolinites modifiée	126
Figure IV.14: Isothermes d'adsorption du RB en mode binaire par les kaolinites modifiée	127
Figure IV.15: Isothermes d'adsorption du JB et RB en mode binaire par les kaolinites modifiée	128
Figure IV 16: Isothermes, du JB dans le mélange binaire modèle, de Freundlich étendu (—) et données expérimentales (...) appliqué aux kaolinites modifiée. Conditions expérimentales: $\text{pH} = 12$, $V = 20\text{ ml}$, $m = 20\text{ mg}$	135
Figure IV.17: Isothermes, du RB dans le mélange binaire modèle, de Freundlich étendu (—) et données expérimentales (...) appliqué aux kaolinites modifiée. Conditions expérimentales: $\text{pH} = 12$, $V = 20\text{ ml}$, $m = 20\text{ mg}$	136
Figure IV.18: Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption JB et RB dans le mélange binaire par la kaolinite modifiée par CTAB,Conditions expérimentales: $t = 60\text{ min}$, $\text{pH} = 12$, $V = 20\text{ ml}$, $m = 20\text{ mg}$	137

LISTE DES ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES

Ar : adsorption relative dans un système binaire

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

BET : Brunauer-Emmett-Teller

BJH : Barrett-Joyner-Halenda

Ce : la concentration à l'équilibre (mg/L)

Ce (JB) : concentration à l'équilibre du jaune bezacryl dans le mélange binaire (mg/L)

Ce (RB) : concentration à l'équilibre du rouge bezacryl dans le mélange binaire (mg/L)

CTAB : bromure de cétyltriméthylammonium

d : distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller h, k, l

ERM : l'erreur relative moyenne

J.B : jaune Bezacryl

Ii001 : intensité de la première réflexion de la phase intercalée

Ir001 : intensité de la réflexion résiduelle (0 0 1).

I.E.P : point isoélectrique

IRTF : Infrarouge à Transformée de Fourier

K : kaolin de Tamazert

K₁ : constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min⁻¹)

K₂ : constante de vitesse de pseudo-second ordre (g /mg.min)

K_d: coefficient de distribution

K_F : constante tenant compte de la capacité d'adsorption (L/g)

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

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

K_{id} : constante de la diffusion intra particule (mg.g⁻¹.min^{-1/2})

K/CTAB 1J : kaolin modifié par CTAB pour un temps d'agitation 1 jour

K/CTAB 3J : kaolin modifié par CTAB pour un temps d'agitation 3 jours

K/CTAB 7J : kaolin modifié par CTAB pour un temps d'agitation 7 jour

KJB (λ_1) : pente de la courbe d'étalonnage du jaune bezacryl single à $\lambda_1=440$ nm

K_{JB} (λ_2) : pente de la courbe d'étalonnage du jaune bezacryl dans le mélange binaire
à $\lambda_2 = 525$ nm

K_{RB} (λ_2) : pente de la courbe d'étalonnage du rouge bezacryl single à $\lambda_2 = 525$ nm

K_{RB} (λ_1) : pente de la courbe d'étalonnage du rouge bezacryl dans le mélange binaire
à $\lambda_1 = 440$ nm

MEB: Microscopie Électronique à Balyage

PZC : point de charge zéro

n : nombre entier représentant l'ordre de diffraction

Q_t : quantité d'adsorbat au temps t (mg/g)

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

Q_m : quantité maximale d'adsorption (mg/g)

[Q_t]_B : quantité adsorbée dans le système binaire à l'instant t

[Q_t]_s : quantité adsorbée dans le système single au même instant t

RB : rouge bezacryl

R² : coefficient de détermination

θ : angle de Bragg

λ : longueur d'onde de la radiation utilisée (Å, nm)

ϵ : coefficient d'extinction molaire (L/mole.cm)

REMERCIEMENTS

DÉDICACES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

LISTE DES ABRÉVIATIONS

ET SYMBOLES

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE I ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 ARGILES ET KAOLINS	7
I.1.1 Argile	7
I.1.1.1 Définition	7
I.1.1.2 Structure	7
I.1.1.3 Classification	8
I.1.1.4 Formations des argiles	10
I.1.2 Kaolin	10
I.1.2.1 Définition	10
I.1.2.2 Formations des kaolins	11
I.1.2.3 Composition chimique	12
I.1.2.4 Propriétés physicochimiques	12
I.1.2.5 Structure	12
I.1.3 Modification des argiles	13
I.2 POLLUTION	15
1.2.1 Pollution des eaux	15
1.2.2 Types de pollution	16
1.2.2.1 Pollution chimique	16
1.2.2.2 Pollution physique	16
1.2.2.3 Pollution biologique	16
1.2.2.4 Pollution par les colorants	17
I.2.3 Méthodes de traitements	20
I.2.3.1 Méthode biologique	20
I.2.3.2 Méthode chimique	21
I.2.3.3 Méthode thermique	21
I.2.3.4 Méthode physique	21
I.2.3.4.1 Adsorption	22

I.2.3.4.2 Filtration membrane...	23
I.2.3.4.3 Coagulation/ Flocculation	22
I.3 PHÉNOMÈNE D'ADSORPTION	22
1.3.1 Définition	22
I.3.2 Types d'adsorption	23
I.3.2.1 Adsorption chimique (chimisorption).....	23
I.3.2.2 Adsorption Physique (physisorption)	23
I.3.3 Mécanisme d'adsorption	24
I.3.4 Isotherme d'adsorption	29
I.3.5 Classification d'isothermes d'adsorption	26
I.4 MÉTHODE DE CARACTÉRISATION	27
I.4.1 Diffraction des rayons X (DRX).....	27
I.4.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	28
I.4.3 Microscopie Électronique à Balyage (MEB)	29
I.4.4 Surface spécifique Brunauer, Emmett et Taller (BET)	30
I.5 CONCLUSION	31
BIBLIOGRAPHIE.....	32

CHAPITRE II

ELABORATION ET CARACTÉRISATION DE LA KAOLINITE MODIFIÉE

II.1 INTRODUCTION	40
II.2 KAOLIN DE GISEMENT DE TAMAZERT.....	40
II.2.1 Situation géographique	40
II.2.2 Origine du kaolinite Tamazert	41
II.3 CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUE DE KAOLINITE PURIFIÉE.....	41
II.3.1 Purification de kaolinite	41
II.3.2 Composition chimique.....	42
II.3.3 Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC)	42
II.3.4 Diffraction des rayons X de kaolinite purifiée	44
II.3.5 Spectroscopie IR à Transformé de Fourier de kaolinite purifiée	45
II.3.6 Microscopie électronique à balayage de kaolinite purifiée.....	46
II.4 MODIFICATION DE LA KAOLINITE PAR CTAB ET CARACTÉRISATION	47
II.4.1 Introduction.....	47
II.4.2 Modification de kaolinite.....	47
II.4.3 Caractérisation de kaolinite modifiée.....	48
II.4.3.1 Diffraction de rayons X de kaolinite modifiée	48
II.4.3.2 Spectroscopie IR de kaolinite modifiée.....	51
II.4.3.3 Microscopie électronique à balayage (MEB) de kaolinite modifiée.....	52

II.4.3.4 Point de charge zero	53
II.4.3.5 Mesure de la surface spécifique par BET	54
II.4.3.5.1 Isothermes d'adsorption d'azote	54
II.4.3.5.2 Aire spécifique	55
II.4.3.5.3 Enthalpie libre de la phase adsorbée	59
II.4.3.5.4 Chaleur isostérique	60
II.5 CONCLUSION	61
BIBLIOGRAPHIE	63

CHAPITRE III

ADSORPTION DU JAUNE ET ROUGE BEZACRYL EN MODE SINGLE

III.1 INTRODUCTION	67
III.2 RECUPÉRATION DU JAUNE ET ROUGE BEZACRYL	68
III.2.1 Propriétés du jaune et rouge bezacryl	68
III.2.2 Conditions opératoires	70
III.2.3 Paramètres d'adsorption	71
III.2.3.1 Effet du PH	71
III.2.3.2 Temps de contact	74
III.2.4 Étude cinétique	76
III.2.4.1 Modèle de pseudo-premier ordre	76
III.2.4.2 Modèle de pseudo-second ordre	79
III.2.4.3 Modèle de Diffusion intra-particulaire	82
III.2.5 Isothermes d'adsorption	85
III.2.5.1 Description des isothermes d'adsorption	86
III.2.5.2 Modèle de Langmuir	86
III.2.5.3 Modèle de freundlich	90
III.2.5.4 Modèle de Redlich-Peterson	93
III.3 COMPARAISON AVEC D'AUTRE ADSORBANTS	97
III.4 GRANDEURS THERMODYNAMIQUES	99
III.5 CONCLUSION	102
BIBLIOGRAPHIE	103

CHAPITRE IV

ADSORPTION COMPÉTITIVE DU JAUNE ET ROUGE BEZACRYL

IV.1 INTRODUCTION	109
IV.2 CONDITIONS D'ADSORPTION COMPÉTITIVE	110
IV.2.1 Choix de la longueur d'onde	110
IV.2.2 Etablissement des courbes d'étalonnage	111
IV.2.3 Paramètres considérés	112
IV.2.4 conditions opératoires	113

IV.3 ÉTUDE CINÉTIQUE	114
IV.3.1 Cinétique d'adsorption	114
IV.3.2 Adsorption relative	116
IV. 3.3 Adsorption sélective	116
IV.3.4 Modèle de pseudo-premier ordre	119
IV.3.5 Modèle de pseudo-second ordre	120
IV.3.6 Modèle de diffusion intra-particulaire	122
IV.4 ISOTHERMES D'ADSORPTION.....	124
IV.5 DESCRPTION DES ISOTHERMES	129
IV.5.1 Généralité.....	129
IV.5.2 Modèles de Langmuir prolongé	129
IV.5.3 Modèles de Redlich-Peterson étendu	131
IV.5.4 Modèles de Freundlich étendu	133
IV.6 GRANDEURS THERMODYNAMIQUES	137
IV.7 CONCLUSION	139
BIBLIOGRAPHIE.....	140
CONCLUSION GÉNÉRALE	145
RÉSUMÉS	149

***INTRODUCTION
GÉNÉRALE***

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'eau est une ressource naturelle d'une importance capitale pour notre planète, couvrant plus de deux tiers de sa surface. C'est pourquoi la pollution de l'eau par des produits chimiques organiques et inorganiques constitue une préoccupation environnementale majeure.

En effet, la croissance de la population et le développement technologique et industriel ont exacerbé ce problème, menaçant la survie et l'équilibre écologique des micro-organismes [1-4]. La contamination de l'eau par des composés inorganiques et organiques peut avoir un effet négatif sur les êtres humains [5,6]. Parmi ces composés organiques toxiques et dangereux, les colorants sont prédominants. Ces produits sont largement utilisés dans de nombreuses industries telles que les industries : textile, papetière, tannerie, caoutchouc, plastique, impression, pharmaceutique et alimentaire. La plupart de ces colorants sont synthétiques avec des noyaux aromatiques complexes qui les rendent plus stables et non biodégradables [7].

Plusieurs méthodes de traitement des eaux usées ont été développées, notamment la filtration membranaire, la coagulation, l'oxydation, la précipitation, la filtration et l'adsorption [8-11]. Cette dernière s'est avérée la plus appropriée en raison de son efficacité et de sa facilité de mise en œuvre [12,13].

La recherche de nouveaux matériaux respectueux de l'environnement, utilisables et peu coûteux qui peuvent éliminer les colorants a suscité l'intérêt de plusieurs chercheurs. Les argiles peuvent être mentionnées parmi ces adsorbants. Elles sont largement utilisées dans le traitement de l'eau en raison de leur disponibilité, de leur stabilité, de leur capacité d'adsorption élevée et de leur capacité de régénération [14-20].

Les modifications des argiles ont reçu une attention particulière ces dernières années [21], l'intercalation des argiles est l'une des modifications les plus souhaitables car elle permet la synthèse de composés hybrides [22,23]. Les applications industrielles de kaolinite intercalée ont augmenté de manière constante ; cela peut s'expliquer par l'amélioration de la réactivité et des propriétés de surface après l'intercalation [24,25].

Autre constatation : une partie des travaux s'est focalisée sur l'adsorption de plusieurs colorants qui entre en compétition. De la même façon, un seul type de support argileux à la fois est étudié dans l'adsorption.

Dans notre travail, nous étudions la synthèse, la caractérisation et l'application d'argiles organiques en tant qu'adsorbants peu coûteux pour l'élimination du Jaune Basique 28 (BY 28)

INTRODUCTION GÉNÉRALE

et Rouge Basique (BR) à partir de solutions aqueuses en mode single et compétitive équimolaire. Les argiles organiques ont été obtenues en mélangeant une quantité appropriée du kaolin Tamazert avec une solution de bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) pendant différents temps d'agitation 1, 3 et 7 jours. Les matériaux obtenus ont été caractérisés par différentes techniques telles que la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), microscopie électronique à balayage (MEB) et la BET.

Pendant l'adsorption des colorants par la kaolinite purifiée et modifiée différents paramètres influençant sur l'adsorption ont été étudiés tels que : le rapport solide/liquide, effet du pH, du temps de contact, effet de la concentration initiale du jaune et rouge bezacryl et de la température. Les données cinétiques, les isothermes d'équilibre et les paramètres thermodynamiques seront également déterminés et discutés. Notre thèse est subdivisée en quatre chapitres. Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique, qui inclue les argiles et leur classification, la toxicité des colorants, les techniques de dépollution, notamment l'adsorption et les différentes techniques de caractérisation. Dans le deuxième chapitre, nous avons étudié la modification in situ du kaolin de Tamazert par CTAB. Le troisième et le quatrième chapitre sont consacrés à l'application des argiles organiques pour l'élimination du jaune bezacryl 28 et rouge basique en mode individuel et en compétition respectivement.

BIBLIOGRAPHIE

1. Water, air, and soil pollution reviews. *Water Air Soil Pollut* 34, v (1987).
<https://doi.org/10.1007/BF00176862>
2. Gupta, V. K., Kumar, R., Nayak, A., Saleh, T. A., & Barakat, M. A. (2013). Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes: a review. *Advances in colloid and interface science*, 193, 24-34.
3. Khan, T. A., & Khan, E. A. (2015). Removal of basic dyes from aqueous solution by adsorption onto binary iron-manganese oxide coated kaolinite: non-linear isotherm and kinetics modeling. *Applied Clay Science*, 107, 70-77.
4. Zhu, M. X., Lee, L., Wang, H. H., & Wang, Z. (2007). Removal of an anionic dye by adsorption/precipitation processes using alkaline white mud. *Journal of hazardous materials*, 149(3), 735-741.
5. Tomczak, E., & Blus, M. (2016). Sorption dynamics of Direct Orange 26 dye onto a corncob plant sorbent. *Ecological Chemistry and Engineering*, 23(1), 175.
6. Hamdaoui, O. (2006). Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick. *Journal of hazardous materials*, 135(1-3), 264-273.
7. Saputra, O. A., Prameswari, M. D., Kinanti, V. T. D., Mayasari, O. D., Sutarni, Y. D., Apriany, K. et Lestari, W. W. (2017, février). Préparation, caractérisation et capacité d'adsorption du colorant bleu de méthylène de zéolithe naturelle activée par l'acide. Dans la série de conférences IOP : Science et génie des matériaux (vol. 172, n° 1, p. 012039). Éditions IOP.
8. Depci, T., Sarikaya, M., Prisbrey, K. A., & Yucel, A. (2016, October). Computational Chemistry Approach to Interpret the Crystal Violet Adsorption on Golbasi Lignite Activated Carbon. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 44, No. 5, p. 052026).
9. b Zakaria, M. Z. H., Zauzi, N. S. A., Bains, R., Sutan, N. M., & Rahman, M. R. (2017, June). Evaluation of aluminium dross as adsorbent for removal of carcinogenic congo red dye in wastewater. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 216, No. 1, p. 012003).
10. Tehrani-Bagha, A. R., Nikkar, H., Mahmoodi, N. M., Markazi, M., & Menger, F. M.

- (2011). The sorption of cationic dyes onto kaolin: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Desalination*, 266(1-3), 274-280.
11. Zhao, Y., Abdullayev, E., Vasiliev, A., & Lvov, Y. (2013). Halloysite nanotubule clay for efficient water purification. *Journal of colloid and interface science*, 406, 121-129.
 12. Lagaly, G., Ogawa, M., & Dékány, I. (2006). Clay mineral organic interactions. *Developments in clay science*, 1, 309-377.
 13. Mehdi, K., Bendenia, S., Lecomte-Nana, G. L., Batonneau-Gener, I., Rossignol, F., Marouf-Khelifa, K., & Khelifa, A. (2019). A new approach about the intercalation of hexadecyltrimethylammonium into halloysite: preparation, characterization, and mechanism. *Chemical Papers*, 73(1), 131-139.
 14. Komori, Y., Sugahara, Y., & Kuroda, K. (1998). A kaolinite-NMF-methanol intercalation compound as a versatile intermediate for further intercalation reaction of kaolinite. *Journal of Materials Research*, 13(4), 930-934.
 15. Benhebal, H., Chaib, M., Leonard, A., Crine, M., & Lambert, S. D. (2014). Preparation of polyaniline-modified local clay and study of its sorption capacity. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 4, 1-6.
 16. Yan, Z., Meng, D., Huang, Y., Hou, Z., Wu, X., Wang, Y., ... & Xie, H. (2014). Modification of kaolinite with alkylimidazolium salts: Nanocomposites with tunable d- spacing and thermal stability. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 118, 133-140.
 17. Zuo, X., Wang, D., Zhang, S., Liu, Q., & Yang, H. (2017). Effect of intercalation agents on morphology of exfoliated kaolinite. *Minerals*, 7(12), 249.
 18. Zuo, X., Wang, D., Zhang, S., Liu, Q., & Yang, H. (2018). Intercalation and exfoliation of kaolinite with sodium dodecyl sulfate. *Minerals*, 8(3), 112.
 19. Cheng, H., Liu, Q., Yang, J., Du, X., & Frost, R. L. (2010). Influencing factors on kaolinite–potassium acetate intercalation complexes. *Applied Clay Science*, 50(4), 476-480.
 20. Cheng, H., Liu, Q., Zhang, J., Yang, J., & Frost, R. L. (2010). Delamination of kaolinite– potassium acetate intercalates by ball-milling. *Journal of Colloid and Interface Science*, 348(2), 355-359.
 21. Mgbemena, C. O., Ibekwe, N. O., Mohamed, A. A. P., Sukumar, R., & Menon, A. R. R. (2013). Thermal behavior and UV properties of organomodified kaolin

oleochemically derived from rubber seed oils (*Hevea brasiliensis*) and tea seed oils (*Camellia sinensis*).

22. Zuo, X., Wang, D., Zhang, S., Liu, Q., & Yang, H. (2018). Intercalation and exfoliation of kaolinite with sodium dodecyl sulfate. *Minerals*, 8(3), 112.
23. Zhang, S., Liu, Q., Cheng, H., & Zeng, F. (2015). Combined experimental and theoretical investigation of interactions between kaolinite inner surface and intercalated dimethyl sulfoxide. *Applied Surface Science*, 331, 234-240.
24. Wilson, M. J. (1987). *A handbook of determinative methods in clay mineralogy*. Blackie&Son Ltd., London Hu, Y. H., & Liu, X. W. (2003). Chemical composition and surface property of kaolins. *Minerals Engineering*, 16(11), 1279-1284.
25. Qiao, Q., Yang, H., Liu, J. L., Zhao, S. P., & Ren, X. M. (2014). Intercalated supramolecular compounds of kaolinite with ethanolamine and ethylene glycol : structures and dielectric properties. *Dalto Transactions*, 43(14), 5427-5434.

CHAPITRE I
ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 ARGILES ET KAOLINS

I.1.1 Argile

Depuis des siècles, l'argile est une matière première essentielle pour de nombreuses activités humaines. Le mot argile provient du mot grec "Argosou" de latin "Argilo" qui veut dire blanc.

I.1.1.1 Définition

Les argiles sont des roches composées de divers minéraux très fins, plus ou moins bien définis et généralement de forme plate. Elles sont composées de minéraux spécifiques appelés argiles, mais il en existe aussi quelques espèces dont les plus courantes sont la silice, les silicates non phylétiqes, les oxydes, les hydroxydes cristallins ou amorphes et les carbonates. [1]

Les minéraux argileux sont principalement du silicate d'aluminium, et sa forme cristalline montre l'existence d'agrégats stratifiés ou fibreux, avec une granulométrie moyenne d'environ 2 μm . [2]

Ils ont certaines caractéristiques qui les distinguent entant que groupe. L'analyse chimique montre que l'argile est composée principalement de silice, d'alumine, d'eau, avec de grandes quantités de fer (Fe), de magnésium (Mg) et de petites quantités de sodium (Na) et de potassium (K).[3]

I.1.1.2 Structure

Dans la plupart des cas, la principale caractéristique des minéraux argileux est une structure en feuille, d'où le nom de phyllosilicates. Ces flocons sont constitués de deux types de couches, octaédriques et tétraédriques, dont les sommets sont occupés par des ions O^{2-} et OH^- . Ces ions chargés négativement ont tendance à se repousser et à former une charpente dans laquelle les cations peuvent être logés, assurant la stabilité électrostatique de l'ensemble de la structure. La représentation structurale des minéraux argileux peut être schématisée comme une unité qui relie les lamelles et les espaces interfoliaires. Typiquement, les feuilles sont formées de deux types de couches :

Couche tétraédrique formée par l'atome central A, en principe du silicium, entouré de quatre atomes d'oxygène (Fig I.1). Chaque tétraèdre est lié à d'autres tétraèdres adjacents en partageant trois angles. La combinaison de six tétraèdres forme une cavité hexagonale. L'épaisseur de la couche tétraédrique est de 4,6 Å.

Couche octaédrique se compose d'un atome central A, généralement de l'aluminium, entouré d'atomes d'oxygène et de groupements hydroxyles (Figure I.2). Chaque octaèdre est relié aux octaèdres voisins en partageant uniquement leurs arêtes. L'épaisseur de cette couche octaédrique est de 5,05 Å [4].

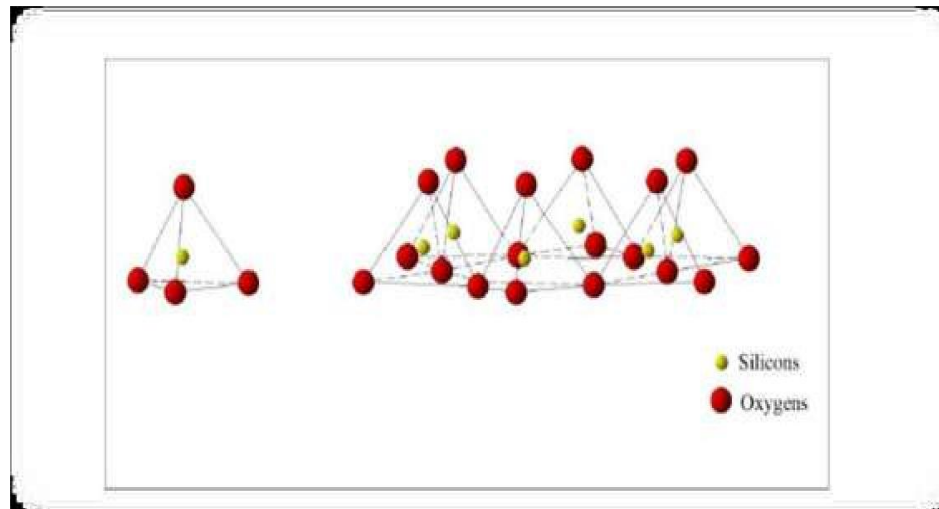


Figure I.1: Représentation des couches tétraédrique

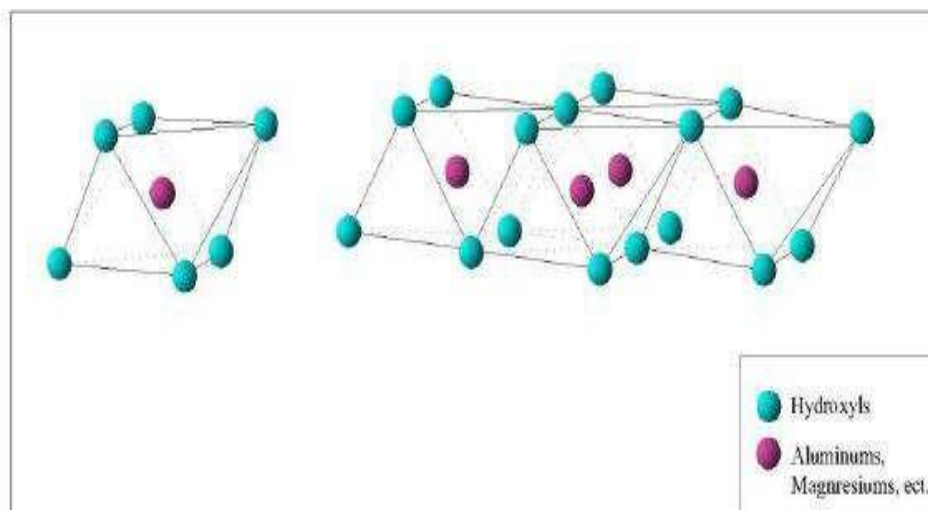


Figure I.2: Représentation des couches octaédrique

I.1.1.3 Classification

Les travaux de l'Association Internationale pour l'étude des argiles (AIPEA), initiés par Caillère en 1982, et ultérieurement poursuivis par Pedro en 1994, ont conduit à l'établissement d'une classification des argiles basée sur leur structure et l'épaisseur de leurs feuillets (voir tableau I.1).

Tableau I.1: Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces.
[5]

Type	Groupe	Sous-groupe	Espèces	Formules
1:1	Kaolinite	Kaolinites	Dickitenacrite kaolinite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
			Métahalloysite halloysite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
2:1	Smectite	smectites dioctaédriques	montmorillonite	$(\text{Al}_{1,67}\text{Mg}_{0,33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
		smectites trioctaédriques	saponite	$\text{Mg}_3(\text{Si}_{3,67}\text{Al}_{0,33})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
2 :1	Micas	micas dioctaédrique	muscovite	$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
		micas trioctaédrique	phlogopite	$\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
2:1:1	Chlorite	chlorite dioctaédrique	sudoite	$\text{Al}_4\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
		chlorite trioctaédrique	Espèces différentes	$(\text{Mg,Fe...})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$

Ainsi, nous pouvons identifier quatre groupes distincts :

- Minéraux à 7 Å (type TO) : Dans ce groupe, le feuillet est formé par la juxtaposition d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. L'équidistance caractéristique entre ces couches est d'environ 7.1 Å [6].
- Minéraux à 10 Å (type TOT) : Les minéraux de ce type sont constitués d'une couche octaédrique placée entre deux couches tétraédriques. L'équidistance caractéristique

varie de 9.4 à 15 Å en fonction du contenu de l'interfeuille [6].

- c. Minéraux à 14 Å (TOTO) : Dans ce groupe, les minéraux sont formés par la combinaison de deux couches octaédriques et de deux couches tétraédriques. L'équidistance caractéristique entre ces couches est d'environ 14 Å [6].
- d. Minéraux inters stratifiés : Dans ce cas, l'épaisseur du feuillet peut varier. Ces minéraux sont le résultat d'un mélange régulier ou irrégulier d'argiles. La valeur de la charge permanente du feuillet a été utilisée comme critère pour établir une classification des phyllosilicates [7].

I.1.1.4 Formation des argiles

Les argiles sont le résultat de l'altération et de la dégradation des roches. Ce processus d'altération implique à la fois des changements physiques, tels que les variations de température, ainsi que des transformations chimiques qui se produisent au contact de l'eau, conduisant à la formation de particules extrêmement fines. La diversité des argiles peut être expliquée par les conditions spécifiques dans lesquelles cette dégradation s'est produite, ainsi que par le degré d'avancement de ce processus de dégradation [8].

I.1.2 Kaolin

Le terme "kaolin", d'origine chinoise, dérive de "Kaoling", le nom d'une colline située près de Yaochao-Fu dans la province de Kiangsi. C'est là que cette substance blanche et plastique a été exploitée à partir de 210 avant Jésus-Christ [9].

I.1.2.1 Définition

Le kaolin est une roche principalement composée de kaolinite, qui se forme par la décomposition des grains et des feldspaths par hydrolyse dans un climat chaud et humide, ou par une action hydrothermale [10].

La kaolinite est une argile du type TO dioctaédrique, caractérisée par un empilement régulier de feuillets comprenant une couche tétraédrique siliceuse alternant avec une couche octaédrique alumineuse. On peut la trouver sous forme hydratée ou non hydratée, et sa formule chimique est $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ [11].

I.1.2.2 Formations des kaolins

Dans la littérature, on distingue généralement deux grands types de kaolin :

- Kaolin primaire, également appelé kaolin résiduel.
- Kaolin secondaire, également connu sous le nom de kaolin sédimentaire.

La plupart des argiles et des minéraux argileux proviennent de la transformation de silicates primaires ou de roches volcaniques, sous l'influence de processus physiques et chimiques impliquant l'eau de la surface de la croûte terrestre. Certains éléments dissous dans l'eau peuvent augmenter son caractère acide, accélérant ainsi la décomposition des minéraux primaires. Des études telles que celle menée par Helgeson et al. en 1969 ont montré que la dissolution du dioxyde de carbone atmosphérique peut tripler les vitesses de décomposition des feldspaths potassiques et entraîner la formation de kaolinite. Lorsque le drainage de ces roches par l'eau est abondant, ce processus géochimique naturel conduit directement à la formation de kaolinite. Les kaolins résiduels se trouvent généralement à la surface de la roche mère. Ils sont relativement purs, avec peu d'inclusions internes [12].

a. Kaolins résiduels :

Les dépôts de kaolin résiduels se forment in situ, directement à partir de l'altération chimique (météorique) ou hydrothermale de la roche mère, qui est généralement une roche cristalline acide riche en feldspaths (telle que les granites, les pegmatites ou les gneiss). N'ayant subi aucun transport mécanique après leur genèse, ces gisements se caractérisent par un profil d'altération (ou saprolite) présentant une zonation verticale typique. On observe ainsi une transition progressive depuis la roche saine en profondeur jusqu'à une zone superficielle hautement kaolinisée [13].

b. Kaolins sédimentaires

Les kaolins primaires donnent naissance aux kaolins dits secondaires lorsqu'ils sont transportés par les eaux de ruissellement. Lors de ce processus, ils se mélangent avec du sable et se déposent dans des fosses, formant ainsi les kaolins dits secondaires ou sédimentaires [14].

I.1.2.3 Composition chimique

La composition chimique du kaolin est représentée par la formule ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2(\text{OH}_4)$), ce qui correspond aux proportions massiques suivantes : 36,53% d' Al_2O_3 , 46,50% de SiO_2 et 13,95% de H_2O . Sa masse molaire est de 258 g/mol.

Ces ratios varient en fonction du degré de pureté du kaolin. Le meilleur type de kaolin est considéré comme celui qui contient 45,5% d'alumine en pourcentage massique, ce qui est rare dans la nature.

I.1.2.4 Propriétés physicochimiques

Ces caractéristiques ont été largement étudiées par Cases et ses collègues (Cases et al., 1991) ainsi que par Murray (Murray, 1991). Le kaolin présente les caractéristiques suivantes :

- Il est considéré comme un minéral non gonflant.
- Les cristaux élémentaires du kaolin adoptent une structure en plaquettes hexagonales.
- Il a un pH neutre ou basique.
- Il possède un bon pouvoir couvrant, ce qui le rend utilisé comme pigment.
- Le kaolin est doux et non abrasif.
- Il est plastique, faiblement réfractaire et présente une faible conductivité thermique et électrique.

Les caractéristiques spécifiques de kaolin sont résumées dans le tableau ci-dessus.

Tableau I.2 : Propriétés générales des kaolins [15]

Propriétés	Valeurs
Masse volumique (g/cm^3)	2,60-2,63
Dureté (mohs)	2-2,5
Coefficient de dilatation linéaire ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)	$5-7 \cdot 10^{-3}$
Conductivité thermique ($\text{Cal/Cm.S.}^{\circ}\text{C}$)	$4-5 \cdot 10^{-3}$
Température d'utilisation ($^{\circ}\text{C}$)	1400
Résistance de flexion (Kg/ Cm^2)	50-210

I.1.2.5 Structure

La kaolinite présente une structure de type 1:1, avec une distance interfoliaire d'environ 7 Å et est de type dioctaédrique, où un site octaédrique sur trois est vide.

Les trois sites de la couche octaédrique sont donc occupés par deux cations d'aluminium, tandis que le troisième site est vacant. La position des sites vacants permet de distinguer

les différents minéraux de type 1:1, tels que la kaolinite, la dickite et la nacrite. Les faces basales peuvent être de deux types : soit constituées d'ions oxygène organisés en un réseau hexagonal, soit d'ions OH assemblés de manière compacte. [16]

Les feuillets successifs sont empilés de telle manière que les atomes d'oxygène d'un feuillet se trouvent en face des hydroxyles d'un feuillet voisin. Ainsi, des liaisons hydrogène stabilisent cette structure empilée.

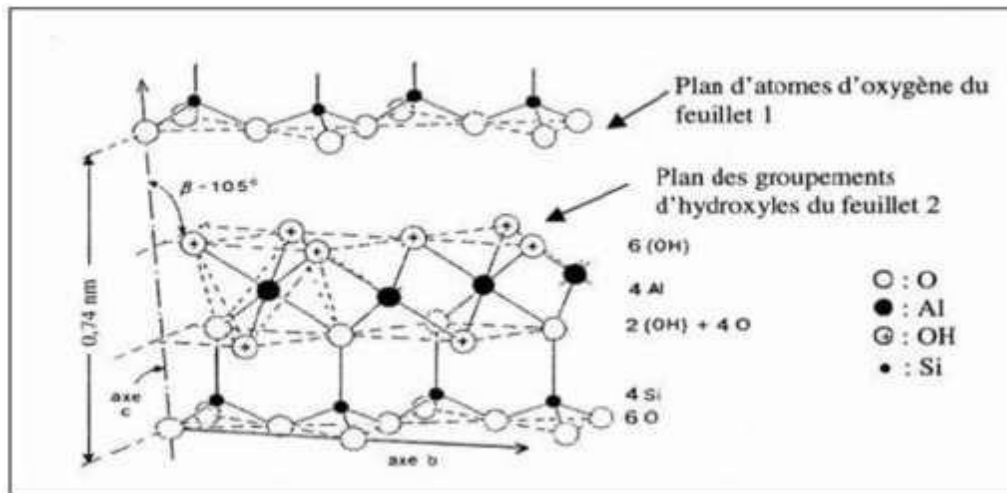


Figure I.3: Structure des argiles de type 1:1, cas de kaolinite [16]

I.1.3 Modification des argiles

Les propriétés physico-chimiques des argiles jouent un rôle très important quant à leur application, des méthodes ont été proposées afin d'améliorer ces propriétés par des modifications au sein même de la maille cristalline [17].

La permutation des actions échangeables, l'insertion des molécules (organique ou minérale) se pratiquent de plus en plus sur les minéraux argileux afin d'améliorer ou d'élargir leur domaine d'emploi [18].

Les premiers travaux sur la synthèse et les propriétés texturales des minéraux argileux modifiés inorganiques et similaires à celles des zéolites ont été réalisés par quelques laboratoires pionniers [19].

a. Intercalation

La majeure partie des études portant sur la kaolinite se sont focalisées sur la modification de sa surface ainsi que sur son intercalation/exfoliation. L'intercalation est un processus réversible permettant à une espèce invitée, qu'il s'agisse d'une molécule ou d'un ion, de s'insérer dans la structure de la kaolinite. Au cours de ce processus, les caractéristiques

structurales de la matrice sont généralement préservées. L'intercalation dépend fortement des coefficients de diffusion des espèces à intercaler. Parfois, pour favoriser la mobilité des espèces en solution, les réactions d'intercalation sont réalisées à des températures légèrement supérieures à la température ambiante, dans une plage où la matrice inorganique utilisée reste stable. La technique la plus couramment utilisée pour vérifier la pénétration des cations organiques dans l'espace intercalaire est la diffraction des rayons X.

L'insertion de ces espèces est mise en évidence par l'augmentation de la distance basale d_{001} . La littérature scientifique regorge d'exemples d'intercalation de la kaolinite avec différentes molécules, notamment des amines, des amides, des polyols et des solvants tels que le diméthylsulfoxyde (DMSO). Des ions organiques tels que l'acétate de potassium et le chlorure d'éthylpyridinium ont également été utilisés [20].

b. Echange cationique

La quantité d'ions modifiants adsorbés à la surface des feuillets de la kaolinite dépend du nombre de sites disponibles. Les substitutions isomorphes se produisent dans les couches octaédriques de la structure. Les interactions électrostatiques avec les cations compensateurs sont donc atténuées par la présence de la couche tétraédrique. Cette configuration offre un compromis intéressant en termes de capacité d'échange cationique, permettant une modification organophile de qualité sans encombrer excessivement l'espace interfoliaire.

De plus, cette configuration permet la séparation des feuillets en milieu aqueux. Parmi les cations les plus fréquemment utilisés, on retrouve les ions alkylammonium de la forme générale $[(CH_3)_3NR]^+$ ou $[(CH_3)_2NRR']^+$, où R représente un hydrocarbure alkyle.

Le type spécifique d'ion alkylammonium joue également un rôle important dans l'échange cationique. En effet, des facteurs tels que la longueur de la chaîne carbonée, la taille et la forme de la tête polaire, ainsi que les groupements organiques présents sur l'ion, ont des influences significatives sur l'efficacité de l'échange. [21]

c. Greffage d'organosilanes

Un organosilane est un composé organo-fonctionnel de formule générale R_nSiX_{4-n} (où $n = 1, 2, 3$), avec X représentant un groupement hydrolysable (alcoxy, halogénure ou carboxylate) et R un groupement organique non hydrolysable qui peut être doté d'une fonction permettant d'interagir avec l'environnement d'application. La fonctionnalité des organosilanes se réfère au nombre de groupements hydrolysables présents sur la molécule. Dans ce contexte, nous nous intéressons principalement à l'APTES, abréviation de 3-aminopropyltriéthoxysilane, qui appartient à la famille des alcoxyorganosilanes. Les agents

de modification à base de silane sont d'abord convertis par hydrolyse en formant des réactifs de silanol. Ces réactifs réagissent ensuite avec les groupes hydroxyles présents à la surface de l'argile, créant ainsi des bases de Lewis (N-immobilisées) dans l'espace interfoliaire. On peut donc prévoir que le greffage d'organosilanes sur les feuillets d'argile améliorera leurs propriétés adsorbantes vis-à-vis des polluants cationiques. Le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) a été utilisé par divers chercheurs dans le but de modifier les argiles [22].

d. Argiles pontées

Le processus de pontage des argiles consiste à intercaler entre leurs feuillets de gros polycations métalliques simples ou mixtes dans le but de produire des matériaux microporeux à structure rigide, avec un espacement interfoliaire important.

La sélection du sel précurseur est essentielle pour le pontage, et les intercalaires sont généralement obtenus par hydrolyse d'un sel métallique à l'aide d'une base forte (ou d'un acide fort), en fonction du choix du métal. Après calcination à différentes températures, les polycations intercalés se transforment en piliers sous la forme de grappes d'oxydes métalliques rigides et résistants.

Ces solides présentent ainsi une stabilité thermique élevée et une surface microporeuse développée, ce qui les caractérise [23].

I.2 POLLUTION

La pollution se réfère à la détérioration de l'environnement causée par l'introduction d'éléments qui ne sont pas naturellement présents dans l'air, l'eau ou le sol. Cette contamination provoque des perturbations dans les écosystèmes, avec des conséquences allant jusqu'à la migration ou l'extinction de certaines espèces qui ne parviennent pas à s'adapter aux changements environnementaux.

1.2.1 Pollution des eaux

Les eaux usées, également appelées eaux résiduaires, sont des eaux chargées de polluants, qu'ils soient solubles ou non, provenant principalement des activités humaines. Ces eaux usées sont généralement constituées d'un mélange de substances polluantes réparties ou dissoutes dans l'eau qui a été utilisée à des fins domestiques, industrielles ou agricoles. Ainsi, le terme "d'eau résiduaire" englobe un large éventail d'eaux provenant de différentes sources, ayant perdu leur pureté naturelle en raison de la présence de polluants résultant de leur utilisation dans des activités humaines [24].

1.2.2 Types de pollution

La pollution de l'eau peut avoir différentes origines : naturelle, domestique, industrielle et agricole. L'origine naturelle fait référence à des phénomènes tels que les précipitations, où l'eau de ruissellement traverse des zones riches en métaux lourds ou lorsque les polluants atmosphériques sont entraînés par les précipitations vers le sol. L'origine domestique concerne les eaux usées provenant des ménages (salle de bains, cuisine, etc.), les eaux vannes des toilettes, ainsi que les eaux rejetées par les hôpitaux, les commerces, etc. Quant à l'origine agricole et industrielle, elle concerne par exemple les eaux chargées en produits provenant de l'épandage (engrais, pesticides) ou les rejets provenant des processus industriels qui utilisent de l'eau dans la composition, la fabrication et le nettoyage de produits [25, 26].

1.2.2.1 Pollution chimique

La pollution de l'eau est causée par la présence de substances chimiques dissoutes dans l'eau. Cette forme de pollution est principalement due au rejet de polluants organiques et de sels de métaux lourds, qui représentent une menace majeure et sont souvent rejetés par les installations industrielles [27].

1.2.2.2 Pollution physique

Ce type de pollution est désigné lorsque l'environnement pollué subit des modifications dans sa structure physique sous l'influence de divers facteurs. Il englobe la pollution mécanique, la pollution thermique et la pollution causée par les agents radioactifs. La pollution mécanique résulte d'une charge élevée en particules solides en suspension dans l'eau (comme le charbon, l'amiante, la silice, le sable, le limon, etc.), se classant en plusieurs catégories en fonction de leur nature et de leur taille. La pollution thermique, quant à elle, est provoquée par les rejets d'eau chaude provenant notamment des centrales électriques, des sources thermales, etc.[28].

1.2.2.3 Pollution biologique

Les organismes pathogènes principaux qui se multiplient ou sont transportés dans l'eau comprennent les bactéries, les virus, les parasites, les champignons et les algues. Cela donne lieu à différentes formes de pollution : bactérienne, virale ou parasitaire. Les eaux polluées peuvent contenir de nombreuses colonies de bactéries pathogènes, qui peuvent transmettre diverses affections connues sous le nom de "maladies à transmission hydrique"(MTH). La plupart de ces germes pathogènes ont une origine fécale et

leur transmission est dite oro-fécale. Parmi eux, on peut citer les germes, les bacilles, les salmonelles, les vibrions cholera, ainsi que les mycobactéries responsables de diverses infections, telles que la tuberculose, par exemple. En ce qui concerne les virus responsables de maladies hydriques, on distingue notamment les poliovirus sauvages, les virus des hépatites et les virus responsables des gastro-entérites, entre autres [29].

1.2.2.4 Pollution par les colorants

Les colorants sont des composés organiques qui ont la capacité d'absorber certaines radiations lumineuses et de réfléchir ou diffuser les radiations complémentaires [30]. Ils constituent l'un des groupes les plus importants de polluants présents dans les eaux usées, provenant principalement de diverses industries telles que l'industrie textile, l'industrie plastique, l'industrie cosmétique et l'industrie papetière, entre autres. Chaque année, environ 7 105 tonnes à plus de 100 000 types différents de colorants et de pigments sont produits dans le monde, et il est estimé que de 1 à 15% de ces colorants sont perdus dans les effluents lors du processus de teinture. Cette forte quantité de produits chimiques organiques non traités déversés dans les cours d'eau pose non seulement des problèmes esthétiques, mais surtout favorise l'eutrophisation et a un impact négatif sur la santé environnementale de la région.

La pollution des eaux par les colorants est devenue une préoccupation majeure pour les autorités publiques. Avant d'aborder plus en détail la pollution des eaux par les colorants, il est important de rappeler quelques définitions préliminaires.

a. Origine de la coloration d'une substance

Un colorant est une substance intrinsèquement colorée ayant la capacité de teindre de manière durable une autre substance. L'intensité de coloration des différentes substances est directement liée à leur composition chimique [31]. Les substances colorantes se distinguent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible, qui s'étend de 380 à 750 nm. Lorsqu'une substance réfléchit, transmet ou diffuse la lumière blanche, elle produit une lumière colorée, résultant de l'absorption sélective d'énergie par des groupes d'atomes spécifiques appelés "chromophores". Un chromophore (voir Tableau I.1) est un groupe d'atomes qui contient une ou plusieurs doubles liaisons, formant une séquence conjuguée d'alternance de doubles et de simples liaisons avec le reste de la molécule.

La présence d'une séquence suffisamment longue de doubles liaisons conjuguées dans une molécule organique, ou l'association avec un ou plusieurs auxochromes, permet la formation d'un nuage électronique délocalisé capable d'entrer en résonance avec

le rayonnement incident et donc de l'absorber. Un auxochrome (voir Tableau I.3) est un groupe d'atomes ionisables présent dans une molécule, capable de modifier la fréquence d'absorption d'un chromophore. Ils peuvent également jouer un rôle dans l'adhérence du colorant au matériau [34,35]. De manière générale, les colorants sont constitués d'une combinaison de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (comme des cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.).

Tableau I.3 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante [36]

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NH ₂)
Nitroso (-N=O)	Amine secondaire (-NHR)
Carbonyl (=C=O)	Amine tertiaire (-NR ₂) Hydroxyle (-OH)
Vinyl (-CH=CH-)	Alkoxy (-OR)
Nitro (-NO ₂)	Donneurs d'électrons (-Cl)
Sulfur (>S)	Donneurs d'électrons (-Br, -I)
Cycle de benzene	

b. Classification des colorants

La classification des colorants peut être réalisée selon leur classification chimique ou selon leurs modalités d'utilisation. On peut les regrouper en plusieurs catégories, telles que les colorants nitrés, les dérivés du triphénylméthane, les xanthenes et les dérivés de l'acridine [37].

Dans la pratique, les colorants utilisés dans l'industrie textile sont généralement classés (voir tableau I.4) selon une classification chimique ou une classification tinctoriale, comme illustré ci-dessous :

La classification chimique se base sur la structure chimique du colorant, plus précisément sur la nature de son groupe chromophore [38].

