

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

و البحث العلمي وزارة التعليم العالي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université MUSTAPHA Stambouli

Mascara



جامعة مصطفى اسطمبولي

معسكر

Faculté des Sciences et Technologies

Département de Génie des Procédés

Laboratoire de Génie des Procédés et de Chimie des Solutions (LGPCS)

THESE DE DOCTORAT

Spécialité : Génie des Procédés et Environnement

Intitulée :

Etude et caractérisation de l'adsorption d'un colorant par un géomatériau

Présentée par : M^{lle} SOUFAL Fatima Zohra

Le : 24/05/2023

Devant le jury :

Président	BOUCHEKARA Mohamed	Pr.	Université de Mascara
Examineur	MEGHABAR Rachid	Pr.	Université d'Oran 1 Ahmed Ben Bella
Examineur	FERRAHI I. Mohammed	Pr.	Université d'Oran 1 Ahmed Ben Bella
Examineur	BENYOUCEF Abdelghani	Pr.	Université de Mascara
Rapporteur	ZEHRAF Abdelhafid	Pr.	Université de Mascara
Co-Rapporteur	CHOULI Faïza	MCA	Université de Mascara

Année Universitaire : 2022-2023

AVANT PROPOS

Il me semble très difficile d'exprimer sur ces pages ma gratitude à toutes les personnes qui ont participé au bon déroulement et à l'aboutissement de mon travail de thèse. Voici une petite liste de ces personnes en sachant qu'il en existe d'autres qui restent cachés derrière chaque mot de ce manuscrit.

Le présent travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Génie des Procédés et Chimie des Solutions (LGPCS) à l'Université Mustapha STAMBOULI – Mascara, sous la direction du Professeur BELLIL Ali. Je saisis cette occasion pour le remercier vivement pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'accueillant au sein de son laboratoire et lui exprimer toute ma reconnaissance pour sa bonne humeur, sa gentillesse et sa patience.

Je tiens à adresser mes remerciements d'abord à Monsieur ZEHAF Abdelhafid, professeur à l'université de Mascara pour avoir encadré cette thèse en me laissant une grande liberté et beaucoup d'autonomie. Je le remercie également pour sa disponibilité, la pertinence de ses remarques, la confiance qu'il m'a toujours témoignée et pour sa rigueur notamment lors de la rédaction de cette thèse. Merci enfin pour tout ce qu'il m'a apporté sur le plan des relations humaines, tant professionnelles que personnelles. Qu'il trouve ici ma profonde gratitude. Je remercie également M^{me} CHOULI Faïza, Maître de conférences à l'Université de Mascara, d'avoir accepté la responsabilité de Co-encadrer ce travail de thèse. Je la remercie encore pour son aide et les conseils qu'elle m'a prodigué pendant toutes ces années. J'espère juste que ce n'est pas une fin et que l'on aura encore l'occasion de travailler ensemble.

Mes remerciements s'adressent également au Professeur BOUCHEKARA Mohamed, Professeur à l'Université Mustapha STAMBOULI – Mascara, pour m'avoir fait l'honneur de présider ses juges, qu'il soit assuré de ma profonde reconnaissance.

Je suis très sensible à l'honneur que m'ont fait Messieurs MEGHABAR Rachid et FERRAHI Issam Mohammed, Professeurs à l'université Ahmed BEN BELLA – Oran 1, de m'avoir honorée de leur présence en acceptant de rapporter et de juger ce mémoire et pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail.

Je suis très reconnaissant à Monsieur BENYOUCEF Abdelghani, professeur à l'université de Mascara, pour avoir très aimablement accepté de faire partie de ce jury, et pour ses précieuses discussions scientifiques.

L'occasion m'est offerte d'adresser ma plus vive reconnaissance et mes remerciements à Monsieur REGUIG Abdelkrim, professeur à l'université de Mascara, pour son soutien, ses recommandations et ses précieux conseils, qu'il trouve ici le témoignage de mon respect et de mes respectueuses grâces.

Je n'oublie pas dans mes remerciements l'équipe du laboratoire d'hydraulique qui m'a aidé directement ou indirectement à réaliser ce travail, en particulier, Madame ELHACHEMI Kenza, Hayet, Samir et Mohammed.

Enfin, une grande part de mes remerciements va à mes parents pour leur soutien précieux et surtout, pour la patience qui m'ont témoignée au cours de mon travail.

Mention spéciale

J'adresse mes plus vifs remerciements à tous ceux qui par leur compétence, leur expérience et leur amitié, m'ont aidé dans l'accomplissement de ce travail.

RESUME

Le travail présenté dans cette thèse est d'étudier l'adsorption du colorant vert de malachite (VM) à partir d'une solution aqueuse, par un nouvel adsorbant composite (Alumine/Argile-H⁺) développé à base d'une alumine synthétisée (à partir des pierres d'alun) et une argile activée à l'acide. Dans cette optique, nous avons caractérisé l'argile, l'alun, l'alumine synthétisée et le composite Alumine/Argile-H⁺ par diverses techniques d'analyse telles que le DRX, FTIR, MEB, ATG, la détermination de l'aire spécifique et de la taille des pores (BET) et pH_{pzc} . Le processus expérimental étudié est une technique d'adsorption en batch. Les concentrations à l'équilibre ont été déterminées par spectrophotométrie UV-visible. Aussi, les paramètres affectant le processus d'élimination du colorant VM ont été étudiés, tels que les effets du : pH, la masse de l'adsorbant, la concentration initiale, le temps de contact et la température.

Les résultats obtenus montrent que Le diffratogramme de l'argile et l'argile activée montre que la fraction argileuse est essentiellement constituée de montmorillonite-Illite à dominance montmorillonite contenant en plus de la Calcite et du Quartz. La BET a indiqué que le composite Alumine/Argile-H⁺ est un matériau mésoporeux avec un volume de pores et une surface spécifique de 0,58 cm³/g et 89,02 m²/g respectivement. Le MEB a présenté une structure morphologique hétérogène. Les résultats expérimentaux de l'étude de l'adsorption indiquent une élimination du colorant VM nettement supérieure pour le composite Alumine/Argile-H⁺ avec une capacité d'adsorption maximale de 243,06 mg/g. A noter, que le pH_{pzc} a été repéré à 7. Les régressions linéaires ont montré que les cinétiques sont contrôlées par le modèle de pseudo second ordre et les isothermes d'adsorption sont de types: Langmuir (L). L'étude des paramètres thermodynamiques d'adsorption du VM montre que le processus de sorption est endothermique ($\Delta H > 0$), donc favorisé par une augmentation de la température. Par ailleurs, le processus est spontané.

Le mécanisme d'adsorption du colorant VM par le composite Alumine/Argile-H⁺ pourrait s'expliquer par la combinaison de nombreux processus comme le remplissage des pores, la force de van der Waals et la liaison hydrogène. Le géomatériau mis au point lors de ce travail a prouvé son efficacité vis-à-vis du colorant VM. Les résultats sont encourageants et un tel processus pourrait être envisageable dans une filière de traitement des eaux industrielles, car c'est un adsorbant efficace et prometteur pour les colorants.

ABSTRACT

The work investigated in this thesis is aimed to study the adsorption process of malachite green dye (MG) from aqueous solution using a new composite adsorbent (Alumina/H⁺Clay) prepared by the combination of synthesized alumina (from alum) with acid activated clay. Various analysis technique were assessed for the characterization study of clay, alum, synthesized alumina and the Alumina/H⁺Clay composite such as XRD, FT-IR, SEM, determination of specific surface area and pore size (BET) and pHpzc. The experimental adsorption study was carried out via a batch adsorption system. The concentrations at equilibrium were determined by UV-visible. Furthermore, the parameters affecting the adsorption process of MG dye were investigated, such as the effect of pH, adsorbent mass, initial concentration, contact time and temperature.

The results of the characterization study revealed that XRD of the clay and activated clay is mainly montmorillonite-Illite dominated with Calcite and Quartz in addition. The BET analysis indicated that the Alumina/H⁺Clay composite is a mesoporous material with a pore volume and specific surface area of 0.58cm³/g and 89.02 m²/g respectively. The SEM analysis showed a heterogeneous morphological structure of the composite.

The experimental results of the adsorption study indicated a significantly removal for the Alumina/H⁺clay composite with a maximum adsorption capacity of 243.06 mg/g. The pHpzc was found to be 7. The kinetic parameters were controlled by the pseudo second order model and the adsorption isotherms fitted in excellence with Langmuir model type (L). Moreover, the thermodynamic study of MG dye adsorption showed that the adsorption process was endothermic ($\Delta H > 0$), thus favoured by an increase of the temperature. Moreover, the process was spontaneous. In addition, the mechanism of MG adsorption onto Alumina/H⁺clay could be explained by the combination of many processes such as pore filling, van der Waals forces and hydrogen bonding.

Therefore, the geomaterial developed in this work has proven to be effective for the removal of MG dye. The results are encouraging and such a process could be considered in the industrial water treatment process, as it is an efficient and promising adsorbent for dyes.

المخلص

العمل المنجز في هذه الأطروحة، هو دراسة إدمصاص صبغة الملكيت الخضراء من محلول مائي بواسطة مركب جديد (جيوماثريو) المستخلص من عملية خلط فيزيائية باستخدام الألومينا المصنّعة من الشب و الطين المنشط بالحمض. تم إجراء توصيف الطين المنشط بالحمض والشبة والألومينا ومركب الألومينا/ الطين باستخدام تقنيات تحليلية مختلفة مثل بالإضافة إلى ذلك ، تمت دراسة تأثيرات العوامل المختلفة التي تؤثر على عملية امتصاص صبغة الملكيت الخضراء من محلول مائي ، مثل تأثير الرقم الهيدروجيني لمحلول الصبغة ، وكتلة الممتزات ، والتركيز الأولي ، ووقت التلامس ودرجة الحرارة. تشير نتائجنا إلى أن مركب الألومينا/ الطين المحضر عبارة عن مادة مسامية بحجم مسام ومساحة سطح محددة تبلغ 0.58 سم³ / جم ، 89.02 م² / جم على التوالي. علاوة على ذلك ، أظهر التركيب المورفولوجي للمركب سطحًا غير متجانس ووجد أن الرقم الهيدروجيني يساوي . البيانات التجريبية تتوافق جيدًا مع نموذج قصوى ملغ. من 243.06. علاوة على ذلك ، أظهرت المعلمات الحركية أن امتزاز صبغة الملكيت الأخضر يتبع نموذج الدرجة الثانية الزائفة. أشارت المعلمات الديناميكية الحرارية التي تم الحصول عليها إلى أن الامتصاص حدث تلقائيًا عند درجات حرارة مختلفة وأن العملية كانت ماصة للحرارة. يمكن تفسير آلية امتصاص صبغة الملكيت الخضراء على مركب الألومينا/ الطين من خلال الجمع بين العديد من المساهمين بما في ذلك ملء المسام وقوة فان دير فال والرابط الهيدروجيني. لذلك ، أظهر هذا العمل أن مركب الألومينا/ الطين لمحضر هو مادة ماصة ممتازة لصبغ الملكيت الأخضر ويمكن استخدامه كمادة ماصة فعالة واعدة للأصباغة.