La classification tinctoriale repose sur le mode d'utilisation et d'application de la couleur, qui à son tour dépend du groupe auxochrome présent.

Tableau I.4 : Classification des colorants [39]

Classification chimique	Classification tinctoriale
- Les colorants anthraquinoniques - Les colorants indigoïdes - Les colorants xanthène - Les phtalocyanines - Les colorants nitrés et nitrosés	- Les colorants acides ou anioniques - Les colorants basiques ou cationiques - Les colorants de cuve - Les colorants directs - Les colorants à mordants - Les colorants réactifs - Les colorants ou azoïques insolubles - Les colorants dispersés

c. Utilisation et application des colorants

Les colorants trouvent de larges applications dans différents domaines [40]:

- Industrie des matières plastiques (pigments)
- Industrie du bâtiment : pigments pour peintures, matériaux de construction, céramiques
- Industrie pharmaceutique (colorants et conservateurs)
- Industrie cosmétique (colorants capillaires)
- Industrie agroalimentaire (colorants alimentaires)
- Diverses industries liées aux carburants et aux huiles (industrie automobile, etc.)
- Industrie de l'imprimerie (encres, papier)

Ces domaines d'application mettent en évidence la diversité des utilisations des colorants et leur importance dans de nombreux secteurs industriels.

d. Impact sur l'environnement et la santé

Les industries telles que le textile, le cuir, le papier et les plastiques ont une forte consommation d'eau pour la coloration de leurs produits, ce qui entraîne la production d'importantes quantités d'eaux usées colorées [41]. On estime qu'il existe environ 100 000 colorants différents disponibles sur le marché, avec une production annuelle de plus de 7×10^5 tonnes de colorants [42,43]. La décharge de colorants dans l'environnement est préoccupante en raison de ses effets tant sur le plan toxicologique qu'esthétique [44].

En ce qui concerne les effets toxiques des colorants sur la santé humaine, plusieurs études ont établi un lien entre l'exposition à ces produits et l'apparition de maladies cutanées telles que des irritations et de l'eczéma, des réactions allergiques, des irritations des muqueuses oculaires et pulmonaires, ainsi que des cas de cancer, entre autres [45,46]. Par exemple, le bleu de méthylène, qui est couramment utilisé, peut causer des brûlures oculaires pouvant entraîner des lésions permanentes pour les humains et les animaux. L'inhalation de ce produit peut entraîner une respiration rapide ou difficile, tandis que son ingestion peut provoquer des brûlures dans la bouche, des nausées, des vomissements, des sueurs, de la confusion mentale [47,48].

Dans les milieux aquatiques, la toxicité des colorants peut être liée à la diminution de la teneur en oxygène dissous. De plus, leur très faible biodégradabilité perturbe considérablement les mécanismes naturels présents dans la faune et la flore [49]. Par exemple, le bleu de méthylène est toxique pour les algues et les petits crustacés à des concentrations de 0,1 mg/l et 2 mg/l, respectivement [50].

D'un point de vue esthétique, il est largement reconnu que la couleur de l'eau influence la perception de sa qualité par le public. Une eau colorée est perçue comme contaminée. Même de très petites quantités de colorants dans l'eau, inférieures à 1 ppm pour certains colorants, sont très visibles et indésirables, que ce soit pour des raisons toxicologiques ou esthétiques. Ainsi, la préservation de notre environnement exige le traitement de ces eaux contaminées.

I.2.3 Méthodes de traitements

Nous aborderons brièvement les principales méthodes de traitement des effluents aqueux contenant des polluants organiques [51].

I.2.3.1 Méthode biologique

L'utilisation des micro-organismes pour décomposer les composés organiques est une méthode biologique qui présente plusieurs avantages, tels que sa stabilité, son économie et son efficacité pour le traitement des effluents industriels sans recourir à des réactifs chimiques. Cependant, cette technique comporte également certaines limites :

- a. La biodégradation de la matière organique par voie biologique peut être complète, mais elle nécessite souvent des volumes de rétention importants pour atteindre cet objectif [52].
- b. L'application de cette technique aux effluents industriels peut être limitée en cas de

fortes variations de concentration de polluants, car les micro-organismes sont lents à s'adapter aux variations de toxicité [53].

I.2.3.2 Méthode chimique

L'oxydation chimique est couramment utilisée pour traiter les eaux usées contenant des polluants non biodégradables et/ou toxiques, ainsi que des concentrations élevées qui ne peuvent pas être traitées ou transformées en produits biodégradables et/ou non toxiques par d'autres procédés.

Parmi les oxydants les plus fréquemment utilisés, on trouve l'ozone, le chlore et ses dérivés, le peroxyde d'hydrogène et l'oxygène de l'air (oxydation en voie humide). Parfois, des oxydants plus spécifiques tels que le permanganate et le ferrate sont également utilisés. Cependant, ces procédés présentent certains inconvénients qui limitent leur utilisation dans l'industrie, tels qu'un coût élevé et, dans certains cas, une faible minéralisation due à un pouvoir d'oxydation limité [54].

I.2.3.3 Méthode thermique

L'incinération est le procédé thermique le plus largement utilisé dans l'industrie. Il est couramment appliqué aux effluents contenant une grande proportion de composés non biodégradables. Ce procédé repose sur la combustion à des températures élevées pour minéraliser les composés organiques. Cependant, l'incinération présente quelques inconvénients, notamment une consommation énergétique importante. Par conséquent, elle devrait être réservée au traitement des effluents à forte concentration en matière organique, où la combustion peut compenser efficacement l'énergie nécessaire à la vaporisation de l'eau. De plus, dans la plupart des cas, des dispositifs de traitement des fumées doivent être mis en place pour gérer les émissions produites [55].

I.2.3.4 Méthode physique

Les traitements physiques impliquent l'utilisation de techniques de séparation visant à extraire les polluants de l'eau à traiter. Parmi ces techniques, on peut citer la floculation, la filtration, la flottation et l'adsorption. Contrairement aux traitements chimiques ou biologiques, ces méthodes de séparation n'altèrent pas la nature des espèces présentes et sont considérées comme non destructives [56].

I.2.3.4.1 Adsorption

L'adsorption est un processus de séparation simple et hautement efficace. Cette technique repose sur la capacité de certains matériaux adsorbants à retenir les molécules organiques présentes dans la phase liquide. Il s'agit essentiellement d'un transfert de masse de la phase liquide vers la phase solide, où les composés organiques ont une affinité naturelle en raison d'interactions préférentielles .

L'élimination des polluants organiques des solutions aqueuses par adsorption a été largement étudiée et documentée dans de nombreux travaux de recherche .

I.2.3.4.2 Filtration membranaire

La filtration membranaire est une méthode de filtration qui repose sur l'application d'une différence de pression (ou d'un potentiel électrique) de part et d'autre d'une membrane dotée de propriétés spécifiques. Cette technique permet la séparation de différentes substances présentes dans l'eau, allant des particules solides aux molécules [57].

I.2.3.4.3 Coagulation/floculation

La coagulation/floculation est couramment utilisée dans le traitement des eaux usées contenant des polluants. Elle permet de regrouper les ions, les molécules ou les colloïdes par le biais de phénomènes physico-chimiques complexes tels que la précipitation et l'adsorption. L'objectif est de réduire la demande chimique en oxygène (DCO) avant de procéder à un traitement biologique, ou elle peut également être utilisée comme processus de traitement principal. Ce procédé repose sur l'ajout d'un coagulant qui forme des floccs avec les polluants organiques. Ces floccs sont ensuite éliminés par décantation et filtration [58].

I.3 PHÉNOMÈNE D'ADSORPTION

Le procédé d'adsorption est actuellement l'une des technologies les plus importantes, largement utilisée dans divers domaines tels que l'industrie pétrolière, pétrochimique, chimique, ainsi que dans les applications environnementales et pharmaceutiques, pour la dépollution et la purification [59].

Nous présenterons quelques notions générales sur l'adsorption afin de mieux comprendre l'importance de ce processus.

1.3.1 Définition

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces des adsorbants à travers différents processus plus ou moins

intenses. Ce phénomène se produit spontanément afin de réduire la tension superficielle d'une surface et il joue un rôle essentiel dans le développement de nombreuses réactions hétérogènes. Il est utilisé pour capturer les molécules indésirables présentes dans un fluide (gaz ou liquide). De plus, l'adsorption joue un rôle significatif dans les phénomènes d'adhésion entre les surfaces solides [60].

Plusieurs facteurs influencent le phénomène d'adsorption, tels que la nature de l'environnement, le type d'adsorption, le temps de contact, la nature et la concentration de l'adsorbât, ainsi que la température. En conséquence, on distingue deux types d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

I.3.2 Types d'adsorption

I.3.2.1 Adsorption chimique (chimisorption)

La chimisorption implique une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. Contrairement à la physisorption, la chimisorption est généralement irréversible et entraîne une modification des molécules adsorbées. Ces molécules ne peuvent pas s'accumuler au-delà d'une monocouche. Seules les molécules directement liées au solide sont concernées par ce type d'adsorption.

La chaleur d'adsorption associée à la chimisorption est relativement élevée, généralement entre 20 et 200 Kcal/mol. De plus, la distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte par rapport à la physisorption.

I.3.2.2 Adsorption Physique (physisorption)

À la différence de la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches), avec des chaleurs d'adsorption généralement inférieures à 20 Kcal/mol. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont principalement de nature électrostatique, telles que les forces dipolaires, les liaisons hydrogène ou les forces de Van der Waals.

La physisorption est un processus rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées. Il peut être difficile de distinguer clairement entre les deux types d'adsorption. En effet, les énergies impliquées dans les physisorptions fortes se rapprochent de celles observées dans les chimisorptions faibles.

Tableau I.5 : Différence entre adsorption physique et adsorption chimique [61]

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

I.3.3 Mécanisme d'adsorption

Le mécanisme d'adsorption d'un soluté à la surface d'un adsorbant peut être divisé en plusieurs étapes élémentaires successives. Chacune de ces étapes peut contrôler le phénomène global dans des conditions spécifiques.

Pendant l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière se produit de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant.

L'adsorption se déroule principalement en quatre étapes :

Première étape (diffusion externe) : il s'agit du transfert des molécules de soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide liée à la particule solide. Ce transfert peut se produire par diffusion et convection.

Deuxième étape (diffusion interne) : elle implique le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant.

Troisième étape : il s'agit de la diffusion de l'adsorbât à l'intérieur de la particule d'adsorbant sous l'effet d'un gradient de concentration.

Quatrième étape : cette étape correspond à la réaction d'adsorption au contact des sites actifs. Une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

Ces différentes étapes contribuent à la compréhension du processus global d'adsorption et permettent d'analyser les mécanismes impliqués dans l'interaction entre le soluté et l'adsorbant.

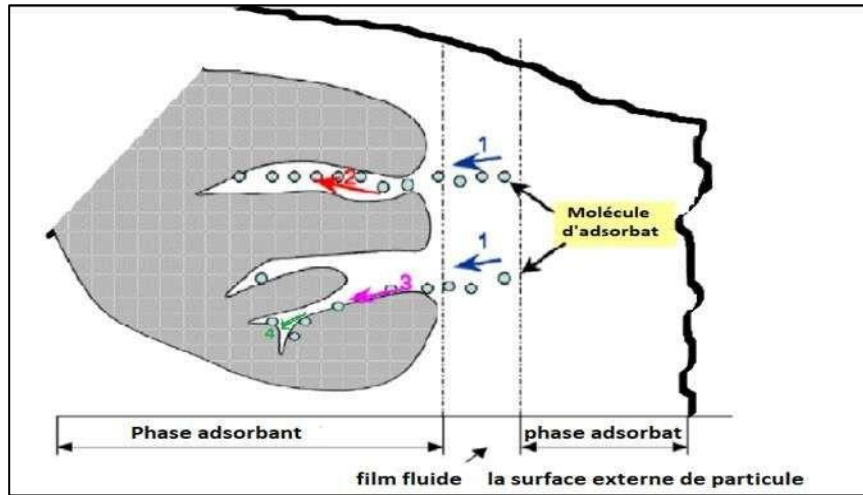


Figure I.4: Schéma du mécanisme de transfert de matière dans le procédé d'adsorption

I.3.4 Isothermes d'adsorption

Les différents systèmes adsorbat/adsorbant présentent des comportements variés. Les phénomènes d'adsorption sont généralement examinés à travers leur comportement isotherme.

L'isotherme d'adsorption est couramment représentée graphiquement. Elle décrit la relation entre la quantité adsorbée Q_e (mg/g) et la concentration en soluté adsorbé C_e (mg/L) à une température constante [62]. Cette relation obtenue est connue sous le nom isotherme d'équilibre.

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

Où :

Q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre en mg/g

C_0 : concentration initiale du soluté en phase en mg/l. C_e : concentrations du polluant à l'équilibre en mg/l

m : masse de solide adsorbant(g) ;

V : volume de la solution (L)

I.3.5 Classification d'isothermes d'adsorption

Différents auteurs ont suggéré une classification des isothermes d'adsorption en fonction de leur forme et de leur pente initiale [63].

Type S : il est caractérisé par une concavité ascendante à faible concentration. Dans ce cas, les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules, ce qui est appelé adsorption coopérative.

Type H : également appelée isotherme à haute affinité, peut être considérée comme un cas particulier de l'isotherme de type L. Ce type d'isotherme indique que l'adsorbât a une affinité si élevée pour l'adsorbant qu'il est pratiquement entièrement adsorbé en solution, ce qui explique la partie initiale de la courbe qui est verticale.

Type C : se caractérise par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité de la courbe indique que le nombre de sites libres reste constant tout au long de l'adsorption.

Type L : le rapport entre la concentration retenue sur la phase solide et le subsistant en solution décroît quand la concentration augmente : la courbe est donc concave. Ceci suggère une saturation progressive du solide. On distingue généralement deux sous-groupes (avec ou sans plateau strict de saturation).

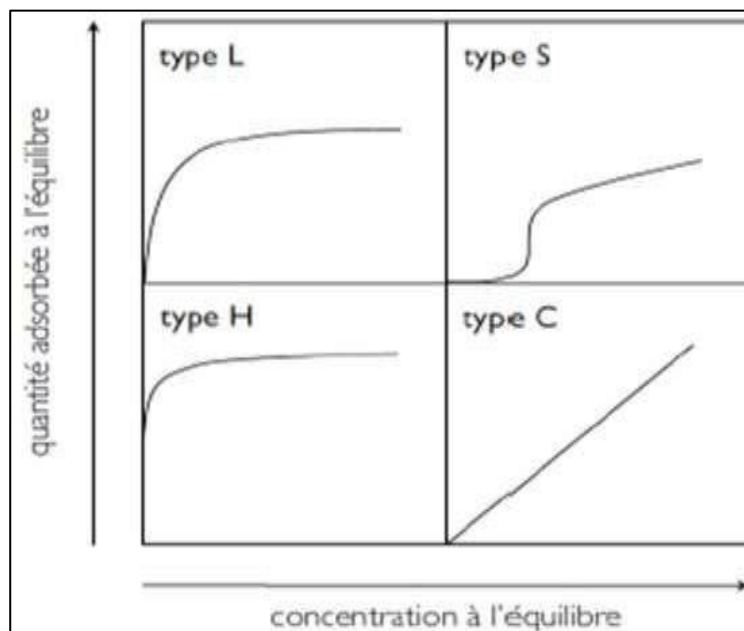


Figure I.5: Classification des isothermes d'adsorption

I.4 MÉTHODE DE CARACTÉRISATION

Il existe de nombreuses techniques de caractérisation chimique qui permettent d'analyser la composition et les propriétés chimiques des substances.

Ces techniques sont souvent utilisées en combinaison pour obtenir une caractérisation chimique complète et approfondie des substances. Le choix des techniques dépend des objectifs de l'analyse et des propriétés spécifiques de l'échantillon étudié.

I.4.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique largement utilisée et extrêmement précieuse pour la caractérisation minéralogique des matériaux argileux [64]. Elle permet d'analyser la structure cristalline d'un matériau à l'échelle de la maille avant et après divers traitements physiques et chimiques. Cette technique repose sur la diffraction des rayons X par la matière.

La loi de Bragg établit la condition essentielle pour que la diffraction se produise :

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (I.2)$$

Avec

λ : longueur d'onde du faisceau incident ($\lambda = 1,5418$).

θ : angle entre le faisceau incident et les plans diffractant.

d : distance réticulaire entre les plans diffractant.

n : ordre de la diffraction

Dans cette équation, λ est la longueur d'onde de la source, de l'espacement entre deux plans parallèles successifs du réseau cristallin et θ l'angle entre le faisceau incident et le réseau de plans et n l'ordre de la diffraction.

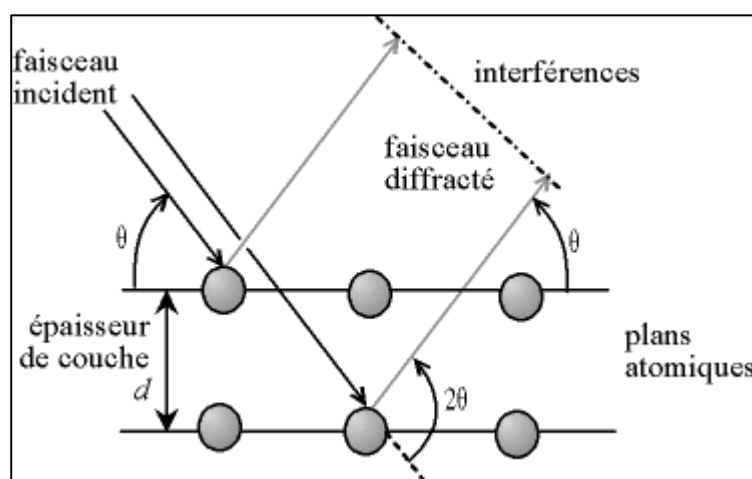


Figure I.6: Schéma représentatif du phénomène de diffraction des rayons X.

I.4.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (TFIR)

L'origine de la spectroscopie infrarouge (IR) remonte à 1800, lorsque l'astronome William Herschel découvrit la région infrarouge du spectre électromagnétique située au-delà de la limite rouge de la bande visible.

La spectroscopie vibrationnelle fournit des informations structurales dans les analyses qualitatives et quantitatives de pratiquement tous les composés. Le principe de la spectroscopie IR est établi sur l'interaction des liaisons chimiques d'un échantillon avec le rayonnement d'une source lumineuse pour générer une empreinte digitale sous la forme d'un spectre [65]. La spectroscopie est une technique essentielle utilisée pour identifier les groupements fonctionnels caractéristiques présents à la surface de l'adsorbant. Ces groupes sont souvent responsables des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbât. La spectroscopie est l'une des méthodes spectrales qui permet d'observer les changements d'états vibrationnels et rotationnels des liaisons moléculaires, offrant ainsi des informations précieuses sur les molécules d'eau absorbées et les groupements hydroxyles présents dans les minéraux argileux [66]. La zone MIR (infrarouge moyen) de $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ est la région infrarouge la plus couramment utilisée pour les applications d'étude des structures des molécules organiques car elle comprend les bandes représentatives.

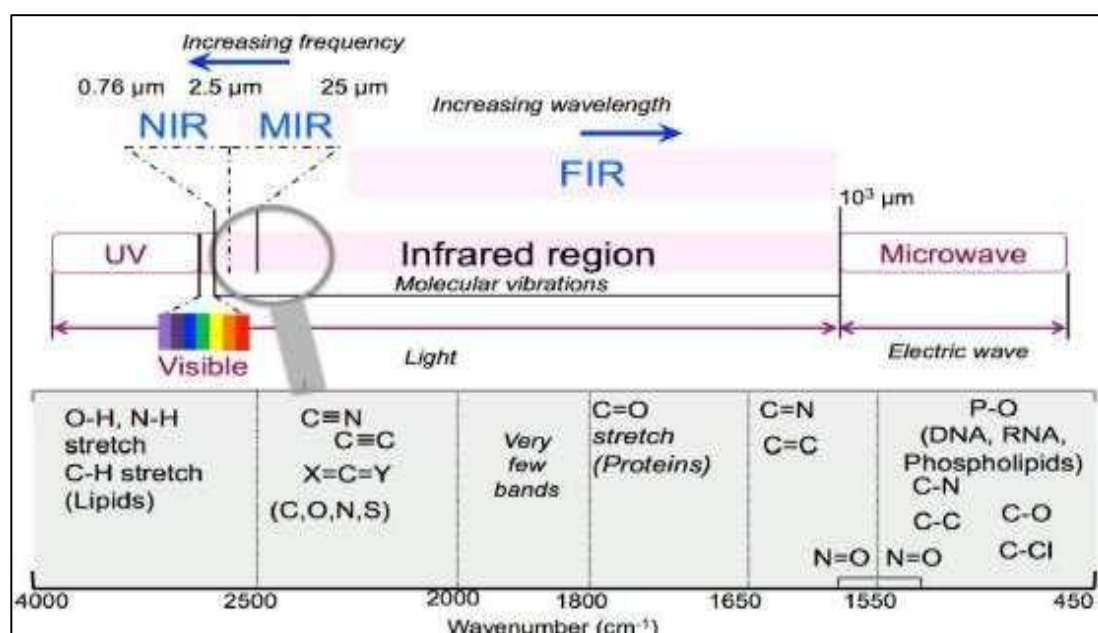


Figure I.7: Principales bandes de IRTF et leurs correspondances [67]

I.4.3 Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) joue un rôle essentiel dans la caractérisation de la microstructure des matériaux. Il est largement utilisé pour analyser la topographie de la surface des matériaux étudiés. En bombardant le matériau avec des électrons, le MEB permet d'obtenir des images numériques de la morphologie des matériaux. Le MEB offre ainsi une visualisation détaillée de la structure de surface à une échelle microscopique.

L'interaction entre les électrons et le matériau conduit à l'émission d'électrons rétrodiffusés, de rayons X ainsi que d'électrons secondaires. Le microscope possède un détecteur de rayons X qui permet de récolter les photons produits par le faisceau d'électron primaire. La zone analysée sera donc celle qui est parcourue par le faisceau. Si l'on est en mode balayage (formation d'une image) alors l'analyse sera celle de toute la surface de l'image. Il est possible de stopper le balayage et d'analyser un point de l'image de son choix. Le volume analysé dépend des conditions expérimentales.

I.4.4 Surface spécifique Brunauer, Emmett et Taller (BET)

La méthode BET est utilisée pour déterminer la surface spécifique des solides en respectant les hypothèses suivantes :

- L'adsorption se produit sur des sites spécifiques.
- La taille des molécules adsorbées est suffisamment petite pour recouvrir efficacement la surface du solide.
- Les interactions entre les molécules adsorbées sont négligeables.
- À partir de la deuxième couche d'adsorption, l'énergie d'adsorption est constante et équivaut à la chaleur de liquéfaction.
- La surface spécifique, ou aire massique, d'une poudre correspond à la surface totale par unité de masse.

La méthode BET est devenue la méthode standard pour déterminer les surfaces spécifiques. Le principe de cette méthode repose sur l'adsorption d'un gaz par les matériaux étudiés. Avant chaque mesure, les échantillons sont soigneusement dégazés sous vide à une température de 100 °C pendant au moins 22 heures, en étant balayés par de l'azote. L'échantillon est ensuite minutieusement placé au fond d'une ampoule en verre munie d'un bouchon. Le chauffage est réalisé à l'aide d'une poche thermique fixée à l'embout de l'ampoule. Le processus de dégazage vise à éliminer les espèces chimiques présentes à la surface des particules, notamment les impuretés et les traces d'humidité. Lors de l'étape d'analyse, l'ampoule contenant l'échantillon dégazé est immergée dans un récipient contenant de l'azote liquide à une température de 77 K. Brunauer Emmet et Teller développèrent l'équation suivante :

$$\frac{P}{V(P_s - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1) \cdot P}{V_m \cdot C \cdot P_s} \quad (I.3)$$

Avec :

P : la pression {l'équilibre}

P_s : la pression de vapeur saturante du gaz {la température de l'expérience}

$$C = \exp (E_1 - E_L / RT) \quad (I.4)$$

Où :

E_I et E_L : sont respectivement l'énergie d'adsorption de la première couche et l'énergie de condensation de l'adsorbat.

L'aire spécifique des différents adsorbants est calculée à l'aide de l'équation proposée par BET.

On applique cette formule en traçant $P/V^*(P_s-P)$ en fonction de P/P_s on obtient une droite dont la pente est désignée par A et l'intersection de cette droite avec l'axe des ordonnées. L'aire spécifique est obtenue par la formule ci-dessous :

$$S = 0.2687.a/(A+B) \quad (I.5)$$

I.5 CONCLUSION

À la fin de ce chapitre, nous constatons qu'il est composé de deux parties distinctes : une partie consacrée aux argiles et aux kaolins, et une autre partie axée sur la pollution de l'eau et son traitement par adsorption. En outre, une vue d'ensemble des méthodes de caractérisation est également présentée.

BIBLIOGRAPHIE

1. Christophe-Michel-Lévy, M. (1964). Minéralogie des argiles, par S. Caillère et S. Hénin, Préface de J. Orcel, 1963. Bulletin de Minéralogie, 87(1), 122.
2. Fénelon, P. (1965). Georges Millot. Géologie des argiles, altérations, sédimentologie, géochimie. Norois, 47(1), 387–388.
3. Bendou, S. (2009). Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture (Thèse de doctorat).
4. Bentahar, Y. (2016). Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse (Thèse de doctorat, COMUE Université Côte d'Azur; Université Abdelmalek Essaâdi, Tétouan, Maroc).
5. Caillère, S., Hénin, S., & Rautureau, M. (1982). Mineralogie des argiles. II : classification et nomenclature..
6. Meroufel, B. (2015). Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racines de Calotropis procera et noyaux de dattes (Thèse de doctorat, Université de Lorraine).
7. Boudchicha Mohamed, R. (2010). Étude de la cristallisation et des propriétés mécaniques et diélectriques de céramiques préparées à partir de kaolin-dolomite (Memoire de magister, Université El Hadj Lakhdar, Batna, Algérie).
8. Drouin, S. (2007). Rôle des argiles dans la préservation et la fossilisation de la matière organique–pétrolière (Thèse de doctorat, Université d'Orléans).
9. Gaombalet, J. (2004). Le gonflement des argiles et ses effets sur les ouvrages souterrains de stockage (Thèse de doctorat, École Polytechnique, Palaiseau, France).
10. Kesri, N. (2014). Contribution à l'étude minéralogique du gisement de kaolin de Jijel (Mémoire de magister, Université Mohamed Boudiaf–USTO Oran, Algérie).
11. KADI, S (2013). Etude des propriétés structurale, texturale et application d'une argile

- locale de type 1: 1 traitée thermiquement. Application à l'adsorption de Cd^{2+} et Pb^{2+} (Thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem, Algérie).
12. Bouzidi, N. (2012). Influence des impuretés des kaolins sur les propriétés des produits de cuisson (Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne).
13. Abdessemed, A. L. A. (2009). Étude de l'élimination de l'éthyle violet par adsorption sur la kaolinite et le charbon actif et par des méthodes photochimiques en milieu aqueux (Thèse de doctorat).
14. Soualmi, K., Semghouni, H., & Ikhlef, T. (2015). Études des propriétés des géopolymères élaborés à partir des kaolins de Tamazert (Memoire de master, Université de Béjaïa).
15. Prasad, M. S., Reid, K. J., & Murray, H. H. (1991). Kaolin: Processing, properties and applications. *Applied Clay Science*, 6(2), 87–119.
16. Soro, N. S. (2003). Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la kaolinite (Thèse de doctorat, Université de Limoges).
17. Chetouf, H., Maiza, A., & Akdim, A. (2016). Proposition et élaboration d'une palette de couleurs pour les kaolins commercialisables (Memoire de master, Université Abderahmane Mira, Béjaïa).
18. Thompson, J. G., & Cuff, C. (1985). Crystal structure of kaolinite: dimethylsulfoxide intercalate. *Clays and Clay Minerals*, 33(6), 490–500.
19. Nadia, B. (2016). Élaboration des matériaux organo-inorganiques à base de produits naturels et leurs applications dans des processus chimiques (Thèse de doctorat).
20. Moundas, N., & Belferdi, F. (2021). Valorisation d'un catalyseur naturel pour la synthèse des produits organiques à usage pharmaceutique (Thèse de doctorat, Université de Jijel).
21. Ayrancı, E., Hoda, N., & Bayram, E. (2005). Adsorption of benzoic acid onto high specific area activated carbon cloth. *Journal of Colloid and Interface Science*, 284(1), 83–88.
22. Weber, W. J., Jr., & Morris, J. C. (1964). Equilibria and capacities for adsorption on

- carbon. Journal of the Sanitary Engineering Division, 90(3), 79–108.
23. Douadi, M., & Medakene, A. (2017). Étude de l'adsorption d'une eau polluée par des hydrocarbures sur charbon actif (Mémoire de Master).
24. Ayral, C. (2009). Élimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif (Thèse de doctorat).
25. Crini, G., & Badot, P.-M. (2007). Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. PUFC.
26. Gusain, D., & Bux, F. (2021). Batch adsorption process of metals and anions for remediation of contaminated water. CRC Press.
27. Mekhalif, F. (2009). Réutilisation des eaux résiduaires industrielles épurées comme eau d'appoint dans un circuit de refroidissement (Mémoire de Magister, Université de Skikda).
28. Chebli, D. (2018). Traitement des eaux usées industrielles : dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique (Doctoral dissertation).
29. Boutamine, Z. (2014). Élimination d'un polluant organique modèle par sonochimie et procédés d'oxydation avancés (Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba).
30. Karime, I. B. (2015). Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique (Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse).
31. Martins, M. A. M., et al. (2003). Comparative studies of fungal degradation of single or mixed bioaccessible reactive azo dyes. Chemosphere, 52(6), 967–973.
32. Beccari, M., Carucci, G., Majone, M., & Torrisi, L. (1999). Role of lipids and phenolic compounds in the anaerobic treatment of olive oil mill effluents. Environmental Technology, 20(1), 105-110.
33. Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., & Nigam, P. (2001). Remediation of dyes in

- textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource technology*, 77(3), 247-255.
34. Debellefontaine, H., Chakchouk, M., Foussard, J. N., Tissot, D., & Striolo, P. (1996). Treatment of organic aqueous wastes: wet air oxidation and wet peroxide oxidation®. *Environmental pollution*, 92(2), 155-164.
35. Walker, G. M., & Weatherley, L. R. (1997). Adsorption of acid dyes onto granular activated carbon in fixed beds. *Water Research*, 31(8), 2093–2101.
36. Snyder, S. A., Adham, S., Redding, A. M., Cannon, F. S., DeCarolis, J., Oppenheimer, J., & Yoon, Y. (2007). Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination*, 202(1-3), 156-181.
37. Deegan, A. M., Shaik, B., Nolan, K., Urell, K., Oelgemöller, M., Tobin, J., & Morrissey, A. J. I. J. O. E. S. (2011). Treatment options for wastewater effluents from pharmaceutical companies. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 8(3), 649-666.
38. Hecini, L., & Achour, S. (2010). Élimination des composés organiques phénoliques par coagulation-floculation. *Sciences & Technologie B, Sciences de l'ingénieur*, 35–40.
39. Tebessi, S., & Hafsi, S. (2011). Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant organique sur le charbon actif (Thèse de doctorat).
40. Moumenine, S. (2011). Élimination de polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant (Thèse de doctorat).
41. Tahar, A., et al. (2010). Matériaux adsorbants pour la rétention et le traitement de substances pharmaceutiques et phytosanitaires : caractéristiques et éléments de choix (Rapport bibliographique, Cemagref Report No. 42).
42. Laabd, M., El Jaouhari, A., Chafai, H., Aarab, N., Bazzaoui, M., & Albourine, A. (2015). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monoazoïques sur la polyaniline. *J. Mater. Environ. Sci*, 6(4), 1049-1059.
43. Khoulalene, S. S. L. (2016). Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption du Noir

Eriochrome T sur le charbon (Thèse de doctorat).

44. Guellil, M. I., Harrouz, A., & Djamel, B. (2021). Study of treated water in the sensitive environment for the Adrar refinery (Thèse de doctorat, Université Ahmed Draia, Adrar, Algérie).
45. Mehdi, K., Bendenia, S., Lecomte-Nana, G. L., Batonneau-Gener, I., Rossignol, F., Marouf-Khelifa, K., & Khelifa, A. (2019). A new approach about the intercalation of hexadecyltrimethylammonium into halloysite: preparation, characterization, and mechanism. *Chemical Papers*, 73(1), 131-139.
46. Aguiar, C. R., Fontana, É., Valle, J. A., Souza, A. A., Morgado, A. F., & Souza, S. M. (2016). Adsorption of Basic Yellow 28 onto chemically-modified activated carbon: Characterization and adsorption mechanisms. *The Canadian journal of chemical engineering*, 94(5), 947-955.
47. Lellou, S., Kadi, S., Guemou, L., Schott, J., & Benhebal, H. (2020). Study of methylene blue adsorption by modified kaolinite by dimethyl sulfoxide. *Ecological Chemistry and Engineering S*, 27(2), 225–239.
48. Salaa, F., Bendenia, S., Lecomte-Nana, G. L., & Khelifa, A. (2020). Enhanced removal of diclofenac by an organohalloysite intercalated via a novel route: Performance and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 396, 125226.
49. Frost, R. L., Kristof, J., Horvath, E., & Klopogge, J. T. (2000). Rehydration and phase changes of potassium acetate-intercalated halloysite at 298 K. *Journal of colloid and interface science*, 226(2), 318-327.
50. Madejová, J. J. V. S. (2003). FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational spectroscopy*, 31(1), 1-10.
51. Frost, R. L., Kristof, J., Paroz, G. N., & Klopogge, J. T. (1998). Role of water in the intercalation of kaolinite with hydrazine. *Journal of Colloid and Interface Science*, 208(1), 216-225.
52. Madejová, J., Pálková, H., & Komadel, P. (2010). IR spectroscopy of clay minerals and clay nanocomposites.

-
53. Kannan, C., Sundaram, T., & Palvannan, T. (2008). Environmentally stable adsorbent of tetrahedral silica and non-tetrahedral alumina for removal and recovery of malachite green dye from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 157(1), 137–145.
54. Pei, Y., Wang, M., Tian, D., Xu, X., & Yuan, L. (2015). Synthesis of core–shell SiO₂@MgO with flower like morphology for removal of crystal violet in water. *Journal of colloid and interface science*, 453, 194-201..
55. Shirzad-Siboni, M., Khataee, A., Hassani, A., & Karaca, S. (2015). Preparation, characterization and application of a CTAB-modified nanoclay for the adsorption of an herbicide from aqueous solutions: Kinetic and equilibrium studies. *Comptes Rendus Chimie*, 18(2), 204-214..
56. Zhu, W., Liu, L., Liao, Q., Chen, X., Qian, Z., Shen, J., ... & Yao, J. (2016). Functionalization of cellulose with hyperbranched polyethylenimine for selective dye adsorption and separation. *Cellulose*, 23(6), 3785-3797.
57. Obayomi, K. S., & Auta, M. (2019). Development of microporous activated Aloji clay for adsorption of lead(II) ions from aqueous solution. *Heliyon*, 5(11).
58. Salvestrini, S., Sagliano, P., Iovino, P., Capasso, S., & Colella, C. (2010). Atrazine adsorption by acid-activated zeolite-rich tuffs. *Applied Clay Science*, 49(3), 330-335..
59. Bessaha, F., Marouf-Khelifa, K., Batonneau-Gener, I., & Khelifa, A. (2016). Characterization and application of heat-treated and acid-leached halloysites in the removal of malachite green: adsorption, desorption, and regeneration studies. *Desalination and Water Treatment*, 57(31), 14609-14621.
60. Saeed, M., Munir, M., Nafees, M., Shah, S. S. A., Ullah, H., & Waseem, A. (2020). Synthesis, characterization and applications of silylation based grafted bentonites for the removal of Sudan dyes: Isothermal, kinetic and thermodynamic studies. *Microporous and mesoporous materials*, 291, 109697.
61. Naboulsi, A., Kassimi, A., Yazid, H., Essebbar, F. E., El Himri, M., & El Haddad, M. (2023). Adsorption of single and mixed colors by kaolinite clay: Experimental research combined with a theoretical examination using DFT. *Journal of Molecular Structure*,

1276, 134687.

62. Mohammed, K. S., Atlabachew, M., Aragaw, B. A., & Asmare, Z. G. (2024). Synthesis of kaolin-supported nickel oxide composites for the catalytic oxidative degradation of methylene blue dye. *ACS omega*, 9(4), 4287-4299.
63. Ben Ali, M., Mahmoudi, K., Hamdi, N., Srasra, E., & Rodríguez, M. A. (2022). Preparation and characterization of new tubular kaolino-illitic ceramic membrane used for dairy wastewater treatment. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 19(4), 2114-2123.
64. Kiefer, C. L. (1964). Note sur l'incidence des propriétés physicochimiques des argiles et du graphite sur l'aspect de leur diffractogramme X. *Bulletin du Groupe Français des Argiles*, 15(10), 29–37.
65. Laraba, M. (2022). Caractérisation physico-chimique et valorisation du minerai de kaolin de Djebel Debbagh-Guelma en vue de son utilisation industrielle (Thèse de doctorat).
66. Berrazoum, A., Marouf, R., Ouadjenia, F., & Schott, J. (2015). Bioadsorption of a reactive dye from aqueous solution by municipal solid waste. *Biotechnology Reports*, 7, 44–50.
67. Kadi, S., Lellou, S., Marouf-Khelifa, K., Schott, J., & Khelifa, A. (2018). Cadmium (II) and lead (II) removal from aqueous solutions by heat-treated Algerian halloysite. *Desalination and Water Treatment*, 113, 213-226.

CHAPITRE II

ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DE LA KAOLINITE MODIFIÉE

CHAPITRE II

ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DE LA KAOLINITE MODIFIÉE

II.1 INTRODUCTION

Ce chapitre se focalisera sur la description physicochimique du kaolin de Tamazert (K) qui a subi une modification par le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB), et ce, pour diverses durées d'exposition. Différentes techniques ont été utilisées pour analyser les solides obtenus. La diffraction des rayons X a été utilisée pour effectuer la caractérisation structurale.

La forme des cristallites de la kaolinite a été établie à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB). L'étude physicochimique est complétée par l'analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier et la caractérisation texturale par adsorption d'azote à 77 K. Par le biais de l'adsorption d'azote, l'étude du profil des isothermes d'adsorption-désorption, le calcul de la surface spécifique selon BET, ainsi de la distribution des pores par la méthode BJH et la détermination des grandeurs thermodynamiques, telles que l'énergie libre de Gibbs et l'enthalpie d'adsorption, ont été examinés.

II.2. KAOLIN DE GISEMENT DE TAMAZERT

II.2.1. Situation géographique

Le gisement de Tamazert se trouve au nord-est de l'Algérie, plus précisément dans la Daira d'El-Milia, qui fait partie de la wilaya de Jijel. Situé à peu près à 17 km au nord d'El-Milia, il est voisin du Djbel Adjar au nord-ouest, du douar Ould Boufaa à l'ouest, du douar Boubazine au sud et des collines d'Azrar à l'est. La localisation du gisement est établie entre une longitude de 6°5 et une latitude nord de 36°5. Le gisement de kaolin se situe dans le douar M'chatt, qui est intégré dans un massif montagneux au centre des montagnes de la Kabylie de Collo d'El Milia. La hauteur maximale de la région est le mont Ain Sar, qui s'élève à 701 mètres [1].



Figure II.1: Localisation du gisement de kaolin de Tamazert (El-Milia)

II.2.2 Origine du kaolin de Tamazert

Le kaolin de Tamazert est d'origine hydrothermale, résultant de l'altération de roches feldspathiques et potassiques, et subit l'influence des eaux marines et atmosphériques qui participent au processus d'altération. Il est probable que la kaolinite, constituant minéral majeur, se forme via un processus hydrothermal de silification des roches ignées neutres et acides, à la fois en profondeur et en surface. Ce processus donne lieu à deux faciès distincts: le kaolin sableux qui constitue une couche superficielle et une seconde couche plus profonde de gneiss kaolinisé. Elle se développe habituellement avec le quartz, ce qui explique la prévalence de ce dernier observée dans le gisement [2]

II.3 CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUE DE KAOLINITE PURIFIÉE

II.3.1 Purification de kaolinite

La kaolinite extraite est souvent encore associée à d'autres minéraux et particules indésirables. Pour la rendre pure, elle est soumise à des processus de purification chimique ou thermique. Ces méthodes éliminent les impuretés, laissant derrière elles une kaolinite de haute qualité.

L'échantillon initial est un agglomérat de particules fines, 5g de l'échantillon initial sont dispersés dans 100 ml d'eau distillée puis la dispersion est soumise à une agitation ultrasonique à une fréquence de 35 KHz pendant 10 minutes. L'agitation ultrasonique est un processus où des ondes sonores de haute fréquence sont utilisées pour agiter mécaniquement les particules dans le liquide, provoquant ainsi leur séparation. Après l'agitation ultrasonique,

la dispersion est filtrée pour séparer les particules du liquide ensuite les particules obtenues après la filtration subissent plusieurs lavages à l'eau distillée (4 fois). Cela permet de retirer tout résidu du processus de dispersion. Les particules sont ensuite séchées à une température de 100°C pendant 24 heures. Le séchage à une température contrôlée élimine l'humidité résiduelle des particules, produisant ainsi le matériau finement divisé final [3].

Ce processus de dispersion par ultrasons suivi de la filtration, des lavages et du séchage est couramment utilisé en chimie et en science des matériaux pour obtenir des particules fines et uniformément dispersées à partir d'agglomérats. Il permet d'obtenir un matériau final de haute qualité et bien défini pour diverses applications industrielles et de recherche.

II.3.2 Composition chimique

Le kaolin de Tamazert est situé à Jijel au Nord-Est de l'Algérie et est principalement composé de kaolinite, de couleur blanche, onctueuse au toucher, utilisée principalement dans les industries de la céramique et de la brique réfractaire. Commercialisé par SOALKA sans additif, ni aucun traitement préalable. Sa composition chimique, déterminée par fluorescence X, est représentée dans le tableau II.1.

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

Constituants	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P.F.*
Proportions (%)	70,91	17,15	1,67	0,32	0,36	0,09	4,06	0,32	5,12

*P. F. : Perte au feu

La silice et l'alumine sont les principaux oxydes constitutifs de ce matériau. Le rapport massique SiO₂/Al₂O₃ de la kaolinite naturelle est de 4,13. La somme des oxydes (SiO₂ + Al₂O₃) égale à 88,06%. Ceci peut s'expliquer par la forte teneur en silice libre.

II.3.3 Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique (CEC) se réfère au nombre de charges positives susceptibles de se fixer entre les feuillets d'argile. Cette mesure est exprimée en centimoles par kilogramme (cmol/kg) ou en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile (meq/100g) dans le système international d'unités [4].

Pour déterminer la CEC, une masse de 2g de kaolinite est dispersée dans 200 ml d'eau distillée. La suspension est agitée pendant deux heures puis filtrée. Ensuite, 300 ml d'une solution de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à concentration molaire sont ajoutés à la suspension, le pH étant ajusté à 7. La suspension est lavée jusqu'à un test négatif au nitrate d'argent, puis séchée à 60°C pendant une nuit et l'argile obtenue est finement broyée. Ensuite, 0,5g de cette argile traitée sont dispersés dans 50ml d'eau distillée et agités pendant 4 heures. Un titrage conductimétrique classique ou moyen d'un conductimètre est effectué avec une solution de sulfate de magnésium 0,02M. On attend un moment entre chaque ajout (1ml) de la solution titrante pour stabiliser la conductance.

Le graphe de la conductance en fonction du volume de la solution titrante est tracé. La correction de la conductance est réalisée pour compenser les effets de la dilution. Le point équivalent est obtenu par l'intersection des deux droites tangentes de la courbe de titrage. La valeur de la CEC est calculée comme suit :

$$\text{CEC} = 2C \cdot (V/m) \cdot 100 \quad (\text{II.1})$$

Où :

C : la concentration initiale exprimée en normalité (0.02M),

V : est le volume de la solution titrante en millilitres

m : est la masse de l'échantillon en grammes.

La figure ci-dessous illustre l'évolution de la conductance en fonction du volume de la solution de sulfate de magnésium ajouté.

Le calcul aboutit à un volume au point équivalent de 2 ml de sulfate, correspondant à une capacité d'échange cationique (CEC) d'environ 16 meq/100g. Cette valeur est légèrement supérieure à celle rapportée dans la littérature, qui est de 15 meq/100g.

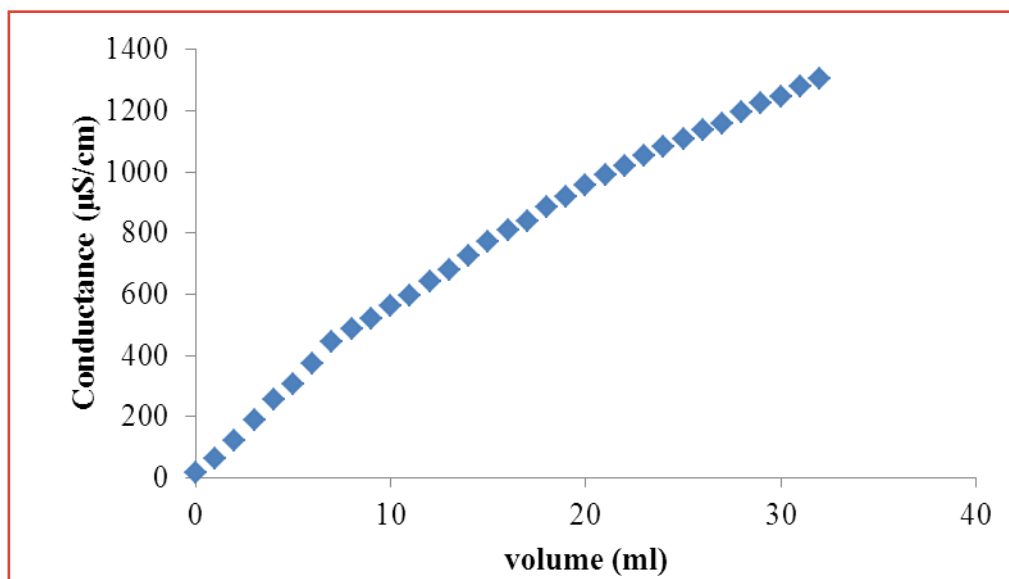


Figure II.2: Evolution de la conductivité en fonction du volume de sulfate de magnésium d'argile purifiée

Les argiles possèdent la capacité de fixer de manière réversible certains cations présents dans leur environnement. Cette propriété est mesurée par la capacité d'échange cationique (CEC), qui indique le nombre de charges négatives capables de fixer les cations de cette manière.

II.3.4 Diffractométrie des rayons X (DRX) de kaolinite purifiée

Actuellement, la diffraction des rayons X se révèle être l'une des méthodes les plus efficaces et les plus courantes. Elle est principalement employée pour la caractérisation minéralogique des matériaux avant et après divers traitements [5].

L'analyse minéralogique de la kaolinite purifiée a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre de modèle diffractomètre RIGAKU au niveau de laboratoire Synthèse et Catalyse d'université de Tiaret, utilisant la radiation $\text{CuK}\alpha$, avec une longueur d'onde $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, opérant à 40 kV et 25 mA. Le spectre XRD du matériau de départ, K, montre des réflexions intenses à 2 θ égales à $8,88^\circ$; $12,41^\circ$; $19,97^\circ$; $25,01^\circ$ et $26,60^\circ$ qui correspondent aux distances basales de 9,95; 7,15; 4,47; 3,59 et 3,38 $\text{\AA}$, respectivement. Ces pics sont affiliés aux plans réticulaires (001) de l'illite puis aux plans (101), (020), (002) de la kaolinite et (101) du quartz. Ces différentes réflexions montrent que le kaolin de Tamazert est essentiellement constitué de kaolinite avec un peu d'illite (I) et de quartz (q) [6].

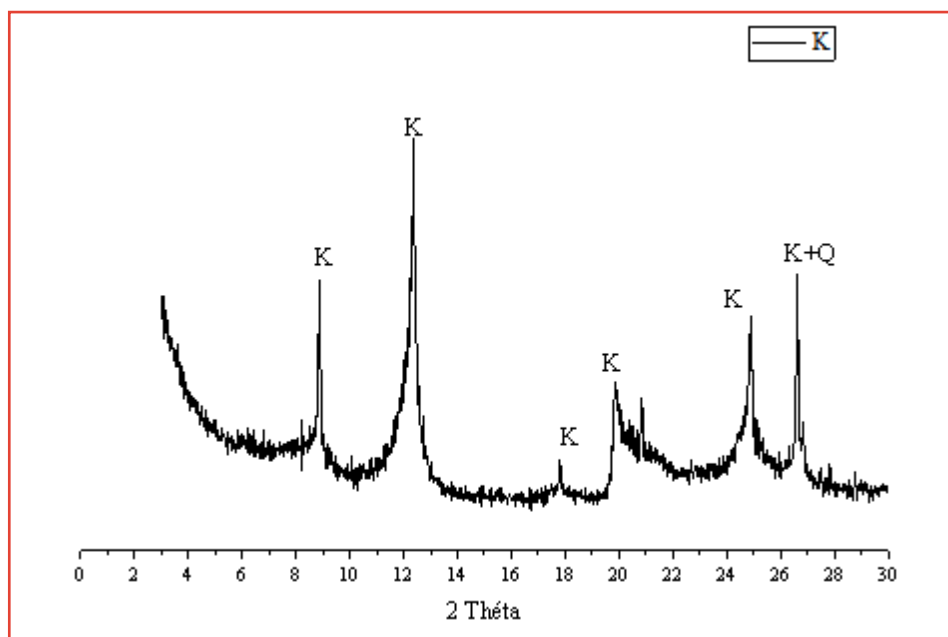


Figure II.3: Spectre DRX de kaolinite purifiée

II.3.5 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier de kaolinite purifiée

La spectroscopie infrarouge est une des techniques spectrales, résultant des variations des états vibratoires et rotationnels d'une liaison moléculaire, fournissant des données précieuses sur les molécules d'eau absorbées ainsi que sur les groupes hydroxyles structuraux des minéraux argileux [7]. Les bandes d'absorption infrarouge correspondent à des transitions d'énergie de rotation de vibrations moléculaires. Les modes de vibration se divisent en deux types :

- L'allongement γ impliquant une variation de la distance interatomique.
- La déformation angulaire δ entraînant une variation de l'angle entre deux liaisons voisines.

Les spectres IR ont été acquis via un spectromètre à transformée de Fourier, l'appareil utilisé est SHIMADZU (FTIR 8400S). La région de la bande de structure ($400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$) a été étudiée à l'aide de tranche de KBr contenant 0.5% d'échantillon.

L'analyse de la surface de kaolinite par l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est illustrée par la figure II.4, d'après cette figure, le kaolin de Tamazert présente des bandes dans la région $3700\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ qui sont attribuées aux vibrations d'allongement des groupes hydroxyle. Les bandes à 3703 et 3679 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations OH de la surface interne [8]. La bande 3625 cm^{-1} est attribuée à la vibration interne d'élongation hydroxyle [9].

L'eau interfoliaire est représentée par la bande à 3511 cm^{-1} . La bande 1623 cm^{-1} est affectée par les vibrations de flexion de l'eau adsorbée [10].

Les bandes comprises entre 1111 et 900 cm^{-1} sont attribuées aux modes ν (Si–O–Si) [11].

Les bandes entre 1038 et 400 cm^{-1} sont dues aux vibrations Si – O – Si, Al – OH et OH.

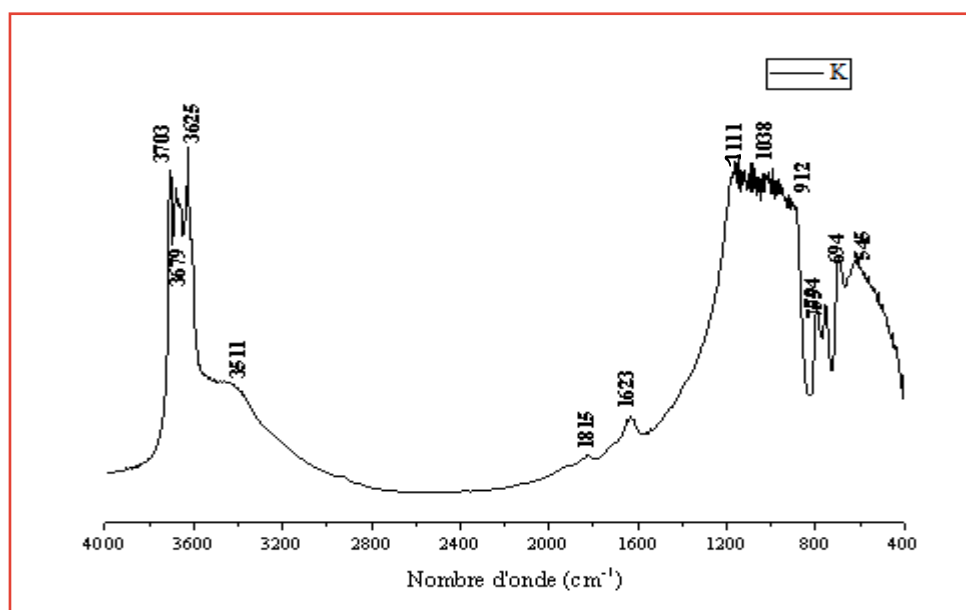


Figure II.4 : Spectroscopie IR de kaolinite purifiée

II.3.6 Microscopie Electronique à Balayage de kaolinite purifiée

L'appareil microscope électronique à Balayage (MEB) est un dispositif d'analyse qualitative, pouvant notamment fournir d'une manière rapide des informations sur l'aspect morphologique et textural local de matériaux solides qu'ils soient massifs ou divisés. Cet appareil est devenu un outil indispensable dans l'exploration du monde microscopique et cela grâce à sa grande commodité d'utilisation et sa souplesse à visualiser les divers champs d'extension sur des échantillons massifs. Son utilisation est à présent courante en biologie, chimie, médecine, géologie, métallurgie ainsi qu'en mécanique [12]. La morphologie de kaolinite a été caractérisée par la prise d'image en utilisant le microscope électronique à balayage (MEB) de la marque FEI Quanta FEG 450. La figure (II.5) représente les images de kaolinite obtenues avec différents agrandissements. Cette figure a permis de préciser la structure interne de kaolinite qui présente des cristaux bien développés de forme hexagonale [13].

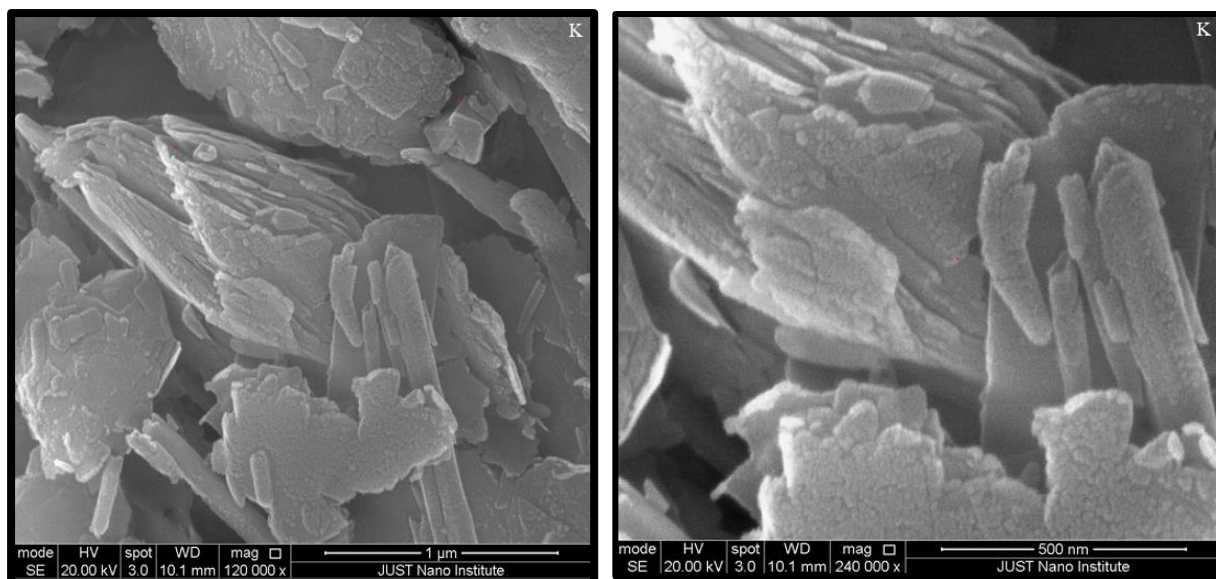


Figure II.5 : Aspect général de la surface interne de kaolinite purifiée

II.4 MODIFICATION DE LA KAOLINITE PAR CTAB ET CARACTÉRISATION

II.4.1 Introduction

Les modifications d'argile ont fait l'objet d'une attention particulière ces dernières années [14]. L'intercalation d'argile est l'une des modifications les plus souhaitables car elle permet la synthèse de composés hybrides [15, 16]. Les applications industrielles de kaolinite intercalée n'ont cessé de croître, cela peut s'expliquer par l'amélioration de la réactivité et des propriétés de surface après intercalation [17,18]. Dans cette partie, nous étudions la synthèse, la caractérisation d'une kaolinite modifiée par CTAB.

II.4.2 Modification de kaolinite

Pour modifier la kaolinite, nous avons suivi les étapes suivantes :

Trois échantillons d'argile purifiée pesant 7 g chacun ont été préparés. Chaque échantillon a été dispersé dans 200 ml d'eau distillée, puis la suspension obtenue a été agitée pendant deux heures. Ensuite, après l'agitation, une masse de 2.5468 g de CTAB [19] a été ajoutée. Les échantillons ont été placés dans un bain-marie agité à sec à 60 °C, le premier échantillon a été agité pendant 24 heures, le deuxième pendant 3 jours et le troisième pendant 7 jours. Après cette étape, les suspensions ont été filtrées, suivies de plusieurs lavages jusqu'à l'obtention d'un test négatif au nitrate d'argent. Enfin, les échantillons ont été séchés pendant une nuit à température ambiante.

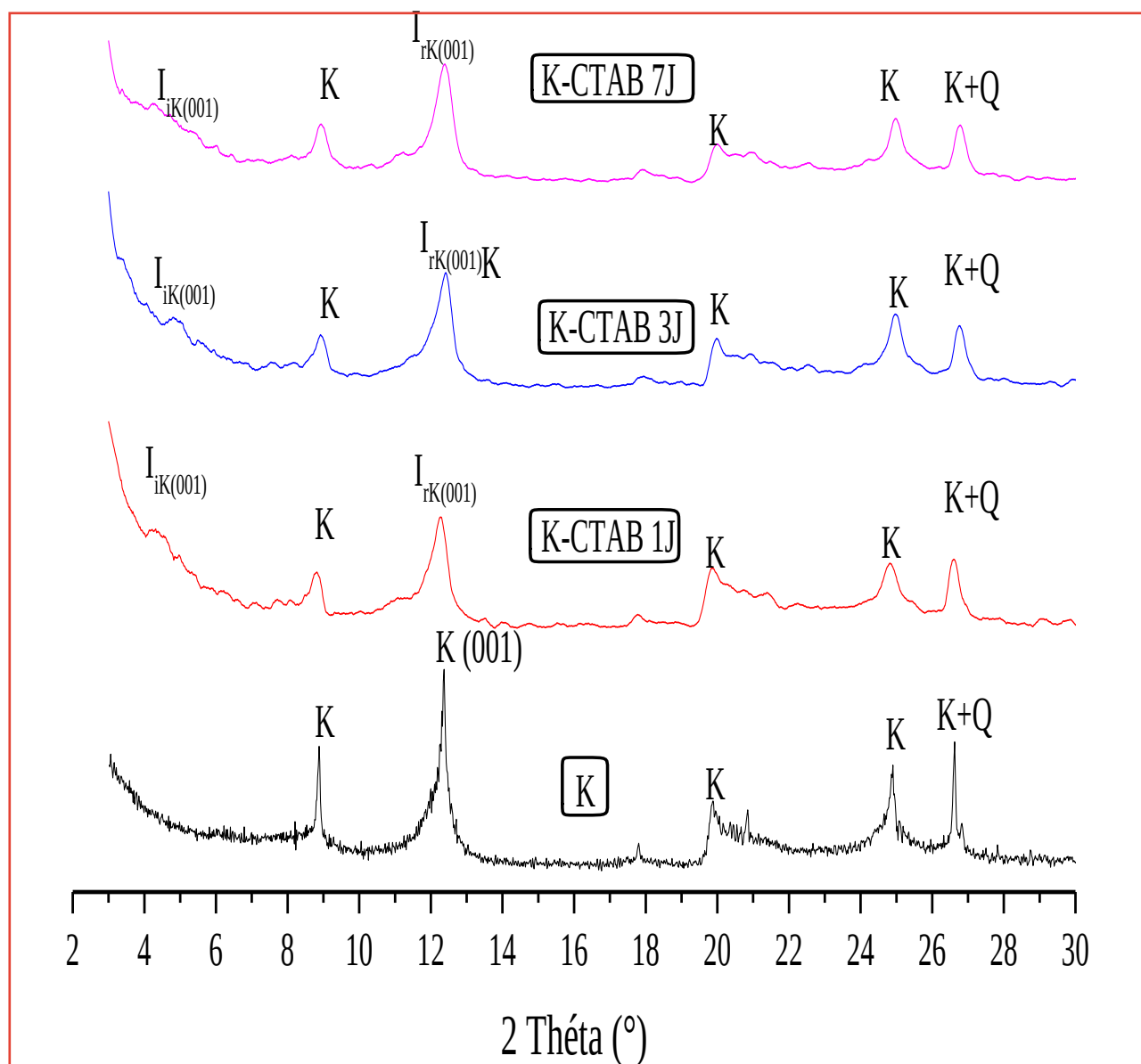
II.4.3 Caractérisation de kaolinite modifiée

La modification de la kaolinite vise à altérer sa structure cristalline et sa surface spécifique, ce qui peut avoir un impact significatif sur ses propriétés physico-chimiques. Comprendre ces modifications est essentiel pour exploiter pleinement le potentiel de ces matériaux modifiés dans diverses applications industrielles et environnementales. Dans ce cadre, cette étude présente une analyse approfondie des caractéristiques morphologiques, structurales et texturales de la kaolinite modifiée. Des techniques avancées telles que la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la BET ont été utilisées pour examiner les changements induits par le processus de modification. L'objectif de cette étude est d'apporter des éclaircissements sur la nature et l'étendue des modifications subies par la kaolinite après le traitement au CTAB. Une compréhension approfondie de ces modifications est cruciale pour guider le développement de nouvelles applications et optimiser l'utilisation de ce matériau modifié dans divers domaines de l'industrie et de la recherche environnementale.

II.4.3.1 Diffraction de rayons X de kaolinite modifiée

L'analyse minéralogique de la kaolinite purifiée a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre de modèle diffractomètre RIGAKU, utilisant la radiation $\text{CuK}\alpha$, avec une longueur d'onde $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, opérant à 40 kV et 25 mA. Les spectres de diffraction des rayons X des différents matériaux sont illustrés dans la Figure II.6

Le traitement chimique avec le CTAB a entraîné des changements significatifs dans notre argile. En effet, l'analyse par diffraction des rayons X a révélé une augmentation de l'espacement basal de la réflexion du plan cristallin 001, passant de 7,15 à 20,66 $\text{\AA}$. Cette augmentation de la distance basale est attribuée à l'intercalation du CTAB dans l'espace interfoliaire de notre argile.

**Figure II.6 :** Spectre DRX de la Kaolinite modifiée

Pour quantifier ce phénomène, le taux d'intercalation (IR) a été calculé en utilisant la relation de Wiewiora et Brindley, définie par l'équation suivante :

$$IR = \frac{I_{i001}}{(I_{i001} + I_{r001})} \quad (II.2)$$

Avec :

I_{i001} fait référence à la première réflexion de la phase intercalée et I_{r001} représente la réflexion résiduelle (001) dans l'intercalaire.

L'évolution du taux d'intercalation en fonction du temps de contact est présentée dans la Figure II.7

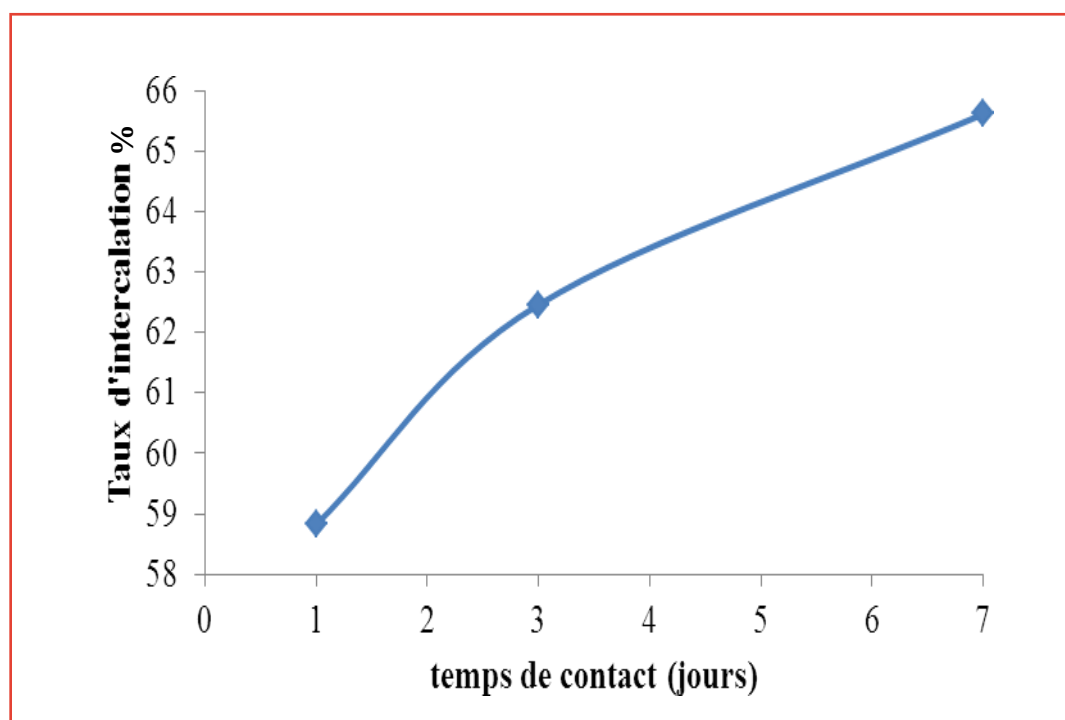


Figure II.7 : Evolution du taux d'intercalation de la kaolinite par une solution de CTAB

Selon les données présentées dans la Figure II.7, on observe que la kaolinite subit une intercalation rapide dès le premier jour. En effet, le taux d'intercalation augmente progressivement avec l'augmentation du temps de contact, ce qui entraîne l'augmentation de la distance interfoliaire de 7,15 à 20,66 Å.

II.4.3.2 Spectroscopie I.R

Les spectres infrarouges ont été obtenus grâce à un spectromètre à transformée de Fourier, de type SHIMADZU (FTIR-8400S). La région de la bande de structure ($400-4000\text{ cm}^{-1}$). La Figure II.8 illustre les spectres vibratoires de la kaolinite purifiée et modifiée par CTAB.

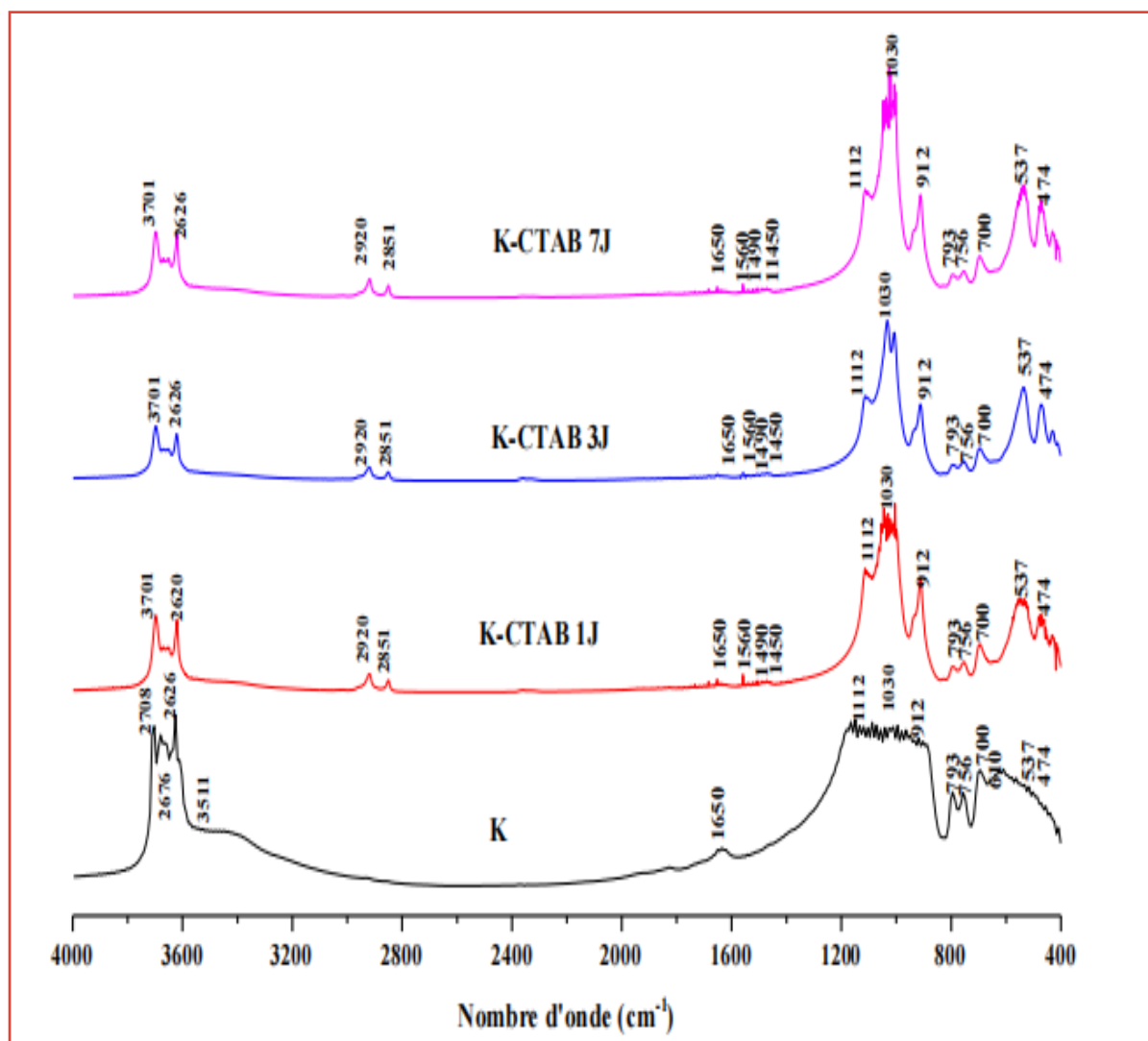


Figure II.8: Spectroscopie I.R de la kaolinite modifiée

Après intercalation, des modifications significatives sont observées dans les spectres FTIR les différents matériaux. En effet, on a constaté une réduction d'intensité de la bande à 3701 cm^{-1} pour K/CTAB 1J, K/CTAB 3J et K/CTAB 7J indiquant une interaction des cations CTAB^+ avec les hydroxyles de la surface interne. Les bandes à 2920 et 2851 cm^{-1} proviennent des tronçons antisymétriques et symétriques des groupes CH_2 , et leur intensité augmente progressivement avec le temps de contact.

De manière significative, l'intensité des bandes de siloxane diminue, suggérant une implication profonde des groupes Si-O-Si dans l'adsorption des cations CTAB⁺. Ces groupes Si-O-Si portent une charge négative permanente, bien que relativement faible, favorisant leur interaction électrostatique avec les cations CTAB⁺. En comparaison avec le kaolin pur, la bande à 3511 cm⁻¹ diminue de manière drastique pour la kaolinite modifiée par le CTAB, indiquant l'élimination de l'eau physisorbée et une modification de l'hydrophobicité des organoargiles [20]. De plus, la vibration de flexion de l'eau à 1637 cm⁻¹ perd en intensité, suggérant une hydrophobisation de la surface.

Dans les spectres des échantillons d'argile-CTAB⁺, la plage 1490–1450 cm⁻¹ est particulièrement notable. Ces bandes correspondent à la flexion antisymétrique de l'alkyle appartenant à N(CH₃)₃ et au cisaillement des groupes méthylène [21].

Ces observations soulignent les modifications complexes induites par l'intercalation de CTAB dans la kaolinite, mettant en évidence des interactions spécifiques et des changements structuraux profonds au niveau moléculaire.

II.4.3.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie de kaolinite modifiée par bromure de cétyltriméthylammonium a été caractérisée par le même appareil microscope électronique à balayage (MEB). La figure II.9 représente les images des kaolinites modifiées par CTAB. D'après cette figure, on peut observer que le traitement de la kaolinite avec du CTAB a provoqué des modifications dans les structures morphologiques externes. Après le processus de transformation, les flocons de kaolinite ont été partiellement convertis en kaolinite tubulaire de formes irrégulières. L'ajout de bromure de cétyltriméthylammonium a entraîné une rigidité structurelle plus faible et une diminution des liaisons hydrogène intercalaires, ce qui a provoqué le plissement et le délaminage des couches de kaolinite, ce qui a entraîné la formation de kaolinite tubulaire.

Il a été montré que la longueur de la chaîne carbonée du sel d'ammonium quaternaire influence de manière très significative la structure du composite d'intercalation kaolinite-sel d'ammonium quaternaire. En effet, si la longueur de cette chaîne est supérieure ou égale à 8, le composite d'intercalation présente un mélange en forme de feuille et tubulaire avec différents degrés de courbure, et la kaolinite est plus enroulée à mesure que la longueur du carbone de la chaîne augmente [22]. Ces résultats concordent avec les photographies MEB présentées sur la Figure II.9.

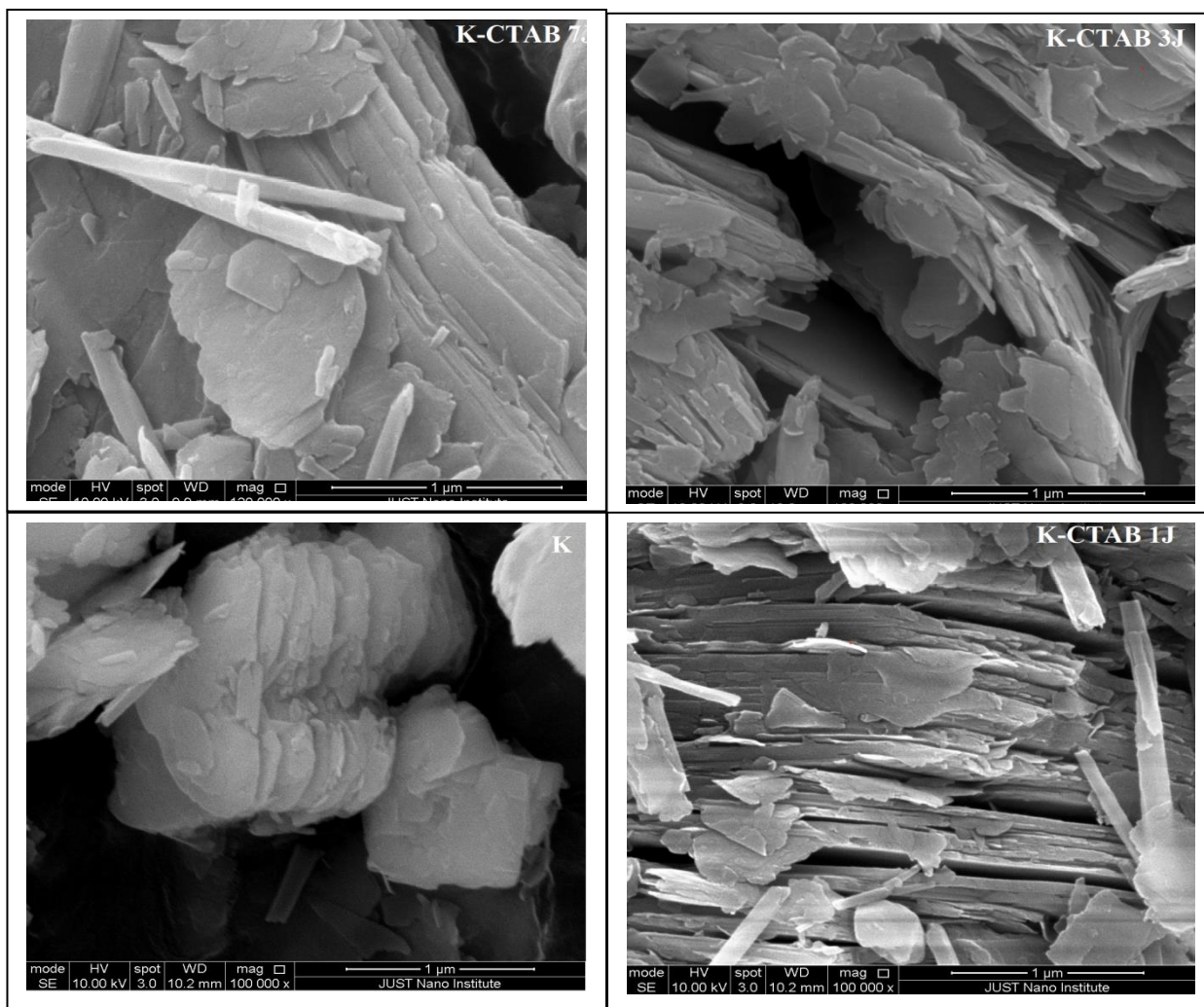


Figure II.9 : Photo MEB de la kaolinite modifiée

II.4.3.4 Point de charge zéro

Le point de charge zéro (PZC) connu aussi sous le nom du point isoélectrique (I.E.P), c'est le point où la charge à la surface du solide est alors globalement nulle.

La variation de $\text{pH}_i\text{-pH}_f$ en fonction du pH_i des différents matériaux est représentée sur la figure II.10 Le point d'intersection du graphique avec l'abscisse de X représente le point de charge nulle (pH_{PZC}), à ce point la charge de surface du solide est alors neutralisée [23].

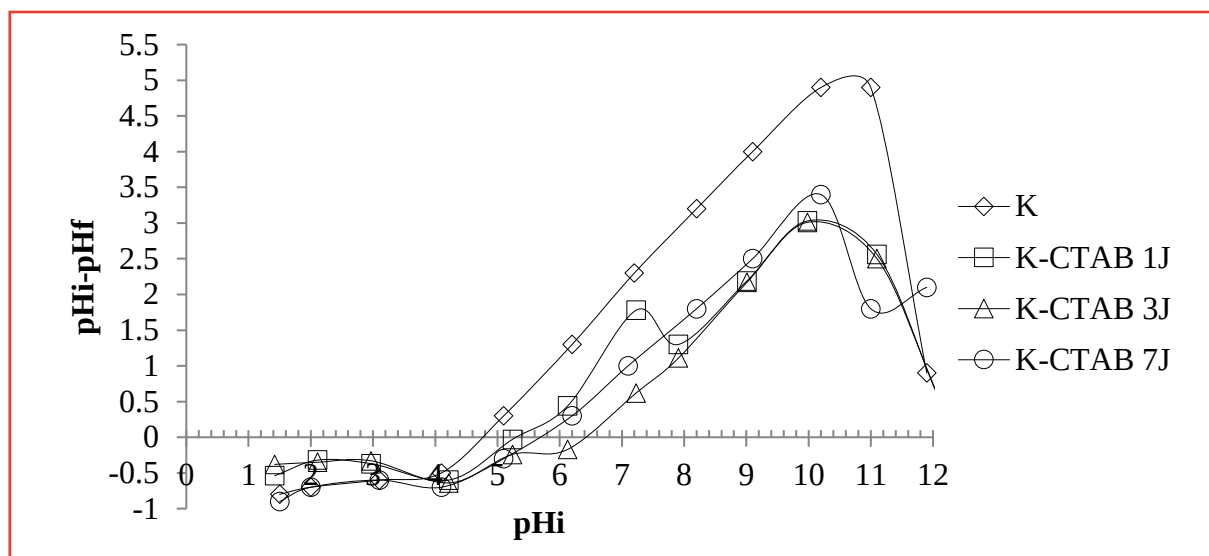


Figure II.10 : Détermination du point pHPZC de la kaolinite purifiée et modifiée par CTAB

D'après le graphique, on peut voir que l'ajout de CTAB a provoqué un changement du point isoélectrique de la kaolinite modifiée. En effet, initialement la kaolinite purifiée (K) a un point de charge nul égal à 4,8 et après modification par CTAB, la kaolinite modifiée présente un point isoélectrique observé dans une gamme de pH comprise entre 5,4 et 6,4. A $\text{pH} < \text{pHPzc}$, la surface de la kaolinite est chargée positivement. En revanche, à $\text{pH} > \text{pHPzc}$, la surface de l'argile sera chargée négativement [24].

II.4.3.5 Mesure de la surface spécifique par BET

II.4.3.5.1 Isothermes d'adsorption d'azote

L'adsorption d'azote a été effectuée à 77 K, en utilisant un appareil de mesure volumétrique, de type ASAP 2020, de la société Micromeritics (Norcross, GA, USA). Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote de kaolinite purifiée et modifiée par CTAB sont illustrées sur la figure II.11, en coordonnées volume adsorbé ($\text{cm}^3/\text{g STP}$) = f (pressions relatives). D'après ces isothermes, nous remarquons que la branche de désorption ne coïncide pas avec celle d'adsorption. Les isothermes obtenues sont ainsi de type IV d'après la classification IUPAC [25]. De ce fait, les solides présentent une structure essentiellement mésoporeuse.

II.4.3.5.2 Aire spécifique

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

$$SU = 0,269.V_m.S \quad (II.3)$$

Avec :

SU: aire spécifique (m²/g)

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

S: surface occupée par une molécule (Å²)

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

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

Brunauer, Emmet et Teller développèrent l'équation suivante :

$$\frac{P}{V(P_s - P)} = \frac{1}{V_m.C} + \frac{(C-1).P}{V_m.C.P_s} \quad (II.4)$$

où :

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

P_s : pression de vapeur saturée du gaz

V_m : capacité de la monocouche

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

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{R T}\right) \quad (II.5)$$

L'équation II.4 représente l'isotherme d'adsorption, selon B.E.T, qui présente le plus souvent une partie linéaire, pour des pressions relatives, P/P_s, comprises entre 0,05 et 0,30. L'aire spécifique des différents échantillons est calculée à l'aide de l'équation proposée par Brunner Emmet et Teller (BET).

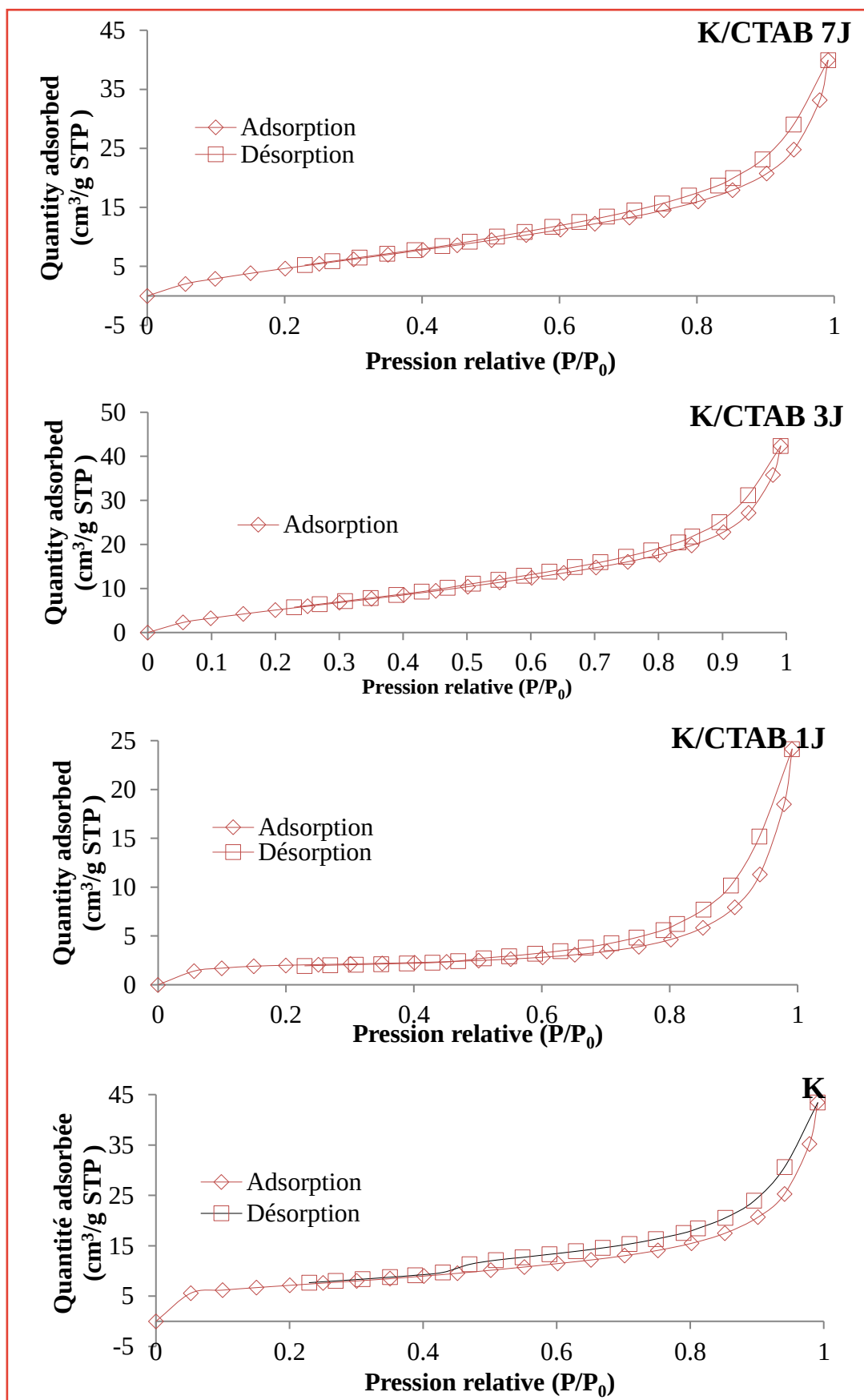


Figure II.11: Isotherme d'adsorption-désorption de kaolinite purifiée et modifiée

Brunauer Emmet et Teller (B.E.T). On applique cette formule en traçant $P/V(Ps-P)$ en fonction de P/Ps . On obtient une droite dont la pente est désignée par A et l'intersection de cette droite avec l'axe des ordonnées, par B .

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

$$S_{BET} = \frac{0,2687.S}{(A + B)} \quad (II.6)$$

Nous avons regroupé dans le tableau II.2 les résultats de S_{BET} ainsi que ceux d'un certain nombre de caractéristiques texturales, entre autres, le volume total des pores, le volume des micropores et l'aire de la surface externe, déterminés par la méthode de Harkins–Jura [26], appelée aussi méthode t . Cette dernière est particulièrement intéressante pour discriminer dans les volumes d'azote adsorbés la part correspondant à l'adsorption à l'intérieur des micropores. Le volume des mésopores et la distribution de la taille des pores ont été calculés à partir de la branche de désorption, en utilisant l'équation de Kelvin et la méthode BJH.

Tableau II.2: Variation de surface spécifique des kaolinites modifiées

Echantillons	Surface spécifique $S_{BET} (m^2g^{-1})$	Surface externe $S_{ext} (m^2g^{-1})$	Surface interne $S_{int} (m^2g^{-1})$	Volume total $V_{total}(cm^3g^{-1})$	Volume des micropores $V_{micro}(cm^3g^{-1})$	Volume des mésopores $V_{meso} (cm^3g^{-1})$	Volume des mésopores .100 Volume total (%)
K	25,18	21,22	03,96	0,05185	0,00178	0,05007	96,57
K/CTAB 1J	07,06	5,47	01,59	0,02694	0,00067	0,02521	93,57
K/CTAB 3J	25,21	18,97	06,24	0,05271	0,01004	0,04267	80, 95
K/CTAB 7J	38,24	23,429	14,814	0,04869	0,00953	0,03916	80.43

On constate que la surface spécifique de la kaolinite diminue de manière significative après modification pour K/CTAB 1J. Ceci peut s'expliquer par le fait que le bromure de cétyltriméthylammonium a empêché l'accès d'azote à la surface des particules de kaolinite.

Cette obstruction réduit la capacité d'adsorption, ce qui se traduit par une diminution de la surface spécifique mesurée. En revanche, on remarque une augmentation remarquable de la surface spécifique pour K/CTAB 3J et K/CTAB 7J. Ceci est dû à l'intercalation du CTAB et la formation de kaolinite tubulaire. Cette transformation favorise l'exposition de nouvelles zones de surface, permettant ainsi une interaction accrue avec les molécules environnantes.

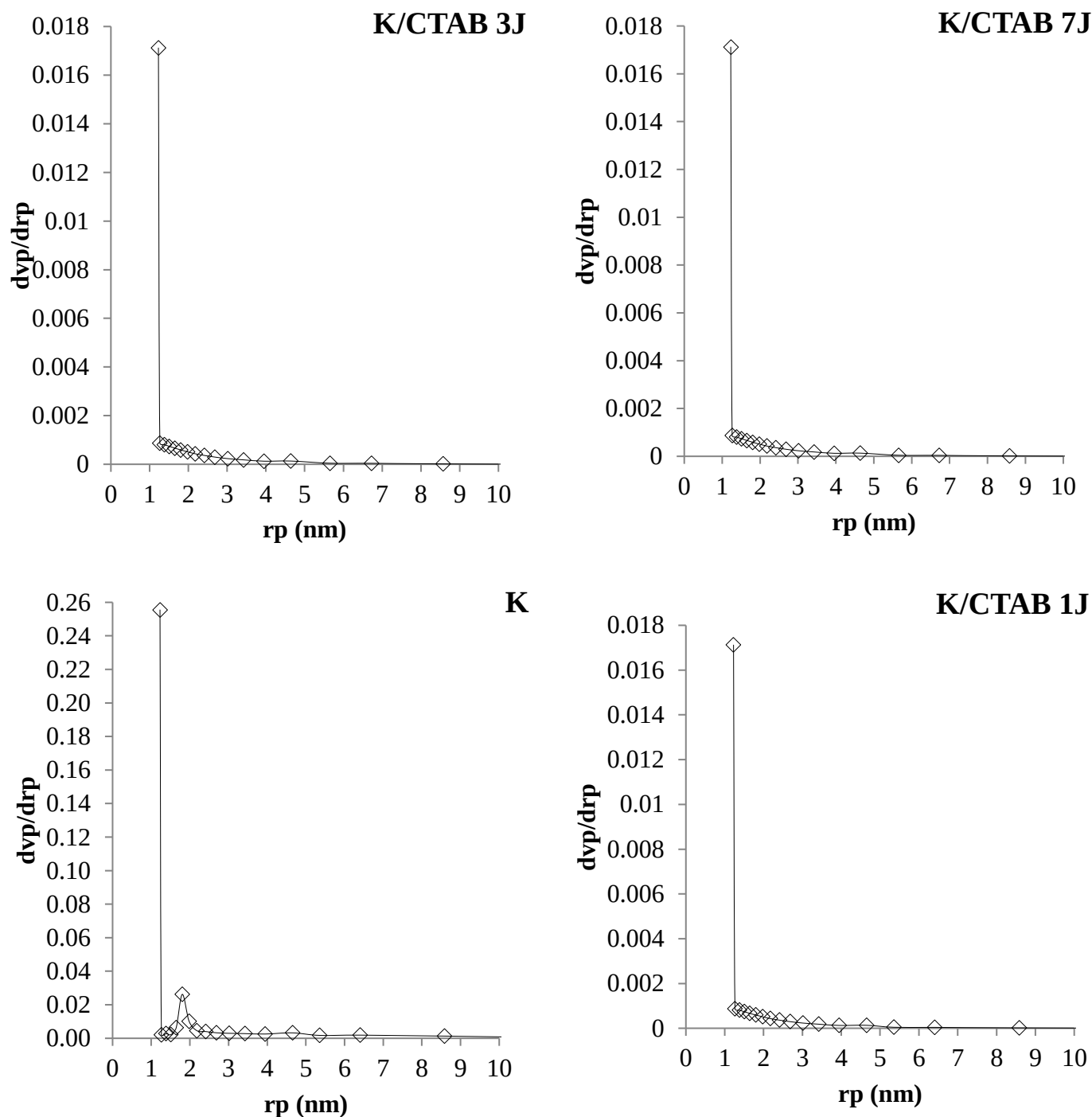


Figure II.12: Distribution de la taille des pores de la kaolinite purifiée et modifiée

Peu importe l'échantillon, les surfaces extérieures surpassent celles des surfaces intérieures, alors que les volumes des micropores sont insignifiants. Le volume global est essentiellement caractérisé par la présence de mésopores. La méthode Barrett-Joyner-Halenda (B.J.H) est utilisée pour définir la distribution de la taille des pores, et elle convient aux solides mésoporeux comme les kaolinites. Les résultats sont illustrés dans la figure II.12, le graphique de la kaolinite purifiée révèle un sommet étendu dont l'apogée se trouve à 1,23 nm.