Liste des abréviations

UNESCO : Organisation des Nations Unies pour l'éducation, la science et la culture.

FDA: Agence fédérale américaine des produits alimentaires et médicamenteux.

US EPA : Agence américaine de protection de l'environnement.

UE : Union Européenne.

DBO : demande biologique en oxygène.

DCO : demande chimique en oxygène.

VM : Vert de malachite.

IUPAC : Union internationale de chimie pure et appliquée.

FAO: Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture.

OCDE : Organisation de Coopération et de Développement Economiques.

OMS : Organisation mondiale de la santé.

CEC : Capacité d'échange cationique.

BET : Brunauer, Emmett et Teller.

CEC : Capacité d'échange cationique.

DRX : Diffraction des rayons X.

IR : Spectrométrie infrarouge.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

XRF: X-ray fluorescence.

pHpzc: pH de point de zéro charge

ATG: Analyse thermique gravimétrique

Ce : Concentration à l'équilibre du l'adsorbat (mg/l).

C0 : Concentration initiale de l'adsorbat (mg/l).

ΔH : Variation d'enthalpie (KJ/mol).

ΔG : Variation l'énergie libre (J/mol.K).

m : Masse initiale de l'adsorbant (g).

K_F : Constante tenant compte la capacité d'adsorption.

K_T : Constante de Temkin (en L/mg).

K_1 : Constante de vitesse d'adsorption pour une cinétique du pseudo premier ordre (1/min).

K_2 : Constante de vitesse d'adsorption de pseudo deuxième ordre (g/mg. mn).

K_{int} : Constante de la diffusion intra particule de Weber en (mg/g min^{1/2}).

K : Constante de distribution de sorption.

K_d : Constante de distribution.

P : Pression atmosphérique.

q_e : Quantité d'adsorbat à l'équilibre (mg/g).

q_t : Capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g).

R : Constante de gaz parfaits (kJ/ K. mol).

S_{ext} : Surface externe exprimée en m²/g.

ΔS : Variation d'entropie (J/mol K).

T : Température (K) de la solution.

t : Temps (min).

V : Le volume de la solution (l).

V_m : Le volume gazeux (en cm³) nécessaire pour recouvrir toute la surface d'une monocouche.

V : Le volume de gaz adsorbé (en cm³).

α : La vitesse d'adsorption initiale (mg/g.mn)

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

Table des matières

I.	Introduction générale.....	1
II.	Références.....	5

Chapitre I

I.	Colorants.....	10
I.1	Regard sur l’histoire des colorants	10
I.2	Définition	11
I.3	Structure des colorants	11
I.4	Classification des colorants.....	13
I.4.1	Classification chimique	14
I.4.2	Classification tinctoriale.....	16
I.4.3	Classification selon la solubilité	18
I.5	Nomenclature des colorants	19
I.6	Contamination de l’eau par les colorants.....	19
I.7	Toxicité des colorants sur l’environnement	21
II.	Colorant vert de malachite.....	22
II.1	Généralité	22
II.2	Toxicité de vert de malachite	23
II.3	Techniques d’élimination du colorant vert de malachite	26
II.3.1	Traitement biologique.....	26
II.3.2	Traitement physique	28
II.4	Traitement chimique	30
III.	Adsorption	33
III.1	Généralité	33
III.2	Principe	34
III.3	Adsorption physique (physisorption).....	35
III.4	Adsorption chimique (chimisorption).....	35
III.5	Mécanisme d’adsorption	36
III.5.1	Remplissage des pores	36
III.5.2	Interaction électrostatique	36
III.5.3	Interaction π - π	36

III.5.4	Liaisons d'hydrogène.....	36
III.6	Paramètres affectant le processus d'adsorption	37
III.6.1	Effet de pH.....	37
III.6.2	Effet de la concentration initial	37
III.6.3	Effet de la température.....	37
III.6.4	Propriétés de l'adsorbant.....	37
III.7	Classification des isothermes d'adsorption.....	38
III.7.1	Isotherme type C (partition constante).....	39
III.7.2	Isotherme type L (Langmuir)	39
III.7.3	Isotherme type H (Haut affinité)	39
III.7.4	Isotherme type S (Sigmoide).....	39
III.8	Isotherme d'adsorption	40
III.8.1	Modèle d'isotherme de Langmuir (couche mono moléculaire)	40
III.8.2	Model d'isotherme de Freundlich.....	41
III.8.3	Modèle d'isotherme de Temkin.....	42
III.8.4	Modèle d'isotherme de Brunauer- Emmet-Teller (BET).....	42
III.9	Modèles cinétique de l'adsorption.....	45
III.9.1	Modèle Pseudo-premier-ordre.....	45
III.9.2	Modèle Pseudo-deuxième-ordre.....	45
III.9.3	Modèle Elovich	46
III.9.4	Modèle de diffusion intra - particulaire	46
IV.	Adsorbants	48
IV.1	Généralité	48
IV.2	Adsorbants composite.....	49
IV.2.1	Argile	50
IV.2.2	Alumine.....	53
V.	Références.....	56

Chapitre II

I.	Introduction.....	69
II.	Matériaux utilisés	70
II.1	Alun.....	70
II.2	Alumine.....	71
II.3	Argile	73

II.3.1	Purification de l'argile	75
II.3.2	Activation de l'argile par l'acide sulfurique (H ₂ SO ₄).....	75
II. 4.	Préparation du composite Alumine/Argile-H ⁺	76
III.	Réactifs	77
IV.	Appareillages et techniques de caractérisation	78
IV.1	Spectrométrie de fluorescence X (XRF)	78
IV.2	Analyse et Mesure de Surface Spécifique par BET.....	79
IV.3	Diffraction des rayons X (DRX)	80
IV.4	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR).....	82
IV.5	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	83
IV.6	Analyse thermique	84
IV. 7.	Point de zéro charge pH _{pzc}	86
IV.7	Spectrophotomètre UV-Visible	87
V.	Etude de l'adsorption.....	88
V.1	Matériel utilisé.....	88
V.2	Préparation des solutions du vert de malachite	89
V.3	Description d'étude d'adsorption	89
V.4	Calcul des quantités adsorbées « méthode des restes »	90
VI.	Références.....	91

Chapitre III

I.	Introduction.....	95
II.	Caractérisation des matériaux	96
II.1	Composition chimique	96
II.1.1	Argile-H ⁺	96
II.1.2	Alun	96
II.1.3	Alumine synthétisée.....	97
II.2	Analyse BET	98
II.2.1	Argile-H ⁺	98
II.2.2	Alun	98
II.2.3	Alumine synthétisée.....	100
II.2.4	Composite Alumine/Argile-H ⁺	102
II.3	Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	104
II.3.1	Argile-H ⁺	104

II.3.2	Alun	105
II.3.3	Alumine synthétisée.....	106
II.3.4	Composite Alumine/Argile-H ⁺	107
II.4	Spectrométrie infrarouge (FT-IR).....	111
II.4.1	Argile-H ⁺	111
II.4.2	Alun	112
II.4.3	Alumine synthétisée.....	113
II.4.4	Composite Alumine/Argile-H ⁺	113
II.5	Analyse MEB	115
II.5.1	Alun	115
II.5.2	Alumine synthétisée.....	116
II.5.3	Composite Alumine/Argile-H ⁺	118
II.6	Analyse thermogravimétrique (ATG).....	119
II.6.1	Argile-H ⁺	119
II.6.2	Alun	120
II.6.3	Alumine synthétisée.....	121
II.6.4	Composite Alumine/Argile-H ⁺	122
II.6.5	pH du point de zéro charge (pH _{pzc}).....	123
III.	Conclusion	126
IV.	Références.....	127

Chapitre IV

I.	Introduction.....	134
II.	Colorant vert de malachite.....	136
II.1	Détermination du λ_{\max}	136
II.2	Courbe d'étalonnage	136
II.3	Spéciation du colorant VM en fonction du pH.....	137
III.	Test d'adsorption primaire.....	140
IV.	Adsorption du colorant VM par le composite Alumine/Argile-H ⁺	142
IV.1	Paramètres affectant le processus d'adsorption	143
IV.1.1	Effet du pH.....	143
IV.2	Effet de masse d' adsorbant.....	144
IV.2.1	Effet du temps de contact.....	145
IV.2.2	Effet de la concentration initiale.....	146

V.	Modèles cinétique	147
V.1	Modèle linéaire	147
V.1.1	Modèle pseudo premier ordre.....	147
V.1.2	Modèle du pseudo deuxième ordre.....	148
V.1.3	Modèle de Elovich.....	149
V.1.5	Interprétation des résultats	152
V.1.5	Modèle de la diffusion intra-particulaire	152
V.2	Modèle non linéaire	147
VI.	Isothermes d'adsorption	156
VI.1	Modèle linéaire de l'isotherme d'adsorption.....	157
VI.1.1	Interprétation des résultats	160
VI.2	Modèle d'isotherme non linéaire	162
VII.	Etude thermodynamique.....	164
VIII.	Caractérisation du composite Alumine/Argile-H ⁺ après adsorption.....	166
VIII.1	Analyse FTIR.....	166
VIII.2	Analyse MEB.....	167
IX.	Mécanisme d'adsorption.....	168
X.	Régénération de l'adsorbent	168
XI.	Conclusion	169
XII.	Références.....	171
	Conclusion et perspectives	177

Liste des Tableaux

Chapitre I

Tableaux I-1- Principaux groupements chromophores classés par intensité croissante.

Tableau I.2- Fixation de différents colorants sur différents substrats et pourcentage de perte de colorants dans les effluents textiles.

Tableau I. 3- Norme Algérienne de rejet d'effluents de l'industrie de textile.

Tableau I. 4- Propriétés du colorant vert de malachite.

Tableau I. 5- couleur du vert de malachite en fonction du pH.

Tableau I. 6- Différentes concentrations du VM dans différent effluents.

Tableau I.7- Différente espèces biologique utilisés pour la biodégradation du colorant vert de malachite.

Tableau I.8- Différent processus physique pour l'élimination du colorant vert de malachite.

Tableau I.9- Différents processus chimiques pour l'élimination du colorant vert de malachite.

Tableau I. 10- Différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Tableau I. 11- Valeurs de R_L et type d'isotherme.

Tableau I. 12- Adsorbant composite d'argile pour l'adsorption du vert de malachite.

Tableau I. 13- Adsorbant composite d'oxyde métallique pour l'adsorption du colorant vert de malachite.