Cela réaffirme une fois de plus la nature mésoporeuse de la kaolinite. La distribution présente deux modes. Chaque mode représente un point culminant de la courbe. L'intensité de ces pics n'est pas uniformément distribuée. La courbe K affiche deux modes distincts qui se focalisent sur les rayons des pores de 1,23 et 1,98 nm.

Les graphiques des kaolinites traitées avec du CTAB diffèrent de ceux du K. Effectivement, K/CTAB 1J, K/CTAB 3J et K/CTAB 7J affichent des distributions monomodales identiques dont les valeurs maximales se situent à 1,32 nm. Cela démontre que le traitement au CTAB a provoqué des changements significatifs dans la dimension et la répartition des pores.

II.4.3.5.3 Enthalpie libre de la phase adsorbée

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

$$\Delta G = \Delta \mu = RT \ln \frac{P}{P_0} \quad (II.7)$$

La courbe représentant la variation de $-\Delta G$ en fonction de la quantité de N_2 adsorbée, permettent de suivre l'évolution de l'affinité en fonction de la température de traitement (Figure II.13).

La kaolinite modifiée K/CTAB 7J a la plus haute affinité d'adsorption de N_2 . Il a été constaté que l'affinité d'adsorption d'azote augmentait avec l'augmentation de temps d'exposition entre la kaolinite purifiée et le CTAB, à l'exception K/CTAB 1J. Pour toute la gamme de température explorée, l'affinité évolue dans l'ordre suivant :

$$\text{K/CTAB 7J} > \text{K/CTAB 3J} > \text{K} > \text{K/CTAB 1J}$$

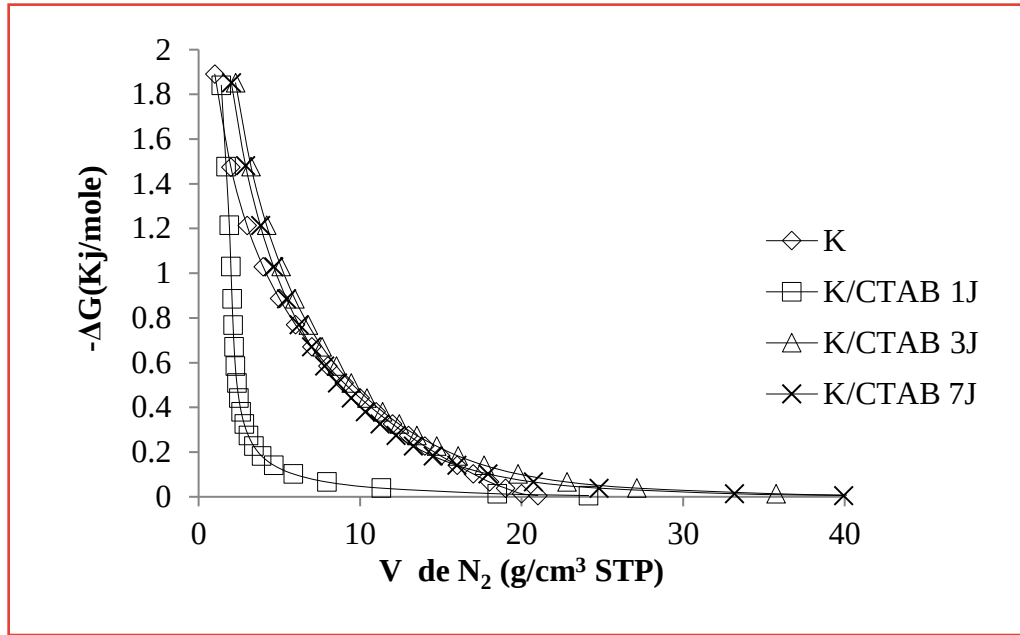


Figure II.13 : Evolution de l'enthalpie libre de K purifiée et modifiée par CTAB

II.4.3.5.4 Chaleur isostérique

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

$$\left(\frac{\partial \ln Ce}{\partial T} \right)_{Q_e} = - \frac{\Delta H_{ads}}{RT^2} \quad (II.8)$$

Expérimentalement et d'après l'équation de Dubinin-Radushkevich [27] :

$$\ln V = - \left(\frac{RT}{\beta E_o} \right)^2 \ln^2 \left(\frac{Ps}{P} \right) + \ln V_o \quad (II.9)$$

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

$$Q_{st} = \beta E_o + \Delta H_L \quad (II.10)$$

avec :

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

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

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

Echantillon	Equation linéaire	Q_{st} (kJ/mol)	Coefficient de détermination (R^2)
K	$Y = -0,0476 X + 2,1068$	32,478	0,940
K/CTAB 1J	$Y = -0,0608X + 0,8499$	26,638	0,997
K/CTAB 3J	$Y = -0,0542 X + 2,0601$	18,883	0,977
K/CTAB 7J	$Y = -0,1587X + 1,9771$	13,648	0,978

La chaleur isostérique diminue de K à K/CTAB 7J. En effet la chaleur isostérique diminue au fur à mesure que le temps d'agitation augmente entre la kaolinite et le CTAB. L'interaction site d'adsorption-adsorbat est très affectée par le traitement chimique par CTAB et par le temps d'agitation.

II.5 CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons étudié les propriétés structurale, morphologique et texturale d'une kaolinite modifiée par bromure de cetyltriméthylammonium et cela pour des temps d'exposition de 1, 3 et 7 jours. Au préalable, une caractérisation du matériau de départ a été réalisée.

La silice et l'alumine sont les oxydes constitutifs majoritaires de kaolin de Tamazert. Cette argile est essentiellement constituée de kaolinite avec une distance basale de 7,15 Å et une capacité d'échange cationique (CEC) d'environ 16 meq/100g. L'analyse morphologie par

microscope électronique à balayage a révélé que le kaolin de Tamazert a des cristaux bien développés de forme hexagonale.

La modification de la kaolinite par bromure de cétyltriméthyl d'ammonium a provoqué des changements considérables au sein de la structure de l'argile. En effet, la diffraction des rayons X a révélé une augmentation de l'espacement basal de la réflexion du plan réticulaire 001 de 7,15 à 20,66 Å. Cette augmentation de la distance basale est attribuée à l'intercalation du CTAB dans l'espace interfoliaire de notre argile. D'autre part, nous avons observé une augmentation du taux d'intercalation au fur et mesure que le temps d'agitation augmente.

L'analyse morphologique par microscopie électronique à balayage a montré que le traitement chimique de la kaolinite avec du CTAB a provoqué des modifications dans les structures morphologiques externes. Après le processus de transformation, les flocons de kaolinite ont été partiellement convertis en kaolinite tubulaire de formes irrégulières. Le kaolin de Tamazert a un point de charge nul égal à 4,8. Après modification par CTAB, la kaolinite modifiée présente un point isoélectrique observé dans une gamme de pH comprise entre 5,4 et 6,4. Selon la classification IUPAC, l'isotherme d'adsorption-désorption N_2 est de type IV à 77 K et présente une hystérésis de type H_3 . En conséquence K, K/CTAB 1J, K/CTAB 3J et K/CTAB 7J présentent une structure mésoporeuse. La surface spécifique de K/CTAB 1J a diminué de manière brusque, ceci peut s'expliquer par le fait que le bromure de cétyltriméthylammonium a empêché l'accès d'azote à la surface des particules de kaolinite. En revanche, on remarque une augmentation remarquable de la surface spécifique pour K/CTAB 3J et K/CTAB 7J. Ceci est dû à l'intercalation du CTAB et la formation de kaolinite tubulaire. La courbe K affiche des distributions bimodales distinctes qui se focalisent sur les rayons des pores de 1,23 et 1,98 nm. Par contre les kaolinites traitées avec du CTAB affichent des distributions monomodales identiques dont les valeurs maximales se situent à 1,32 nm. Par rapport à la kaolinite purifiée et K/CTAB 1J, K/CTAB 3J et K/CTAB 7J ont montré l'affinité d'adsorption la plus élevée pour N_2 .

BIBLIOGRAPHIE

1. Zeghdoudi, F., & Araar, K. (2023). Synthèse des matériaux inorganiques fonctionnalisés
2. Lellou, S., Kadi, S., Guemou, L., Schott, J., & Benhebal, H. (2020). Study of methylene blue adsorption by modified kaolinite by dimethyl sulfoxide. *Ecological Chemistry and Engineering S*, 27(2), 225-239.
3. Aubert, G. (1978). Soil analysis methods. *CRDP Edition, Marseille*.
4. Sengupta, B., Bhakhar, M. S., & Sengupta, R. (2007). Extraction of copper from ammoniacal solutions into emulsion liquid membranes using LIX 84 I®. *Hydrometallurgy*, 89(3-4), 311-318.
5. M. Karthik, N. Dafale, P. Pathe, T. Nandy. (2008) Biodegradability enhancement of purified terephthalic acid wastewater by coagulation–flocculation process as pretreatment, *J. Hazard. Mater.* 154 (1-3), 721-730.
6. Fina, H.C.L. Abbenhuis, D. Tabuani, A. Frache, G. Camino. (2006) Polypropylene metal functionalised POSS nanocomposites: A study by thermogravimetric analysis, *Polym. Degrad. Stab.* 91, 1064-1070.
7. N.W. Thomas, « The Physics of selecting ball clays ». (2006) *Ceramic Forum International/ Ber. DKG*, 85, 29-40.
8. Kadi, S., Lellou, S., Marouf-Khelifa, K., Schott, J., Gener-Batonneau, I., & Khelifa, A. (2012). Preparation, characterisation and application of thermally treated Algerian halloysite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 158, 47-54.
9. Deniz, F., & Saygideger, S. D. (2011). Removal of a hazardous azo dye (Basic Red 46) from aqueous solution by princess tree leaf. *Desalination*, 268(1-3), 6-11.8.
10. Khan, M., Tiehu, L., Zhao, T. K., Ali, Z., Malik, A., Khan, A., ... & Xiong, C. (2017). Effect of multi walled carbon nanotubes and diamond nanoparticles on the structure and properties of carbon foams. *Diamond and Related Materials*, 79, 119-126.
11. Sharma, R., Saini, H., Paul, D. R., Chaudhary, S., & Nehra, S. P. (2021). Removal of organic dyes from wastewater using *Eichhornia crassipes*: a potential

- phytoremediation option. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(6), 7116-7122.
12. Mohamed, H. S., El-Mageed, H. A., Ali, H. S., Mahmoud, T. R., Ahmed, S. A., & Soliman, N. K. (2022). Adsorption of Mn^{+7} ions on chitosan/cellulose composite: Experimentally and theoretically approaches. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 43(10), 1525-1542.
 13. Hattab, F., Kadi, S., Lellou, S., Marouf, R., & Benhebal, H. (2022). Synthesis, characterization and application of intercalated and tubular kaolinite for the removal of basic yellow 28. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 19(12), 4687-4697.
 14. Salaa, F., Bendenia, S., Lecomte-Nana, G. L., & Khelifa, A. (2020). Enhanced removal of diclofenac by an organohalloysite intercalated via a novel route: Performance and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 396, 125226.
 15. Mehdi, K., Bendenia, S., Lecomte-Nana, G. L., Batonneau-Gener, I., Rossignol, F., Marouf-Khelifa, K., & Khelifa, A. (2019). A new approach about the intercalation of hexadecyltrimethylammonium into halloysite: preparation, characterization, and mechanism. *Chemical Papers*, 73, 131-139.
 16. Hu, Y. H., Liu, X. W. (2003). Chemical composition and surface property of kaolins. *Minerals Engineering*, 16(11), 1279-1284.
 17. Li, X. P., Yang, H., Tian, Z. F., Liu, J. L., & Ren, X. M. (2015). Investigation of the structure and ionic conductivity of intercalated kaolinites with potassium acetate in hydrous and anhydrous phases. *Dalton Transactions*, 44(10), 4665-4670.
 18. Pietzsch, A., Nisar, J., Jämstorp, E., Gråsjö, J., Århammar, C., Ahuja, R., & Rubensson, J. E. (2015). Kaolinite: Defect defined material properties—A soft X-ray and first principles study of the band gap. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 202, 11-15.
 19. Mellouk, S., Cherifi, S., Sassi, M., Marouf-Khelifa, K., Bengueddach, A., Schott, J., & Khelifa, A. (2009). Intercalation of halloysite from Djebel Debagh (Algeria) and adsorption of copper ions. *Applied Clay Science*, 44(3-4), 230-236.

20. Mahrez, N., Bendenia, S., Marouf-Khelifa, K., Batonneau-Gener, I., & Khelifa, A. (2015). Improving of the adsorption capacity of halloysite nanotubes intercalated with dimethyl sulfoxide. *Composite Interfaces*, 22(6), 403-417.
21. Fu, J., Chen, Y. J., Ju, J. Y., Li, Q. S., An, S. Q., & Zhu, H. L. (2011). Treating dye wastewater of reactive brilliant red K-2BP by cetyltrimethylammonium chloride-modified bentonite with polyacrylamide flocculant. *Polish Journal of Environmental Studies*, 20(1), 61-66.
22. Guerra, D. L., & Airoidi, C. (2008). Anchored thiol smectite clay—kinetic and thermodynamic studies of divalent copper and cobalt adsorption. *Journal of solid state chemistry*, 181(9), 2507-2515.
23. Berrazoum, A., Marouf, R., Ouadjenia, F., & Schott, J. (2015). Bioadsorption of a reactive dye from aqueous solution by municipal solid waste. *Biotechnology Reports*, 7, 44-50.
24. Zhu, W., Liu, L., Liao, Q., Chen, X., Qian, Z., Shen, J., ... & Yao, J. (2016). Functionalization of cellulose with hyperbranched polyethylenimine for selective dye adsorption and separation. *Cellulose*, 23, 3785-3797.
25. Yousfi, W., Kadi, S., Lellou, S., Zoukel, A., & Benhebal, H. (2024). Synthesis, characterisation and application of organic and inorganic bentonite for the removal of gentian violet. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1-22.
26. Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquérol, J., & Siemieniewska, T. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*, 57(4), 603-619..
27. Gregg, S. J., & Sing, K. S. W. (1982). *Adsorption, Surface Area and Porosity* (2nd ed.). Academic Press, New York.

CHAPITRE III

ADSORPTION DU JAUNE ET ROUGE BEZACRYL EN MODE SINGLE

*Chapitre III****ADSORPTION DU JAUNE ET ROUGE BEZACRYL EN MODE SINGLE*****III.1 INTRODUCTION :**

La contamination de l'environnement causée par l'introduction de produits chimiques, notamment les colorants, dans l'environnement est une préoccupation majeure [1]. L'activité industrielle, les progrès technologiques et l'expansion démographique ont contribué à l'exacerbation de ce problème [2]. Les colorants, couramment utilisés dans diverses industries telles que les textiles, le cuir, les plastiques, les cosmétiques, l'alimentation et les produits pharmaceutiques [3, 4], constituent une menace pour la vie humaine et les écosystèmes en raison de leur grande solubilité et de leur non-biodégradabilité. Ces colorants sont souvent synthétiques et contiennent des cycles aromatiques complexes, ce qui les rend résistants à la dégradation par la lumière, la chaleur et les oxydants.

Les effets de ces colorants sur la santé humaine et animale sont préoccupants. Des études ont montré que les colorants peuvent être mutagènes, tératogènes et cancérogènes pour l'homme et d'autres espèces [5, 6].

Pour atténuer les effets nocifs de ces colorants, il est essentiel de traiter l'eau colorée avant qu'elle ne soit rejetée dans l'environnement. Diverses méthodes de traitement peuvent être utilisées pour éliminer ou dégrader les colorants présents dans les eaux usées. Ces méthodes comprennent des processus physiques tels que la sédimentation, la filtration et l'adsorption, ainsi que des processus chimiques et biologiques tels que la coagulation, la floculation, l'oxydation et la biodégradation [7, 8]. L'adsorption est la meilleure technique pour le traitement des eaux usées, car ces approches conventionnelles sont inefficaces. L'efficacité et la facilité d'utilisation de cette méthode sont attribuées à son succès [9].

La recherche de nouveaux matériaux écologiques, utilisables et peu coûteux qui peuvent éliminer les colorants a suscité l'intérêt de plusieurs chercheurs. Les argiles peuvent être mentionnées parmi ces adsorbants. Les argiles sont largement utilisées dans

le traitement de l'eau en raison de leur disponibilité, de leur stabilité, de leur grande capacité d'adsorption et de leur capacité de régénération [10-16].

Les modifications apportées aux argiles ont fait l'objet d'une attention particulière ces dernières années [17]. L'intercalation d'argile est une des modifications les plus souhaitables puisqu'elle permet la synthèse de composés hybrides [18, 19]. Les applications industrielles de kaolinite intercalée ont augmenté régulièrement, ce qui peut s'expliquer par l'amélioration des propriétés de réactivité et de surface après intercalation [20-22]. Dans ce chapitre, nous étudions la synthèse, la caractérisation et l'application d'argiles organiques comme adsorbants peu coûteux pour l'élimination du jaune basique 28 (BY 28) et rouge bezacryl (GRL 180) en solutions aqueuses.

L'objectif de ce chapitre est d'examiner la possibilité d'utiliser la kaolinite modifiée par le CTAB pour l'adsorption, en vue de récupérer le jaune bezacryl et le rouge bezacryl en mode single qui sont des colorants cationiques utilisés dans l'industrie textile, à partir de phases aqueuses. Différents paramètres sont considérés, tels que le pH de la solution, le ratio solide/solution, le temps, la concentration et la température. Le travail entrepris consiste en une étude cinétique, une modélisation des isothermes d'adsorption ainsi qu'une étude thermodynamique.

III.2 RÉCUPÉRATION DU JAUNE ET ROUGE BEZACRYLL

III.2.1 Propriétés du jaune et rouge bezacryl

Le Jaune Bezacryl et le Rouge Bezacryl sont des colorants cationiques, appartenant à la famille des colorants azoïques. Ils sont largement utilisés dans l'industrie textile pour leur vivacité et leur facilité d'application sur les fibres synthétiques. Cependant, leur impact sur la santé humaine et l'environnement est préoccupant. Les colorants azoïques, tels que le Jaune Basique 28 et Rouge Bezacryl (ou Red 180), sont résistants à la dégradation biologique, ce qui signifie qu'ils persistent dans l'environnement, notamment dans les eaux usées issues des procédés de teinture. Lorsqu'ils sont rejetés dans les milieux aquatiques sans traitement adéquat, ces colorants peuvent réduire la pénétration de la lumière, perturbant ainsi la photosynthèse et affectant la qualité de l'eau en diminuant la concentration en oxygène dissous. Cela peut entraîner des déséquilibres écologiques et nuire à la vie aquatique.

L'exposition à ces colorants a été associée à des réactions allergiques, des irritations cutanées et des problèmes respiratoires. De plus, certains produits de dégradation de ce

colorant peuvent présenter des propriétés mutagènes et cancérigènes, augmentant ainsi les risques pour la santé des travailleurs exposés et des populations vivant à proximité des sites de déversement.

Les principales propriétés de ces colorants sont résumées dans les tableaux III.1 et III.2

Tableau III.1. Les principales caractéristiques physico-chimiques du jaune bezacryl [23, 24].

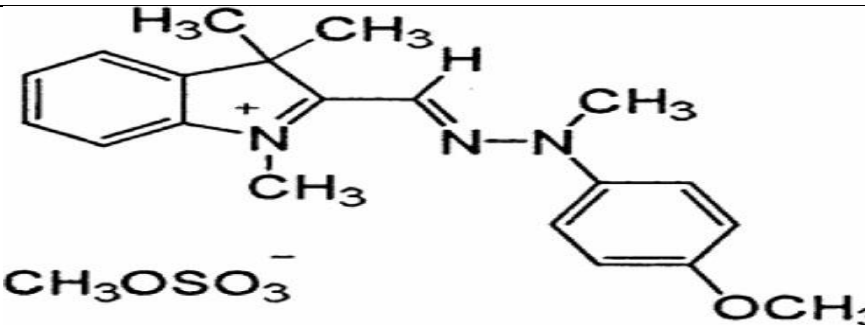
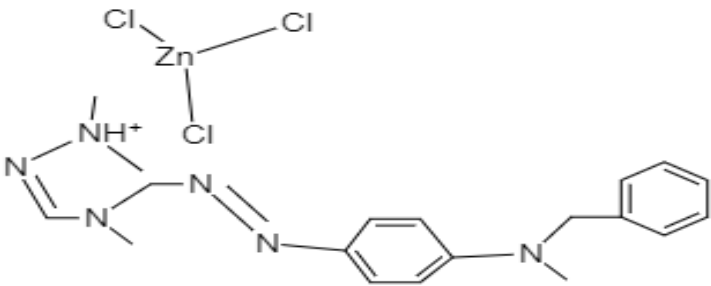
Nom commercial	Basic yellow 28 Maxilon Golden Yellow GL 200%
Nom chimique (IUPAC)	2-[[[(4-methoxyphenyl)methylhydrazono]methyl] -1,3,3-trimethyl-3 <i>H</i> -indolium methyl sulfate
Formule chimique	C ₂₁ H ₂₇ N ₃ O ₅ S
Numéro d'index de couleur	48054
Type	Basique / cationique
Numéro de groupe azo R–N=N–R	1
Masse molaire (g/mol)	433
λ spécifique (nm)	439
Structure chimique	

Tableau III.2 : Propriétés et caractéristiques du rouge GRL 180 [25]

Colorant	BEZACRYL Rouge GRL 180
Formule chimique	C₁₈H₂₃Cl₃ N₆ Zn
Nom chimique (IUPAC)	5-[[4-[benzylmethyla-mino]phenyl]azo]-1,4-dimethyl-1H-1,2,4-triazolium trichlorozin-cate(1-)
Structure	
CAS	38845-47-5
EC	254-149-3
Type	Basique / cationique
Poids moléculaire (g/mol)	495.16442
Etat physique	Solide
Teneur En Zinc	3.7%
λ spécifique (nm)	525

III.2.2 Conditions opératoires

Pour chaque expérience d'adsorption réalisée via un processus de bain thermostaté, 0,02 g de matériau a été mélangé avec 20 ml de solution de jaune bezacryl (JB) ou avec du rouge bezacryl (RB) à pH = 12 et la concentration souhaitée. La fluctuation de température dans le bain est de $\pm 0,5$ K. L'équilibre est atteint au bout de 1 heures. Ensuite, le mélange a été filtré.

La quantité de colorant adsorbée est déterminée par la différence entre les concentrations initiale et finale.

Ces différents paramètres ont été dérivés après optimisation du rapport solide/solution, pH, et du temps de contact. Le tableau II.3 récapitule toutes les conditions opératoires de l'adsorption du jaune bezacryl (JB) ou avec du rouge bezacryl (RB). La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg) par unité de masse d'adsorbant (g) est donnée par :

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

Avec :

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

C_i : la concentration initiale (mg/l)

C_e : la concentration à l'équilibre (mg/l)

V : le volume (ml)

m : la masse d'argile (g).

III.2.3 Paramètres d'adsorption

III.2.3.1 Effet du pH

Pour examiner l'effet du pH sur l'adsorption du jaune bezacryl ou du rouge bezacryl par la kaolinite purifiée et traitée par CTAB pour différentes durée d'exposition, nous avons sélectionné une gamme de pH de 2 à 12. Dans cette étude, 20 mg d'argile sont dispersés dans 20 ml d'une solution JB ou RB à une concentration de 40 mg/l. L'ajustement du pH est effectué en ajoutant quelques gouttes de HCl (0,1 N) ou de NaOH (0,1 N). Les figures III.1 et III.2 illustrent comment les quantités de JB ou RB adsorbées à l'équilibre, Q_e (m/g), varie avec le pH dans les différents matériaux.

Tableau III.3: Conditions opératoires considérées pour l'adsorption du jaune bezacryl ou rouge bezacryl

1 / Ratio solide/solution				
Temps de Contact (h)	Concentration du colorant (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)		Température (°C)
2	40	1- 10		25
2 /pH				
Temps de contact (h)	Concentration de l'adsorbant (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
2	40	1	2- 12	25
3 / Cinétique				
Temps de Contact (mn)	Concentration de l'adsorbant (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
1- 120	40	1	12	25
4 / Isothermes d'adsorption				
Temps de contact (h)	Concentration de l'adsorbant (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
1	10-200	1	12	25
				40
				55
Les adsorbants sont : K, K/CTAB 1J, K/CTAB 3J et K/CTAB 7J				

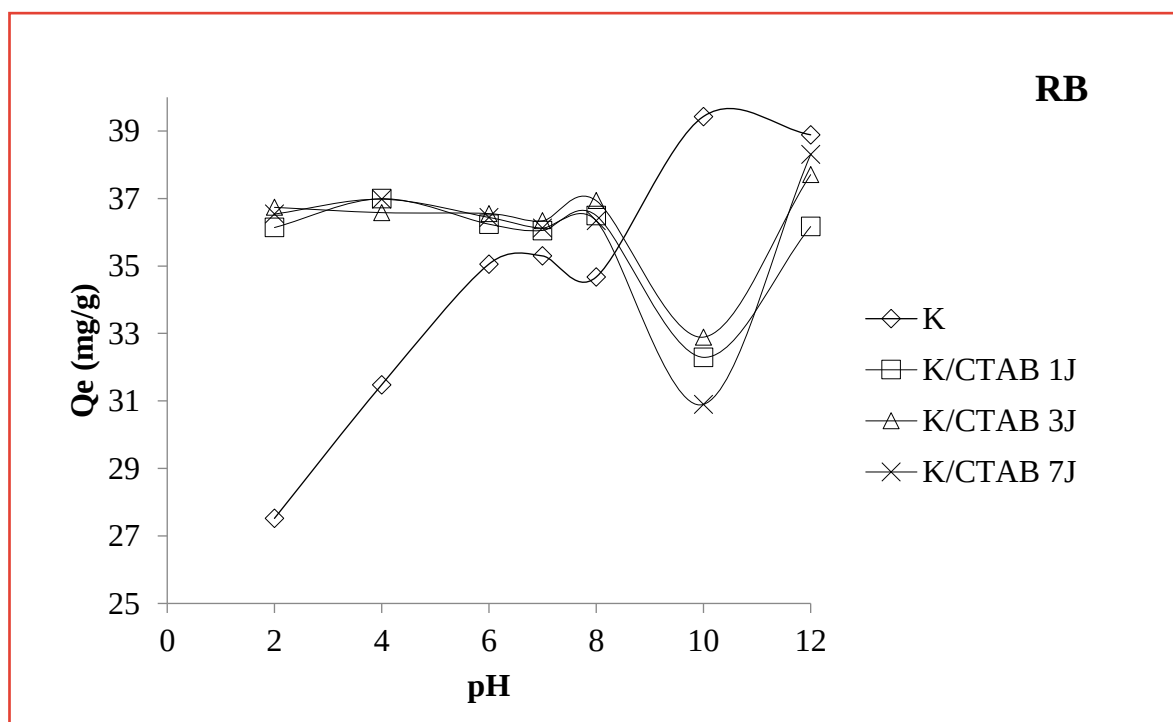
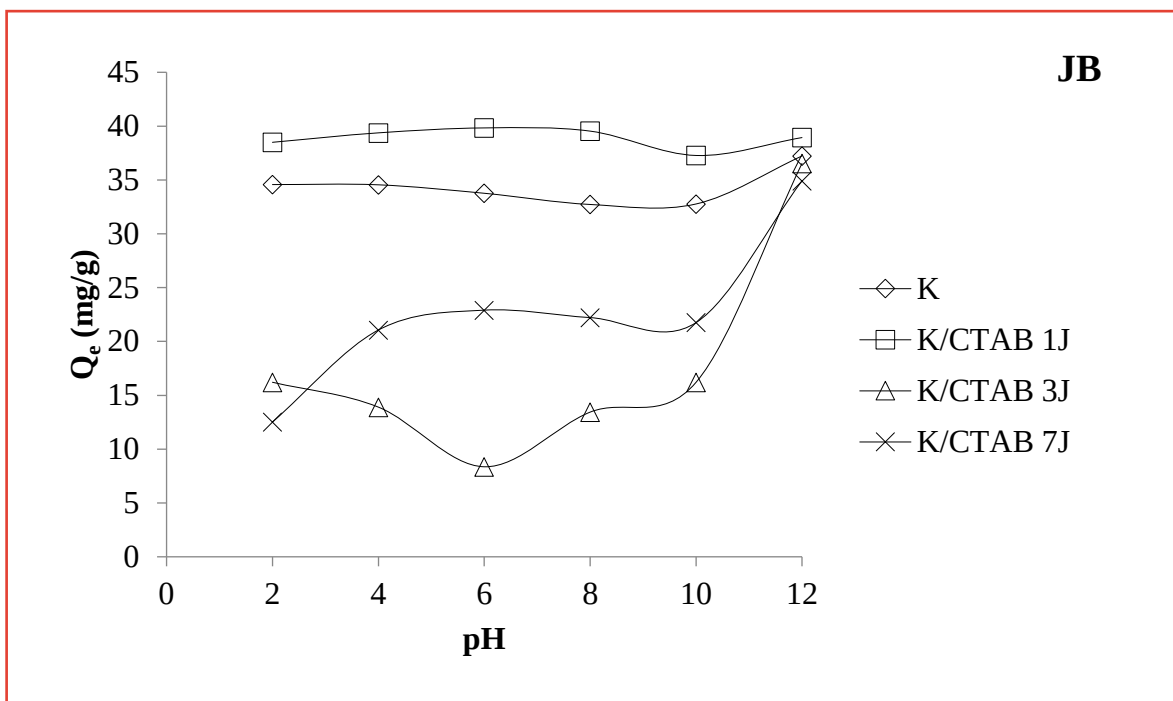


Figure III.1 : Effet du pH sur l'adsorption de JB ou RB par la Kaolinite purifiée et modifiée. Conditions : V=20ml, C=40mg/l, Rapport S/L=1, T=25°C.

Les observations indiquent que le pH influence considérablement l'adsorption du Jaune bezacryl et du rouge bezacryl. On note une augmentation des quantités de substance adsorbée à mesure que le pH s'élève, à l'exception de quelques singularités, culminant à des valeurs maximales d'adsorption du JB et RB à un pH de 12. Des comportements similaires ont été observés lors de l'adsorption du JB et RB sur de la cellulose modifiée avec de la polyéthylèneimine hyperbranchée [26] et des lichens *Pseudevernia furfuracea* [27] respectivement. Compte tenu de ces résultats, le pH choisi pour les expériences suivantes a été fixé à 12. Initialement la kaolinite purifiée, K, présente un point de charge nul égal à 4,8 et après modification par CTAB, la kaolinite modifiée présente un point isoélectrique observé dans une gamme de pH comprise entre 5,4 et 6,4.

La faible adsorption des deux colorants à $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ peut s'expliquer par le fait que dans cette plage de pH, l'argile est chargée positivement. Il existe donc une répulsion électrostatique entre l'argile et les groupes cationiques des colorants, entraînant une faible adsorption de JB et RB [28]. En revanche, lorsque $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$, la surface de l'argile est chargée négativement, ce qui va provoquer une forte adsorption de ces colorants dans cette gamme de pH. Ceci est attribué à la forte attraction des argiles chargées négativement et des colorants cationiques chargés positivement [29].

III.2.3.2 Temps de contact :

Pour évaluer l'influence de la durée sur l'adsorption du jaune et rouge bezacryl par trois types de matériaux, nous avons mené une série d'expériences à un pH de 12, sur des périodes allant de 1 à 120 minutes (Figure III.2). L'adsorption s'est montrée particulièrement rapide au cours des premières 10 minutes, attribuable à l'abondance de sites à charge négative disponibles en surface. Par la suite, les courbes d'adsorption montrent une tendance à se stabiliser, indiquant un ralentissement du processus et cela pour les deux colorants et avec l'ensemble des matériaux. L'état d'équilibre est généralement atteint après 30 minutes de contact, période après laquelle aucune variation notable de l'adsorption n'est observée. Le temps d'équilibre est estimé à 60 min. Pour déterminer la vitesse et le mécanisme contrôlant le phénomène d'adsorption des polluants, plusieurs modèles cinétiques sont mis à contribution.

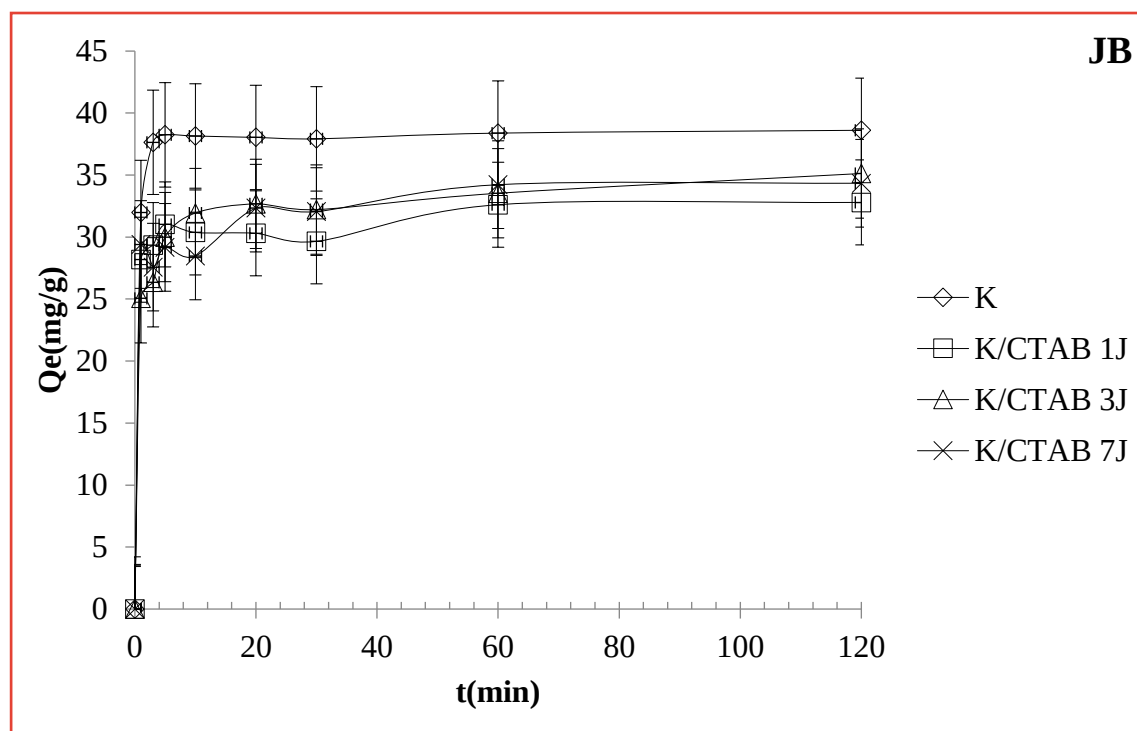
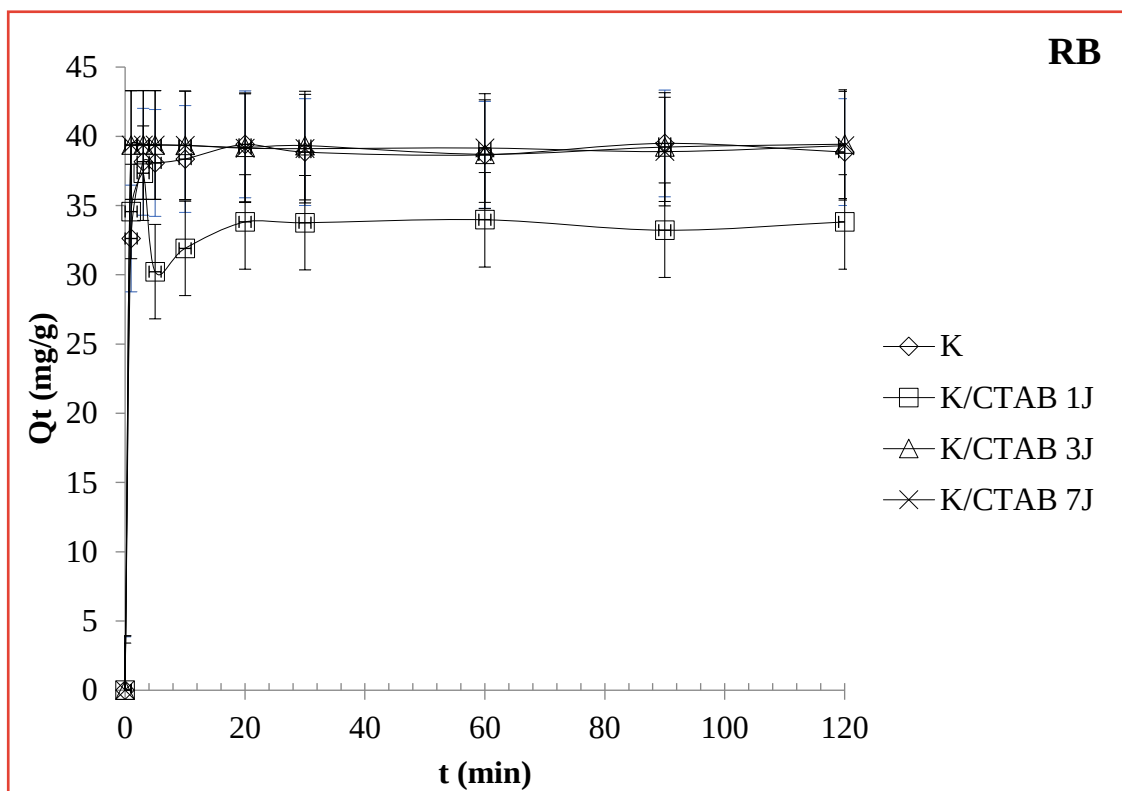


Figure III.2 : L'effet de temps de contact sur la fixation de JB ou RB par la Kaolinite purifiée et modifiée. Conditions : $V=20\text{ml}$, $C=40\text{mg/l}$, Rapport $S/L=1$, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=12$.

III.2.4 Étude cinétique :

Les résultats cinétiques du processus d'adsorption ont été évalués en utilisant trois modèles différents : le modèle pseudo-premier ordre, le modèle pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire.

III.2.4.1 Modèle de pseudo-premier ordre :

L'équation de pseudo-premier ordre ou équation cinétique de Lagergren [30] est basée sur la supposition que le taux de rétention d'un soluté, au cours du temps, est proportionnel à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle adsorbée à un instant t , soit :

$$dQ_t/dt = k_1 (Q_e - Q_t) \quad (III.2)$$

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

$$\log (Q_e - Q_t) = \log Q_e - (k_1 \cdot t / 2,303) \quad (III.3)$$

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

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

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

t : Temps de contact (min)

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

Ce modèle a été sélectionné dans l'objectif de se rapprocher autant que possible du mécanisme réactionnel effectif. L'application du modèle est illustrée sur la figure III.3. Nous constatons que ce modèle n'est pas en bonne adéquation avec nos résultats car au lieu de droites nous obtenons des courbes. Les paramètres pour la linéarisation de ce modèle sont indiqués dans les tableaux III.4 et III.5. Selon ces tableaux, il apparaît que le modèle pseudo-premier ordre ne correspond pas bien aux résultats expérimentaux de l'adsorption du jaune et rouge bezacryl. En effet, des écarts importants entre les quantités adsorbées observées expérimentalement et calculées. Les faibles valeurs basses du coefficient de détermination R^2 , ainsi que le niveau élevé de l'erreur relative moyenne, suggèrent que ce modèle ne convient pas aux données expérimentales.

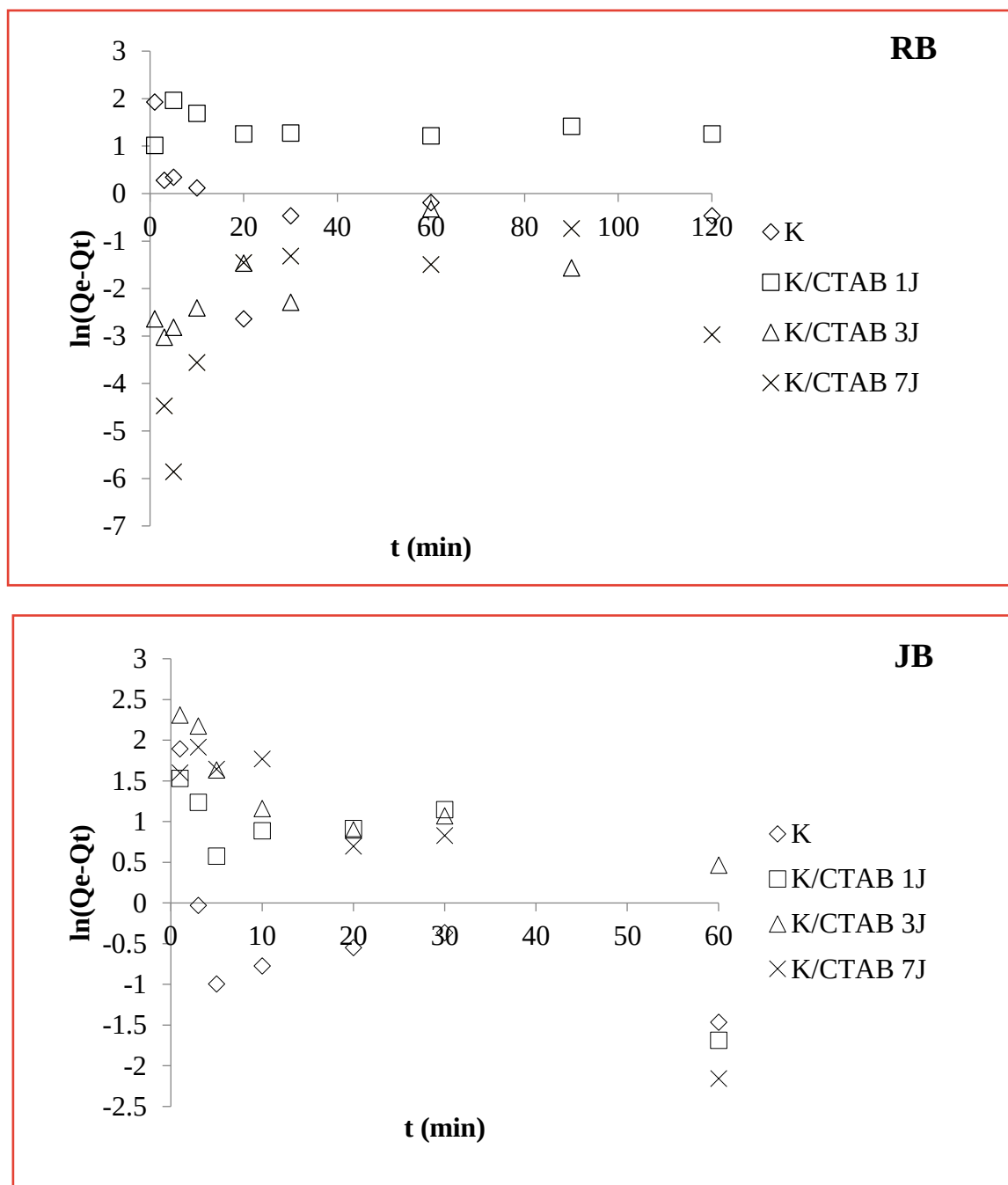


Figure III.3 : Application du modèle pseudo-premier ordre à l'adsorption du JB et RB par la kaolinite modifiée par CTAB

Tableau III.4 : Constantes cinétiques du modèle pseudo-premier ordre pour le jaune bezacryl

Adsorbant	Modèle de pseudo-premier ordre				
	$Q_{e \text{ exp}} \text{ (mg/g)}$	$Q_{e \text{ cal}} \text{ (mg/g)}$	$K_1 \text{ (g/mg.min)}$	R^2	ERM%
K	38,291	0,399	0,068	0,021	99,950
K/CTAB 1J	32,794	4,324	0,101	0,733	93,166
K/CTAB 3J	35,127	6,606	0,063	0,701	91,968
K/CTAB 7J	34,342	8,172	0,150	0,926	98,429

Tableau III.5 : Constantes cinétiques du modèle pseudo-premier ordre pour le rouge bezacryl

Adsorbant	Modèle de pseudo-premier ordre				
	$Q_{e \text{ exp}} \text{ (mg/g)}$	$Q_{e \text{ cal}} \text{ (mg/g)}$	$k_1 \text{ (g/mg.min)}$	R^2	ERM%
K	39,487	1,121	0,019	0,068	99,450
K/CTAB 1J	37,336	4,305	1,121	0,064	99,138
K/CTAB 3J	39,432	0,073	-0,047	0,519	/
K/CTAB 7J	39,376	0,053	-0,028	0,136	87,619

III.2.4.2 Modèle pseudo-second ordre :

Ho et McKay [31] ont représenté le modèle cinétique de pseudo-second ordre par l'équation :

$$dQ_t/dt = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{III.4})$$

En intégrant l'équation III.4 et en notant que $Q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation obtenue après réarrangement devient :

$$t / Q_t = (1 / k_2 \cdot Q_e^2) + t / Q_e \quad (\text{III.5})$$

où k_2 est la constante de vitesse de pseudo-second ordre (g /mg.min)

La vitesse initiale d'adsorption, h , à $t \rightarrow 0$ est définie comme :

$$h = k_2 \cdot Q_e^2 \quad (\text{III.6})$$

h , Q_e et k_2 sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire de t / Q_t en fonction de t

Les données de linéarisation pour le modèle pseudo-second ordre sont présentées dans la figure III.4 et illustrées dans les tableaux III.6 et III.7. L'analyse révèle que l'adsorption JB et RB sont en excellente concordance avec le modèle pseudo-second ordre. Les coefficients de détermination, R^2 , se rapprochent de 1 et les erreurs relatives réduites indiquent que ce modèle décrit efficacement la cinétique d'adsorption pour l'ensemble des matériaux étudiés.