Chapitre II

Table II. 1- Propriétés d'alun utilisé.

Table II. 2- Composition chimique de l'argile brute utilisé.

Table II. 3- Caractéristiques de l'argile brute utilisé.

Chapitre III

Tableau III. 1- Composition chimique (w %) de Argile-H⁺ utilisé exprimée en pourcentage massique.

Tableau III. 2- Composition chimique (w %) de l'alun exprimée en pourcentage massique.

Tableau III. 3- Composition chimique de l'alumine synthétisée exprimée en pourcentage massique.

Tableau III. 4- Propriétés texturale de l'argile et l'Argile-H⁺.

Table III. 5- Propriétés texturale de l'alun.

Tableau III. 6- Propriétés texturale de l'alumine synthétisée.

Tableau III. 7- Propriétés texturale de composite Alumine/Argile-H⁺.

Tableau III. 8- Résultats comparatifs entre nos différents adsorbants.

Tableau III. 9- Valeurs de pH pour le point de charge zéro (pHpzc) de quelques phases solides

Chapitre IV

Tableau IV. 1- Paramètres cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre du colorant vert de malachite.

Tableau IV. 2. Paramètres cinétique d'adsorption du pseudo seconde ordre du colorant vert de malachite.

Tableau IV. 3. Paramètres cinétique d'adsorption par le modèle d'Elovich du colorant vert de malachite

Tableau IV. 4. Paramètres cinétique de la diffusion intra-particule du colorant vert de malachite

Tableau IV. 5- Paramètres cinétique d'adsorption du modèle non linéaire pseudo premier et deuxième ordre du colorant vert de malachite.

Tableau IV. 6- Paramètres des modèles linéaire des isothermes d'adsorption du colorant vert de malachite par le composite Alumine/H⁺Argile.

Tableau IV. 7- Comparaison de la capacité maximale d'adsorption du colorant vert de malachite avec d'autres adsorbants composites

Tableau IV. 8- Paramètres des modèles non linéaire des isothermes d'adsorption du colorant vert de malachite par le composite Alumine/H⁺Argile.

Tableau IV-9- Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant vert de malachite par le composite Alumine/H⁺Argile.

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1- Marché mondial prévisionnel des colorants textiles entre 2016 - 2023.

Figure I.2- Exemples des groupes chromophores et auxochromes des colorants de types azoïques et anthraquinones.

Figure I.3- Classification des colorants.

Figure I.4- Classification des colorants selon leur structure chimique.

Figure I.5- Classification des colorants selon leur solubilité.

Figure I.6- Pourcentage de rejet des effluents des colorants dans l'environnement de diverses industries.

Figure I.7- Structure chimique et la couleur du vert de malachite.

Figure I.8- Festival de Holi en Inde.

Figure I.9- Toxicité de colorant vert de malachite.

Figure I.10- Biodégradation de colorant vert de malachite.

Figure I.11- (a) Spectroscopie de masse de VM avant et après la photodégradation, (b) le chemin possible de la photodégradation de colorant vert de malachite.

Figure I.12- Diverses techniques développées dans le traitement et de purification des eaux contaminées.

Figure I.13- Schéma descriptif de l'adsorption et de la désorption.

Figure I.14- Les mécanismes d'adsorption possibles.

Figure I. 15- Classification des isothermes selon Giles.

Figure I. 16- Différents types d'isothermes d'adsorption selon la classification de l'IUPAC.

Figure I. 17- Processus de transport lors de l'adsorption par un adsorbant poreux.

Figure I. 18. Différent adsorbent utilise pour l'élimination des colorant.

Figure I. 19. Structure des minéraux argileux.

Figure I. 20. (A) Maille élémentaire de l'alumine γ – (B)Empliment d'octaédres et tétraédres de l'alumine γ .

Chapitre II

Figure II. 1- Alun.

Figure II. 2- Alumine synthétisée.

Figure II. 3- Situation géographique de la zone de Hammam Boughrara.

Figure II. 4- Zone d'échantillonnage au niveau de la carrière du site de Roussel.

- Figure II. 5-** Protocole de la préparation du composite Alumine/Argile-H⁺.
- Figure II. 6-** XRF de marque Rigaku.
- Figure II. 7-** BET de marque Micromeritics.
- Figure II. 8-** Schéma de la diffraction des rayons X.
- Figure II. 9-** Diffractomètre D8 Advance Eco de marque Bruker.
- Figure II. 10-** Infrarouge à Transformée de Fourier de marque Perkin Elmer type 1720-x.
- Figure II. 11-** MEB de la marque Quanta FEG 250.
- Figure II. 12-** ATG de marque METTLER TOLEDO
- Figure II. 13-** Détermination de pHpzc.
- Figure II. 14-** UV-Visible de marque
- Figure II. 15-** Appareil utilisé pour l'étude de l'adsorption.
- Figure II. 16-** Solutions de colorant vert de malachite.
- Figure II. 17-** Expériences de l'adsorption.

Chapitre III

- Figure III. 1 -** Isotherme d'adsorption-désorption de l'alun.
- Figure III. 2 -** Distribution de taille des pores de l'alun.
- Figure III. 3 -** Isotherme d'adsorption-désorption de l'alumine synthétisée.
- Figure III. 4 -** Distribution de taille des pores de l'alumine synthétisée.
- Figure III. 5 -** Isotherme d'adsorption-désorption de composite Alumine/Argile-H⁺.
- Figure III. 6 -** Distribution de taille des pores de composite Alumine/Argile-H⁺.
- Figure III. 7 -** Isotherme d'adsorption-désorption de l'alumine et le composite Alumine/Argile-H⁺.
- Figure III. 8-** Diffratogramme de l'Argile-H⁺.
- Figure III. 9 -** Diffratogramme de l'alun.
- Figure III. 10 -** Diffratogramme de l'alumine synthétisée.
- Figure III. 11-** Diffratogramme du composite Alumine/Argile-H⁺.
- Figure III. 12 -** Diffratogramme de l'Argile-H⁺, Alumine et du composite Alumine/Argile-H⁺.
- Figure III. 13 –** Schéma et description des principales morphologies des nanocomposites.
- Figure III. 14 –** Corrélation entre les spectres DRX et les morphologies observées par MET.
- Figure III. 15 –** Spectres DRX entre l'argile activée et le composite Alumine/Argile-H⁺.
- Figure III. 16-** Spectres IR de l'Argile-H⁺.

Figure III. 17- Spectres IR de l'alun.

Figure III. 18- Spectres IR de l'alumine synthétisée.

Figure III. 19- Spectres IR du composite Alumine/Argile-H⁺.

Figure III. 20- Analyse MEB de l'alun.

Figure III. 21- Analyse MEB de l'alumine synthétisée.

Figure III. 22- Analyse MEB du composite Alumine/Argile-H⁺.

Figure III. 23- Analyse thermique de l'Argile-H⁺.

Figure III. 24- Analyse thermique de l'alun.

Figure III. 25- Analyse thermique de l'alumine synthétisée.

Figure III. 26- Analyse thermique du composite Alumine/Argile-H⁺.

Figure III. 27- pH du point de charge nulle (pH_{PZC}) du composite Alumine/ H⁺Argile.

Chapitre IV

Figure IV. 1- Spectre d'absorption du colorant vert de malachite.

Figure IV. 2- Courbe d'étalonnage du colorant vert de malachite.

Figure IV.3 - Changement de couleur du colorant vert de malachite à différents pH.

Figure IV. 4- Spectres d'absorption du colorant vert de malachite à différents pH = 4 et 10.

Figure IV. 5- Structure du colorant vert de malachite à différents pH.

Figure IV. 6- Efficacité d'élimination du colorant vert de malachite à l'aide d'Alumine/Argile-H⁺ et d'alumine (100 mg/L, 50 mL et 25 °C).

Figure IV. 7- Résumé graphique de l'adsorption du colorant VM par Alumine/Argile-H⁺.

Figure IV. 8- Effet du pH de la solution de colorant sur la capacité d'adsorption du colorant VM par Alumine/Argile-H⁺ (100 mg/ L, 0,1 g, 50 mL et 25 °C).

Figure IV. 9- Effet de la masse Alumine/Argile-H⁺ sur l'adsorption du colorant VM (100 mg /L, 0,05-0,2 g, 50 mL et 25° C).

Figure IV. 10- Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption du colorant VM (100-200-300 mg L⁻¹, 0,05 g, 50 mL et 25 °C).

Figure IV. 11. Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption du colorant VM (0,05 g, 50 mL et 25 °C).

Figure IV. 12- Cinétique d'adsorption du colorant VM par le model du pseudo premier ordre.

Figure IV. 13- Cinétique d'adsorption du colorant VM par le model du deuxième ordre.

Figure IV. 14- Cinétique d'adsorption du colorant VM par le model d'Elovich.

Figure IV. 15- Modèle de diffusion intra-particule pour l'adsorption du colorant VM par Alumine/ Argile-H⁺.

Figure IV. 16- Cinétique d'adsorption du colorant VM à différentes concentration ((a)50 mg/l (b) 100 mg/l, (c) 200 mg/l, (d) 300 mg/l) selon le modèle non linéaire de pseudo premier et deuxième ordre.

Figure IV. 17- Isotherme d'adsorption du colorant VM par le composite Alumine/Argile-H⁺.

Figure IV. 18- Linéarisation de l'équation de Langmuir pour l'adsorption du colorant VM par le composite Alumine/Argile-H⁺.

Figure IV. 19- Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption du colorant VM par le composite Alumine/Argile-H⁺.

Figure IV. 20- Linéarisation de l'équation de Temkin pour l'adsorption du colorant VM par le composite Alumine/Argile-H⁺.

Figure IV. 21- Isotherme d'adsorption du modèle non linéaire de Langmuir et Freundlich du colorant vert de malachite.

Figure IV. 22- Spectres FTIR du composite l'Alumine/Argile-H⁺ après adsorption du colorant VM.

Figure IV. 23. Analyse MEB de l'Alumine/Argile-H⁺ après adsorption du colorant VM.

Figure IV. 24- Etude de la régénération de l'adsorbant.