Ce modèle implique que l'adsorption est influencée par l'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbant, suggérant un processus de physisorption.

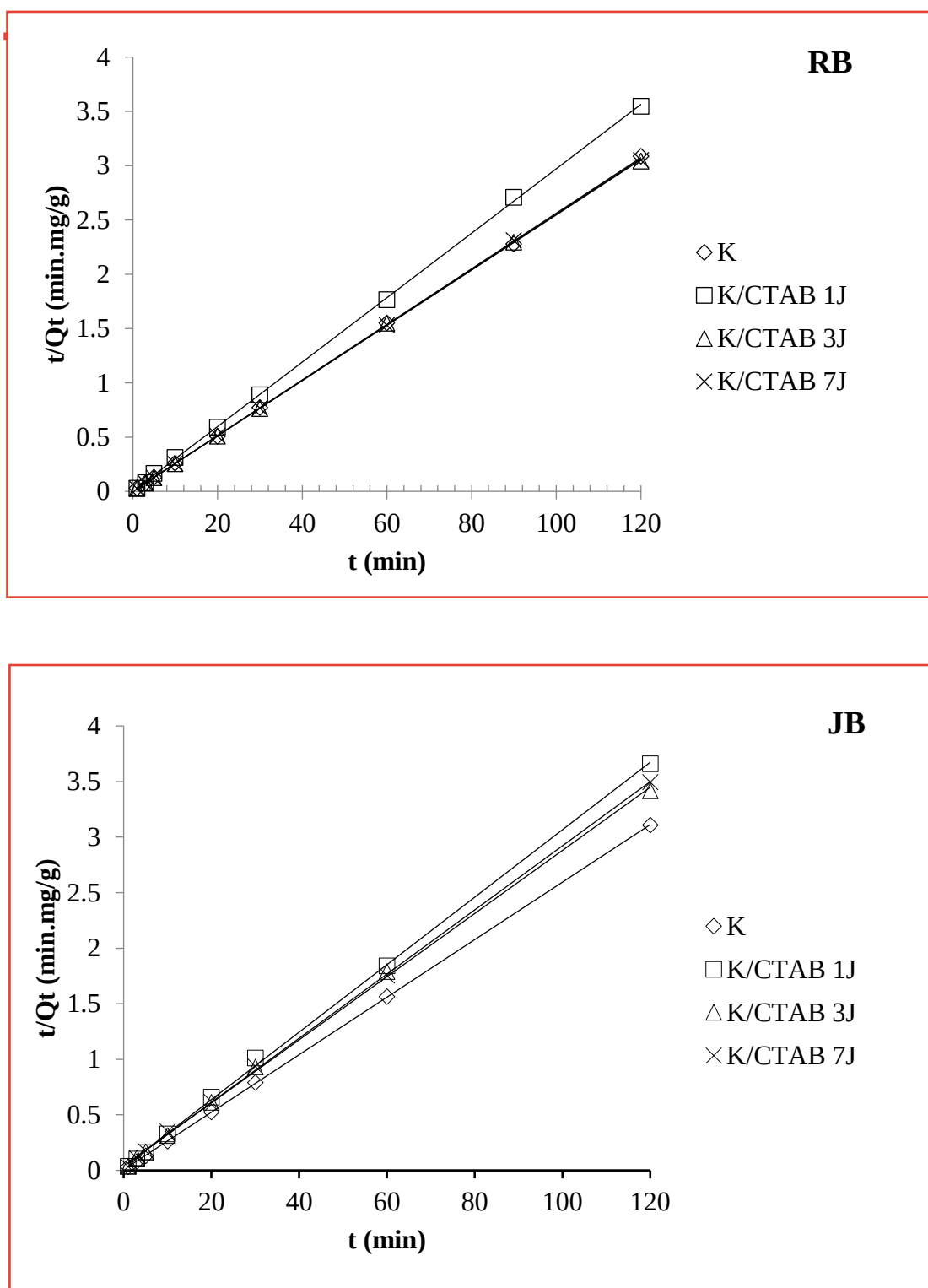


Figure III.4 : Application du modèle pseudo-second ordre à l'adsorption du JB et RB par la kaolinite modifiée par CTAB

Tableau III.6 : Paramètres cinétique du modèle pseudo-second ordre pour l'adsorption du jaune bezacryl

Adsorbant	Modèle de pseudo-second ordre					
	Qe exp(mg/g)	Qe cal (mg/g)	h(mg/g.min)	k ₂ (g/mg.min)	R ²	ERM%
K	38,291	38,314	303,030	0,206	1	1,62
K/CTAB 1J	32,794	32,895	33,445	0,031	0,999	10,206
K/CTAB 3J	35,127	35,211	26,110	0,021	0,999	6,381
K-/CTAB 7J	34,342	34,602	28,571	0,024	0,999	9,510

Tableau III.7 : Paramètres cinétique du modèle pseudo-second ordre pour l'adsorption du rouge bezacryl

Adsorbant	Modèle de pseudo-second ordre					
	Qe exp (mg/g)	Qe cal (mg/g)	h(mg/g.min)	k ₂ (g/mg.min)	R ²	ERM%
K	39,487	39,063	390,625	0,256	0,999	0,711
K/CTAB 1J	37,336	33,670	285,714	0,252	0,999	3,480
K/CTAB 3J	39,432	39,370	454,545	0,293	0,999	0,845
K/CTAB 7J	39,376	39.216	166,667	1.084	1	0,452

En observant la vitesse initiale d'adsorption, notée h, il est remarquable que la kaolinite modifiée généralement adsorbe JB et RB faiblement par rapport au matériau de départ. Cette diminution peut être attribuée aux modifications structurales et texturales causées par l'ajout de CTAB.

III.2.4.3 Modèle de Diffusion intra-particulaire :

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

- Transport dans la solution ;
- Diffusion à travers le film liquide entourant la particule solide, connue sous le nom de diffusion externe ou diffusion de la couche limite ;
- Diffusion dans le liquide retenu dans le pore, connue sous le nom de diffusion interne ou diffusion intra-particulaire ;
- Adsorption ou désorption sur la surface intérieure des sites.

La première étape n'a aucun effet sur la limitation de vitesse, puisque les expériences sont réalisées sous forte agitation. Des études antérieures [32] ont montré que la dernière étape s'effectue très rapidement pour l'adsorption de molécules organiques dans des adsorbants poreux. En conséquence, les diffusions externe ou interne peuvent être des facteurs de contrôle de vitesse.

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

A partir de la seconde loi de Fick, Weber et Morris [33] ont indiqué que dans le cas où l'adsorption est influencée par la diffusion intraparticulaire, la rétention d'un adsorbat (Q_t) varie linéairement avec $t^{1/2}$, selon l'équation :

$$Q_t = k_{id} . t^{1/2} + l \quad (III.7)$$

Où :

- ✓ k_{id} est la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire ($mg/g.min^{1/2}$)
- ✓ L'ordonnée à l'origine, l , renseigne sur l'épaisseur de la couche limite : une grande valeur de l correspond à une couche limite épaisse.

Les résultats du modèle de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption du JB et du BR sont représentés sur la figure III.5 et dans les tableaux III.8 et III.9 respectivement.

Tableau III.8 : Constantes cinétiques du Modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption du JB

Adsorbants	Diffusion intra-particulaire					
	Q _{e exp} (mg/g)	Q _{e cal} (mg/g)	k _{id} (mg/g min ^{1/2})	<i>l</i> (mg/g)	R ²	ERM%
K	38,614	48,632	1,197	35,581	1	10,16
K/CTAB 1J	36,791	36,791	0,303	22,317	1	10,00
K/CTAB 3J	35,127	36,337	2,094	25,317	1	12,60
K/CTAB 7J	37,296	37,296	0,957	26,814	1	3,34

Tableau III.9 : Constantes cinétiques du Modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption du RB

Adsorbants	Diffusion intra-particulaire					
	Q _{e exp} (mg/g)	Q _{e cal} (mg/g)	k _{id} (mg/g min ^{1/2})	<i>l</i> (mg/g)	R ²	ERM%
K	39,487	44,817	0,805	35,817	1	4,54
K/CTAB 1J	37,336	44,214	1,596	26,735	0,996	10,97
K/CTAB 3J	39,432	38,643	0,129	38,624	1	1,39
K/CTAB 7J	39,376	39,340	0,017	39,335	1	0,32

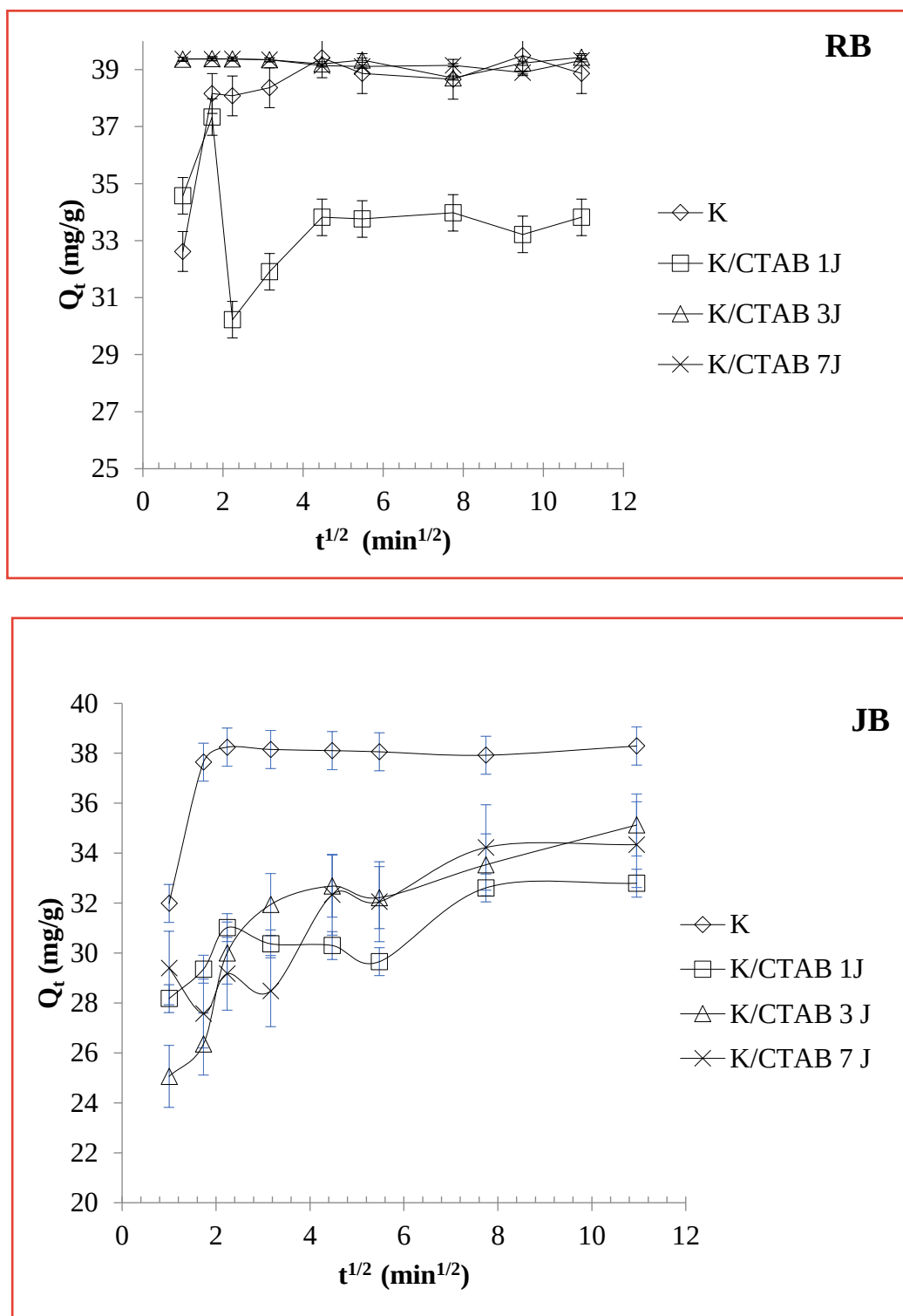


Figure III.5 : Application du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption du JB et RB par la kaolinite modifiée par CTAB

Les valeurs des coefficients de détermination pour la seconde section, indiquées dans les tableaux III.8 et III.9, atteignent 1, accompagnées d'une faible erreur relative moyenne, ce qui valide efficacement le processus de diffusion intra-particulaire pour les deux colorants cationiques. La pente de cette seconde section détermine la constante de vitesse pour la diffusion intra-particulaire notée k_{id} . Les valeurs des constantes de vitesse de la diffusion intraparticulaire évoluent selon les séquences suivantes :

Pour JB : $K_{id} (K/CTAB\ 3J) > K_{id} (K) > K_{id} (K/CTAB\ 7J) > K_{id} (K/CTAB\ 1J)$

Pour RB : $K_{id} (K/CTAB\ 1J) > K_{id} (K) > K_{id} (K/CTAB\ 3J) > K_{id} (K/CTAB\ 7J)$

L'épaisseur de la couche limite, l de la évolue selon les séquences suivantes :

Pour JB : $(l_{K/CTAB\ 7J}) > (l_{K/CTAB\ 3J}) > (l_k) > (l_{K/CTAB\ 1J})$

Pour RB : $(l_k) > (l_{K/CTAB\ 7J}) > (l_{K/CTAB\ 3J}) > (l_{K/CTAB\ 1J})$

Les modèles de pseudo-second ordre et de diffusion intra-particulaire ont été efficacement mis en œuvre pour étudier l'adsorption du jaune bezacryl et rouge bezacryl sur déchets de l'industrie du bore [34] et à partir des lichens *Pseudevernia furfuracea* [35] en mode single respectivement.

III.2.5 Isothermes d'adsorption :

Les courbes d'adsorption du jaune bezacryl et rouge bezacryl en mode single à différentes températures (25°C, 40°C et 55°C) en utilisant la kaolinite traitée avec du CTAB sont illustrées dans les figures III.6 et III.7, représentant la quantité de jaune bezacryl ou rouge bezacryl adsorbée par gramme d'adsorbant (en mg/g) en fonction de la concentration restante de JB ou RB dans la solution à l'équilibre (en mg/l). À travers le spectre de températures étudié, il est observable que les quantités du jaune bezacryl ou rouge bezacryl adsorbées diminuent avec l'augmentation de la température, indiquant ainsi que le processus d'adsorption est exothermique. Par conséquent, une température plus élevée réduit significativement l'efficacité de l'adsorption du JB ou RB, à l'exception notable de l'échantillon K/CTAB 1J qui montre une adsorption optimale du jaune bezacryl à 40°C.

Les courbes d'adsorption peuvent être classifiées selon le système proposé par Giles et al.[36], qui identifie quatre catégories principales pour les solutions diluées. L'analyse du mécanisme d'adsorption, dérivée de l'observation de la pente initiale et de la forme des courbes à des concentrations élevées de soluté, permet de catégoriser les résultats obtenus dans le cadre de cette étude comme correspondant au type L (Langmuir). Ce modèle d'isotherme est défini par une pente décroissante à mesure que la concentration en soluté à l'équilibre augmente, ce qui est généralement attribué à la réduction progressive du nombre de sites d'adsorption disponibles due au recouvrement de la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption suggère l'absence d'interaction entre les molécules une fois adsorbées.

III.2.5.1 Description des isothermes des adsorptions :

La mise en correspondance des résultats expérimentaux avec diverses formules d'isotherme constitue un élément crucial de l'interprétation des données. L'utilisation de modèles empiriques ou théoriques pour corréler ces résultats à l'état d'équilibre est fondamentale pour faciliter la modélisation pratique des processus d'adsorption. Les modèles de Langmuir et Freundlich, en particulier, sont fréquemment adoptés en raison de leur facilité de linéarisation via la méthode des moindres carrés. Nous allons donc initier notre analyse par ces deux approches classiques afin de caractériser les isothermes obtenues expérimentalement. Nous utiliserons également l'équation de Redlich-Peterson, qui est un modèle mathématique tridimensionnel prenant en compte les caractéristiques de surface du matériau. L'ajustement de ces paramètres se fait par le biais d'une régression non linéaire.

III.2.5.2 Modèle de Langmuir :

Langmuir, considérant les hypothèses suivantes, une surface librement atteinte, des sites localisés sans interaction mutuelle et énergétiquement équivalents, propose dans le cas d'une adsorption monomoléculaire, la formule générale suivante [37] :

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{III.8})$$

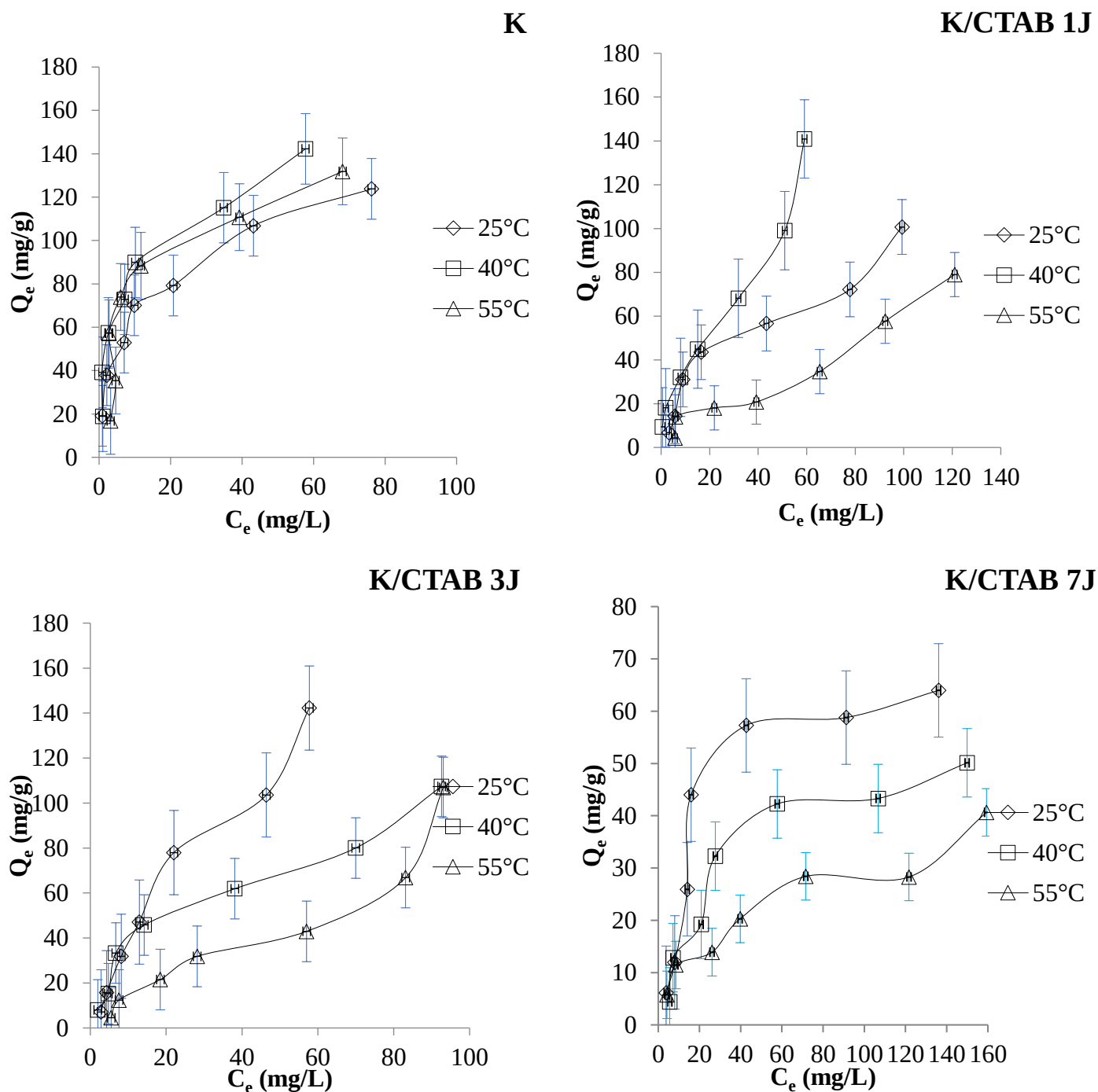


Figure III.6 : Isothermes d'adsorption du JB par la kaolinite modifiée par CTAB.

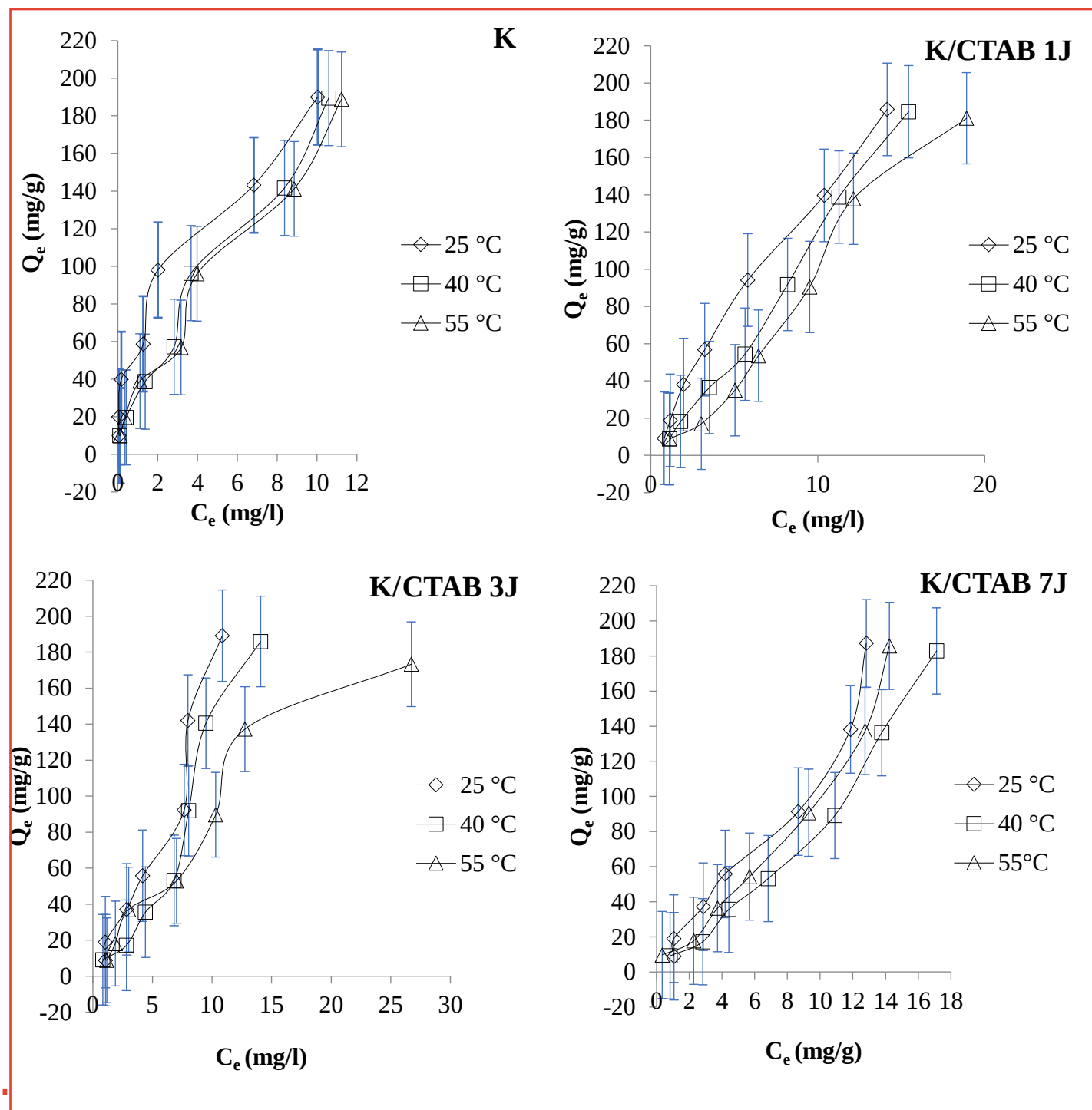


Figure III.7 : Isothermes d'adsorption du RB par la kaolinite modifiée par CTAB.

Avec :

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

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

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

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

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

$$C_e/Q_e = 1/Q_m \cdot K_L + C_e / Q_m \quad (\text{III.9})$$

Si cette équation est vérifiée, on doit obtenir en coordonnées $C_e/Q_e = f(C_e)$ une droite de pente $1/Q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_m \cdot K_L$. Les principaux résultats figurent dans les tableaux III.10 et III.11

Il est observé que le modèle de Langmuir ne parvient pas à rendre compte de toutes les isothermes expérimentales relatives à l'adsorption du jaune bezacryl ou rouge bezacryl, car dans beaucoup de cas le coefficient de détermination R^2 , ne dépasse pas 0,98.

Tableau III.10 : Paramètre de linéarisation du modèle de Langmuir pour le JB

Echantillons	T (°C)	Qe exp (mg/g)	Qm (mg/g)	K_L (l/mg)	R^2	ERM %
K	25	123,78	135,14	0,100	0,99	11,43
	40	142,26	151,52	0,180	0,99	14,49
	55	131,87	147,06	0,120	0,99	05,57
K/CTAB 1J	25	93,76	129,87	0,020	0,87	17,08
	40	136,26	200,00	0,023	0,82	13,64
	55	78,98	163,93	0,005	0,28	30,79
K/CTAB 3J	25	142,26	416,67	0,008	0,43	14,78
	40	107,39	129,87	0,034	0,94	14,51
	55	102,31	1000,00	0,001	0,03	14,25
K/CTAB 7J	25	63,97	80,65	0,037	0,94	22,43
	40	50,11	52,59	0,035	0,98	09,33
	55	40,65	48,54	0,022	0,94	16,85

Tableau III.11 : Paramètre de linéarisation du modèle de Langmuir pour le RB

Echantillons	T (°C)	Q _e exp (mg/g)	Q _m (mg/g)	K _L (l/mg)	R ²	ERM %
K	25	189,972	200,000	0,658	0,98	34,43
	40	189,416	263,158	0,162	0,71	23,52
	55	188,774	250,000	0,172	0,74	22,80
K/CTAB 1J	25	185,841	1428,571	0,011	0,08	13,25
	40	184,558	-434,783	-0,020	0,61	7,99
	55	181,083	-303,030	-0,022	0,45	15,04
K/CTAB 3J	25	189,153	-526,316	-0,023	0,45	15,04
	40	186,154	-185,185	-0,038	0,15	17,98
	55	173,276	666,667	0,015	0,28	14,79
K/CTAB 7J	25	189,145	-370,370	-0,031	0,21	17,62
	40	185,925	-222,222	-0,033	0,33	19,95
	55	173,276	666,667	0,019	0,26	15,71

III.2.5.3 Modèle de Freundlich :

Freundlich considère qu'il y a différents types de sites d'adsorption d'énergie différente, distribués selon une loi exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption. Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites. L'équation de Freundlich ne prévoit pas de limite supérieure, ce qui confine son application aux milieux dilués. Bien qu'empirique, le modèle de Freundlich est très employé pour caractériser les systèmes solution-solide. Il se présente sous la forme [38] :

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{III.10})$$

Avec :

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

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

K_F : Constante tenant compte de la capacité d'adsorption (L/g)

n : Constante tenant compte de l'intensité d'adsorption

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

Lorsque l'adsorption suit le modèle de Freundlich, le tracé de $\ln Q_e$ en fonction de C_e est une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_F$. Les paramètres de linéarisation relative aux isothermes d'adsorption du JB et RB sont représentés dans les tableaux III.12 et III.13

Au vu des valeurs du coefficient de corrélation, R^2 , qui surpassent 0,823 et 0,92 lors de l'adsorption du JB et RB respectivement et faibles valeurs de l'erreur relative moyenne, on peut dire que le modèle de Freundlich décrit mieux les isothermes expérimentales liées à l'adsorption du jaune et rouge bezacryl par la kaolinite modifiée comparativement au modèle de Langmuir.

Tableau III.12 : Paramètre de linéarisation du modèle de Freundlich pour JB

Echantillons	T (°C)	Qe exp (mg/g)	n	K_F (mg/g). (L/mg) ^{1/n}	R ²	ERM %
K	25	123,78	2,37	22,23	0,91	12,75
	40	142,26	2,48	31,63	0,94	13,55
	55	131,87	2,13	11,93	0,88	18,67
K/CTAB 1J	25	93,76	1,47	4,57	0,91	21,67
	40	136,26	1,43	6,87	0,99	6,32
	55	78,98	1,39	2,03	0,85	28,07
K/CTAB 3J	25	142,26	1,09	2,50	0,96	18,64
	40	107,39	1,64	7,16	0,94	16,95
	55	102,31	1,04	1,24	0,96	14,35
K/CTAB 7J	25	63,97	1,59	4,06	0,82	21,67
	40	50,11	1,85	4,21	0,95	14,41
	55	40,65	1,99	3,13	0,97	8,77

Tableau III.13 : Paramètre de linéarisation du modèle de Freundlich pour RB

Echantillons	T (°C)	Q _e exp (mg/g)	n	K _F (mg/g). (L/mg) ^{1/n}	R ²	ERM %
K	25	189,972	2,117	62,39	0,92	25,55
	40	189,416	1,604	37,22	0,98	13,48
	55	188,774	1,507	36,02	0,98	8,88
K/CTAB 1J	25	185,841	1,014	15,34	0,97	15,33
	40	184,558	0,880	8,40	0,99	5,72
	55	181,083	0,865	6,27	0,97	13,92
K/CTAB 3J	25	189,153	0,958	13,32	0,94	21,89
	40	186,154	0,779	6,15	0,99	7,97
	55	173,276	1,060	9,70	0,96	17,03
K/CTAB 7J	25	189,145	0,897	11,96	0,95	19,37
	40	185,925	0,891	8,15	0,93	33,71
	55	173,276	1,052	9,73	0,95	18,17

Les résultats montrent que la capacité d'adsorption du jaune bezacryl, à travers le paramètre K_F, diminue à 25°C selon la séquence :

$$\mathbf{K > K/CTAB\ 1J > K/CTAB\ 7J > K/CTAB\ 3J}$$

Pour le système kaolinite-CTAB- rouge bezacryl, la capacité d'adsorption diminue avec le temps de contact entre l'argile et CTAB. K_F évolue selon l'ordre suivant :

$$\mathbf{K > K/CTAB\ 1J > K/CTAB\ 3J > K/CTAB\ 7J}$$

Le coefficient n fluctue selon la température. Étant donné qu'il dénote l'intensité de l'adsorption, cette fluctuation pourrait résulter de la nature énergétiquement variable des sites, dispersés au sein des adsorbants. Peu importe l'échantillon examiné, le paramètre n demeure supérieur à un ; ce qui indique que l'adsorption du jaune bezacryl est favorable. En revanche les valeurs de n sont inférieures à 1 pour les kaolinites modifiées par CTAB, montrant que l'adsorption du rouge bezacryl est défavorable surtout à température supérieure à 25 °C.

L'adsorption des composés organiques par des matériaux poreux, provenant d'une phase aqueuse, est influencée par la nature de l'adsorbant et particulièrement par le degré d'irrégularité de sa surface, en plus des conditions de traitement. L'adsorption n'est pas toujours un processus aisé, car diverses interactions peuvent être à l'origine de l'association d'un produit chimique (adsorbat) avec un solide (adsorbant). Ces interactions peuvent être électrostatiques, de type Van der Waals, liaison hydrogène, polaires, ou d'échange ionique... Le phénomène d'adsorption dans ce type de système est donc extrêmement complexe. Les modèles à deux paramètres à ajuster, tels que ceux de Langmuir et de Freundlich, ne parviendraient pas à expliquer les relations d'équilibre. Pour cette raison, nous avons recours au modèle de Redlich-Peterson pour décrire les isothermes expérimentales.

III.2.5.4 Modèle de Redlich-Peterson :

Le modèle de Redlich-Peterson est représenté par la formule suivante [39] :

$$Q_e = \frac{K_{RP} C_e M}{1 + (K_{RP} C_e)^\beta} \quad (\text{III.11})$$

Avec :

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

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

K_{RP} : Constante d'équilibre relative au modèle de Redlich-Peterson (l/mg).

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

M : Quantité adsorbée maximale (mg/g).

L'ajustement des paramètres K_{RP} , β et M , par régression non linéaire, nous a permis de déterminer les isothermes théoriques et de les comparer à l'expérience. Les figures III.8 et III.9, montrent une bonne corrélation entre les données expérimentales et celles obtenues à travers le modèle de Redlich-Peterson. Les paramètres K_{RP} , β et M relatifs aux isothermes d'adsorption du jaune et rouge bezacryl ajustées par régression non linéaire, sont rapportés dans les tableaux III.14 et III.15

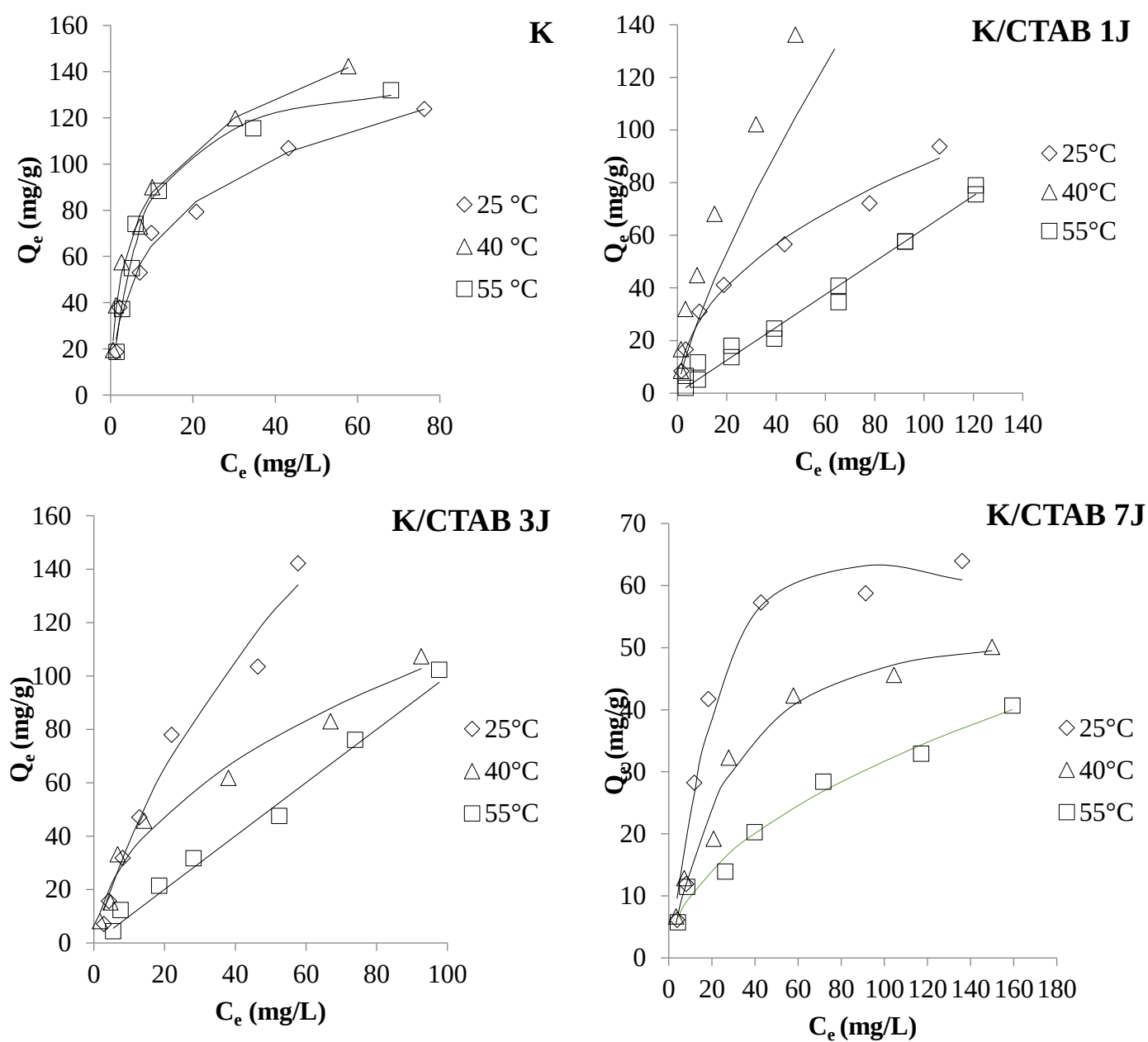


Figure III.8 : Isothermes du modèle de Redlich-Peterson(—) et données expérimentales (. . .)appliqué aux kaolinites modifiées par CTAB, pour le JB. Conditions expérimentales : $V = 20$ ml, $m = 20$ mg, $pH = 12$, $t = 60$ min.

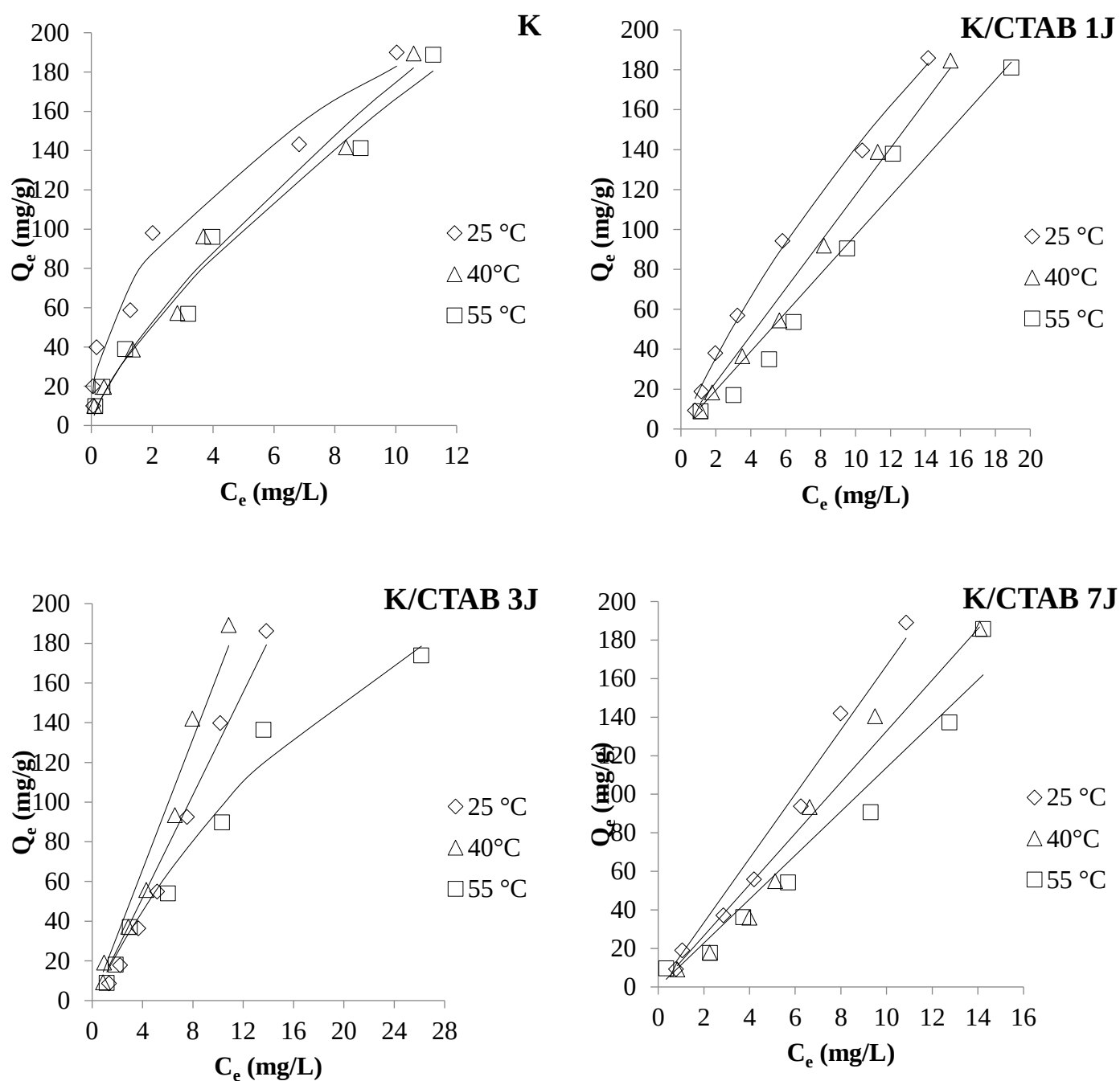


Figure III.9 : Isothermes du modèle de Redlich-Peterson(—) et données expérimentales (..) appliqué aux kaolinites modifiées par CTAB, pour le RB. Conditions expérimentales : $V = 20$ ml, $m = 200$ mg, $pH = 12$, $t = 60$ min.

Tableau III.14 : Paramètres ajustés estimés par régression non-linéaire pour l'adsorption de JB

Adsorbants	T (°C)	K_{RP} (L.mg ⁻¹)	M	β	R ²	ERM%
K	25	0,744	48,47	0,756	0,98	9,60
	40	1,208	57,72	0,779	0,99	6,37
	55	0,141	140,56	0,995	0,99	7,77
K/CTAB 1J	25	6,333	04,97	0,552	0,99	9,06
	40	5,332	02,73	0,309	0,99	8,04
	55	95,554	00,02	0,071	0,99	18,83
K/CTAB 3J	25	0,019	250,69	0,756	0,98	17,02
	40	1,149	14,04	0,558	0,97	18,47
	55	0,055	3,932	0,026	0,99	14,16
K/CTAB 7J	25	0,022	114,94	1,398	0,97	21,23
	40	0,024	71,53	1,121	0,97	11,49
	55	226,501	0,22	0,504	0,98	8,73

Tableau III.15 : Paramètres ajustés estimés par régression non-linéaire pour l'adsorption de RB

Adsorbants	T (°C)	K_{RP}	M	β	R ²	ERM
K	25	91926,521	0,339	0,542	0,98	24,03
	40	11291,368	0,037	0,265	0,98	16,09
	55	160133,84	0,006	0,278	0,97	17,29
K/CTAB 1J	25	0,032	630,335	0,746	0,99	14,39
	40	0,187	125,335	3,552E ⁻¹⁵	0,99	15,77
	55	0,132	146,727	3,786 E ⁻¹⁷	0,98	24,53
K/CTAB 3J	25	0,294	108,039	2,052 E ⁻¹⁵	0,98	22,99
	40	0,187	138,199	3,032 E ⁻¹⁵	0,99	32,80
	55	0,034	338,199	1	0,97	19,40
K/CTAB 7J	25	0,272	122,612	1,078E ⁻¹⁴	0,98	17,55
	40	1,175	151,946	3,233E ⁻¹⁵	0,98	25,12
	55	0,176	129,203	2,362E ⁻¹⁴	0,98	25,02

A partir des valeurs du coefficient de détermination, R^2 , nous pouvons affirmer que l'équation de Redlich-Peterson décrit très convenablement les isothermes d'adsorption du jaune et rouge bezacryl par les kaolinites modifiées. Quel que soit la température considérée, R^2 est $\geq 0,97$.

Pour exprimer l'effet de la température sur l'évolution de la constante d'équilibre, nous avons examiné le paramètre K_{RP} . Ce dernier, qui traduit en réalité la capacité de fixation, généralement diminue avec l'augmentation de la température d'adsorption et cela pour les deux colorants. A 25°C, pour les kaolinites modifiée –jaune bezacryl, les valeurs de K_{RP} décroissent dans l'ordre :

$$K/CTAB\ 1J > K > K/CTAB\ 7J > K/CTAB\ 3J$$

A cette même température, pour les kaolinites modifiée–rouge bezacryl, les valeurs de K_{RP} décroissent dans l'ordre :

$$K > K/CTAB\ 3J > K/CTAB\ 7J > K/CTAB\ 1J$$

Le facteur d'hétérogénéité, β , dépend des propriétés de surface, du degré de cristallinité et de la distribution des sites actifs. Pour tous les solides étudiés et quelle que soit la température, la valeur de ce paramètre est inférieure à 1, à l'exception de l'échantillon K/CTAB 7J à 40°C dans le cas du jaune bezacryl et de l'échantillon K/CTAB 3J à 55°C dans le cas du rouge bezacryl. Ce résultat est le signe d'une adsorption favorable [40].

La quantité maximale adsorbée, M , décroît à mesure que la température augmente, ce qui confirme de nouveau le caractère physique de l'adsorption. A l'exception de quelques échantillons, En fin, l'erreur commise lors de l'ajustement des données expérimentales par le modèle à trois paramètres est acceptable. Dans la plupart des cas, cette dernière est inférieure à 25% et ce pour les deux polluants. Ce modèle a été appliqué avec succès lors de l'adsorption du bleu de méthylène par le kaolin de Tamazert modifié par DMSO [41].

III.3 COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS

Afin de situer notre adsorbant par rapport aux autres, nous avons reporté les quantités maximales du jaune ou du rouge bezacryl adsorbées par un de nos solides kaolinitiques ainsi que celles relatives à d'autres adsorbants. Les valeurs sont regroupées dans les tableaux III.16 et III.17

Tableau III.16 : Capacités d'adsorption des différents matériaux adsorbants pour l'élimination du colorant jaune bezacryl

Adsorbants	C ₀ (mg/L)	La dose (g/L)	pH	Le temps (h)	Q _{max} (mg g ⁻¹)	Référence
- Noyau d'avocat traité	150	7,5	2	1	49,30	[41]
- Kaolin	20	10	10	1	5,71	[42]
- déchets de polyméthacrylate	160	0,4	7	0,5	222,22	[43]
- Hydrogels	1300	5	8	2	176,7	[44]
- Roseau	140	0,5	6	1	100	[45]
- K	200	1	12	1	123,27	Cette étude
-K/CTAB 1J	200	1	12	1	100,62	Cette étude
-K/CTAB 3J	200	1	12	1	142,26	Cette étude
-K/CTAB 7J	200	1	12	1	63,97	Cette étude

Tableau III.17 : Capacités d'adsorption des différents matériaux adsorbants pour l'élimination du colorant rouge bezacryl

Adsorbants	C ₀ (mg/L)	La dose (g/L)	pH	Le temps (h)	Q _{max} (mg/g)	Références
- Sciure de pin activée	250	8	5,7-6	3	133,33	[46]
- Charbon actif de noix de coco	10	0,05	6	2	58,25	[47]
- Wurtzite ZnO	25	2,5	7	1	175	[48]
- Déchets de boues activées	112,5	15	5	3	58,82	[49]
- Coquille de noix	40	1	8	2,5	36,41	[50]
-MWCNTs-COOH/Fe ₃ O ₄	250	1	5,8	3	188,65	[51]
- K	200	1	12	1	189,97	Cette étude
-K/CTAB 1J	200	1	12	1	185,84	Cette étude
-K/CTAB 3J	200	1	12	1	189,93	Cette étude
-K/CTAB 7J	200	1	12	1	180,01	Cette étude

Les résultats montrent que les kaolinites organiques présentent d'excellentes capacités d'adsorption du jaune et du rouge bezacryl respectivement, car elles sont très supérieures à la majorité d'adsorbants, tels que les sous-produits, charbon actif, matériaux minéraux et autres.