INTRODUCTION GENERALE

I. Introduction générale

Même si l'eau représente plus de 71 % de la surface de la Terre, le manque d'eau potable reste l'un des problèmes les plus importants auxquels l'humanité est confrontée. D'ici l'an 2030, environ 47 % de la population mondiale sera confrontée au défi de la pénurie d'eau potable. Des estimations révélant que les ménages, l'agriculture et l'industrie consomment respectivement 11 %, 70 % et 19 % de l'eau. Ce dernier secteur, introduits de manière importante des éléments polluants de nature organique tels que, les détergents et colorants dans l'environnement, de prime abord, le textile, qui a contribué de manière significative à la détérioration de la qualité de l'eau par l'utilisation intensive des colorants [1]. En effet, 100 000 types de colorants et pigments sont produits, et plus de 700 000 tonnes de colorants synthétiques sont fournis annuellement sur le marché des couleurs [2]. Cependant, selon des statistiques incomplètes, plus de 35 000 tonnes de colorants sont rejetées dans l'hydrosphère à travers le monde. En effet, le milieu aquatique reçoit environ 7 % des effluents de l'industrie de la teinture, 8 % de l'industrie de la peinture et de la tannerie, 10% de l'industrie du papier et de la pâte à papier, 21% de l'industrie de la teinture et une part importante de l'industrie textile estimé à 54 % [3]. De plus, ces effluents de colorants sont contaminés par des niveaux élevés de produits chimiques dangereux et leurs produits auxiliaires. D'où le souci de développer des procédés qui œuvrent à la préservation des ressources hydriques contre la pollution par le traitement à la source des eaux polluées.

L'attention a été focalisée sur l'impact des colorants sur l'environnement, où nous sommes intéressés sur le vert de malachite, c'est un colorant cationique triphénylméthane utilisé dans le processus de teinture (cuir, laine et soie), la transformation des aliments et le traitement des infections fongiques et protozoaires [4]. Cependant, ce colorant synthétique est classé autant que polluant organique persistant qui peut entraîner des problèmes de santé importants, notamment l'hyperactivité chez l'enfant, les allergies et le cancer de la peau [5]. En particulier, diverses préoccupations ont été démontrées concernant la toxicité du colorant vert de malachite en tant qu'effets tératogènes et cancérogènes, qui peuvent menacer la vie humaine [6]. De plus, le déversement du vert de malachite dans l'hydrosphère diminue la photosynthèse et affecte les plantes aquatiques [7]

A cause de sa toxicité, l'utilisation de ce colorant devrait être rationnelle et son élimination doit être impérative.

Pour réduire l'impact de cette pollution, plusieurs méthodes ont été utilisées, telles que le traitement biologique (espèces fongiques et bactérie bioluminescente) [8, 9], le traitement chimique (dégradation photocatalytique et oxydation électrochimique) [10, 11], et traitement

physique (filtration membranaire [12], échange d'ions [13] et procédé d'adsorption[7]), bien que ce processus soit efficace, il présente des inconvénients comme la production des quantités importantes des boues dont le temps de tassement est très long. Par ailleurs, le processus d'adsorption est considéré comme une méthode efficace et appropriée pour l'élimination de divers polluants.

L'adsorption est un processus de surface dans lequel des molécules ou des ions adsorbés sont attirés vers la surface de l'adsorbant par physisorption et chimisorption avec diverses contributions de forces telles que les forces de van der Waals, les interactions hydrophobes, électrostatiques et les liaisons hydrogènes. Le traitement par la technique d'adsorption est de plus en plus répandu, en raison du faible coût énergétique et de la manipulation simple de l'équipement [14]. De plus, la technologie d'élimination par adsorption n'implique aucun effet toxique indésirable sur l'environnement aquatique et l'adsorbant peut être réutilisé pour d'autres cycles [15].

En tant qu'adsorbant, l'attention a été focalisée sur les argiles (naturelles ou modifiées) est la mieux adaptée pour l'immobilisation d'un grand nombre de polluants d'origine naturelle ou anthropique en raison de leur disponibilité, de leur faible coût et de leur efficacité d'adsorption. Les adsorbants argileux sont caractérisés par une excellente tenue mécanique, thermique, chimique, mais aussi par une facilité d'utilisation et une grande durée de vie. L'intérêt qui lui est accordé se justifie par l'importance de la surface développée par ce matériau, par la présence de charges sur leur surface, leur possibilité d'échanger les cations et par une large disponibilité dans la nature [16].

Différents types d'adsorbants ont été appliqués pour l'élimination du vert de malachite comme la pomme de pin modifiée [17], le charbon actif à base de Curcuma caesia [18], les nanoparticules synthétiques d'oxyde de fer d'hématite [19], l'argile rouge naturelle [20], le nano- γ modifié – alumine [21], graphène [22], et la liste est bien longue.

Par ailleurs, l'alumine qui est l'adsorbant le plus répertorié, a été reconnue comme un adsorbant prometteur sans toxicité, de faible coût et d'excellentes propriétés physicochimiques. Nous citerons à titre d'exemple, sa stabilité thermique élevée et sa surface spécifique élevée [23, 24]

Ainsi, lors des travaux de recherches d'adsorption en utilisant l'alumine, divers résultats ont été présentés, comme l'adsorption du bleu de méthylène et le violet cristal sur une alumine synthétisée à partir des déchets d'aluminium est respectivement de 1,81 et 31,92 mg/g [25], l'adsorption du noir d'eriochrome T et le vert de malachite par l'alumine

commerciale est respectivement de 45 mg/g et 13,49 mg/g [26, 27], et l'adsorption du jaune et orange G par une l'alumine synthétisée est respectivement 25 et 93,3 mg/g [28, 29].

Le défi critique dans le processus d'adsorption est de fabriquer des adsorbants de haute performance avec des propriétés physicochimiques stables, une capacité d'adsorption élevée, une grande taille de pores avec une distribution de taille uniforme et une affinité modérée pour l'adsorption et la réutilisation des polluants [30]. Récemment, les adsorbants composites ont énormément attiré l'attention des chercheurs pour l'élimination de divers polluants. Ils sont un mélange de deux ou plusieurs matériaux d'adsorbants différents qui confèrent des caractéristiques uniques au produit final.

Le composite d'alumine a reçu une attention particulière des chercheurs par la combinaison de l'alumine avec d'autre matériaux, comme le composite : alumine /zircone synthétisé pour l'adsorption du colorant bleu de méthylène et le rouge Congo [29], Alumine/zéolite pour l'élimination du CO [31], le γ -alumine/silice pour l'élimination du bleu de méthylène [32] l'alumine/pelure d'oignon pour l'élimination des métaux lourds [32] et l'alumine/nano-graphite pour l'élimination des ions chrome (III) et chrome (VI) [33]

De même, de nombreux chercheurs ont étudié la préparation de composite à base d'argile tel que le charbon/argile [34, 35], argile/biochar [36, 37], argile/polymère [38, 39] et l'argile/oxyde métallique [40, 41].

La thématique retenue concerne l'étude de l'adsorption du vert de malachite par un géomatériau à base d'argile (provenant du gisement de Maghnia) activée chimiquement par l'acide sulfurique et l'alumine synthétisé thermiquement à base d'alun.

La démarche scientifique adoptée consiste à mener des expériences d'adsorption en système batch du colorant vert de malachite (VM) choisi comme polluant organique, à partir d'une solution aqueuse. Pour cela, nous avons effectué une étude expérimentale de l'adsorption, en étudiant l'effet de certains paramètres importants influençant le pouvoir de rétention, en particulier, le pH de la solution, le temps de contact, la température, la concentration initiale en polluants et la masse d'adsorbant utilisée

Après avoir optimisé les paramètres opératoires, nous avons tenté de voir l'influence des caractéristiques physico-chimiques des adsorbants utilisés sur l'adsorption, notamment l'analyse par la spectroscopie infrarouge IR, la spectroscopie DRX, la microscopie électronique à balayage MEB, la fluorescence X, la détermination de l'aire spécifique et de la taille des pores (BET), l'analyse thermique ATG et enfin, le point de zéro charge (pHpzc), afin de contribuer à une meilleure connaissance de l'adsorption du colorant VM par les

matrices adsorbantes étudiées, par l'utilisation la spectroscopie UV-visible. Par rapport à ce contexte, le manuscrit se présente en quatre chapitres :

Le premier chapitre : est consacré à une approche bibliographique. Il est subdivisé en quatre parties, la première présente un aperçu sur les colorants synthétiques, leurs caractéristiques, classification et toxicité. La deuxième est spécifique au vert de malachite, ses propriétés physicochimiques, toxicité et les différents procédés d'éliminations, pour parachever ce chapitre, une troisième partie sur l'adsorption, son principe, les différents mécanisme, ainsi que la modélisation d'adsorption. La quatrième partie est concerne les adsorbants composite et les différents adsorbants composite utilisé pour l'adsorption du colorant VM à base d'argile et l'alumine.

Dans le second chapitre, nous exposerons les techniques expérimentales mises en œuvre pour la préparation des adsorbants (Argile- H^+ , alun et alumine) ainsi que l'adsorbant composite (le géomatériau). Dans ce chapitre, également sont présentés tous les appareils de mesure utilisés pour la caractérisation de nos échantillons. A la fin, nous décrirons les protocoles expérimentaux utilisés pour les expériences de l'adsorption du colorant VM.

Le chapitre trois est dédié à la discussion des résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisation des matériaux utilisés (Alun et Argile- H^+) ainsi que les adsorbants (Alumine synthétisée et l'adsorbant composite) afin interpréter le processus d'adsorption.

Nous verrons dans le quatrième chapitre l'étude de l'adsorption du colorant VM à partir d'une solution aqueuse par le géomatériau préparé à partir d'alumine synthétisée et d'une argile activée à l'acide H_2SO_4 (Alumine/Argile- H^+). Nous aborderons l'influence de différents paramètres sur la capacité d'adsorption du colorant VM par le composite Alumine/Argile- H^+ . L'interprétation du processus d'adsorption du colorant VM est sujette à différents modèles d'isothermes: Langmuir, Freundlich et Temkin. Pour l'étude cinétique, nous avons utilisé les quatre modèles cinétiques : pseudo-premier ordre, de pseudo-second ordre, le modèle d'Elovich et le modèle de diffusion intra-particulaire, pour évaluer les performances du composite Alumine/Argile- H^+ et étudier le mécanisme de transfert de masse. La régénération de notre adsorbant, quant à elle aussi a été élaborée pour une éventuelle réutilisation.