Ces matériaux pourraient de ce fait se révéler très efficace quant à la dépollution des eaux usées, une fois mis en œuvre à l'échelle industrielle.

III.4 GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

La détermination des grandeurs thermodynamiques est d'une importance capitale car elle permet de mieux comprendre le phénomène d'adsorption. Les paramètres thermodynamiques soulignant la variation de l'énergie libre de Gibbs, ΔG° , de l'enthalpie, ΔH° , et de l'entropie, ΔS° , sont essentiels pour anticiper la spontanéité d'un processus d'adsorption. En général, ce phénomène d'adsorption est systématiquement associé à un effet thermique [42] qui peut être soit exothermique ($\Delta H^\circ < 0$) ou endothermique ($\Delta H^\circ > 0$). La quantification de la chaleur ΔH° constitue le critère principal permettant de distinguer la chimisorption de la physisorption. Les paramètres thermodynamiques se déduisent de l'équation de:

$$\ln K_d = (-\Delta H/R.T) + (\Delta S/R) \quad (\text{III.12})$$

Où

- ✓ K_d : Coefficient de distribution
- ✓ ΔH : Enthalpie (Joule/mole)
- ✓ ΔS : Entropie (Joule/mole K)
- ✓ T : Température absolue (K)
- ✓ R : Constante des gaz parfaits (8,314 Joule/mole.K)

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

$$K_d = Q_e / C_e \quad (\text{III.13})$$

Le tracé linéaire est obtenu en portant $\ln K_d$ en fonction de l'inverse de la température, l'enthalpie standard, ΔH , et l'entropie standard, ΔS , sont déduites de la pente et de l'ordonnée à l'origine, respectivement.

L'équation suivante donne l'énergie libre de Gibbs, ΔG :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (\text{III.14})$$

A partir des figures III.10, nous avons accédé aux paramètres de linéarisation.

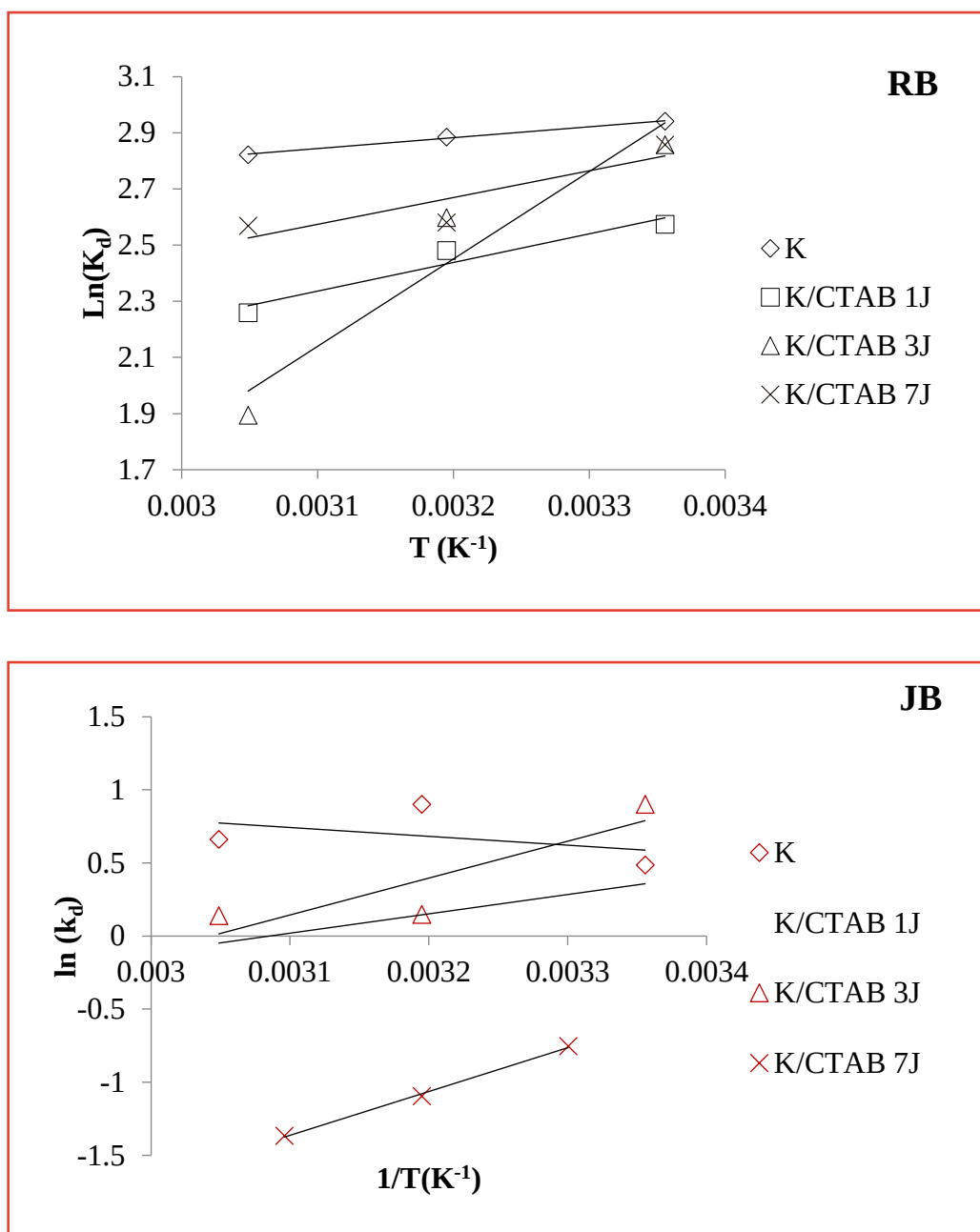


Figure III. 10: Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ du jaune et rouge bezacryl

Les valeurs ΔH° , ΔS° et ΔG° relatives à l'adsorption du jaune bezacryl ou rouge bezacryl sont consignées dans les tableaux III.13 et III.14

Tableau III.18 : Grandeurs thermodynamiques pour le jaune bezacryl

Echantillons	JB				
	ΔH°	ΔS°	ΔG° (kJ mol ⁻¹)		
	(KJ.mol)	(KJ/mol.K)	298 K	313 K	328 K
K	7,418	0,029	-1,487	-1,781	-2,075
K/CTAB 1J	-16,986	-0,053	-0,914	-0,383	0,147
K/CTAB 3J	-31,354	-0,097	-1,978	-1,009	-0,039
K/CTAB 7J	-24,913	-0,089	1,921	2,807	3,692

Tableau III.19 : Grandeurs thermodynamiques pour le rouge bezacryl

Echantillons	RB				
	ΔH°	ΔS°	ΔG° (kJ mol ⁻¹)		
	(KJ/mol)	(KJ/mol.K)	298 K	313 K	328 K
K	-3,220	0,014	-7,292	-7,497	-7,702
K/CTAB 1J	-8,488	-0,007	-6,435	-6,332	-6,228
K/CTAB 3J	-25,894	-0,062	-7,274	-6,337	-5,402
K/CTAB 7J	-7,932	-0,003	-6,982	-6,934	-6,886

Les valeurs des grandeurs thermodynamiques révèlent que la modification de l'argile par CTAB a entraîné des modifications significatives des grandeurs thermodynamiques. Dans le cas d'une physisorption, la variation de l'énergie libre se situe entre 0 et 20 kJ/mole, quant à la chimisorption, elle se trouve dans l'intervalle [80-400 kJ/mole] [43]. La physisorption du jaune et rouge bezacryl par la kaolinite purifiée et modifiée est généralement spontanée ($\Delta G^\circ \leq 0$), sauf pour K/CTAB 7J-JB. L'énergie libre s'accroît avec la température pour le matériau d'origine, K, ce qui intensifie le caractère spontané du processus de fixation des deux colorants. En revanche, pour les kaolinites modifiées par CTAB, on observe que l'enthalpie libre diminue à mesure que la température augmente, entraînant une réduction de la spontanéité d'adsorption des deux colorants. Concernant le matériau de départ, K, la physisorption est endothermique ($\Delta H^\circ \geq 0$) lors de l'adsorption du JB et exothermique avec le

RB ($\Delta H^\circ \leq 0$), et désordonnée ($\Delta S^\circ \geq 0$) pour les deux colorants. Pour la kaolinite modifiée par le CTAB, peu importe le colorant, la physisorption est exothermique ($\Delta H^\circ \leq 0$) et ordonnée ($\Delta S^\circ \leq 0$).

III.5 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons exploré l'extraction de deux colorants cationiques largement employés dans le secteur textile, appartenant à la catégorie des colorants azoïques, à savoir le jaune ou le rouge bezacryl, à l'aide du kaolin de Tamazert modifié par CTAB. Les paramètres ajustés après optimisation pour les deux colorants incluent un ratio solide/solution de 1g/L, un pH de la solution fixé à 12, et un temps de contact à l'équilibre de 1 h. Pour analyser la vitesse et le mécanisme régissant le processus d'adsorption, trois modèles cinétiques ont été appliqués, incluant les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et diffusion intraparticulaire. L'analyse cinétique démontre que l'absorption du jaune et du rouge bezacryl suit de manière précise les modèles de pseudo-ordre 2 et de diffusion intraparticulaire.

Les isothermes d'adsorption de JB ou RB sont de type L d'après la classification de Giles et al, les isothermes mettent en évidence une diminution de la quantité adsorbée dans la au fur et à mesure que la température s'élève ; ce qui signifie que le processus mis en jeu est exothermique. Ces isothermes d'adsorption du jaune ou rouge bezacryl sont bien décrites par le modèle de Redlich Peterson avec des coefficients de détermination $R^2 \geq 0,97$.

La physisorption du jaune ou rouge bezacryl par la kaolinite purifiée et modifiée est généralement spontanée ($\Delta G^\circ \leq 0$), sauf pour K/CTAB 7J-JB. Pour le matériau de départ, K, la physisorption est endothermique ($\Delta H^\circ \geq 0$) lors de l'adsorption du JB et exothermique avec le RB ($\Delta H^\circ \leq 0$), et désordonnée ($\Delta S^\circ \geq 0$) pour les deux colorants. Pour la kaolinite modifiée par le CTAB, peu importe le colorant, la physisorption est exothermique ($\Delta H^\circ \leq 0$) et ordonnée ($\Delta S^\circ \leq 0$).

BIBLIOGRAPHIE

1. Lellou, S., Kadi, S., Ouadjenia, F., Benhebal, H., Schott, J., & Marouf, R. (2021). Synthesis and application of montmorillonite nanocomposites/phenolic resins for the elimination of Basic Blue 41. *Desalination and Water Treatment*, 218, 389-400.
2. Fatima, H., Kadi, S., Lellou, S., Marouf, R., & Benhebal, H. (2022). Synthesis, characterization and application of intercalated and tubular kaolinite for the removal of basic yellow 28. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 19(12), 4687-4697.
3. Iqbal, M., Abbas, M., Nazir, A., & Qamar, A. (2019). Bioassays based on higher plants as excellent dosimeters for ecotoxicity monitoring: a review. *Chemistry International*, 5(1), 1-80.
4. Abbas, M., Adil, M., Ehtisham-ul-Haque, S., Munir, B., Yameen, M., Ghaffar, A., ... & Iqbal, M. (2018). *Vibrio fischeri* bioluminescence inhibition assay for ecotoxicity assessment: a review. *Science of the Total Environment*, 626, 1295-1309.
5. Han, R., Ding, D., Xu, Y., Zou, W., Wang, Y., Li, Y., & Zou, L. (2008). Use of rice husk for the adsorption of congo red from aqueous solution in column mode. *Bioresource technology*, 99(8), 2938-2946.
6. Deniz, F., & Saygideger, S. D. (2011). Removal of a hazardous azo dye (Basic Red 46) from aqueous solution by princess tree leaf. *Desalination*, 268(1-3), 6-11.
7. Chen, G., & Miao, S. (2010). HPLC determination and MS confirmation of malachite green, gentian violet, and their leuco metabolite residues in channel catfish muscle. *Journal of agricultural and food chemistry*, 58(12), 7109-7114.
8. Şenol, Z. M., Gül, Ü. D., & Şimşek, S. (2019). Assessment of Pb²⁺ removal capacity of lichen (*Evernia prunastri*): application of adsorption kinetic, isotherm models, and thermodynamics. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(26), 27002-27013.
9. Kadi, S., Lellou, S., Marouf-Khelifa, K., Schott, J., & Khelifa, A. (2018). Cadmium (II) and lead (II) removal from aqueous solutions by heat-treated Algerian halloysite. *Desalination and Water Treatment*, 113, 213-226.

10. Mahrez, N., Bendenia, S., Marouf-Khelifa, K., Batonneau-Gener, I., & Khelifa, A. (2015). Improving of the adsorption capacity of halloysite nanotubes intercalated with dimethyl sulfoxide. *Composite Interfaces*, 22(6), 403-417.
11. Fu, J., Chen, Y. J., Ju, J. Y., Li, Q. S., An, S. Q., & Zhu, H. L. (2011). Treating dye wastewater of reactive brilliant red K-2BP by cetyltrimethylammonium chloride-modified bentonite with polyacrylamide flocculant. *Polish Journal of Environmental Studies*, 20(1), 61-66.
12. Tehrani-Bagha, A. R., Nikkar, H., Mahmoodi, N. M., Markazi, M., & Menger, F. M. (2011). The sorption of cationic dyes onto kaolin: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Desalination*, 266(1-3), 274-280.
13. Guerra, D. L., & Airoidi, C. (2008). Anchored thiol smectite clay-kinetic and thermodynamic studies of divalent copper and cobalt adsorption. *Journal of solid state chemistry*, 181(9), 2507-2515
14. Bhattacharyya, K. G., & Gupta, S. S. (2008). Adsorption of Fe (III), Co (II) and Ni (II) on ZrO–kaolinite and ZrO–montmorillonite surfaces in aqueous medium. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, 317(1-3), 71-79.
15. Thamarai, P., Deivayanai, V. C., Karishma, S., Saravanan, A., Yaashikaa, P. R., & Vickram, A. S. (2024). Adsorption Strategies in Surface Modification Techniques for Seaweeds in Wastewater Treatment: Exploring Environmental Applications. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 262(1), 18.
16. Bergaya, F., & Lagaly, G. (2013). *Handbook of clay science* (Vol. 5). Newnes.
17. Salaa, F., Bendenia, S., Lecomte-Nana, G. L., & Khelifa, A. (2020). Enhanced removal of diclofenac by an organohalloysite intercalated via a novel route: Performance and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 396, 125226.
18. Mehdi, K., Bendenia, S., Lecomte-Nana, G. L., Batonneau-Gener, I., Rossignol, F., Marouf-Khelifa, K., & Khelifa, A. (2019). A new approach about the intercalation of hexadecyltrimethylammonium into halloysite: preparation, characterization, and mechanism. *Chemical Papers*, 73, 131-139.
19. Hu, Y. H., & Liu, X. W. (2003). Chemical composition and surface property of kaolins. *Minerals Engineering*, 16(11), 1279-1284.

20. Qiao, Q., Yang, H., Liu, J. L., Zhao, S. P., & Ren, X. M. (2014). Intercalated supramolecular compounds of kaolinite with ethanolamine and ethylene glycol: structures and dielectric properties. *Dalton Transactions*, 43(14), 5427-5434.
21. Pietzsch, A., Nisar, J., Jämstorp, E., Gråsjö, J., Århammar, C., Ahuja, R., & Rubensson, J. E. (2015). Kaolinite: Defect defined material properties—A soft X-ray and first principles study of the band gap. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 202, 11-15
22. Pego, M., Carvalho, J., & Guedes, D. (2019). Surface modifications of activated carbon and its impact on application. *Surface Review and Letters*, 26(01), 1830006.
23. Laib, S., Rezzaz-Yazid, H., & Sadaoui, Z. (2022). Comparative study on removal of textile dyes in aqueous medium by adsorption using modified drinking water treatment sludge. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 47(5), 6085-6098.
24. CHT Group. (2017) Bezacryl Golden Yellow GRL 180, Unpublished Internal Company Document.
25. Guemou, L., Kadi, S., Lellou, S., Moussaoui, B., Benzohra, N., & Sassi, M. (2021). Biosorption applications of lichen *Pseudevernia furfuracea* (L) for elimination of Bezacryl Red GRL 180 from aqueous solution: equilibrium and kinetic studies. *Desalination and Water Treatment*, 221, 428-439.
26. Rady, D., Shaban, M., Elsayed, K. N., Hamd, A., Soliman, N. K., Abd El-Mageed, H. R., ... & Ahmed, S. A. (2023). Experimentally and theoretically approaches for Congo red dye adsorption on novel kaolinite-alga nano-composite. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 103(18), 7229-7251.
27. S. Lagergen. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kung. Vetén. Hand.* 24, 1–39.
28. Y Y. S. Ho, G. McKay. (1999), Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Process Biochem.* 34(5). 451-465
29. M. Sarkar, P.K. Acharya, B. Bhatthacharya. (2003), Modeling the adsorption kinetics of some priority organic pollutants in water from diffusion and activation energy parameters, *J. Colloid Interface Sci.* 268, 28-32.
30. W.J. Weber, J.C. Morris. (1963), Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. sanitary Eng. Division* 89 ,31-60.

31. Olgun, A., & Atar, N. (2009). Equilibrium and kinetic adsorption study of Basic Yellow 28 and Basic Red 46 by a boron industry waste. *Journal of Hazardous Materials*, 161(1), 148-156.
32. Giles, C. H., MacEwan, T. H., Nakhwa, S. N., & Smith, D. (1960). 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 3973-3993.
33. Langmuir, I. (1919). The arrangement of electrons in atoms and molecules. *Journal of the American Chemical Society*, 41(6), 868-934.
34. Freundlich, H. (1907). Über die adsorption in lösungen. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 57(1), 385-470.
35. Redlich, O. J. D. L., & Peterson, D. L. (1959). A useful adsorption isotherm. *Journal of physical chemistry*, 63(6), 1024-1024.
36. Aksu, Z., & Kabasakal, E. (2004). Batch adsorption of 2, 4-dichlorophenoxy-acetic acid (2, 4-D) from aqueous solution by granular activated carbon. *Separation and purification technology*, 35(3), 223-240.
37. Lellou, S., Kadi, S., Guemou, L., Schott, J., & Benhebal, H. (2020). Study of methylene blue adsorption by modified kaolinite by dimethyl sulfoxide. *Ecological Chemistry and Engineering*, 27(2), 225-239.
38. Essoufy, M., El Ouahabi, I., Benkaddour, S., Najy, K., Bouden, S., Hiyane, H., ... & El Hajjaji, S. (2024). Removal of basic yellow 28 and tartrazine dyes from water pollution using treated avocado seed: mechanisms, equilibrium, kinetics, and thermodynamics. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 17(1), 2357215.
39. Aragaw, T. A., & Alene, A. N. (2022). A comparative study of acidic, basic, and reactive dyes adsorption from aqueous solution onto kaolin adsorbent: Effect of operating parameters, isotherms, kinetics, and thermodynamics. *Emerging Contaminants*, 8, 59-74.
40. Dahdouh, N., Amokrane, S., Murillo, R., Mekatel, E., & Nibou, D. (2020). Removal of methylene blue and basic yellow 28 dyes from aqueous solutions using sulphonated waste poly methyl methacrylate. *Journal of Polymers and the Environment*, 28, 271-283.

41. Ullah, B., Alam, S., Shah, L. A., Zahoor, M., Umar, M. N., Ullah, R., & Ali, E. A. (2024). Synthesis, characterization and adsorption studies of hydroxy ethyl cellulose grafted polyacrylic acid hydrogels; using basic yellow-28 as model dye. *Desalination and Water Treatment*, 318, 100360.
42. Boudrahem, F., Aissani-Benissad, F., & Soualah, A. (2015). Removal of basic yellow dye from aqueous solutions by sorption onto reed as an adsorbent. *Desalination and Water Treatment*, 54(6), 1727-1734
43. Şentürk, İ., & Yıldız, M. R. (2020). Highly efficient removal from aqueous solution by adsorption of Maxilon Red GRL dye using activated pine sawdust. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 37(6), 985-999.

CHAPITRE IV

ADSORPTION COMPÉTITIVE DU JAUNE ET ROUGE BEZACRYL

Chapitre IV

ADSORPTION COMPÉTITIVE DU JAUNE ET ROUGE BEZACRYL IV.1 INTRODUCTION

De nos jours, la recherche sur la sauvegarde des écosystèmes naturels prend de plus en plus d'importance. L'accroissement de la population et le progrès des civilisations sociales ont engendré une transformation des façons de vivre. Avec le développement des technologies industrielles, le problème majeur des déchets urbains s'est mué en un paradoxe mondial de taille [1–6]. Les colorants organiques figurent parmi les polluants les plus nocifs à l'origine de la contamination de l'eau. Ils sont couramment employés dans diverses industries, telles que celles du cuir, du plastique, de l'agroalimentaire, du papier et du textile [7–10].

Les colorants sont des substances organiques capables de teindre l'environnement dans lequel ils se trouvent ; ils se présentent sous la forme d'anions, de cations et de composés non ioniques. Les colorants à structures aromatiques complexes possèdent une grande stabilité, ce qui les rend difficiles à extraire de leur milieu. En raison de leurs caractéristiques aromatiques, ils sont également non biodégradables [11–13]. Comme évoqué précédemment, le traitement des eaux usées contenant des colorants, souvent utilisés dans de nombreux secteurs industriels, avant leur évacuation dans l'environnement est crucial pour la santé humaine et les écosystèmes.

Même de faibles concentrations (moins de 1 mg/L) peuvent causer des problèmes significatifs de pollution de l'eau [14–16]. Les colorants cationiques, en particulier, ont des effets nocifs tels que des irritations cutanées et des réactions allergiques, ainsi que des effets toxiques cancérogènes et mutagènes [17]. En outre, la présence de rejets industriels chargés de colorants, déversés dans l'environnement sans un traitement adéquat, entrave le mécanisme de photosynthèse des plantes aquatiques en bloquant l'accès à la lumière solaire. Cela diminue la quantité d'oxygène dissous et met en péril la vie marine [18,19]. Actuellement, plus de 7 millions de tonnes de plus de 100 000 variétés de colorants sont fabriquées [20].

L'extraction de ces colorants des eaux usées est devenue un défi majeur pour les scientifiques. Au fil des années, diverses techniques ont été mises en œuvre pour leur élimination. Les méthodes traditionnelles utilisées comprennent le traitement électrochimique [21], la dégradation photochimique [22], la dégradation microbienne [23], l'échange d'ions [24,25], la séparation membranaire [26] et l'adsorption [27]. Parmi ces méthodes, l'adsorption est l'une des plus préférées en raison de son coût réduit, de son efficacité élevée et de sa simplicité d'application [28,29].

La majorité des recherches ont concentré leurs efforts sur l'élimination des colorants en mode single, c'est-à-dire un polluant par solution. Cette situation est quelque peu irréaliste dans la réalité. La plupart des systèmes proviennent de polluants multicomposants. Par conséquent, l'exploration des systèmes à plusieurs constituants suscite un intérêt de plus en plus marqué. Dans cette optique, ce chapitre s'inscrit dans la continuité du précédent où nous avons analysé les divers paramètres affectant l'adsorption du jaune et rouge bezacryl. Dans ce chapitre, notre attention se porte sur l'examen de l'adsorption compétitive de ces deux colorants cationiques. Le travail réalisé consiste en une étude cinétique, une analyse thermodynamique, la détermination des isothermes théoriques.

IV.2 CONDITIONS D'ADSORPTION COMPÉTITIVE

IV.2.1 Choix de la longueur d'onde

Une solution du mélange binaire de JB et RB a été analysée par spectrophotométrie visible, dans un domaine de longueurs d'onde compris entre 300 et 600 nm. Le but est de vérifier si la composition du mélange n'influe pas sur la longueur d'onde d'absorption maximale de chaque colorant. Le résultat est présenté sur la figure IV.1.

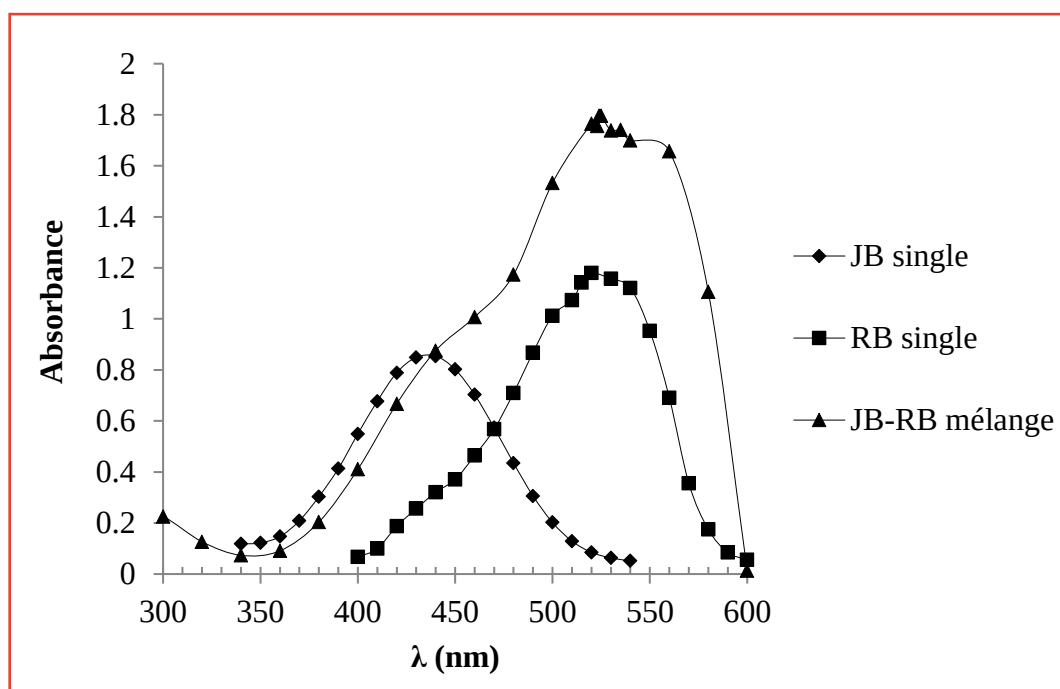


Figure IV.1: Evolution des spectres d'absorption de JB et/ou RB

Les spectres aux colorants de jaune et rouge bezacryl, en configuration monosoluté, présentent des $\lambda_{\max}$ à 440 et 525 nm, respectivement. Dans le cas du mélange à deux composants, le spectre révèle également deux bandes intenses correspondant à ces $\lambda_{\max}$.

Cela indique que, en compétition, chaque colorant absorbe à sa longueur d'onde maximale, spécifique. Néanmoins, nous devons aussi considérer l'absorption résiduelle du colorant 2 à $\lambda_{\max 1}$ et inversement. Pour cela, la concentration individuelle du colorant résiduel dans les systèmes binaires a été ajustée en utilisant les densités optiques des solutés aux longueurs d'onde mentionnées, selon les relations suivantes :

$$Ce_{(JB)} = \frac{K_{RB(\lambda_2)} DO(JB) - K_{RB(\lambda_1)} DO(RB)}{K_{RB(\lambda_2)} K_{JB(\lambda_1)} - K_{RB(\lambda_1)} K_{JB(\lambda_2)}} \quad (IV.1)$$

$$Ce_{(RB)} = \frac{K_{JB(\lambda_2)} DO(JB) - K_{JB(\lambda_1)} DO(RB)}{K_{RB(\lambda_2)} K_{JB(\lambda_2)} - K_{RB(\lambda_1)} K_{JB(\lambda_2)}} \quad (IV.2)$$

Avec :

$Ce_{(JB)}$: Concentration à l'équilibre du jaune bezacryl dans le mélange binaire (mg/L)

$Ce_{(RB)}$: Concentration à l'équilibre du rouge bezacryl dans le mélange binaire (mg/L)

$K_{JB(\lambda_1)}$: Pente de la courbe d'étalonnage du jaune bezacryl single à $\lambda_1=440$ nm

$K_{JB(\lambda_2)}$: Pente de la courbe d'étalonnage du jaune bezacryl dans le mélange binaire à $\lambda_2= 525$ nm

$K_{RB(\lambda_2)}$: Pente de la courbe d'étalonnage du rouge bezacryl single à $\lambda_2=525$ nm

$K_{RB(\lambda_1)}$: Pente de la courbe d'étalonnage du rouge bezacryl dans le mélange binaire à $\lambda_1= 440$ nm

IV.2.2 Etablissement des courbes d'étalonnage

Chaque colorant a été dosé à 400 et 525 nm. Par conséquent, le jaune et le rouge bezacryl possèdent deux courbes d'étalonnage distinctes, chacune. Les graphiques de ces quatre courbes sont illustrés dans les figures IV.2 et IV.3. La progression de la densité optique montre une relation linéaire avec un coefficient de détermination, $R^2 > 0,99$.

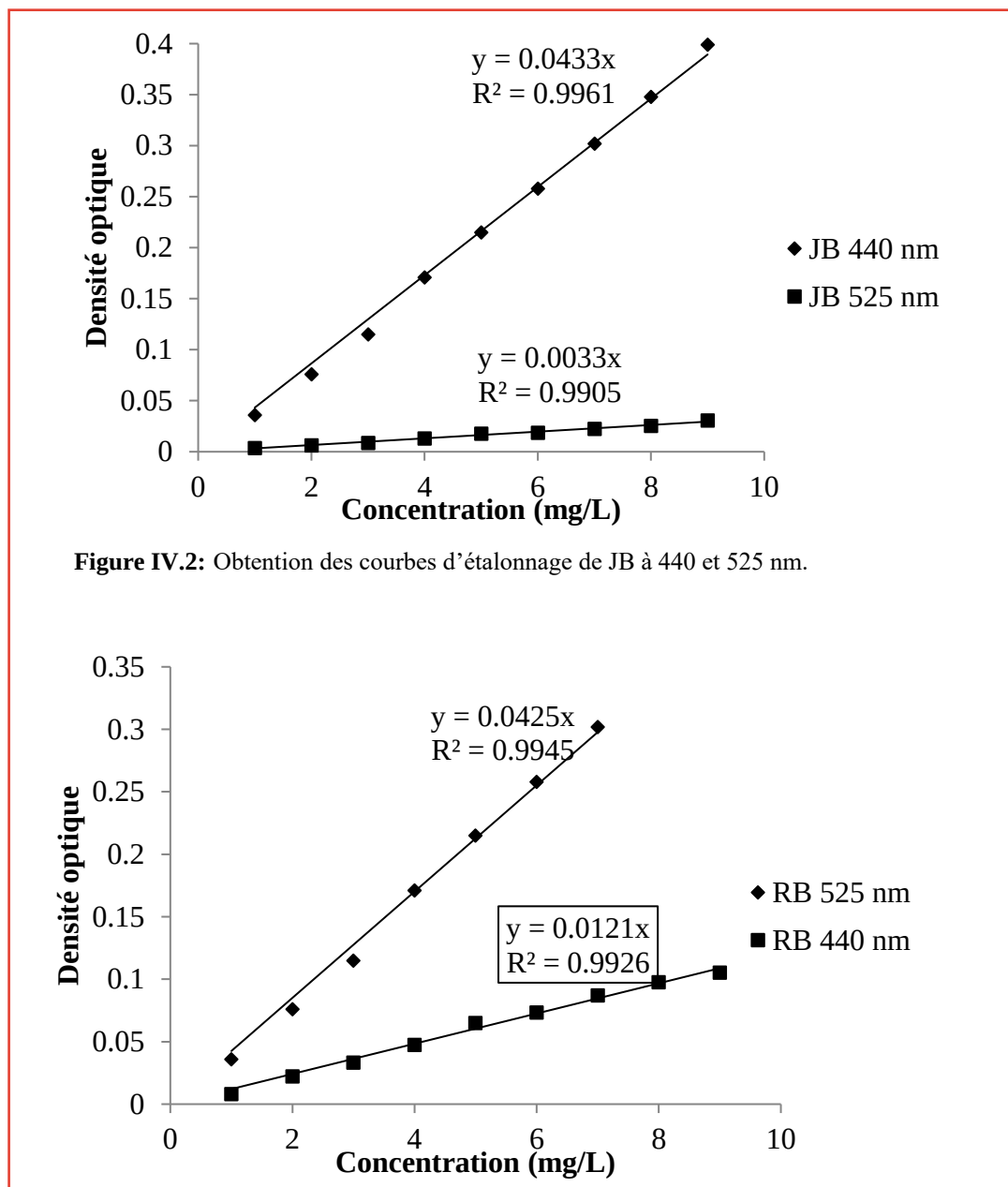


Figure IV.2: Obtention des courbes d'étalonnage de JB à 440 et 525 nm.

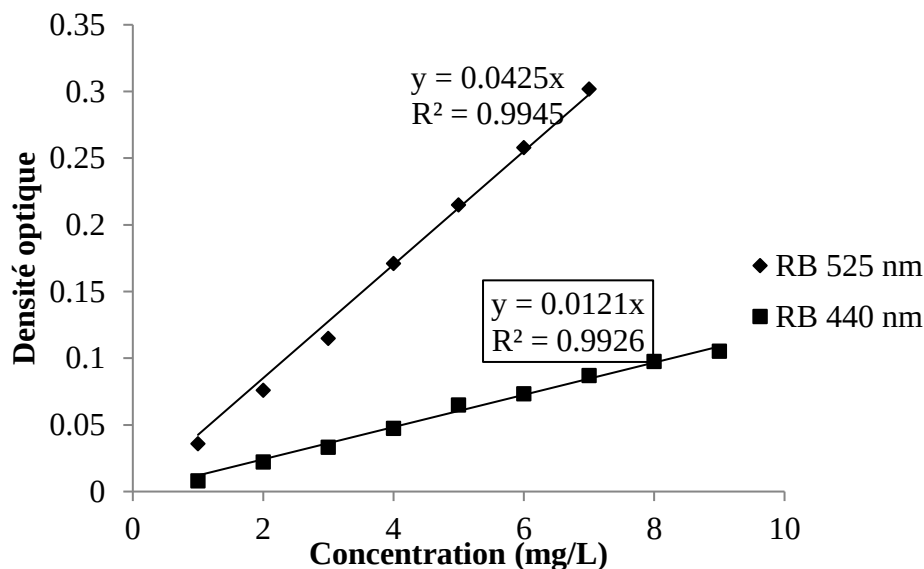


Figure IV.3: Obtention des courbes d'étalonnage de RB à 440 et 525 nm.

IV.2.3 Paramètres considérés

Pour chaque expérience d'adsorption, réalisée via un procédé de bain thermostaté, 0,02 g de matériau sont mélangés avec 20 mL de solution du mélange binaire, équimolaire, de jaune bezacryl et rouge bezacryl, à pH= 12 et à la concentration désirée. Le tableau IV.1 regroupe les quantités utilisées.

Tableau IV.1 : Quantités de Rb et JB nécessaires pour chaque mélange équimolaire.

Concentration du mélange (mg/L)	Quantité du jaune bezacryl (mg)	Quantité du rouge bezacryl (mg)
10	4,665	5,335
20	9,33	10,67
40	18,66	21,34
60	27,99	32,01
100	46,65	53,35
150	69,975	80,025

La fluctuation de températures dans le bain est $\pm 0,5$ K. L'équilibre est atteint au bout de 1 heure. Par la suite, le mélange est centrifugé et filtré. Les concentrations de JB et RB sont déterminées spectrométrie UV-visible.

IV.2.4 Conditions opératoires

Le tableau IV.2 regroupe les conditions opératoires utilisées pour fixer à la fois JB et RB.

Tableau IV.2: Conditions opératoires considérées pour l'adsorption du jaune et rouge bezacryl.

1 / Cinétique				
Temps de Contact (mn)	Concentration du mélange (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
3	40	1	12	25
5				
10				
20				
40				
60				
90				
120				
2 / Isothermes d'adsorption				
Temps de contact (h)	Concentration du mélange (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
1	10	1	12	25
	20			
	40			
	60			
	100			
	150			
Les adsorbants sont : K, K/CTAB 1J, K/CTAB 3J et K/CTAB 7J				

IV.3 ÉTUDE CINÉTIQUE

IV.3.1 Cinétique d'adsorption

Pour déterminer le temps nécessaire pour l'équilibre d'adsorption, nous avons fait varier le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbant dans l'intervalle 1-120 min à pH=12. La concentration initiale du mélange JB–RB est fixée à 40 mg/l. Celle d'argile dans la suspension est 1 g/L. Les cinétiques d'élimination des deux colorants, en binaire et single, sont représentées sur les figures IV.4-5

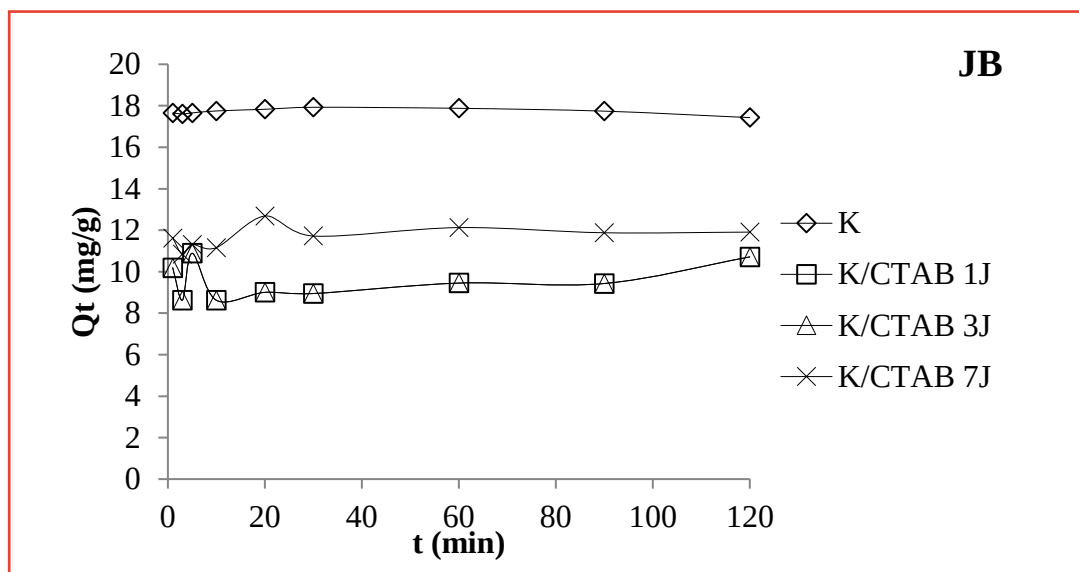


Figure IV.4 : Cinétiques d'élimination de JB dans le mélange binaire par l'argile purifiée et modifiées. Conditions expérimentales : $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=12$, $[\text{JB}]_0 + [\text{RB}]_0 = 40\text{ mg/L}$, $V=20\text{ ml}$, $m=20\text{ mg}$.

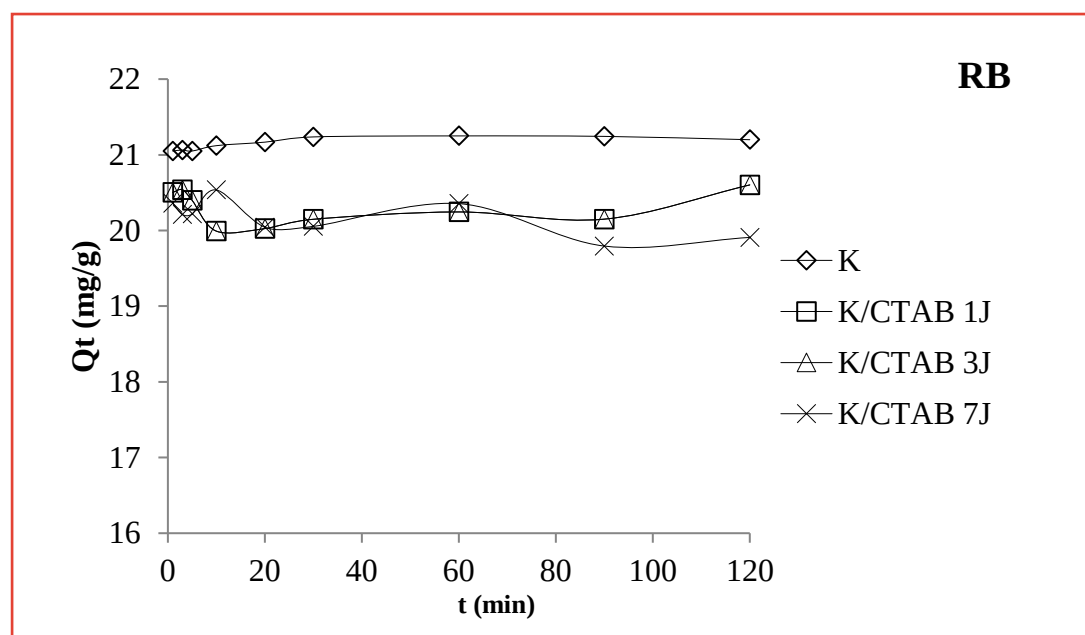


Figure IV.5 Cinétiques d'élimination de RB dans le mélange binaire par l'argile purifiée et modifiées. Conditions expérimentales : $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=12$, $[\text{JB}]_0 + [\text{RB}]_0 = 40\text{ mg/L}$, $V=20\text{ ml}$, $m=20\text{ mg}$.

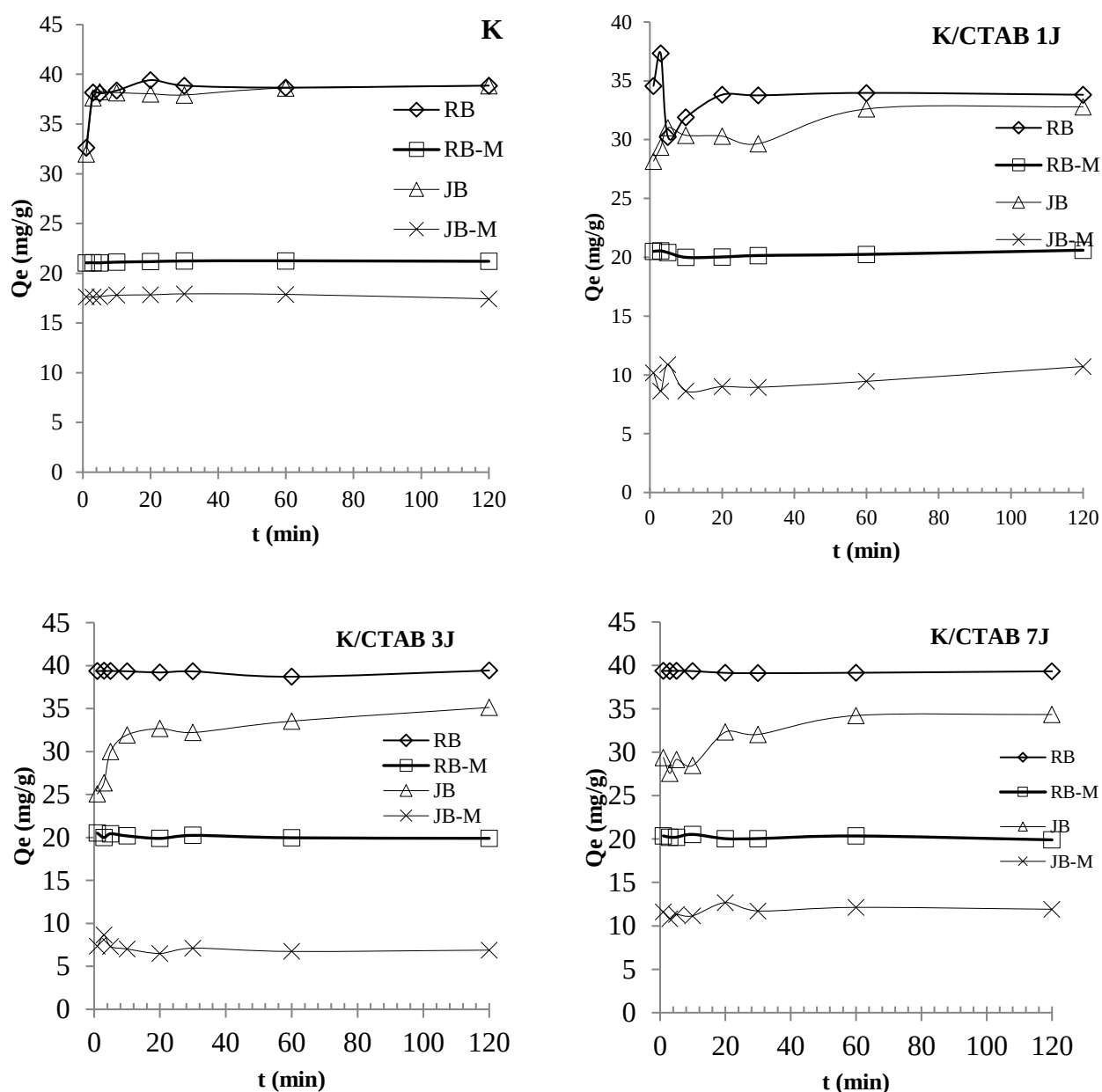


Figure IV.6 : Cinétiques d'élimination du JB et RB seuls et dans le mélange binaire.