En fin, une conclusion générale présentant une synthèse de tous les résultats obtenus de l'étude de l'adsorption a été élaborée ainsi que les perspectives et les recommandations qui en découlent

II. Références

- [1] S. Benkhaya, S. M'rabet, A. El Harfi, A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes, *Inorganic Chemistry Communications*, 115 (2020) 107891.
- [2] D. Bhatia, N.R. Sharma, J. Singh, R.S. Kanwar, Biological methods for textile dye removal from wastewater: A review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 47 (2017) 1836-1876.
- [3] S. Velusamy, A. Roy, S. Sundaram, T. Kumar Mallick, A review on heavy metal ions and containing dyes removal through graphene oxide-based adsorption strategies for textile wastewater treatment, *The Chemical Record*, 21 (2021) 1570-1610.
- [4] R. Kishor, R.N. Bharagava, G. Saxena, Industrial wastewaters: the major sources of dye contamination in the environment, ecotoxicological effects, and bioremediation approaches, in: *Recent advances in environmental management*, CRC Press, 2018, pp. 1-25.
- [5] J. Mittal, Permissible synthetic food dyes in India, *Resonance*, 25 (2020) 567-577.
- [6] A.S. Sartape, A.M. Mandhare, V.V. Jadhav, P.D. Raut, M.A. Anuse, S.S. Kolekar, Removal of malachite green dye from aqueous solution with adsorption technique using *Limonia acidissima* (wood apple) shell as low cost adsorbent, *Arabian Journal of Chemistry*, 10 (2017) S3229-S3238.
- [7] N.P. Raval, P.U. Shah, N.K. Shah, Malachite green “a cationic dye” and its removal from aqueous solution by adsorption, *Applied Water Science*, 7 (2017) 3407-3445.
- [8] T. Arunprasath, S. Sudalai, R. Meenatchi, K. Jeyavishnu, A. Arumugam, Biodegradation of triphenylmethane dye malachite green by a newly isolated fungus strain, *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 17 (2019) 672-679.
- [9] S.S. Sutar, P.J. Patil, A.S. Tamboli, D.N. Patil, O.A. Apine, J.P. Jadhav, Biodegradation and detoxification of malachite green by a newly isolated bioluminescent bacterium *Photobacterium leiognathi* strain MS under RSM optimized culture conditions, *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 20 (2019) 101183.
- [10] S. Meena, D. Vaya, B. Das, Photocatalytic degradation of Malachite Green dye by modified ZnO nanomaterial, *Bulletin of Materials Science*, 39 (2016) 1735-1743.
- [11] F. Guenfoud, M. Mokhtari, H. Akrou, Electrochemical degradation of malachite green with BDD electrodes: effect of electrochemical parameters, *Diamond and Related Materials*, 46 (2014) 8-14.
- [12] Y.Y. Ling, F.B.M. Suah, Extraction of malachite green from wastewater by using polymer inclusion membrane, *Journal of environmental chemical engineering*, 5 (2017) 785-794.
- [13] G. Sharma, V.K. Gupta, S. Agarwal, A. Kumar, S. Thakur, D. Pathania, Fabrication and characterization of Fe@ MoPO nanoparticles: ion exchange behavior and photocatalytic activity against malachite green, *Journal of Molecular Liquids*, 219 (2016) 1137-1143.

- [14] M. Sulyman, J. Namiesnik, A. Gierak, Low-cost Adsorbents Derived from Agricultural By-products/Wastes for Enhancing Contaminant Uptakes from Wastewater: A Review, *Polish Journal of Environmental Studies*, 26 (2017).
- [15] S. Dutta, B. Gupta, S.K. Srivastava, A.K. Gupta, Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: A critical review, *Materials Advances*, 2 (2021) 4497-4531.
- [16] H. Han, M.K. Rafiq, T. Zhou, R. Xu, O. Mašek, X. Li, A critical review of clay-based composites with enhanced adsorption performance for metal and organic pollutants, *J Hazard Mater*, 369 (2019) 780-796.
- [17] E. Kavci, Malachite green adsorption onto modified pine cone: Isotherms, kinetics and thermodynamics mechanism, *Chemical Engineering Communications*, 208 (2021) 318-327.
- [18] C. Arora, P. Kumar, S. Soni, J. Mittal, A. Mittal, B. Singh, Efficient removal of malachite green dye from aqueous solution using Curcuma caesia based activated carbon, *Desalination and Water Treatment*, 195 (2020) 341-352.
- [19] A. Dehbi, Y. Dehmani, H. Omari, A. Lammini, K. Elazhari, A. Abdallaoui, Hematite iron oxide nanoparticles (α -Fe₂O₃): synthesis and modelling adsorption of malachite green, *Journal of environmental chemical engineering*, 8 (2020) 103394.
- [20] F. Sevim, O. Lacin, E.F. Ediz, F. Demir, Adsorption capacity, isotherm, kinetic, and thermodynamic studies on adsorption behavior of malachite green onto natural red clay, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 40 (2021) e13471.
- [21] E. Mohammadifar, F. Shemirani, B. Majidi, M. Ezoddin, Application of modified nano- γ -alumina as an efficient adsorbent for removing malachite green (MG) from aqueous solution, *Desalination and Water Treatment*, 54 (2015) 758-768.
- [22] B. Karunanithi, S.K. Kannaiyan, K. Balakrishnan, S. Muralidharan, G. Gopi, Adsorption of Brilliant Blue and Malachite Green by Nano-graphene Exfoliated from Waste Batteries, *Chemical Engineering & Technology*, 44 (2021) 1877-1889.
- [23] L. Wang, C. Shi, L. Pan, X. Zhang, J.-J. Zou, Rational design, synthesis, adsorption principles and applications of metal oxide adsorbents: a review, *Nanoscale*, 12 (2020) 4790-4815.
- [24] M.A. Bekhti, M.S.e. Belardja, M. Lafjah, F. Chouli, A. Benyoucef, Enhanced tailored of thermal stability, optical and electrochemical properties of PANI matrix containing Al₂O₃ hybrid materials synthesized through in situ polymerization, *Polymer Composites*, 42 (2021) 6-14.
- [25] E.P. Fernandes, T.S. Silva, C.M. Carvalho, R. Selvasembian, N. Chaukura, L.M. Oliveira, S.M.P. Meneghetti, L. Meili, Efficient adsorption of dyes by γ -alumina synthesized from aluminum wastes: Kinetics, isotherms, thermodynamics and toxicity assessment, *Journal of environmental chemical engineering*, 9 (2021) 106198.

- [26] J. El Gaayda, R.A. Akbour, F.E. Titchou, H. Afanga, H. Zazou, C. Swanson, M. Hamdani, Uptake of an anionic dye from aqueous solution by aluminum oxide particles: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies, *Groundwater for Sustainable Development*, 12 (2021) 100540.
- [27] M. Aazza, H. Moussout, R. Marzouk, H. Ahlafi, Kinetic and thermodynamic studies of malachite green adsorption on alumina, *Journal of Materials*, 8 (2017) 2694-2703.
- [28] S. Banerjee, S. Dubey, R.K. Gautam, M. Chattopadhyaya, Y.C. Sharma, Adsorption characteristics of alumina nanoparticles for the removal of hazardous dye, Orange G from aqueous solutions, *Arabian Journal of Chemistry*, 12 (2019) 5339-5354.
- [29] A. Wasti, M. Ali Awan, Adsorption of textile dye onto modified immobilized activated alumina, *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 20 (2016) 26-31.
- [30] K.A. Rocky, A. Pal, T.H. Rupam, M.L. Palash, B.B. Saha, Recent advances of composite adsorbents for heat transformation applications, *Thermal Science and Engineering Progress*, 23 (2021) 100900.
- [31] N. Mozaffari, N. Mozaffari, S.M. Elahi, S. Vambol, V. Vambol, N.A. Khan, N. Khan, Kinetics study of CO molecules adsorption on Al₂O₃/Zeolite composite films prepared by roll-coating method, *Surface Engineering*, 37 (2021) 390-399.
- [32] S. Oukil, F. Bali, D. Halliche, Adsorption and kinetic studies of methylene blue on modified HUSY zeolite and an amorphous mixture of γ -alumina and silica, *Separation Science and Technology*, 55 (2020) 2642-2658.
- [33] A. Baranik, R. Sitko, A. Gagor, B. Zawisza, Alumina/nano-graphite composite as a new nanosorbent for the selective adsorption, preconcentration, and determination of chromium in water samples by EDXRF, *Analytical and bioanalytical chemistry*, 410 (2018) 7793-7802.
- [34] F. Marrakchi, M. Bouaziz, B. Hameed, Activated carbon–clay composite as an effective adsorbent from the spent bleaching sorbent of olive pomace oil: Process optimization and adsorption of acid blue 29 and methylene blue, *Chemical Engineering Research and Design*, 128 (2017) 221-230.
- [35] X. Yang, F. Li, M. Xia, F. Luo, Y. Jiang, Investigation on the micro-structure and adsorption capacity of cellulosic biomass carbon based montmorillonite composite, *Microporous and Mesoporous Materials*, 256 (2018) 18-24.
- [36] S. Chen, M. Zhou, H.-F. Wang, T. Wang, X.-S. Wang, H.-B. Hou, B.-Y. Song, Adsorption of reactive brilliant red X-3B in aqueous solutions on clay–biochar composites from bagasse and natural attapulgite, *Water*, 10 (2018) 703.
- [37] M.C. Qhubu, L.G. Mgidlana, L.M. Madikizela, V.E. Pakade, Preparation, characterization and application of activated clay biochar composite for removal of Cr (VI) in water: Isotherms, kinetics and thermodynamics, *Materials Chemistry and Physics*, 260 (2021) 124165.

[38] M. Mohapi, J.S. Sefadi, M.J. Mochane, S.I. Magagula, K. Lebelo, Effect of LDHs and other clays on polymer composite in adsorptive removal of contaminants: a review, *Crystals*, 10 (2020) 957.

[39] I. Gardi, Y.G. Mishael, Designing a regenerable stimuli-responsive grafted polymer-clay sorbent for filtration of water pollutants, *Science and technology of advanced materials*, 19 (2018) 588-598.

[40] B. Yahyaei, S. Azizian, A. Mohammadzadeh, M. Pajohi-Alamoti, Preparation of clay/alumina and clay/alumina/Ag nanoparticle composites for chemical and bacterial treatment of waste water, *Chemical Engineering Journal*, 247 (2014) 16-24.

[41] R.R. Pawar, M. Kim, J.-G. Kim, S.-M. Hong, S.Y. Sawant, S.M. Lee, Efficient removal of hazardous lead, cadmium, and arsenic from aqueous environment by iron oxide modified clay-activated carbon composite beads, *Applied Clay Science*, 162 (2018) 339-350.

CHAPITRE

I

I. Colorants

I.1 Aperçu sur l'histoire des colorants

L'utilisation des colorants dans la vie humaine date de l'antiquité et leurs applications dans l'industrie de textile se limitaient uniquement à ceux d'origine naturelle (chlorophylle pour le vert, charbon pour le noir, l'alizarine pour le rouge, Indigotier pour l'indigo...etc.). Avant 1850, tous les colorants ajoutés à l'alimentation étaient d'origine naturelle (safran, cochenille, caramel, curcuma, rouge de betterave) [1].

A la moitié du 19^{ème} siècle, l'industrie des colorants synthétiques est née, suite à une tentative du chimiste anglais, William Henry Perkin, qui a obtenu la mauvéine (ou pourpre d'aniline), utilisée dans la coloration des textiles, par oxydation de l'allyle - toluidine (qui est un dérivé du pétrole) [2]. Ce premier succès encouragea les chercheurs à préparer de nouveaux colorants à partir de l'action de divers réactifs sur la mauvéine et l'aniline [2].