L'évolution de la quantité adsorbée du jaune et rouge bezacryl, dans le système binaire, (figure IV.6) est très rapide au cours des dix premières minutes, pour l'ensemble des échantillons. Les courbes tendent par la suite vers un palier. L'équilibre est atteint à l'issue d'une heure de contact, car, au-delà, la variation n'est plus significative. De nombreux travaux, concernant la fixation des colorants tels que le jaune bezacryl, le bleu triacryl,

le violet de crystal et le bleu de méthylène par les argiles, confortent nos résultats dans la mesure où l'adsorption est toujours très rapide lors des premières minutes [30-31].

Nous constatons d'après la figure IV.6 une nette diminution des quantités de JB adsorbées dans le mélange JB–RB, par comparaison à celles fixées lorsque le jaune bezacryl était seul en solution et, cela, pour l'ensemble de nos échantillons. Par contre le rouge bezacryl s'adsorbe mieux dans le système JB–RB, quel que soit le solide kaolinitique.

IV.3.2 Adsorptions relative

L'adsorption relative dans un système binaire est obtenue en utilisant l'équation suivante [32]:

$$A_r = \frac{[Q_t]_B}{[Q_t]_S} \quad (IV.3)$$

Avec :

$[Q_t]_B$: quantité adsorbée dans le système binaire à l'instant t

$[Q_t]_S$: quantité adsorbée dans le système single au même instant t

L'évolution de l'adsorption relative de jaune bezacryl (Ar-JB) et du rouge bezacryl (Ar-RB) ainsi que la sélectivité dans le système binaire, en fonction du temps, sont présentées sur la figure IV.7

Les valeurs de Ar-JB et Ar-RB ne sont pas fixes mais varient en fonction du matériau, du temps et de la nature du colorant. Ces résultats indiquent que la coexistence de jaune et rouge bezacryl influence mutuellement leur adsorption respective. À l'équilibre, les valeurs de Ar-JB se révèlent inférieures à celles de Ar-RB. Cela démontre que la concurrence entre ces deux colorants freine par endroits l'adsorption de JB tout en favorisant légèrement celle de RB. Gao et al ont obtenu des conclusions similaires dans le contexte de la fixation de jaune 3G et Réactive Brillant rouge K-2G via un biosorbant [33].

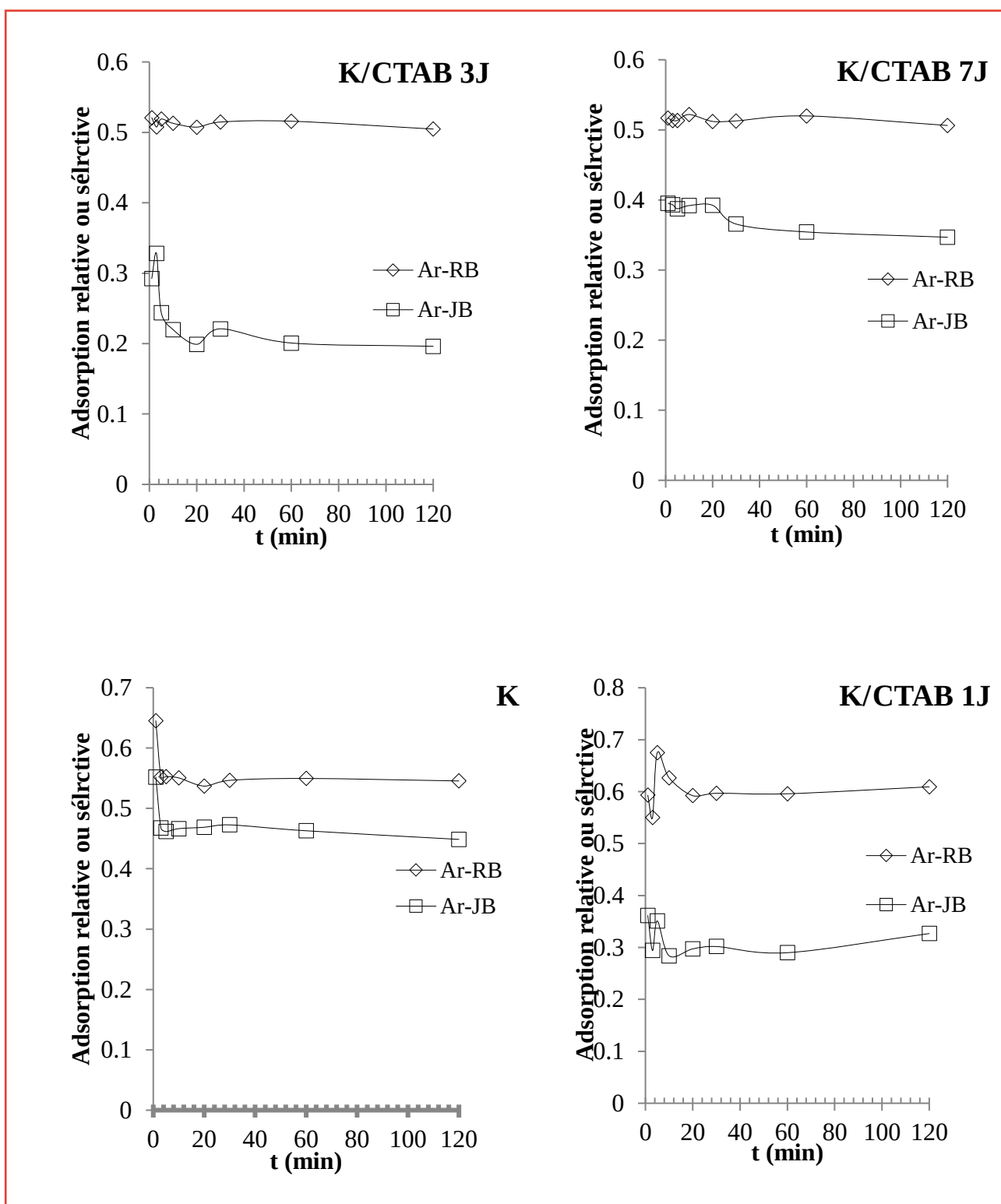


Figure IV.7 : Évolution de l'adsorption relative en fonction du temps pour l'argile purifiée et modifiées par CTAB

IV.3.3 Adsorptions sélective

L'adsorption sélective dans le système binaire est définie par [34]:

$$S = \frac{(A_r)_{JB}}{(A_r)_{RB}} \quad (IV.4)$$

Avec :

$(A_r)_{JB}$: Adsorption relative de JB

$(A_r)_{RB}$: Adsorption relative de RB

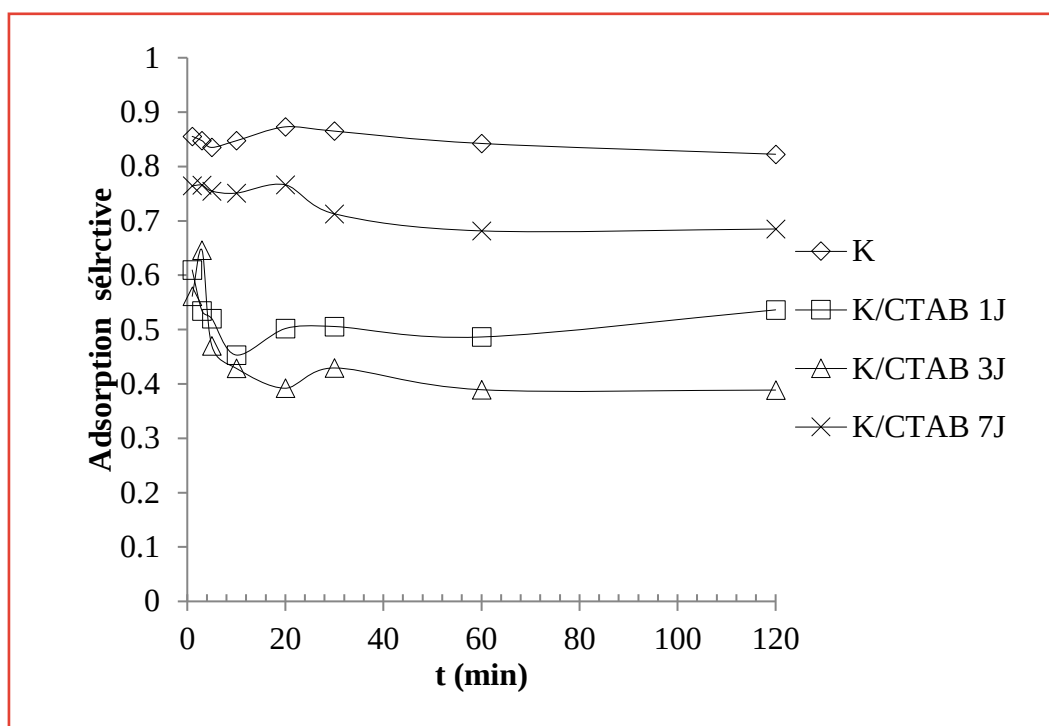


Figure IV.8 : Évolution de l'adsorption sélective, en fonction du temps, pour l'ensemble des matériaux

Au cours des premières minutes, l'évolution de la sélectivité n'est pas claire. Elle diminue pour certains matériaux et augmente pour d'autres. Au fur et à mesure que le temps avance, elle s'approche de 0,9. Le fait que la sélectivité soit inférieure à 1 indique qu'un avantage certain existe en faveur de rouge bezacryl. Pour déterminer la vitesse et le mécanisme contrôlant le phénomène de rétention de ces colorants, plusieurs modèles cinétiques ont été mis à contribution.

IV.3.4 Modèle de pseudo-premier ordre

Dans le souci d'approcher le plus possible le mécanisme réactionnel réel, le modèle de pseudo-premier ordre a été utilisé (§.III.2.4.1). Les paramètres de linéarisation figurent dans les tableaux IV.3 et IV.4.

Tableau IV.3 : Constantes cinétiques du modèle pseudo-premier ordre pour le jaune bezacryl dans le mélange binaire

Adsorbant	Modèle de pseudo-premier ordre				
	$Q_{e \text{ exp}}$ (mg/g)	$Q_{e \text{ cal}}$ (mg/g)	K_1 (g/mg.min)	R^2	ERM%
K	17,927	0,171	-0,004	0,021	/
K/CTAB 1J	10,187	2,108	0,032	0,505	/
K/CTAB 3J	8,643	24,587	0,051	0,141	81,878
K/CTAB 7J	7,821	0,019	-0,013	0,189	93,293

Tableau IV.4 : Constantes cinétiques du modèle pseudo-premier ordre pour le rouge bezacryl dans le mélange binaire

Adsorbant	Modèle de pseudo-premier ordre				
	$Q_{e \text{ exp}}$ (mg/g)	$Q_{e \text{ cal}}$ (mg/g)	k_1 (g/mg.min)	R^2	ERM%
K	21,249	7,952	-0,043	0,411	64,061
K/CTAB 1J	20,538	0,191	-0,014	0,088	87,765
K/CTAB 3J	20,501	0,259	-0,017	0,195	75,175
K/CTAB 7J	20,535	0,281	-0,015	0,311	75,160

Nous constatons que ce modèle n'est pas en bonne adéquation avec nos résultats, car au lieu de droites nous obtenons des courbes (figures non montrées). Une différence considérable existe entre les quantités adsorbées expérimentales, $Q_{e \text{ exp}}$, et calculées, $Q_{e \text{ cal}}$ (Tableaux IV.3 et IV.4). L'évolution du coefficient de détermination confirme également la non validité de ce modèle.

IV.3.5 Modèle de pseudo-second ordre

Le modèle de pseudo second-ordre a été également utilisé (§.III.2.4.2), les paramètres de linéarisation figurent dans les tableaux IV.5 et IV.6, les figures IV.9 et IV.10

Tableau IV.5 : Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre pour le jaune bezacryl dans le mélange binaire.

Adsorbant	Modèle de pseudo-second ordre					
	$Q_{e \text{ exp}}$ (mg/g)	$Q_{e \text{ cal}}$ (mg/g)	h (mg/g.min)	K_2 (g/mg.min)	R^2	ERM%
K	17,927	17,544	61,350	0,199	0,991	6,467
K/CTAB 1J	10,187	10,208	5,084	0,048	0,992	19,044
K/CTAB 3J	8,643	6,949	555,556	11,504	0,999	5,527
K/CTAB 7J	7,821	6,734	105,263	2,321	0,999	8,186

Tableau IV.6 : Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre pour le rouge bezacryl dans le mélange binaire.

Adsorbant	Modèle de pseudo-second ordre					ERM%
	$Q_{e \text{ exp}}$ (mg/g)	$Q_{e \text{ cal}}$ (mg/g)	h (mg/g.min)	K_2 (g/mg.min)	R^2	
K	21,249	21,231	1666,667	3,697	1	2,187
K/CTAB J	20,538	20,492	79,365	0,189	0,999	4,647
K/CTAB J	20,501	20,492	5000,000	11,907	1	0,926
K/CTAB J	20,535	20,202	270,270	0,662	0,999	5,665

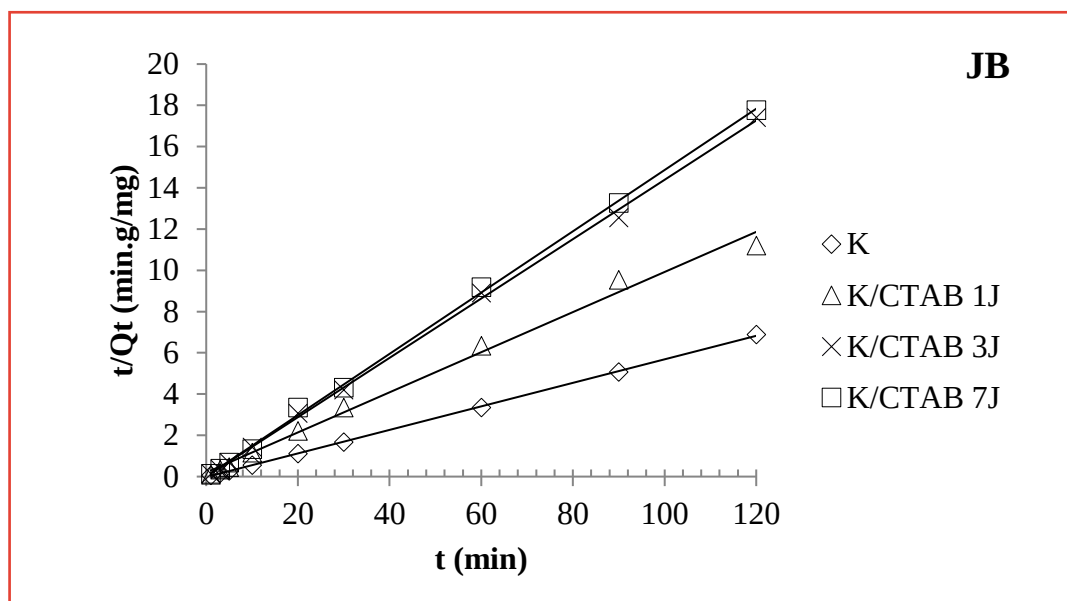


Figure IV.9 : Application du modèle de pseudo-second ordre à l'adsorption de RB dans le système binaire par les kaolinites modifiées. Conditions expérimentales : $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 12$, $[\text{JB}^+]_0[\text{RB}]_0 = 40\text{mg/L}$, $V = 20\text{ml}$, $m = 20\text{mg}$.

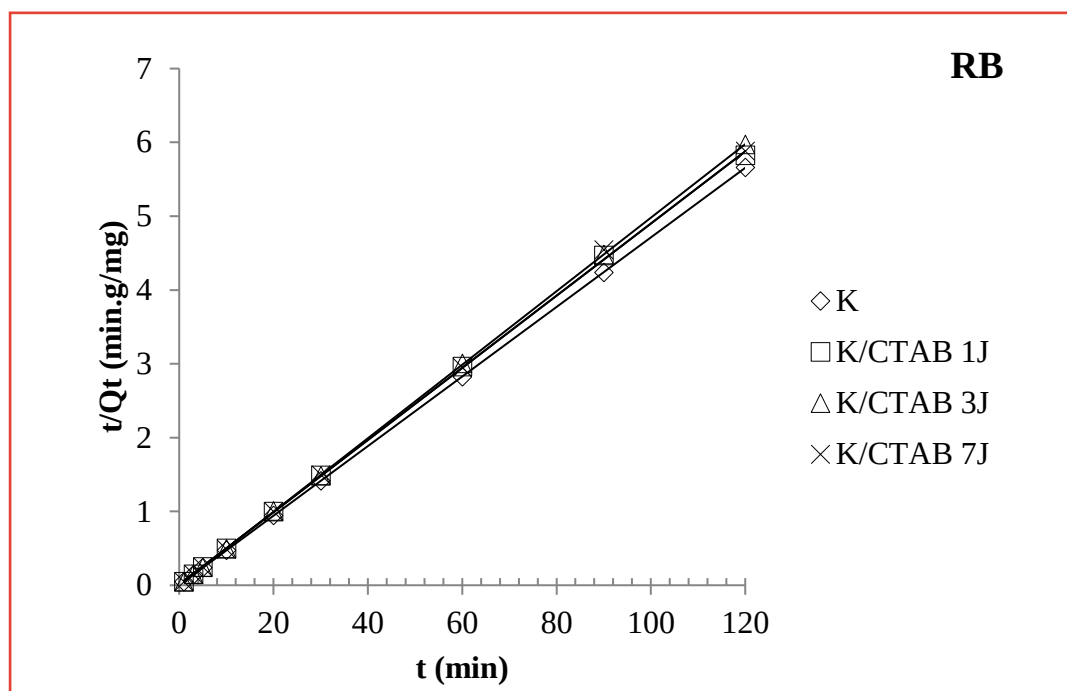


Figure IV.10: Application du modèle de pseudo-second ordre à l'adsorption de RB dans le système binaire par les kaolinites modifiées. Conditions expérimentales : $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 12$, $[\text{JB}^+]_0[\text{RB}]_0 = 40\text{mg/L}$, $V = 20\text{ml}$, $m = 20\text{mg}$.

D'après les valeurs du coefficient de détermination, R^2 , tendent vers 1 et les faibles valeurs de l'erreur moyenne qui ne dépassent pas 18,15% ; on peut conclure que le modèle de pseudo- second ordre décrit parfaitement la cinétique d'adsorption du jaune et rouge bezacryl en mode binaire et cela pour l'ensemble des échantillons. Ce modèle suggère que l'adsorption

dépend du couple adsorbat-adsorbant. Il s'agit, par ailleurs, d'une physisorption quoique la contribution d'une chimisorption n'est pas à écarter [35].

En considérant la vitesse initiale, h , le solide K/CTAB 3J adsorbe très rapidement les colorants cationiques dans le système binaire. Cette vitesse est 5,27 et de 109 fois plus grande, comparativement à K/CTAB 7J et K/CTAB 1J, respectivement. Tandis que la vitesse de fixation de RB par K/CTAB 3J est 18,5 et 63 fois plus élevée que celle de K/CTAB 7J et K/CTAB 1J, respectivement.

IV.3.6 Modèle de diffusion intra-particulaire

Les résultats du modèle de diffusion intraparticulaire (§.III.2.4.3) pour l'adsorption du jaune et de rouge bezacryl, dans le système binaire, sont illustrés sur les figures IV.11 et IV.12, tandis que les paramètres de linéarisation figurent dans les tableaux IV.7 et IV.8, respectivement.

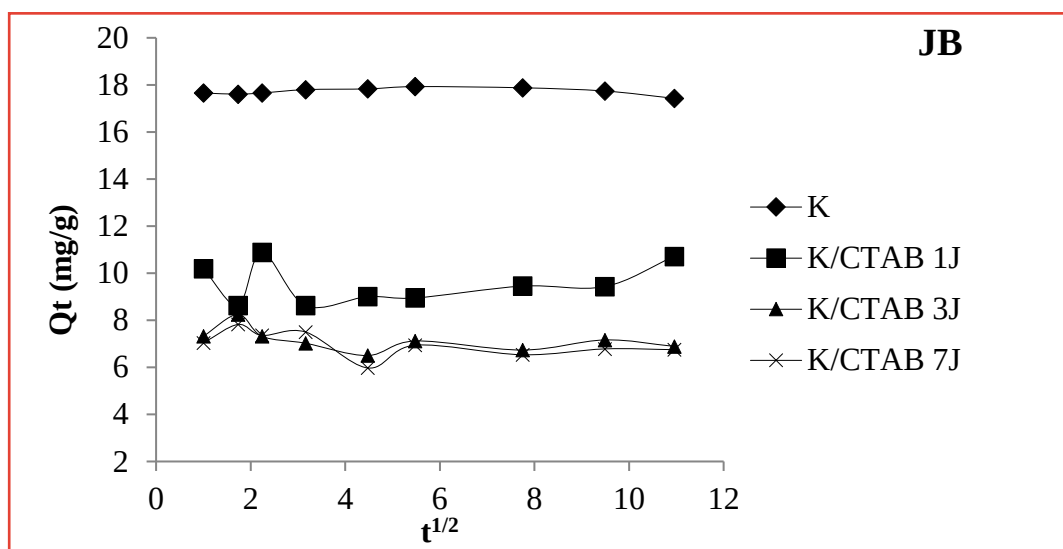


Figure IV.11: Application du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption de JB par les kaolinites purifiées et modifiées, dans le système binaire. Conditions expérimentales :

$T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 12$ $[\text{JB}]_0 + [\text{RB}]_0 = 40\text{mg/L}$, $V = 20\text{ml}$, $m = 20\text{mg}$.

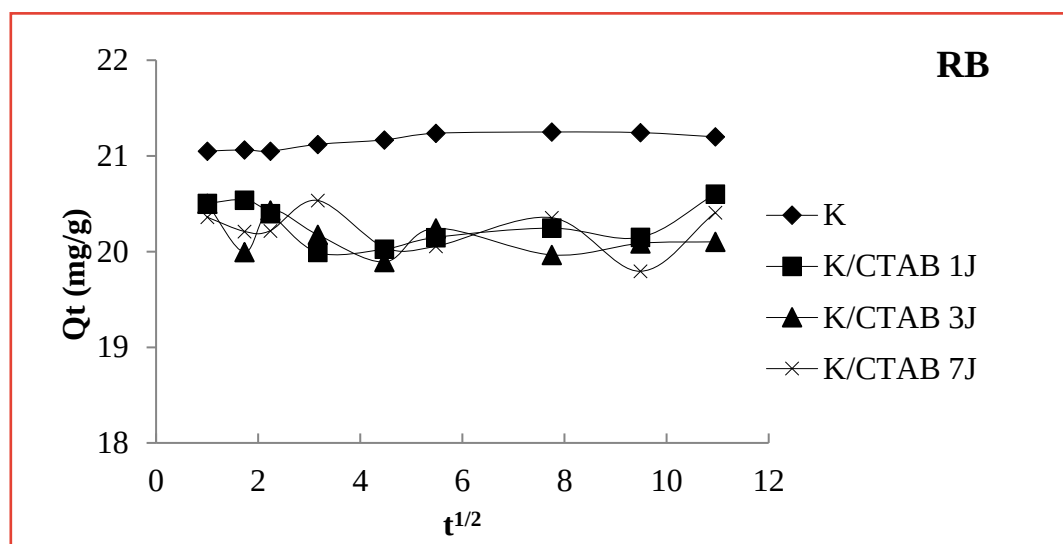


Figure IV.12 : Application du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption de RB par les kaolinites purifiées et modifiées, dans le système binaire. Conditions expérimentales :

$T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 12$, $[\text{JB}]_0 + [\text{RB}]_0 = 40\text{mg/L}$, $V = 20\text{ml}$, $m = 20\text{mg}$

Tableau IV.7 : Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire pour le jaune bezacryl dans le système binaire.

Adsorbant	Diffusion intra-particulaire				
	$Q_{e \text{ exp}}(\text{mg/g})$	$k_{id}(\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2})$	$l (\text{mg/g})$	R^2	ERM%
K	17,927	0,137	17,362	0,999	1,380
K/CTAB 1J	10,187	0,293	7,696	1	8,773
K/CTAB 3J	8,643	0,615	3,753	1	23,873
K/CTAB 7J	7,821	0,962	1,672	1	37,989

Tableau IV.8 : Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire pour le rouge bezacryl dans le système binaire.

Adsorbant	Diffusion intra-particulaire				
	$Q_{e \text{ exp}}(\text{mg/g})$	$k_{id}(\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2})$	$l (\text{mg/g})$	R^2	ERM%
K	21,249	0,069	20,859	1	7,682
K/CTAB 1J	20,538	0,122	19,479	1	1,956
K/CTAB 3J	20,501	0,346	18,328	1	4,684
K/CTAB 7J	20,535	0,345	19,452	1	4,750

Les coefficients de détermination relatifs à la diffusion intra-particulaire (Tableaux IV.7 et IV.8) sont $> 0,999$ et les faibles valeurs de l'erreur relative moyenne qui ne dépassent pas 7,682, confirment la validité de ce modèle. La pente du second tronçon caractérise la constante de vitesse de la diffusion intra-particulaire, k_{id} , l'ordonnée à l'origine l , représentant l'épaisseur de la couche limite.

Les valeurs de k_{id} , dans le cas du système binaire, évoluent selon les séquences :

Pour le jaune bezacryl **K/CTAB 7J > K/CTAB 3J > K/CTAB 1J > K**

Pour le rouge bezacryl **K/CTAB 3J > K/CTAB 7J > K/CTAB 1J > K**

D'après ces séquences, on remarque que généralement la vitesse d'adsorption du jaune et rouge bezacryl, en mode binaire, augmente avec l'augmentation du temps de contact entre l'argile et CTAB. Les valeurs de la constante de vitesse de la diffusion intra-particulaire, k_{id} , sont plus élevées pour le rouge bezacryl (RB) en comparaison avec le JB, le rapport k_{idJB}/k_{idRB} est compris entre 1,77 et 2,79. Sachant que la molécule de RB est plus volumineuse ($M_{RB}=495,16$ contre 433 g/mol pour jaune bezacryl), sa diffusion à travers le réseau kaolinitique est ralentie au profit de celle de du jaune bezacryl.

L'épaisseur de la couche limite, l , décroît selon les séquences suivantes :

Pour le jaune bezacryl **K > K/CTAB 1J > K/CTAB 3J > K/CTAB 7J**

Pour le rouge bezacryl **K > K/CTAB 7J > K/CTAB 1J > K/CTAB 3J**

Les valeurs de l'épaisseur de la couche limite, l , sont nettement plus élevées dans le cas du rouge bezacryl. A titre d'exemple, pour K/CTAB 3J, elles sont égales à 18,328 et 3,753 mg/g pour RB et JB, respectivement, soit un ratio de 4,88. Ce dernier atteint 11,63mg/g, dans le cas de K/CTAB 7J. L'augmentation de l révèle une prédominance de plus en plus accrue de l'effet de la couche limite sur la limitation de la cinétique. Ceci implique que la diffusion intra-particulaire n'est pas l'unique facteur responsable de la vitesse d'adsorption, a fortiori pour RB. D'autres mécanismes, à l'instar de la diffusion externe, pourraient intervenir.

IV.4 ISOTHERMES D'ADSORPTION

Les isothermes d'adsorption du jaune bezacryl et du rouge bezacryl à 25, 40 et 55 °C, par les kaolinites non traitées et chimiquement modifiées, sont illustrées dans les figures IV.13, IV.14 et IV.15.

Au cours de l'intervalle de températures étudié, les courbes d'adsorption pour le JB et le RB révèlent généralement une hausse de la quantité adsorbée en fonction de l'élévation de la température, ce qui indique que le processus impliqué est endothermique.

Comme l'illustre la figure VI.14, le rouge bezacryl s'adsorbe de manière plus favorable sur la kaolinite chimiquement modifiée par rapport au jaune bezacryl, et ce, dans le cadre d'un système binaire. Cette observation est en accord avec les résultats des isothermes des systèmes monocomposant. De plus, le RB et le JB exercent des impacts différents sur la concurrence par rapport à leur adsorption individuelle. En effet, lors de l'adsorption compétitive, l'adsorption du RB a connu une augmentation très significative, quel que soit l'échantillon analysé, au détriment du jaune bezacryl. Par exemple, pour K/CTAB 3J, la capacité d'adsorption à l'équilibre dans le système binaire du rouge bezacryl atteint 73,47 mg/g, tandis que celle du jaune bezacryl n'est que de 47,96 mg/g. Cela démontre que le RB inhibe de manière significative la rétention du JB dans le système binaire.

Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles et al. [36] en quatre principales classes, pour les solutions diluées. L'interprétation du mécanisme mis en jeu, associé à ces isothermes, est basée sur leur pente initiale et la forme de ces courbes aux fortes concentrations du soluté. En utilisant cette classification, les isothermes expérimentales obtenues sont de type S. Ce type d'isotherme est observé lorsque l'adsorption du solvant est élevée, car l'adsorption devient plus facile à mesure que la quantité absorbable augmente [37].

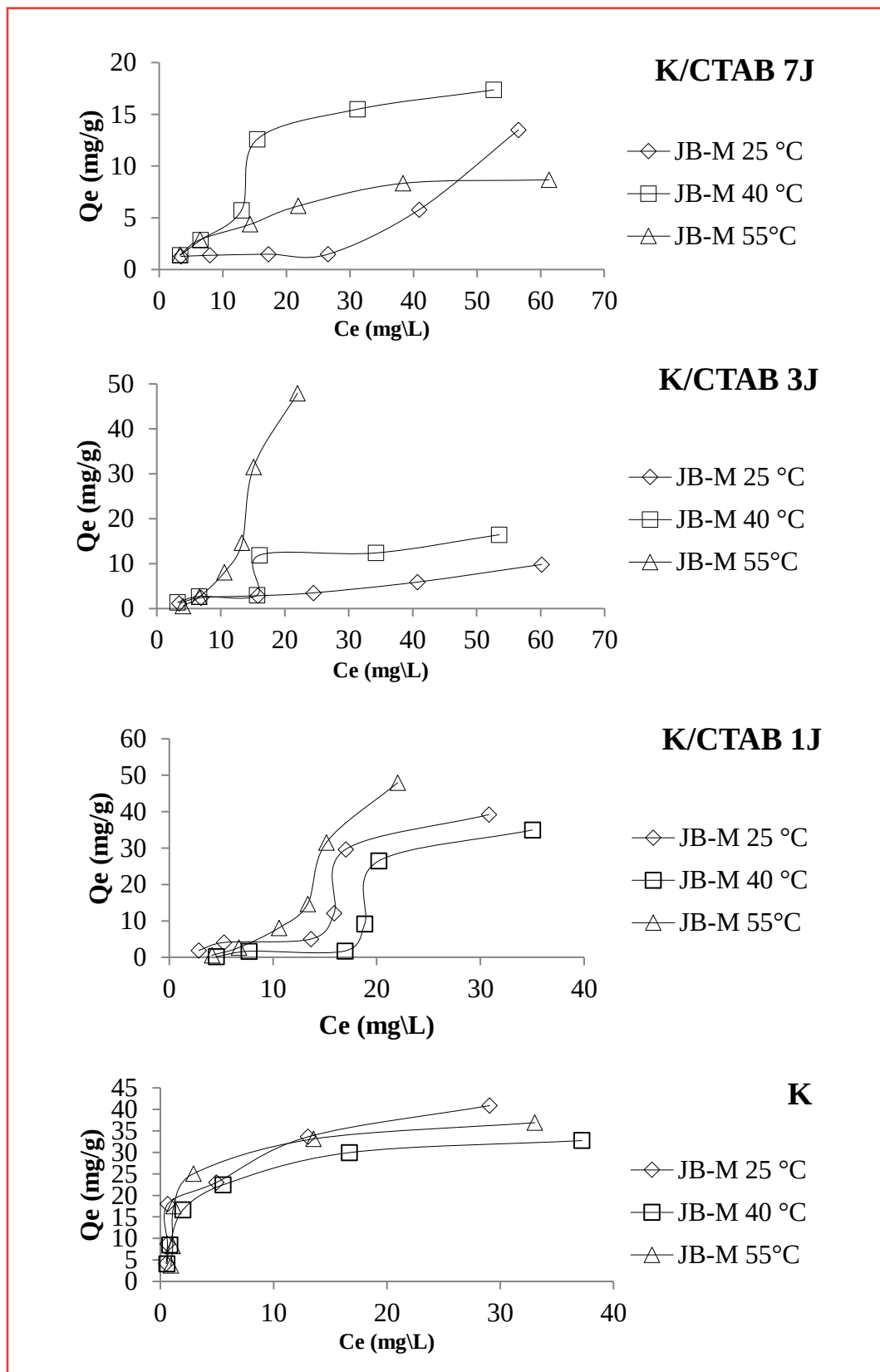


Figure IV.13: Isothermes d'adsorption du jaune bezacryl en mode binaire par les kaolinites modifiée

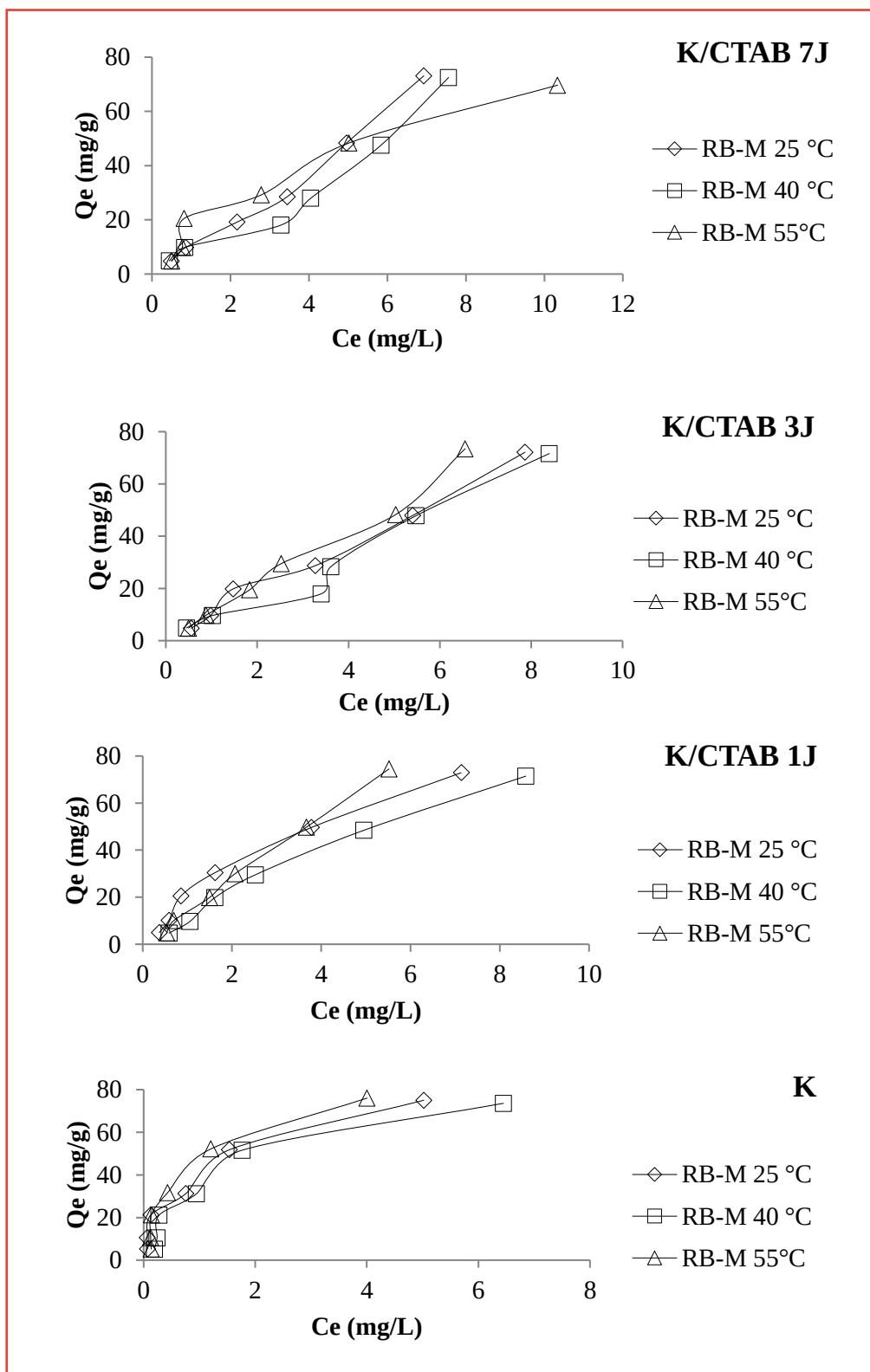


Figure IV.14: Isothermes d'adsorption du rouge bezacryl en mode binaire par les kaolinites modifiée

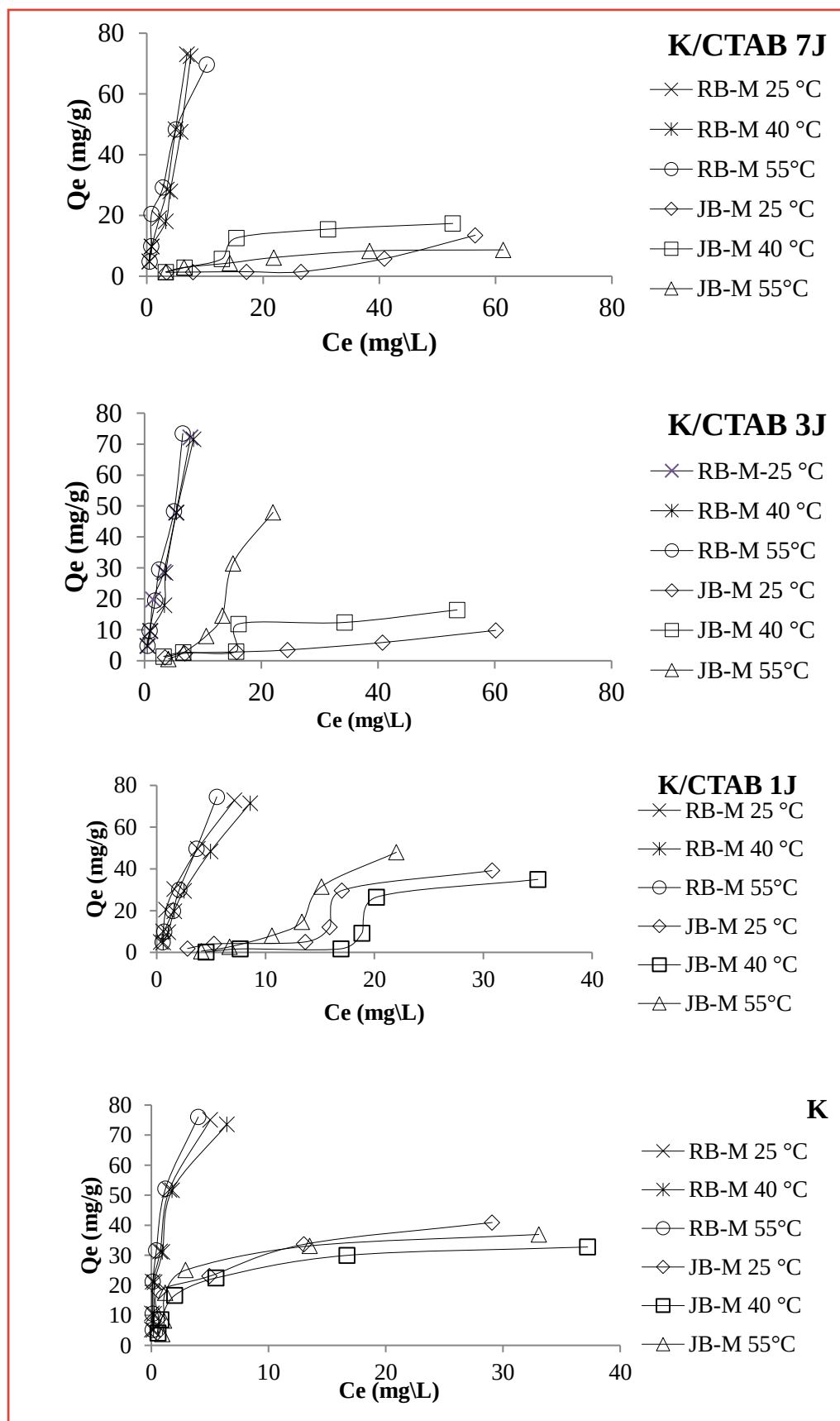


Figure IV.15: Isothermes d'adsorption du jaune et rouge bezacryl en mode binaire par les kaolinites modifiée

IV.5 DESCRIPTION DES ISOTHERMES

IV.5.1 Généralités

Les courbes d'adsorption peuvent servir à illustrer et établir des relations entre les résultats des mesures d'adsorption. Ces modèles sont appliqués pour affiner la conception et anticiper l'efficacité d'un système de sorption visant à éliminer les contaminants des effluents dans divers contextes. Néanmoins, aucun modèle n'a pu être universellement applicable à tous les systèmes. Parmi les modèles existants, le modèle de Langmuir est particulièrement répandu et le modèle de Redlich-Peterson étendu. Nous allons également utiliser l'équation de Freundlich étendu.

IV.5.2 Modèles de Langmuir prolongé

L'isotherme de Langmuir peut être étendue pour prédire le système multi-composant d'adsorption. Le modèle a les formules suivantes pour les mélanges binaires [38]:

$$Q_{e1} = \frac{K_{L1} Q_{\max 1} C_{e1}}{1 + K_{L1} C_{e1} + K_{L2} C_{e2}} \quad \text{IV.5}$$

$$Q_{e2} = \frac{K_{L2} Q_{\max 2} C_{e2}}{1 + K_{L1} C_{e1} + K_{L2} C_{e2}} \quad \text{IV.6}$$

Avec :

Q_{e1} : Quantité du jaune bezacryl adsorbée à l'équilibre dans le système binaire (mg/g)

Q_{e2} : Quantité du rouge bezacryl adsorbée à l'équilibre dans le système binaire (mg/g)

$Q_{\max 1}$: Quantité du jaune bezacryl adsorbée à saturation (JB seul) (mg/g)

$Q_{\max 2}$: Quantité du rouge bezacryl adsorbée à saturation (RB seul) (mg/g)

C_{e1} : Concentration du jaune bezacryl à l'équilibre dans le système binaire (mg/L)

C_{e2} : Concentration du rouge bezacryl à l'équilibre dans le système binaire (mg/L)

K_{L1} : Constante d'équilibre d'adsorption du JB, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg).

K_{L2} : Constante d'équilibre d'adsorption du rouge bezacryl (rouge bezacryl), dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg).

Les paramètres $Q_{\max 1}$, K_{L1} , $Q_{\max 2}$, K_{L2} ont été déterminés dans le chapitre III. Les principaux résultats figurent dans les tableaux IV.9 et IV.10.

Tableau IV.9 : Paramètres du modèle de Langmuir prolongé pour le jaune bezacryl dans le mélange binaire

Echantillon	T (°C)	Q _m (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²	ERM%
K	25	135,14	0,100	0,88	43,00
	40	151,52	0,180	0,97	/
	55	147,06	0,120	0,95	/
K/CTAB 1J	25	129,87	0,020	0,74	/
	40	200,00	0,023	0,75	/
	55	163,93	0,005	0,98	/
K/CTAB 3J	25	416,67	0,008	0,94	/
	40	129,87	0,034	0,98	/
	55	1000,00	0,001	0,95	/
K/CTAB 7J	25	80,65	0,037	0,57	/
	40	52,59	0,035	0,92	/
	55	48,54	0,022	0,97	/

Tableau IV.10 : Paramètres du modèle de Langmuir prolongé pour le rouge bezacryl dans le mélange binaire

Echantillon	T (°C)	Q _m (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²	ERM%
K	25	200,000	0.658	0,88	45,88
	40	263,158	0,162	0,89	46,89
	55	250,000	0,172	0,95	52,88
K/CTAB 1J	25	1428,571	0,011	0,97	22,93
	40	-434,783	-0,020	0,98	30,64
	55	-303,030	-0,022	1	47,93
K/CTAB 3J	25	-526,316	-0.023	0,98	18,58
	40	-185,185	-0.038	0,95	/
	55	666,667	0,015	0,98	11,96
K/CTAB 7J	25	-370,370	-0,031	0,85	30,13
	40	-222,222	-0,033	0,89	/
	55	666,667	0,019	0,96	27,63

Il est évident que le modèle de Langmuir prolongé ne représente pas l'intégralité des isothermes expérimentales liées à l'adsorption compétitive du jaune bezacryl et du rouge bezacryl ; en raison des valeurs faibles du coefficient de détermination, R^2 , et les valeurs élevées de l'erreur relative moyenne, particulièrement pour les isothermes concernant le jaune bezacryl.

IV.5.3 Modèles de Redlich-Peterson étendu

Le modèle de Redlich-Peterson peut également être étendu pour prédire le système multi-composant d'adsorption. Le modèle a les formules suivantes pour les mélanges binaires [39]:

$$Q_{e1} = \frac{K_{RP1} C_{e1}}{1 + K_{RP1} C_{e1}^{\beta_1} + K_{RP2} C_{e2}^{\beta_2}} \quad \text{VI.7}$$

$$Q_{e2} = \frac{K_{RP2} C_{e2}}{1 + K_{RP1} C_{e1}^{\beta_1} + K_{RP2} C_{e2}^{\beta_2}} \quad \text{VI.8}$$

Avec :

Q_{e1} et Q_{e2} : Quantités adsorbées à l'équilibre du jaune bezacryl et rouge bezacryl dans le mélange binaire (mg/g) respectivement.

C_{e1} et C_{e2} : Les concentrations à l'équilibre (mg/L) du 1 jaune bezacryl et rouge bezacryl dans le mélange binaire respectivement.

K_{RP1} et K_{RP2} : Constantes d'équilibres relatives au modèle de Redlich-Peterson (L/mg) quand le jaune bezacryl et rouge bezacryl sont seuls en solution.

β_1 et β_2 : Facteurs d'hétérogénéités dépendants des propriétés de surface du matériau quand le jaune bezacryl et rouge bezacryl sont seuls en solution.

Les paramètres K_{RP1} , K_{RP2} , β_1 , β_2 , M_1 et M_2 ont été déterminé dans le chapitre précédant (§.III.2.5.4). Les principaux résultats figurent dans les tableaux IV.11et IV.12.