Ce n'est qu'en début du 20^{ème} siècle que les colorants synthétiques ont remplacé ceux d'origine naturels (organique) qui ont fourni d'excellents résultats dans le domaine du textile. Les principaux avantages des colorants de synthèse sont en effet leur prix de revient, bien inférieur, et la reproductibilité des bains de teinture [3]. L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée au développement de la teinture et de la chimie en général. Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, mais plusieurs milliers de colorants synthétiques [4].

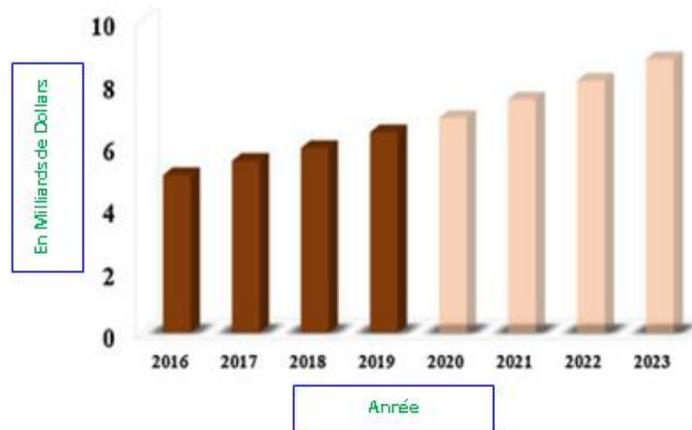


Figure I.1- Marché mondial prévisionnel des colorants textiles entre 2016-2023.

Les colorants sont devenus une substance de base dans plusieurs industries comme le textile, la cosmétique le cuir, le papier,...etc. L'estimation de la production mondiale est d'environ 7 millions de tonnes, avec une utilisation massive de 100000 tonnes [5].

L'étude réalisée par Market Research Future, étalée sur une période de 2016 - 2023 (figure I. 1), montre une augmentation significative du marché mondial des colorants textiles en matière de commercialisation, elle estimée à 8,13 % par an [6].

I.2 Définition

Les colorants sont des matières colorées, naturelles ou synthétiques, qui interagissent avec le milieu dans lequel elles sont introduites et les colorent en s'y dissolvant et en s'y dispersant. Ils sont généralement décrits comme des substances capables de conférer une couleur par liaison physique ou chimique sur un substrat comme le plastique, le textile...etc. [7]. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur : appelés chromophores et des groupements qui permettent son intensification : auxochromes.

Les substances colorantes s'expliquent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La mutation de la lumière blanche en lumière colorée résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains chromophores, en d'autres termes, elle correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre les niveaux d'énergie propres à chaque molécule [8].

I.3 Structure des colorants

La structure chimique joue un rôle important dans la détermination des propriétés colorantes des composés organiques. En général, ce sont des composés organiques insaturés et aromatiques qui sont utilisés comme colorants. Une molécule type de colorant est constituée de trois parties : un chromophore, un auxochrome et un groupe solubilisant.

- **Groupe chromophore** : Il absorbe la lumière dans le domaine du visible, et donc la partie responsable de la couleur. Pour les colorants organiques, les trois chromophores les plus importants sont l'azo benzène, le triphénylméthane et l'antraquinone (tableau I.1).
- **Groupe auxochrome** : Il absorbe vers les plus grandes longueurs d'onde, dans le domaine du visible, et donc la partie influençant l'intensité de la coloration en fixant avec efficacité le colorant sur le support (tableau I.1).

➤ **Groupe solubilisant** : Il améliore la solubilité du colorant et ainsi, il peut être appliqué en milieu aqueux.

Tableaux I-1. Principaux groupements chromophores classés par intensité croissante [9]

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthyle amino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthyle amino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyle (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

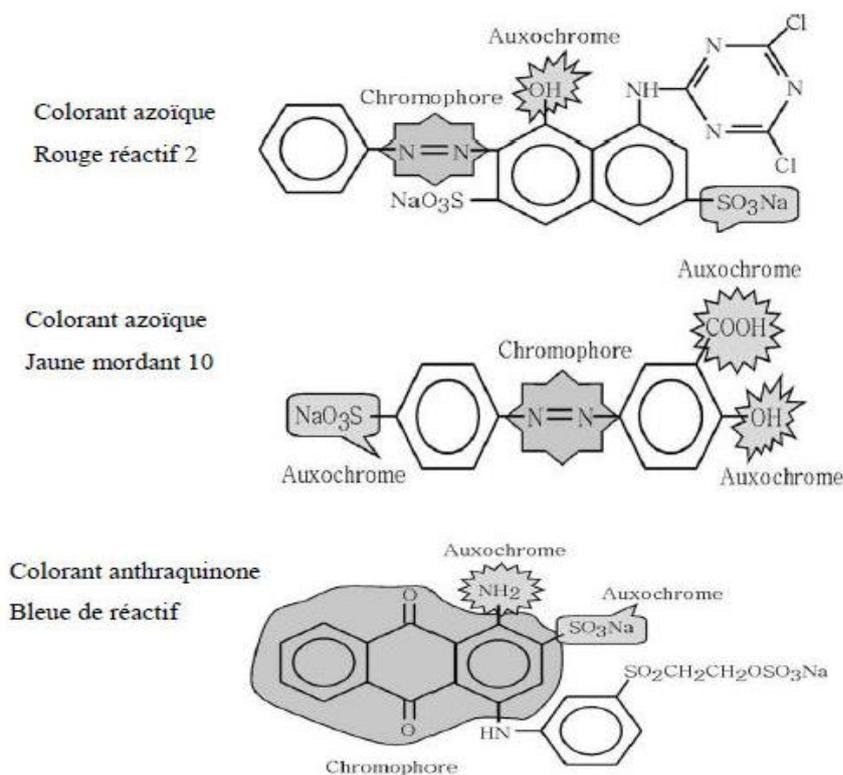


Figure I.2- Exemples des groupes chromophores et auxochromes des colorants de types azoïques et anthraquinones [10].

Il s'agit donc, d'un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques). L'augmentation du nombre de noyaux aromatiques élargie le système conjugué et diminue l'énergie des liaisons π pendant que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. Identiquement, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy, etc.) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système π , la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [8].

Les colorants sont généralement décrits comme des substances capables de conférer une couleur par liaison physique/chimique sur un substrat cosmétique, papier, médicaments, cuir, fourrure, cires, plastiques et matières textiles [7]. Ces colorants présentent des structures moléculaires aromatiques provenant d'hydrocarbures, tels que le benzène, le toluène, le naphthalène, l'anthracène et le xylène [11]. Les colorants proviennent principalement de deux sources importantes, notamment naturelles et anthropiques. Les sources naturelles comprennent les plantes, insectes, animaux et minéraux, tandis que les colorants synthétiques sont artificiels ou fabriqués à l'aide de diverses molécules organiques [12, 13].

I.4 Classification des colorants

La classification des colorants est devenue obligatoire en raison de l'augmentation de la production mondiale annuelle de colorants. Il existe environ 8000 colorants synthétiques, répertoriés dans l'index des couleurs, sous 40 000 noms commerciaux et chaque colorant est classé sous un nom de code indiquant sa classe, sa couleur et un numéro d'ordre [14]. Figure I.3 présente la classification des colorants selon leur groupement chromophore (colorants azoïques, anthraquinones, indigoïdes, xanthènes, nitrates et nitreux), leur application industrielle, leurs charges ioniques et leur solubilité (colorants acides, basiques, de cuve, directs et mordants).

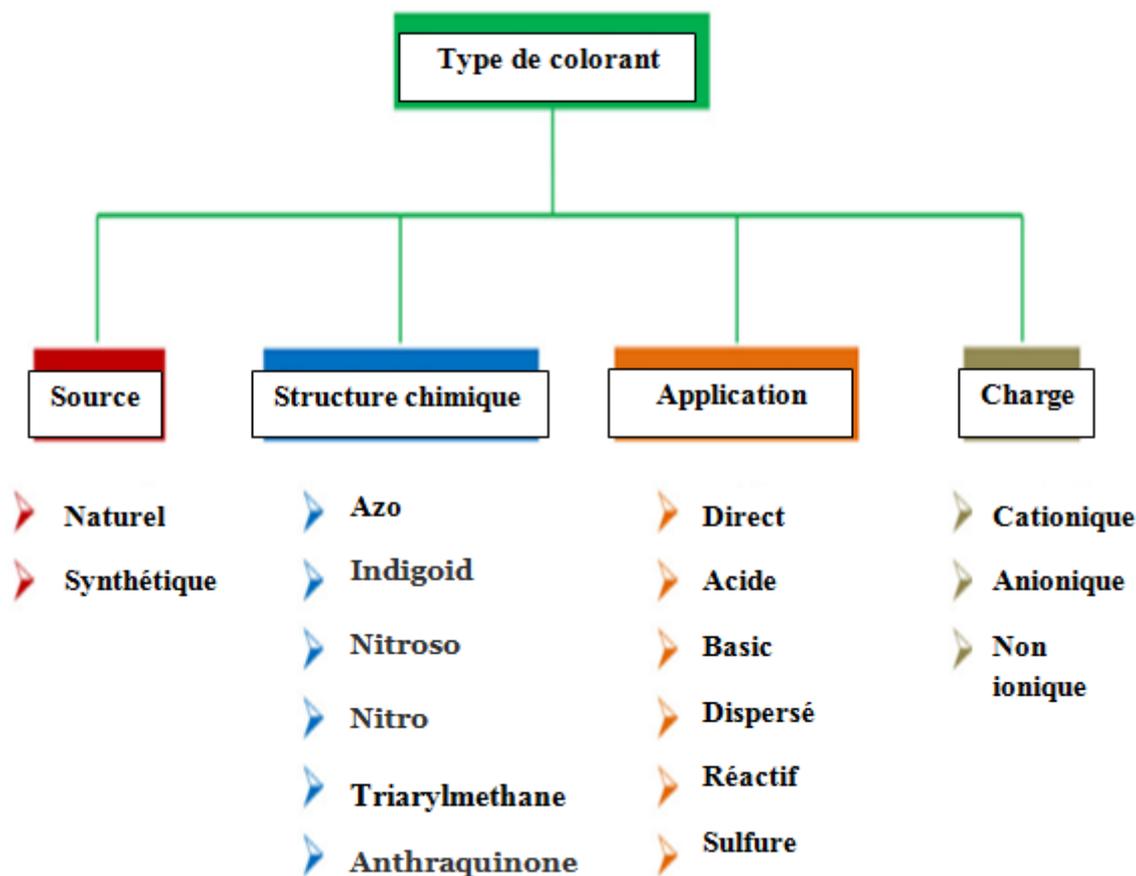


Figure I.3- Classification des colorants.

I.4.1 Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique (Figure I.4) repose sur la nature du groupement chromophore. Cette classification attribue un intérêt pour le fabricant des colorants, des plus importantes nous citerons, les colorants azoïques et les colorants anthraquinoniques [15-19].

- **Les colorants azoïques** : Présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-), reliant deux noyaux benzéniques.
Tous ces colorants sont obtenus synthétiquement. Ce type de colorant est largement utilisé dans l'industrie textile grâce à sa propriété résistive à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxygène.
- **Colorants triphénylméthane** : ils sont les plus anciens colorants synthétiques, dont la gamme de couleurs va du jaune au bleu, plus le rouge et le vert.

- **Colorants xanthènes**: ce sont des composés organiques tricycliques constitués d'un cycle de pyranne entouré des deux cycles benzéniques. Ils sont dotés d'une intense fluorescence, peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime.
- **Colorants de l'acridine** : Constitués d'un cycle de pyridine fusionné avec deux cycles de benzène. L'acridine est structurellement apparentée à l'anthracène, dont on aurait remplacé un des groupes CH centraux par un atome d'azote. C'est une matière première utilisée pour la production de pigments et de quelques médicaments.
- **Colorants anthraquinoniques** : Couvrant une gamme variée de couleurs (bleu, turquoise, jaune, rouge, orange), ils sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino.
- **Colorants indigoïdes** : De plus en plus utilisés pour la teinture indigo, ils tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Sa structure chimique est représentée par un anneau indole fusionné à un anneau benzène, avec deux groupes oxygène sur les atomes de carbone voisins du cycle benzène.
- **Colorants nitrés et nitrosés** : Ils forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés).
- **Colorants phtalocyanines** : Leur structure chimique est basée sur un noyau de phtalocyanine, qui est un composé organique tétrapyrrolique comprenant quatre cycles pyrrole fusionnés. Sont utilisées comme pigments pour les plastiques, et dans l'industrie papetière.

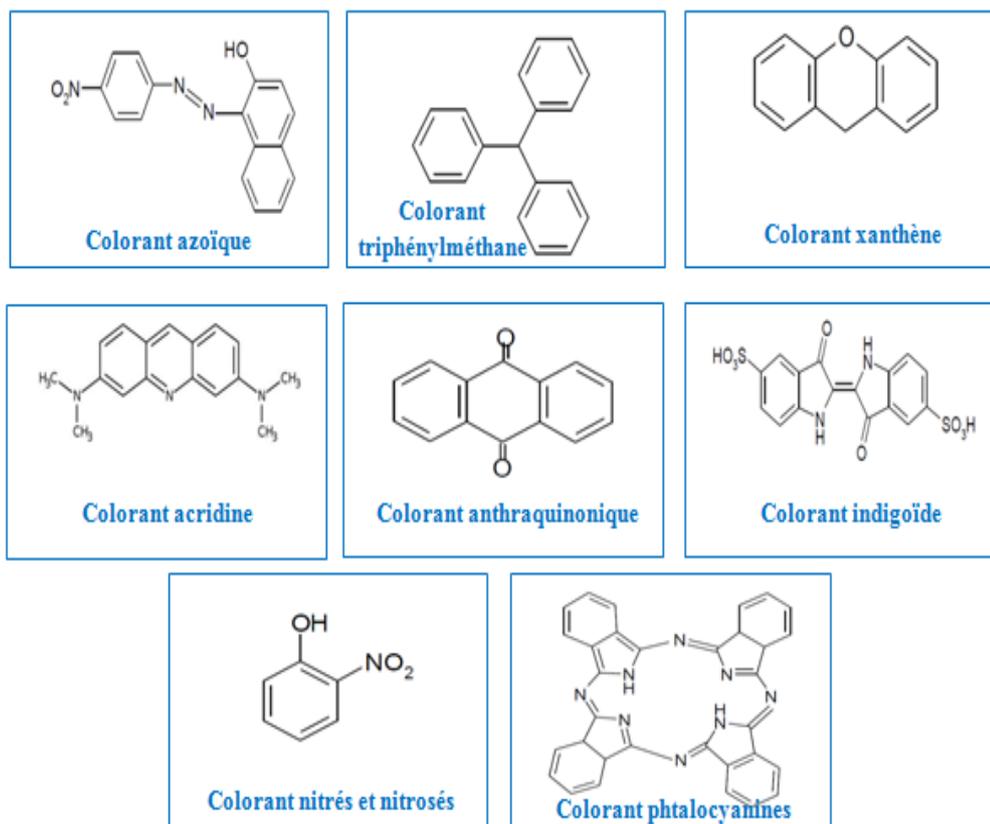


Figure 1.4- Classification des colorants selon leur structure chimique [15-19].

I.4.2 Classification tinctoriale

Cette classification est basée sur les groupements auxochromes et par domaine d'application et ses propriétés physico-chimiques (solubilité, affinité et fixation).

- **Colorants directs**

Les colorants directs sont solubles dans l'eau, capables de former des charges positives ou négatives attirées électro-statiquement par les charges des fibres. La teinture directe contribue à 17% de part dans l'industrie textile, ayant une grande utilité dans l'impression et la teinture du coton, de la soie, de la laine et du cuir. Les principaux avantages de ces colorants sont la grande variété de couleurs, leur facilité d'application et leur faible prix.

- **Colorants acides**

Les colorants acides, également appelés colorants anioniques, contiennent une ou plusieurs fonctions acides (SO_3H et COOH) dans leurs molécules. Il a estimé qu'environ 30% à 40% de la consommation totale de colorant.

Ils sont utilisés dans les textiles, l'impression et la teinture, le papier, le cuir, l'alimentation, les cosmétiques, la pharmacie et d'autres industries pour la teinture, par exemple le nylon, la laine, la soie et l'acrylique modifié. Ils ont une excellente stabilité chimique et photochimique [20].

- **Colorants basiques**

Les colorants basiques, également appelés colorants cationiques, dérivent de bases organiques et s'ionisent dans l'eau qui forme des cations colorés qui réagissent avec la surface anionique du substrat des molécules (acrylique, papier et nylon).

- **Colorants dispersés**

Les colorants dispersés sont des colorants insolubles dans l'eau; leur structure est petite et non ionique avec des groupes fonctionnels polaires attachés, tels que $-NO_2$ et $-CN$. Ils sont appliqués sur des fibres hydrophobes à partir d'une dispersion aqueuse. Ils sont principalement utilisés pour la teinture des polyesters car ils peuvent interagir avec les chaînes polyesters en formant des particules dispersées. Les colorants dispersés sont utilisés sur l'acétate de cellulose, le nylon, les fibres acryliques et les fibres de cellulose [21].

- **Colorants réactifs**

Leur noms sont liés à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazine ou vinylsulfone, assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres [22]. Les colorants réactifs sont utilisés pour les tissus en coton, laine et polyamide.

- **Colorants au soufre**

Les colorants au soufre sont des colorants de haut poids moléculaire obtenus par la sulfuration de composés organiques. Ces colorants sont peu coûteux et sont couramment utilisés pour teindre la cellulose ou des mélanges de fibres cellulosiques.

- **Colorants Pigment**

Les pigments sont des molécules insolubles dans l'eau et ne présentent aucune affinité pour les fibres textiles, ils ne peuvent être appliqués qu'en les fixant à la surface des fibres à l'aide d'un liant. Les pigments sont essentiellement utilisés en impression textile, mais également en teinture. Ils sont d'origines très diverses.

- **Colorants de cuve**

La structure chimique des colorants de cuve est basée sur une molécule complexe de haute masse moléculaire qui est souvent un dérivé d'un composé aromatique. Cette molécule peut contenir de multiples groupes fonctionnels tels que des groupes hydroxyle, des groupes amines, des groupes nitro, ou des groupes halogènes. Les colorants de cuve sont des colorants utilisés en teinturerie sur fibres cellulosiques et sur fibres animales.

- **Colorants à mordant**

Ces colorants sont appelés "à mordant" car leur fixation sur les fibres nécessite d'un mordant, qui aide à lier le colorant à la fibre. La fixation des colorants à mordant passe par deux étapes : la première, le mordant est appliqué sur la fibre textile pour la rendre plus réceptive au colorant. La deuxième, le colorant est appliqué sur la fibre et réagit avec le mordant pour former un complexe coloré qui reste lié à la fibre. Les mordants les plus couramment utilisés sont les sels de métaux tels que l'alun, le sulfate de fer, le sulfate de cuivre et le nitrate de plomb.

I.4.3 Classification selon la solubilité

La solubilité est aussi l'un des critères de classification des colorants. Figure I.5 présente la classification des colorants selon leur solubilité dans l'eau. Les colorants solubles sont des colorants acides (anioniques), réactifs, basiques (cationiques) et directs. Les colorants insolubles sont dispersés, pigments, soufre et colorant de cuve [23].

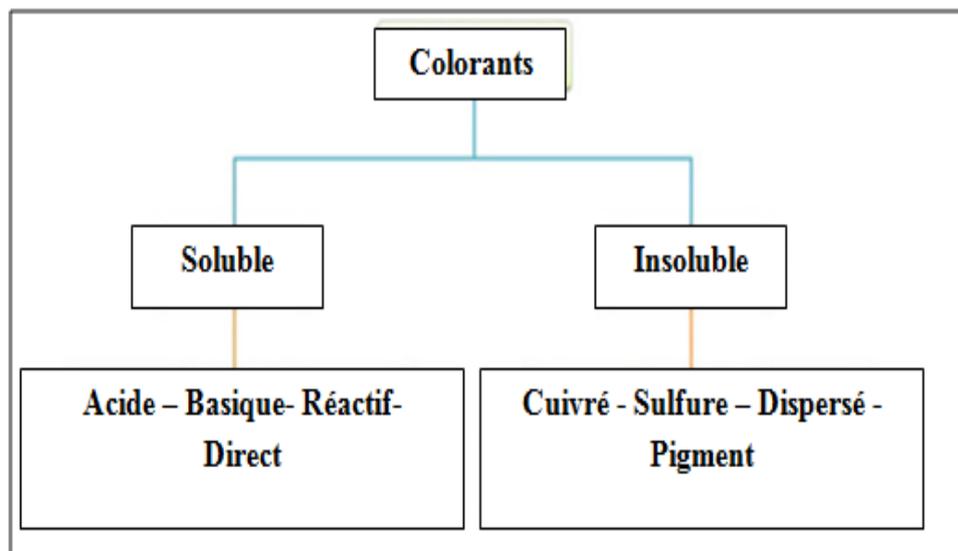


Figure I.5- Classification des colorants selon leur solubilité.

I.5 Nomenclature des colorants

La nomenclature des colorants est basée sur des conventions internationales établies par l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) et l'Organisation internationale de normalisation (ISO). Les noms des colorants sont généralement basés sur leur structure chimique, leur propriété colorante ou leur usage commercial, par exemple : Les colorants azoïques : la nomenclature comprend la racine "azo" suivie d'un numéro ou d'un nom désignant le colorant spécifique. Par exemple, l'Orange II est un colorant azoïque orange.