Tableau IV.11 : Paramètres ajustés estimés par régression non-linéaire pour l'adsorption de JB dans le mélange binaire

Echantillon	T (°C)	M ₁ (mg/g)	β_1	K _{RP} (L/mg)	R ²	ERM%
K	25	48,47	0,756	0,744	0,83	99,99
	40	57,72	0,779	1,208	0,72	99,92
	55	140,56	0,995	0,141	0,64	99,99
K/CTAB 1J	25	04,97	0,552	6,333	0,72	/
	40	02,73	0,309	5,332	0,74	/
	55	00,02	0,071	95,554	0,92	95,88
K/CTAB 3J	25	250,69	0,756	0,019	0,95	/
	40	14,04	0,558	1,149	0,93	/
	55	3,932	0,026	0,055	0,85	60,02
K/CTAB 7J	25	114,94	1,398	0,022	0,20	/
	40	71,53	1,121	0,024	0,88	41,09
	55	0,22	0,504	226,501	0,95	80,33

Tableau IV.12 : Paramètres ajustés estimés par régression non-linéaire pour l'adsorption de RB dans le mélange binaire.

Echantillon	T (°C)	M ₂ (mg/g)	β_2	K _{RP} (L/mg)	R ²	ERM%
K	25	0,339	0,542	91926,521	0,86	98,68
	40	0,037	0,265	11291,368	0,82	99,86
	55	0,006	0,278	160133,84	0,83	99,98
K/CTAB 1J	25	630,335	0,746	0,032	0,99	/
	40	125,335	3,552E ⁻¹⁵	0,187	0,99	68,60
	55	146,727	3,786 E ⁻¹⁷	0,132	1	98,14
K/CTAB 3J	25	108,039	2,052 E ⁻¹⁵	0,294	0,99	/
	40	138,199	3,032 E ⁻¹⁵	0,187	0,90	26,32
	55	338,199	1	0,034	0,98	6,91
K/CTAB 7J	25	122,612	1,078E ⁻¹⁴	0,272	0,96	/
	40	151,946	3,233E ⁻¹⁵	1,175	0,92	/
	55	129,203	2,362E ⁻¹⁴	0,176	0,97	99,29

A partir des valeurs du coefficient de détermination, R², et l'erreur relative moyenne nous pouvons affirmer que l'équation de Redlich-Peterson étendu décrit très convenablement les isothermes d'adsorption du jaune bezacryl et du rouge bezacryl par les kaolinites modifiées dans le mélange binaire.

IV.5.4 Modèle de Freundlich étendu

L'équation de Freundlich monocomposant peut être appliquée aux systèmes binaires pour développer un modèle d'isotherme de Freundlich étendu. Ce modèle est utilisé pour les systèmes hétérogènes lorsque des interactions se produisent entre les molécules adsorbées [40]. L'équation pour un système multicomposant peut être représentée comme suit :

$$Q_{e1} = \frac{K_{F1} C_{e1}^{(1/n_1)+x_1}}{C_{e1}^{x_1} + y_2 C_{e2}^{z_1}} \quad \text{VI.9}$$

$$Q_{e2} = \frac{K_{F2} C_{e2}^{(1/n_2)+x_2}}{C_{e1}^{x_2} + y_2 C_{e2}^{z_2}} \quad \text{VI.10}$$

Avec :

Q_{e1} et Q_{e2} : Quantités adsorbées à l'équilibre du jaune bezacryl et rouge bezacryl dans le mélange binaire (mg/g) respectivement.

C_{e1} et C_{e2} : Les concentrations à l'équilibre (mg/L) du jaune bezacryl et rouge bezacryl dans le mélange binaire respectivement.

K_{F1} et K_{F2} : Constantes d'équilibres relatives au modèle de Freundlich (L/mg) quand le jaune bezacryl et rouge bezacryl sont seuls en solution.

n_1 et n_2 : Constantes tenant compte de l'intensité d'adsorption quand le jaune bezacryl et rouge bezacryl sont seuls en solution.

Les constantes x_1 , y_1 , z_1 et x_2 , y_2 , z_2 ont été obtenues à partir d'un ensemble de valeurs expérimentales de Q_{e1} en fonction de C_{e1} et de Q_{e2} en fonction de C_{e2} , respectivement, par minimisation de l'erreur dans une analyse de régression non linéaire [41-44].

Modèle d'isotherme de Freundlich étendu Les paramètres K_{F1} , K_{F2} , n_1 et n_2 ont été déterminé dans le chapitre précédant (§.III.2.5.3). Les principaux résultats figurent dans les tableaux IV.13 et IV.14.

Tableau IV.13 : Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich étendu pour JB.

Echantillons	T (°C)	n ₁	K _{F1} (mg/g). (L/mg) ^{1/n}	x ₁	y ₁	z ₁	R ²	ERM %
K	25	2,37	22,23	0,422	0,841	0,519	0,95	29,21
	40	2,48	31,63	0,437	1,714	0,558	0,96	16,15
	55	2,13	11,93	0,001	0,005	1,403	0,96	12,64
K/CTAB 1J	25	1,47	4,57	2,252	212,238	0,046	0,95	35,67
	40	1,43	6,87	2,425	1885,015	0,045	0,98	23,80
	55	1,39	2,03	7,982	313634974,7	1,08E-06	0,99	37,35
K/CTAB 3J	25	1,09	2,50	0,458	11,829	0,426	0,98	13,51
	40	1,64	7,16	0,367	1,760	0,615	0,98	17,04
	55	1,04	1,24	2,367	371,948	2,569E-10	0,98	23,49
K/CTAB 7J	25	1,59	4,06	2,337	34993,435	0,002	0,98	47,95
	40	1,85	4,21	0,831	5,577	0,318	0,96	17,31
	55	1,99	3,13	0,544	2,076	0,455	0,98	10,25

Tableau IV.14 : Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich étendu pour RB.

Echantillons	T (°C)	n ₂	K _{F2} (mg/g). (L/mg) ^{1/n}	x ₂	y ₂	z ₂	R ²	ERM %
K	25	2,117	62,39	3,549E-05	0,61	0,125	0,97	32,19
	40	1,604	37,22	3,546E-05	0,013	2,079	0,97	40,33
	55	1,507	36,02	0,001	1,836E-07	9,983	0,97	9,09
K/CTAB 1J	25	1,014	15,34	0,001	0,006	2,207	0,98	14,37
	40	0,880	8,40	0,001	2,529E-07	6,371	0,98	12,09
	55	0,865	6,27	0,001	3,924E-05	3,285	0,99	11,51
K/CTAB 3J	25	0,958	13,32	0,005	0,342	0,293	0,99	9,85
	40	0,779	6,15	0,232	0,097	0,768	0,97	25,15
	55	1,060	9,70	68,822	2,95E-08	0,500	0,99	25,41
K/CTAB 7J	25	0,897	11,96	0,779	0,590	0,629	0,99	14,17
	40	0,891	8,15	1,384	2,183	0,047	0,99	34,12
	55	1,052	9,73	0,505	4,85E-05	7,174	0,99	10,42

D'après les valeurs du coefficient de détermination, R², qui dépassent 0,95 et les faibles valeurs de l'erreur relative moyenne à l'exception de quelques singularités ; on peut dire que le modèle de Freundlich étendu décrit une façon très satisfaisante les isothermes d'adsorption du jaune bezacryl et rouge bezacryl par les kaolinites modifiées par CTAB en mode compétitives. Une comparaison entre les isothermes d'adsorption du JB et RB en mode binaire et celles obtenu à partir du modèle de Freundlich étendu sont illustrées dans les figures IV.16 et IV.17

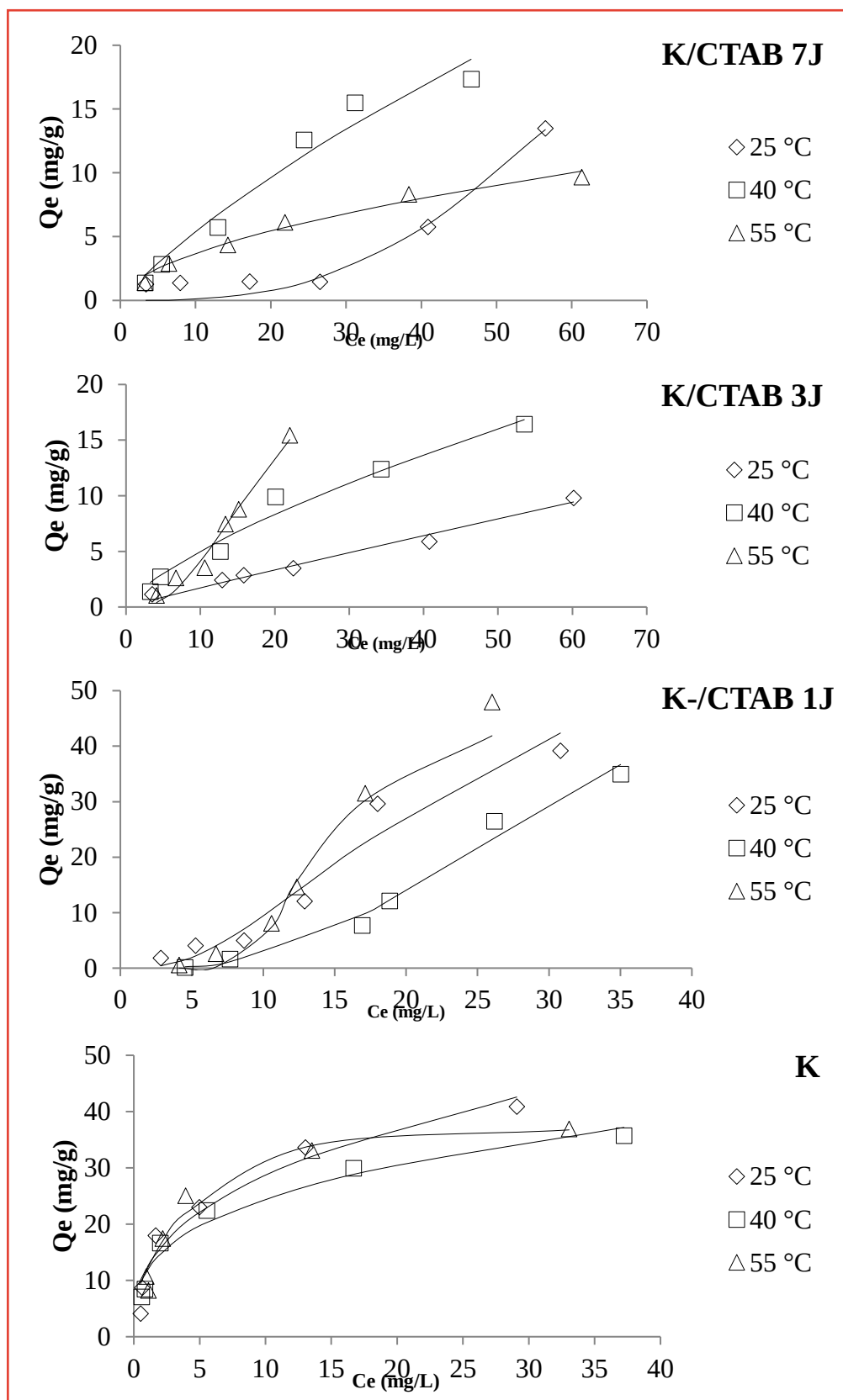


Figure IV.16 : Isothermes, du JB dans le mélange binaire modèle, de Freundlich étendu (—) et données expérimentales (...) appliqué aux kaolinites modifiée. Conditions expérimentales : pH = 12, V = 20ml, m= 20mg.

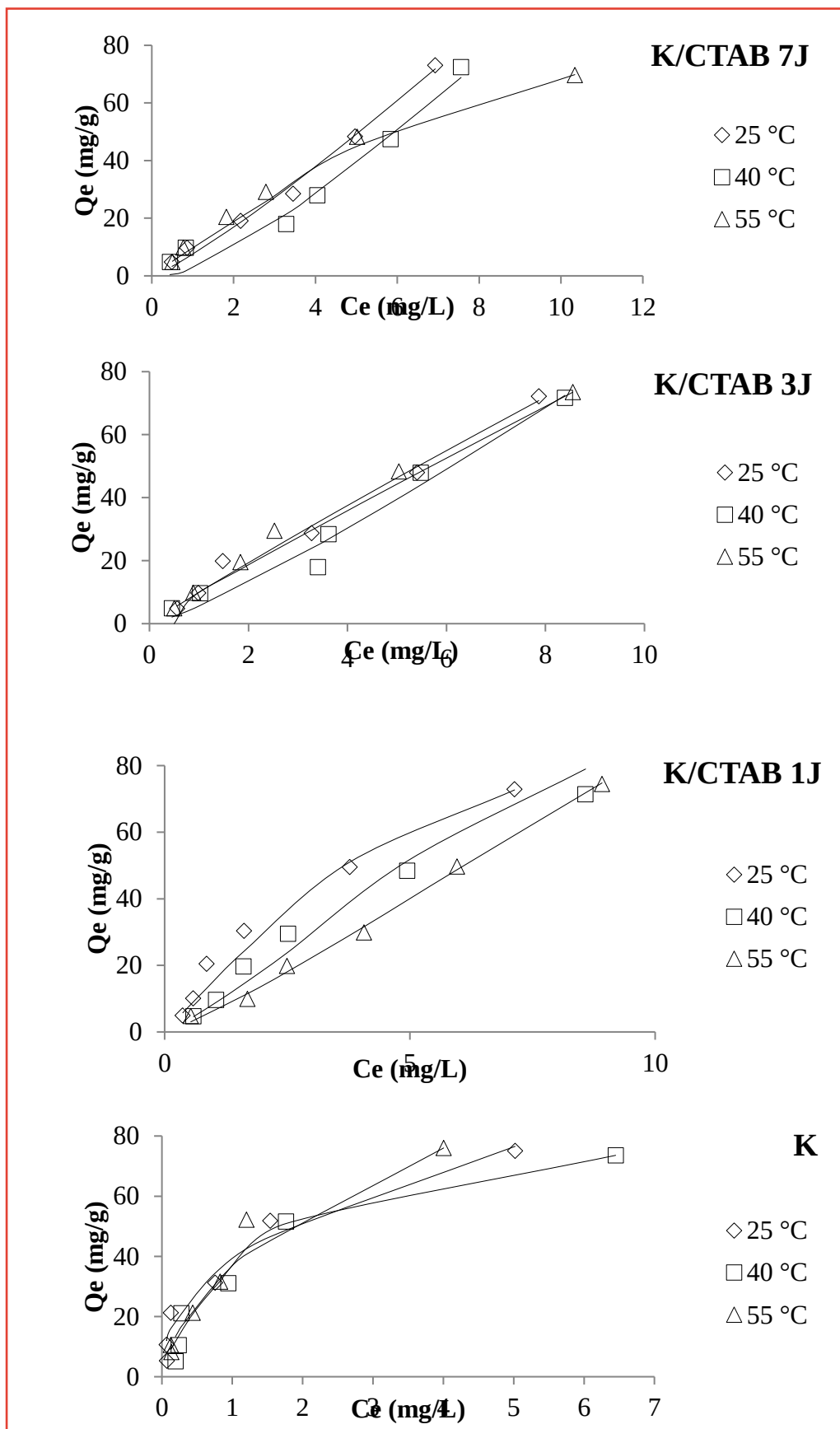


Figure IV.117 : Isothermes, du rouge bezacryl dans le mélange binaire modèle, de Freundlich étendu (—) et données expérimentales (...) appliqué aux kaolinites modifiée. Conditions expérimentales : pH = 12, V = 20ml, m = 20mg.

IV.6 GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation de Van't Hoff (§.III.4). A partir de la figure IV.18, nous avons accédé aux paramètres de linéarisation. Les tableaux III.15 et III.16 regroupent les grandeurs thermodynamiques, issues de la linéarisation, déterminées dans le cas des kaolinites modifiées.

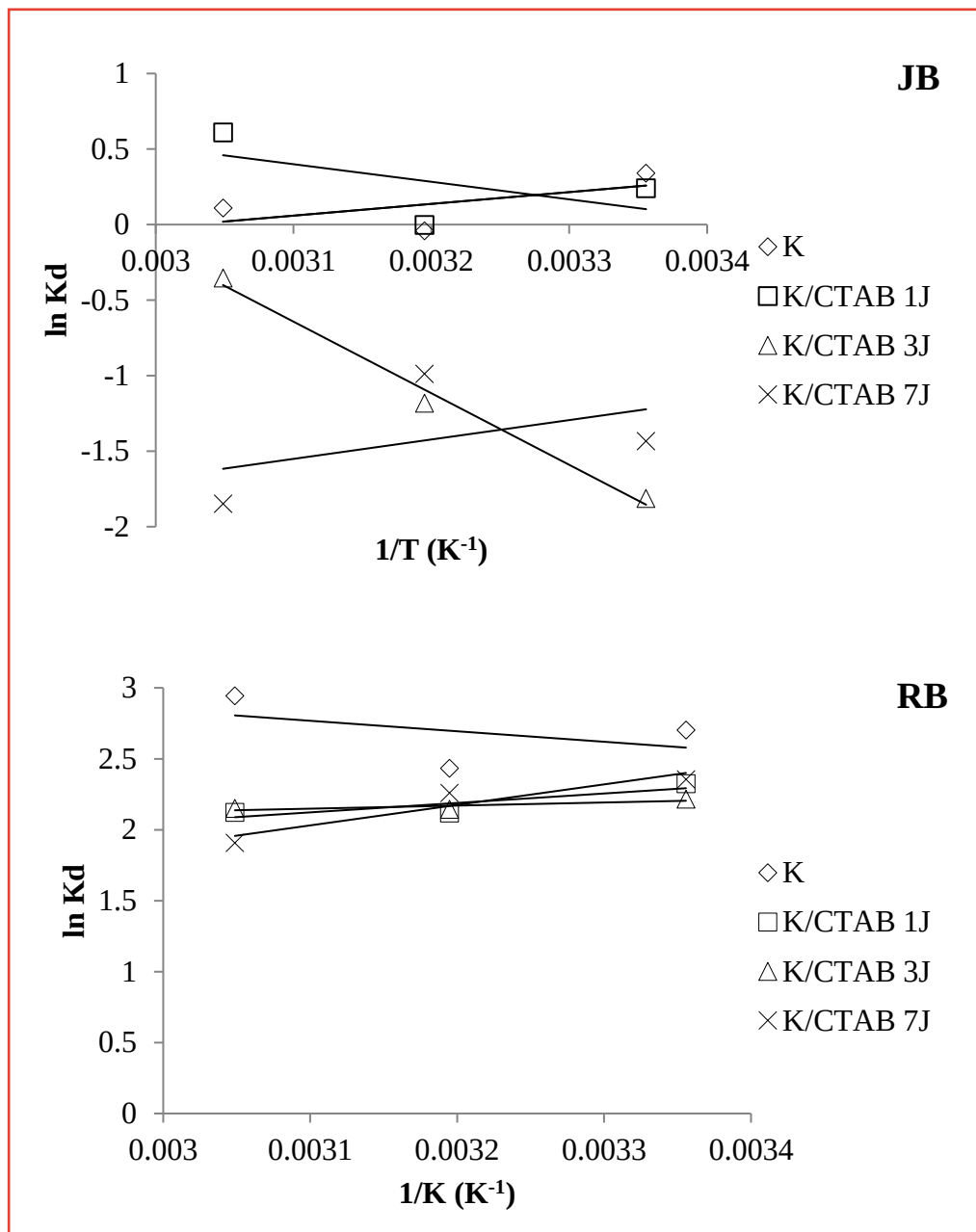


Figure IV. 18 : Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption JB et RB dans le mélange binaire par la kaolinite modifiée par CTAB,
Conditions expérimentales : $t = 60\text{min}$, $\text{pH} = 12$, $V = 20\text{ml}$, $m = 20\text{mg}$.

Tableau IV.15 : Grandeurs thermodynamiques pour le jaune bezacryl dans le mélange binaire

Echantillon	ΔH (KJ/mole)	ΔS (KJ/mole.K)	ΔG (KJ/mole)		
			25°C	40°C	55°C
K	-6,472	-0,020	-0,460	-0,346	-0,053
K/CTAB 1J	9,675	0,033	-0,253	-0,753	-1,253
K/CTAB 3J	39,403	0,117	4,596	2,844	1,092
K/CTAB 7J	-10,671	-0,046	3,029	3,719	4,408

Tableau IV.16 : Grandeurs thermodynamiques pour le rouge bezacryl dans le mélange binaire

Echantillon	ΔH (KJ/mole)	ΔS (KJ/mole.K)	ΔG (KJ/mole)		
			25°C	40°C	55°C
K	6,1307	0,0421	-6,4056	-7,0326	-7,6676
K/CTAB 1J	-5,5354	0,0005	-5,6799	-5,6871	-5,6944
K/CTAB 3J	-1,4184	0,0112	-5,4614	-5,6450	-5,8286
K/CTAB 7J	-12,0171	-0,0204	-5,9468	-5,6412	-5,3357

Les valeurs obtenues sont assez fiables. Dans le cas d'une physisorption, la variation de l'énergie libre se situe entre 0 et 20 kJ/mole, quant à la chimisorption, elle se trouve dans l'intervalle [80-400 kJ/mole] [45]. Les valeurs négatives de l'énergie libre montrent que la physisorption du jaune bezacryl dans le mélange binaire était initialement spontanée pour kaolinite purifiée (K) et modifiée CTAB pour un temps d'agitation d'une journée. (K/CTAB 1J). En revanche, elle est non spontanée pour K/CTAB 3J et K/CTAB 7J. D'autre part, l'adsorption du rouge bezacryl dans le mélange binaire était spontanée pour l'ensemble des matériaux. L'énergie libre augmente avec la température, ce qui a pour

conséquence d'accentuer le caractère spontané du processus de fixation du rouge bezacryl et d'augmenter sa quantité adsorbée au détriment de celle de jaune bezacryl. Les valeurs négatives de ΔH et ΔS , pour K et K/CTAB 7J, montrent que la physisorption du jaune bezacryl en mode binaire est exothermique et désordonnée. Par contre elle est endothermique et ordonnée pour K/CTAB 1J K/CTAB 3J. D'un autre côté, l'adsorption du rouge bezacryl sur la surface kaolinite modifiée par CTAB était endothermique ($\Delta H > 0$), exothermique pour la kaolinite purifiée et aboutit, par ailleurs, à un système adsorbat-adsorbant beaucoup moins ordonné ($\Delta S > 0$) à l'exception du K/CTAB 7J ($\Delta S < 0$).

IV.7 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons traité la récupération compétitive du jaune bezacryl et du rouge bezacryl par des kaolinites modifiées par CTAB. Les paramètres considérés suite à une optimisation en mode single sont un ratio solide/solution : 1g/L, pH de la solution : 12, temps de contact à l'équilibre : 1 h.

Pour déterminer la vitesse et le mécanisme contrôlant le phénomène d'adsorption, trois modèles cinétiques ont été mis à contribution, soit les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire. L'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant. La diffusion de l'adsorbat dans les pores n'est, toutefois, pas la seule étape déterminante, la diffusion à travers le film liquide entourant la particule solide et l'échange ionique contribuent également.

Les isothermes d'adsorption du jaune bezacryl et rouge bezacryl en mode compétitive est type S d'après la classification de Giles et al. Le rouge bezacryl s'adsorbe de manière plus favorable sur la kaolinite chimiquement modifiée par rapport au jaune bezacryl, et ce, dans le cadre d'un système binaire.

Pour décrire les isothermes d'adsorption du jaune bezacryl et rouge bezacryl, trois modèles d'adsorption ont été utilisés, en l'occurrence les modèles Langmuir prolongé, de Redlich-Peterson et le modèle de Freundlich étendu. Ce dernier s'avère le mieux approprié pour retracer nos isothermes expérimentales.

Les grandeurs thermodynamiques, déterminées à partir de l'équation de Van'Hoff, ont révélé que la physisorption du jaune bezacryl dans le mélange binaire était spontanée pour kaolinite purifiée (K) et K/CTAB 1J et non spontanée pour le reste des matériaux. Les valeurs négatives de ΔH et ΔS , pour K et K/CTAB 7J, révèlent que la physisorption du JB est exothermique et désordonnée. Elle endothermique et ordonnée pour K/CTAB 1J et K/CTAB 3J. D'autre part, la physisorption du rouge bezacryl par les kaolinites modifiées par CTAB était spontanée, endothermique et désordonnée à l'exception K/CTAB 7J ($\Delta S < 0$).

BIBLIOGRAPHIE

1. Hasani, N., Selimi, T., Mele, A., Thaçi, V., Halili, J., Berisha, A., & Sadiku, M. (2022). Theoretical, equilibrium, kinetics and thermodynamic investigations of methylene blue adsorption onto lignite coal. *Molecules*, 27(6), 1856.
2. Renou, S., Givaudan, J. G., Poulain, S., Dirassouyan, F., & Moulin, P. J. J. O. H. M. (2008). Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *Journal of hazardous materials*, 150(3), 468-493.
3. Ojeda-Benítez, S., & Beraud-Lozano, J. L. (2003). The municipal solid waste cycle in Mexico: final disposal. *Resources, conservation and recycling*, 39(3), 239-250.
4. Nagano, S., Tamon, H., Adzumi, T., Nakagawa, K., & Suzuki, T. (2000). Activated carbon from municipal waste. *Carbon*, 38(6), 915-920.
5. Montagnaro, F., & Santoro, L. (2009). Reuse of coal combustion ashes as dyes and heavy metal adsorbents: Effect of sieving and demineralization on waste properties and adsorption capacity. *Chemical Engineering Journal*, 150(1), 174-180.
6. Bello, O. S., Adegoke, K. A., Olaniyan, A. A., & Abdulazeez, H. (2015). Dye adsorption using biomass wastes and natural adsorbents: overview and future prospects. *Desalination and Water Treatment*, 53(5), 1292-1315.
7. Sivakumar, R., & Lee, N. Y. (2022). Adsorptive removal of organic pollutant methylene blue using polysaccharide-based composite hydrogels. *Chemosphere*, 286, 131890.
8. Lofrano, G., Meriç, S., Zengin, G. E., & Orhon, D. (2013). Chemical and biological treatment technologies for leather tannery chemicals and wastewaters: a review. *Science of the Total Environment*, 461, 265-281.
9. Rojas, S., & Horcajada, P. (2020). Metal–organic frameworks for the removal of emerging organic contaminants in water. *Chemical reviews*, 120(16), 8378-8415.
10. Fernández, C., Larrechi, M. S., & Callao, M. P. (2010). An analytical overview of processes for removing organic dyes from wastewater effluents. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 29(10), 1202-1211.
11. Yao, Y.; Xu, F.; Chen, M.; Xu, Z.; Zhu, (2010), Z. Adsorption behavior of methylene blue on carbon nanotubes. *Bioresour. Technol.*101, 3040–3046.

12. Hattab, F., Kadi, S., Lellou, S., Marouf, R., & Benhebal, H. (2022). Synthesis, characterization and application of intercalated and tubular kaolinite for the removal of basic yellow 28. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 19(12), 4687-4697.
13. Deniz, F., & Saygideger, S. D. (2011). Removal of a hazardous azo dye (Basic Red 46) from aqueous solution by princess tree leaf. *Desalination*, 268(1-3), 6-11.
14. Zhao, H., Zhong, H., Jiang, Y., Li, H., Tang, P., Li, D., & Feng, Y. (2022). Porous ZnCl₂-activated carbon from shaddock peel: methylene blue adsorption behavior. *Materials*, 15(3), 895.
15. Aragaw, T. A., & Alene, A. N. (2022). A comparative study of acidic, basic, and reactive dyes adsorption from aqueous solution onto kaolin adsorbent: Effect of operating parameters, isotherms, kinetics, and thermodynamics. *Emerging Contaminants*, 8, 59-74.
16. Duc, D. S., Bin, N., & Trang, T. T. H. (2013). Adsorption of basic yellow 28 in aqueous solution by activated carbon. *Asian Journal of Chemistry*, 25(4), 2173.
17. N'diaye, A. D., Kankou, M. S. A., Hammouti, B., Nandiyanto, A. B. D., & Al Husaeni, D. F. (2022). A review of biomaterial as an adsorbent: From the bibliometric literature review, the definition of dyes and adsorbent, the adsorption phenomena and isotherm models, factors affecting the adsorption process, to the use of typha species waste as adsorbent. *Communications in Science and Technology*, 7(2), 140-153.
18. Shi, Y., Chang, Q., Zhang, T., Song, G., Sun, Y., & Ding, G. (2022). A review on selective dye adsorption by different mechanisms. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(6), 108639.
19. Ceretta, M. B., Vieira, Y., Wolski, E. A., Foletto, E. L., & Silvestri, S. (2020). Biological degradation coupled to photocatalysis by ZnO/polypyrrole composite for the treatment of real textile wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, 35, 101230.
20. Azari, A., Nabizadeh, R., Nasser, S., Mahvi, A. H., & Mesdaghinia, A. R. (2020). Comprehensive systematic review and meta-analysis of dyes adsorption by carbon-based adsorbent materials: Classification and analysis of last decade studies. *Chemosphere*, 250, 126238.
21. Mutunga, M. F., Wanyonyi, W. C., & Ongera, G. (2020). Utilization of Macadamia seed husks as a low-cost sorbent for removing cationic dye (basic blue 3 dye) from aqueous solution. *Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 2, 194-200.

22. Diquarternasi, Y. (2009). Removal of basic blue 3 and reactive orange 16 by adsorption onto quartenized sugar cane bagasse. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 13(2), 185-193
23. Wawrzkieicz, M. (2013). Removal of CI Basic Blue 3 dye by sorption onto cation exchange resin, functionalized and non-functionalized polymeric sorbents from aqueous solutions and wastewaters. *Chemical Engineering Journal*, 217, 414-425.
24. Ali, F., Ali, N., Bibi, I., Said, A., Nawaz, S., Ali, Z., ... & Bilal, M. (2020). Adsorption isotherm, kinetics and thermodynamic of acid blue and basic blue dyes onto activated charcoal. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 2, 100040.
25. Naboulsi, A., El Himri, M., Gharibi, E. K., & El Haddad, M. (2022). Study of adsorption mechanism of Malachite Green (MG) and Basic Yellow 28 (BY28) onto smectite rich natural clays (Ghassoul) using DFT/B3LYP and DOE/FFD. *Surfaces and Interfaces*, 33, 102227.
26. Yener, J., Kopac, T., Dogu, G., & Dogu, T. (2006). Adsorption of Basic Yellow 28 from aqueous solutions with clinoptilolite and amberlite. *Journal of colloid and interface science*, 294(2), 255-264.
27. Roberts, H., & Palmeiro, B. S. (2008). Toxicology of aquarium fish. *Veterinary clinics of North America: exotic animal practice*, 11(2), 359-374.
28. Kifuani, K. M., Mayeko, A. K. K., Vesituluta, P. N., Lopaka, B. I., Bakambo, G. E., Mavinga, B. M., & Lunguya, J. M. (2018). Adsorption d'un colorant basique, Bleu de Méthylène, en solution aqueuse, sur un bioadsorbant issu de déchets agricoles de *Cucumeropsis mannii* Naudin. *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, 12(1), 558-575.
29. Kabdaşlı, I., Arslan, T., Ölmez-Hancı, T., Arslan-Alaton, I., & Tünay, O. (2009). Complexing agent and heavy metal removals from metal plating effluent by electrocoagulation with stainless steel electrodes. *Journal of hazardous materials*, 165(1-3), 838-845.
30. Divyapriya, G., Singh, S., Martínez-Huitle, C. A., Scaria, J., Karim, A. V., & Nidheesh, P. V. (2021). Treatment of real wastewater by photoelectrochemical methods: An overview. *Chemosphere*, 276, 130188.
31. Katheresan, V, Kansedo, J., & Lau, S. Y. (2018). Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *Journal of environmental chemical engineering*, 6(4), 4676-4697.

32. Huang, R., He, L., Zhang, T., Li, D., Tang, P., Zhao, Y., & Feng, Y. (2018). Fabrication and adsorption behavior of magnesium silicate hydrate nanoparticles towards methylene blue. *Nanomaterials*, 8(5), 271.
33. Hassan, M.M., Carr, C.M. (2018), A critical review on recent advancements of the removal of reactive dyes from dyehouse effluent by ion-exchange adsorbents. *Chemosphere*, 209, 201–219.
34. Nguyen, T.A, Juang, (2013), R.-S. Treatment of waters and wastewaters containing sulfur dyes: A review. *Chem. Eng. J.* 219, 109–117.
35. Guo, Z., Zhang, X., Kang, Y., & Zhang, J. (2017). Biomass-derived carbon sorbents for Cd (II) removal: activation and adsorption mechanism. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(5), 4103-4109.
36. Sahraei, R., Pour, Z. S., & Ghaemy, M. (2017). Novel magnetic bio-sorbent hydrogel beads based on modified gum tragacanth/graphene oxide: Removal of heavy metals and dyes from water. *Journal of cleaner production*, 142, 2973-2984.
37. Crini, G., Gimbert, F., Robert, C., Martel, B., Adam, O., Morin-Crini, N., ... & Badot, P. M. (2008). The removal of Basic Blue 3 from aqueous solutions by chitosan-based adsorbent: Batch studies. *Journal of Hazardous Materials*, 153(1-2), 96-106.
38. Yousfi, W., Kadi, S., Lellou, S., Zoukel, A., & Benhebal, H. (2024). Synthesis, characterisation and application of organic and inorganic bentonite for the removal of gentian violet. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1-22.
39. Lellou, S., Kadi, S., Ouadjenia, F., Benhebal, H., Schott, J., & Marouf, R. (2021). Synthesis and application of montmorillonite nanocomposites/phenolic resins for the elimination of Basic Blue 41. *Desalination and Water Treatment*, 218, 389-400.
40. Lellou, S., Kadi, S., Guemou, L., Schott, J., & Benhebal, H. (2020). Study of methylene blue adsorption by modified kaolinite by dimethyl sulfoxide. *Ecological Chemistry and Engineering*, 27(2), 225-239.
41. Wang, S., & Ariyanto, E. (2007). Competitive adsorption of malachite green and Pb ions on natural zeolite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 314(1), 25-31
42. Gao, J. F., Zhang, Q., Su, K., & Wang, J. H. (2010). Competitive biosorption of Yellow 2G and Reactive Brilliant Red K-2G onto inactive aerobic granules: simultaneous determination of two dyes by first-order derivative spectrophotometry and isotherm studies. *Bioresource technology*, 101(15), 5793-5801.
43. Lellou, S., Kadi, S., Benhebal, H., Zoukel, A., Marouf, R., Hattab, F., & Wahiba, Y. (2025). Development and application of bentonite intercalated with DMSO/poly para

hydroxy benzoic acid formaldehyde to eliminate 2, 4, 6-trichlorophenol. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 46(11), 1657-1669.

44. Giles, C. H., MacEwan, T. H., Nakhwa, S. N., & Smith, D. (1960). 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 3973-3993.
45. Ziane, S., Bessaha, F., Marouf-Khelifa, K., & Khelifa, A. (2018). Single and binary adsorption of reactive black 5 and Congo red on modified dolomite: Performance and mechanism. *Journal of Molecular Liquids*, 249, 1245-1253.

CONCLUSION
GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif de cette recherche était de caractériser le kaolin modifié par le bromure de cétyltriméthylammonium durant des périodes d'exposition de 1, 3 et 7 jours, et de l'utiliser pour l'élimination du jaune bezacryl (JB) et/ou du rouge bezacryl (RB) à partir de phases aqueuses, aussi bien en mode unique qu'en compétition. De nombreuses études ont porté sur l'élimination d'un contaminant via une solution. Ce scénario est en réalité peu probable dans la nature. La majorité des systèmes sont le résultat d'une pollution multiple. Par conséquent, l'examen des systèmes multicomposants suscite un intérêt considérable. La silice et l'alumine sont les oxydes prédominants dans le kaolin de Tamazert. Cette argile est essentiellement composée de kaolinite avec une distance basale de 7,15 Å et une capacité d'échange cationique (CEC) d'environ 16 meq/100g.

L'analyse morphologique par microscope électronique à balayage a montré que le kaolin de Tamazert possédait des cristaux hexagonaux bien formés. La modification de la kaolinite par le bromure de cétyltriméthylammonium a engendré des modifications significatives dans la structure de l'argile. En effet, la diffraction des rayons X a démontré une augmentation de l'espacement basal de la réflexion du plan réticulaire 001, passant de 7,15 à 20,66 Å. Cette expansion de la distance basale est due à l'intercalation du CTAB dans l'espace interfoliaire de notre argile. Par ailleurs, nous avons noté une augmentation du taux d'intercalation à mesure que le temps d'exposition entre le kaolin de Tamazert-CTAB augmente.

L'examen morphologique au moyen de la microscopie électronique à balayage a révélé que le traitement chimique de la kaolinite avec du CTAB a engendré des altérations dans les structures morphologiques externes. Suite au processus de transformation, les flocons de kaolinite ont été partiellement convertis en kaolinite de forme tubulaire irrégulière.

Le kaolin de Tamazert possède un point de charge nul s'élevant à 4,8. Après modification avec le CTAB, la kaolinite modifiée affiche un point isoélectrique relevé dans une fourchette de pH variant entre 5,4 et 6,4. Selon la classification IUPAC, l'isotherme d'adsorption-désorption de N₂ est de type IV à 77 K et montre une hystérésis de type H₃. Ainsi, K, K/CTAB 1J, K/CTAB 3J et K/CTAB 7J présentent une structure mésoporeuse. La surface spécifique de K/CTAB 1J a chuté drastiquement, ce qui peut être attribué au fait que le bromure de cétyltriméthylammonium a bloqué l'accès de l'azote à la surface des particules de kaolinite.

En revanche, une augmentation significative de la surface spécifique est observée pour

K/CTAB 3J et K/CTAB 7J. Cela résulte de l'intercalation du CTAB et de la création de kaolinite tubulaire. La courbe K montre des distributions bimodales nettes centrées sur les rayons des pores de 1,23 et 1,98 nm. En revanche, les kaolinites traitées avec du CTAB affichent des distributions monomodales identiques dont les pics se situent à 1,32 nm. Comparativement à la kaolinite purifiée et à K/CTAB 1J, K/CTAB 3J et K/CTAB 7J ont révélé la plus haute affinité d'adsorption pour N₂.

L'adsorption des deux colorants azoïques en mode single s'effectue dans les conditions suivantes : un rapport solide/solution de 1g/L, un pH de la solution fixé à 12, et un temps de contact à l'équilibre de 1 heure. Afin d'analyser la dynamique et le mécanisme gouvernant le processus d'adsorption, trois modèles cinétiques ont été mis en œuvre, englobant les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et diffusion intra-particulaire.

L'analyse cinétique indique que l'adsorption du jaune et du rouge bezacryl suit fidèlement les modèles de pseudo-second ordre et de diffusion intra-particulaire. Les isothermes d'adsorption du JB ou RB appartiennent au type L selon la classification de Giles et al, révélant une diminution de la quantité adsorbée au fur et à mesure que la température augmente ; ce qui suggère que le processus est exothermique. Ces isothermes d'adsorption du jaune ou rouge bezacryl sont bien modélisées par le modèle de Redlich-Peterson avec des coefficients de détermination $R^2 \geq 0,97$. La physisorption du jaune et rouge bezacryl par la kaolinite purifiée et modifiée est généralement spontanée ($\Delta G^\circ \leq 0$), sauf pour K/CTAB 7J-JB. Pour le matériau initial K, la physisorption est endothermique ($\Delta H^\circ \geq 0$) lors de l'adsorption du JB et exothermique avec le RB ($\Delta H^\circ \leq 0$), et désordonnée ($\Delta S^\circ \geq 0$) pour les deux colorants.

Concernant la kaolinite modifiée par le CTAB, peu importe le colorant, la physisorption est exothermique ($\Delta H^\circ \leq 0$) et ordonnée ($\Delta S^\circ \leq 0$).

Dans la dernière section de notre thèse, nous avons exploré la récupération concurrentielle du jaune bezacryl et du rouge bezacryl à l'aide de kaolinites modifiées par CTAB. Les paramètres examinés suite à une optimisation en mode unique sont un ratio solide/solution de 1g/L, un pH de la solution de 12, et un temps de contact à l'équilibre d'une heure.

L'adsorption concurrentielle des deux colorants cationiques est déterminée par le couple adsorbat-adsorbant. Cependant, la diffusion de l'adsorbat à travers les pores n'est pas la seule étape cruciale ; la diffusion à travers le film liquide entourant la particule solide et l'échange ionique jouent également un rôle significatif. Les isothermes d'adsorption du jaune bezacryl et du rouge bezacryl en mode concurrentiel adoptent un type S selon la classification de Giles et al. Le rouge bezacryl s'adsorbe d'une manière plus favorable sur la kaolinite

CONCLUSION GÉNÉRALE

chimiquement modifiée, comparativement au jaune bezacryl, dans le cadre d'un système binaire.

Pour décrire les isothermes d'adsorption du jaune bezacryl et du rouge bezacryl, trois modèles d'adsorption ont été employés, à savoir les modèles prolongés de Langmuir, de Freundlich et Redlich-Peterson, ainsi que le modèle étendu de Freundlich.. Ce dernier s'est avéré être le mieux adapté pour représenter nos isothermes expérimentaux avec $R^2 \geq 0,95$.

Les grandeurs thermodynamiques ont montré que la physisorption du jaune bezacryl dans le mélange binaire était spontanée pour kaolinite purifiée (K) et K/CTAB 1J, mais non spontanée pour les autres matériaux. Les valeurs négatives de ΔH et ΔS pour K et K/CTAB 7J indiquent que la physisorption du JB est exothermique et désordonnée, tandis qu'elle est endothermique et ordonnée pour K/CTAB 1J et K/CTAB 3J. D'autre part, la physisorption du rouge bezacryl par les kaolinites modifiées par CTAB était spontanée, endothermique et désordonnée, à l'exception de K/CTAB 7J ($\Delta S < 0$).

Abstract

This work presents the experimental study of the modification of local clay, Tamazert kaolin (K), by cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) for exposure durations of 1, 3, and 7 days. The resulting materials were used as adsorbents for bezacryl yellow (BY) and/or bezacryl red (BR). These materials were characterized by XRD, FTIR, SEM, and BET. The modification of Tamazert kaolin with CTAB led to its intercalation and an increase in basal spacing from 7.15 to 20.66 Å, representing an intercalation rate of 65.62%. This modification also induced the formation of kaolinite nanotubes and an increase in specific surface area, reaching 38.24 m².g⁻¹ for K/CTAB 7J. The adsorption of JB and/or RB was carried out under the following conditions: solid/liquid ratio = 1 g/L, pH = 12, and a contact time of 60 min. Pseudo-second order and intraparticle diffusion models accurately describe the adsorption kinetics of JB and/or RB. The adsorption isotherms of JB or RB are L-shaped. The Redlich-Petersen model correctly describes these experimental isotherms with $R^2 \geq 0.97$. During competitive adsorption of the two dyes, the isotherms are S shaped and are very satisfactorily described by the extended Freundlich model with $R^2 \geq 0.95$.

Keywords: Kaolin, Tamazert, CTAB, Adsorption, bezacryl yellow, bezacryl red.

Résumé

Ce travail présente l'étude expérimentale de la modification d'une argile locale, le kaolin de Tamazert (K), par le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) pendant des durées d'exposition de 1, 3 et 7 jours. Les matériaux obtenus ont été utilisés comme adsorbants du jaune bezacryl (JB) et/ou rouge bezacryl (RB). Ces matériaux ont été caractérisés par DRX, FTIR, MEB et BET. La modification du kaolin de Tamazert par le CTAB a conduit à son intercalation et à une augmentation de l'espacement basal de 7,15 à 20,66 Å, soit un taux d'intercalation de 65,62 %. Cette modification a également induit la formation de nanotubes de kaolinite et une augmentation de la surface spécifique en atteignant 38,24 m².g⁻¹ pour K/CTAB 7J. L'adsorption du JB et/ou RB a été réalisée sous les conditions suivantes : rapport solide/liquide = 1/g/L, pH=12, un temps de contact de 60 min. Les modèles de pseudo-second ordre et de diffusion intraparticulaire décrivent bien la cinétique d'adsorption du BJ et/ou RB. Les isothermes d'adsorption du JB ou RB sont en forme de L. Le modèle de Redlich-Petersen décrit correctement ces isothermes expérimentales avec $R^2 \geq 0,97$. Tandis que lors de l'adsorption compétitive des deux colorants, les isothermes sont de type S et elles sont décrites d'une manière très satisfaisante par le modèle de Freundlich étendu avec $R^2 \geq 0,95$.

Mots clés: Kaolin, Tamazert, CTAB, Adsorption, jaune bezacryl, rouge bezacryl.

المخلص:

يقدم هذا العمل دراسة تجريبية لتعديل طين محلي، كاولين تامازيرت (K) بواسطة بروميد سيتيل تري ميثيل أمونيوم (CTAB) خلال فترات تعرض 1 و 3 و 7 أيام. تم استخدام المواد الناتجة كمتزازات للبيزكريل الأصفر (JB) و/أو بيزكريل الأحمر (RB). وقد تم تمييز هذه المواد بواسطة DRX، FTIR، MEB و BET.

أدى تعديل كاولين تامازيرت بواسطة CTAB إلى تداخل المسافة وزيادة التباعد القاعدي من 7.15 إلى 20.66 Å أي معدل تداخل 65.62٪. كما أدى هذا التعديل إلى تكوين أنابيب نانوية للكاولينايت وزيادة مساحة السطح النوعية لتصل إلى 38.24 م²/غ بالنسبة ل K/CTAB 7J.

تم امتزاز JB و/أو RB تحت الشروط التالية: نسبة الصلب إلى السائل = 1 غ/ل، pH=12، ووقت اتصال 60 دقيقة. تصف نماذج تشتت الدرجة الثانية الزائفة ونماذج الجسيمات الداخلية حركية الامتزاز في BJ و/أو RB بشكل جيد. متساوي حرارة الامتصاص في JB أو RB هو على شكل L. يصف نموذج ريدليش-بيترسن هذه المتساويات الحرارية التجريبية بشكل صحيح مع $R^2 \leq 0.97$. ومع ذلك، خلال امتصاص التنافسي للصبغتين، تكون متساويات الحرارة من النوع S وبالتالي يتم وصفها بطريقة مرضية جداً بواسطة نموذج فريندليش الموسع ب $R^2 \leq 0.95$.

كلمات مفتاحية: كاولين، تامازيرت، CTAB، الامتزاز، اصفر بيزكريل، احمر بيزكريل.