I.6 Contamination de l'eau par les colorants

Selon un rapport des Nations Unies sur le développement mondial des ressources en eau, on estime que plus de 80 % de toutes les eaux usées des différents secteurs sont rejetées dans le milieu aquatique sans un traitement adéquat [24]. Figure I.6 montre les principales industries qui entraînent le rejet de leurs effluents dans l'environnement, où 7% des effluents de la fabrication de teinture, 8% de l'industrie de la peinture et de la tannerie, 10% de l'industrie du papier et de la pâte à papier, 21% de la l'industrie de la teinture, et un niveau significatif de l'industrie textile avec 54% [25]. De plus, différents types de produits chimiques hautement toxiques ont été ajoutés à différentes étapes du processus de teinture, [26]. En effet, comme le montre le tableau I.2, environ 2 à 50 % de perte de colorants dans les effluents textiles au cours du procédé de teinture.

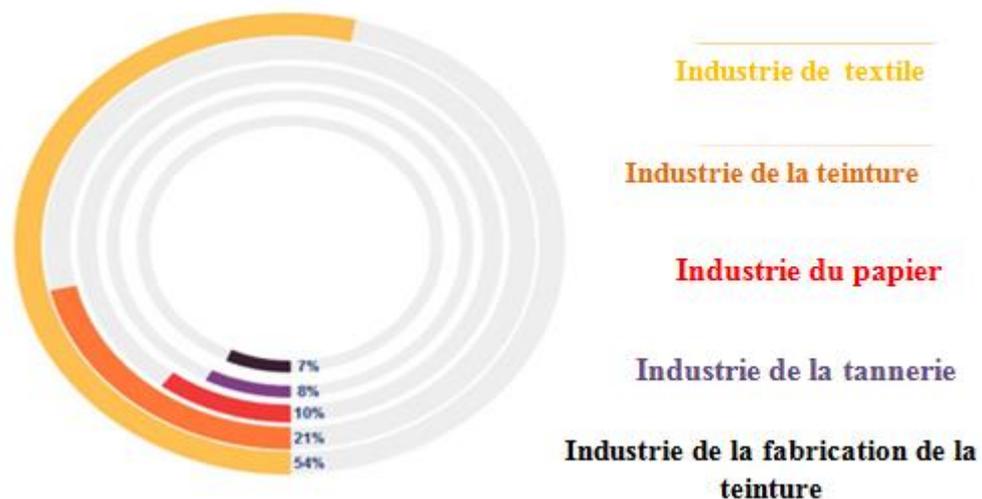


Figure I.6- Pourcentage de rejet des effluents des colorants dans l'environnement de diverses industries [25].

Le processus de teinture nécessite une quantité importante d'eau et entraîne par la suite une charge polluante plus élevée. Les eaux usées provenant du processus de teinture ont également une couleur indésirable qui n'est pas visuellement acceptable avec un pH varie de 5,8 à 13, une demande biologique et chimique en oxygène (DBO, DCO) respectivement varie de 20 à 5200 mg/L et 20 à 15000 mg/L [27].

Tableau I.2- Fixation de différents colorants sur différents substrats et pourcentage de perte de colorants dans les effluents textiles [23].

<i>Colorants</i>	<i>Fibres de textiles</i>	<i>(%) Fixation</i>	<i>(%) Relargage</i>
Acide	Laine et nylon	80-93	7-20
Azo	Cellulose	90-95	5-10
Basique	Acrylique	97-98	2-3
Direct	Cellulose	70-95	5-30
Dispersé	Synthétique	80-92	8-20
Réactif	Cellulose	50-80	20-50
Sulfur	Cellulose	60-70	30-40

Aujourd'hui, les réglementations environnementales sur les rejets industriels se font plus strictes et plus spécifiques et contraignent les industriels à traiter leurs rejets avant déversement dans le milieu naturel. Le tableau I.3 présente la norme Algérienne sur les effluents de l'industrie de textile. Chaque paramètre dans les effluents rejetés doit subir un traitement adéquat pour l'élimination des impuretés avant tout rejet. Pour cela, l'Algérie s'est dotée d'une réglementation 06-141 sur les rejets d'effluents textiles dans le milieu naturel. Certaines substances à risques ont été réglementées par les législateurs internationaux, afin d'imposer aux professionnels des obligations visant à protéger le consommateur.

Tableau I. 3- Norme Algérienne de rejet d'effluents de l'industrie de textile dans l'environnement

Paramétrés	Norme autorisée
Demande biologique en oxygène	150 mg/L
Demande chimique en oxygène	< 250 mg/L
pH	6,5-8,5
Température	30°C
Oxydabilité	100 mg/L
Matière non dissoute	30 mg/L
Matière décantable	0,4 mg/L
Permanganate	30 mg/L

I.7 Toxicité des colorants sur l'environnement

Le rejet des effluents des usines dans l'environnement peut contaminer et modifier la qualité des ressources en eau et affecter l'environnement, les espèces et la santé humaine. La présence de colorants dans le système aquatique entraîne divers problèmes de santé et environnementaux comme l'augmentation de la turbidité de l'eau; affectent l'activité photosynthétique du milieu aquatique en raison de la perturbation de la pénétration de la lumière dans l'eau, inhibant ainsi la croissance des algues, et affectent la production d'oxygène [28]. De plus, la plupart des colorants peuvent provoquer des réactions allergiques : irritation de la peau, des yeux et dermatite [29].

II. Colorant vert de malachite

II.1 Généralité

Le vert de malachite (VM) est un colorant cationique synthétique, sous la forme d'une poudre cristalline verte appartenant au groupe des colorants basiques avec une charge positive sur le groupe ammonium et de la classe chimique des triarylmethane (Figure I.7). Les propriétés de ce colorant sont présentées dans le tableau I.4. Il est très visible et soluble dans l'eau même à faible concentration [13]. Son utilisation comme antimicrobien est contestée en aquaculture (interdit dans plusieurs pays). Il présente un risque sanitaire significatif pour les humains qui ont mangé des poissons contenant du vert de malachite et le composé a été répertorié en classe II. Le colorant vert de malachite a été largement utilisé dans diverses industries comme la teinture de la laine, la soie, le cuir, la transformation des aliments comme agent colorant et additif, la médecine vétérinaire pour les infections fongiques et protozoaires, et dans le domaine médical comme stylos chirurgicaux [30].

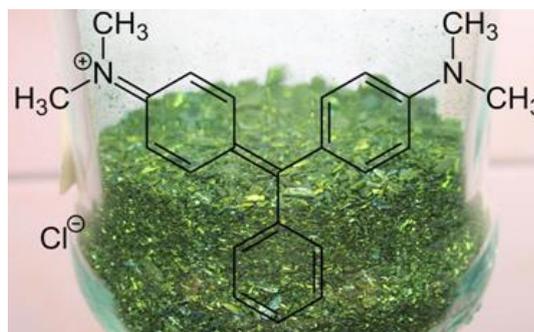


Figure I.7- Structure chimique et la couleur du vert de malachite

Tableau I. 4. Propriétés du colorant vert de malachite.

Vert de malachite	
Structure chromophore	
Nomenclature IUPAC	[4-[[4-(Diméthylamino) phényl]-phénylméthylidène]cyclohexa-2,5-dien-1-ylidène]-diméthylazanium; chlorure
λ_{max}	615-618 nm
Solubilité	Soluble dans l'eau

Le vert de malachite a une caractéristique intéressante comme indicateur coloré de pH. Selon le tableau I.5, le colorant VM possède deux zones de virages, en milieu très acide (pH : 0,2 à 1,8) et en milieu très basique (pH : 11,5 à 13,2), au-delà de 13,2, la solution est incolore.

Tableau I. 5- couleur du vert de malachite en fonction du pH

Couleur du vert de malachite	forme acide jaune	forme classique bleu-vert	forme basique incolore
Zone de virage du pH	zone de virage 1 pH 0,2 à pH 1,8	zone de virage 2 pH 11,5 à pH 13,2	pH > 13,2

II.2 Toxicité de vert de malachite

L'utilisation énorme des colorants dans l'industrie pose un principal problème environnemental qui est celui des quantités d'eaux rejetées et de leur charge chimique.

Parmi ces colorants, nous nous intéresserons au vert de malachite, qui est un colorant cationique persistant, toxique, cancérigène et mutagène. Sa toxicité a été citée par plusieurs auteurs. Sharma et al [31] ont démontré son effet sur une espèce aquatique (*Chlorella Pyrenoidosa*). Les résultats ont mis en évidence un changement morphologique et cellulaire avec toxicité génétique de l'espèce.

Dans une autre étude, Srivastava et al [32] ont rapporté l'impact du colorant, le vert de malachite, sur le poisson-chat fossile *Heteropneustes fossilis*. Elle a révélé un problème respiratoire, des maladies du foie et une augmentation du niveau d'activité. Pratiquement, tous les résultats ont mis en évidence l'effet toxique du vert de malachite sur la croissance et le développement des cellules végétales et animales.

À la lumière de ces résultats, l'utilisation du colorant vert de malachite pour l'aquaculture a été interdite dans de nombreux pays comme le Canada, la Food and Drug Administration (FDA) des États-Unis, l'Agence américaine de protection de l'environnement (US EPA) et l'Union européenne (UE) [33, 34]. Mais il demeure toujours utilisé dans l'industrie alimentaire comme colorant alimentaire et l'aquaculture en raison de son faible coût et de sa facilité de synthèse et de sa disponibilité [35].

Tableau I. 6 Concentrations du colorant vert de malachite dans différent effluents.

Type	Sources d'effluents	Concentration Déterminé ($\mu\text{g}/\text{kg}$ ou $\mu\text{g}/\text{l}$)	Références
Effluent d'agriculture	Aquaculture	0,005–0,384	[36]
Effluents d'industriels	Papier	620	[37]
	Impression	790	
	lessive	1320	
	Textile	1680	
Eau de rivière		0,2-0,62	[38]
Sédiments fluviaux		4,7-25,6	[39]

En ce qui concerne l'impact sur la santé humaine, la mortalité due à la toxicité aiguë du vert de malachite est probablement très basse. Mais il a été prouvé que sa consommation par voie orale est dangereuse, il cause des effets néfastes dans le tube digestif et le foie et il cause le tractus gastro-intestinal après son ingestion [40]. Il a été prouvé que sa dispersion peut causer des réactions allergiques, dermatologiques et il peut provoquer l'irritation des voies respiratoires et des yeux [41].

Pendant le festival des couleurs de Holi en Inde (fête religieuse), tout le monde se jette des poudres et de l'eau colorées dessus. Les hindous considèrent ces poudres comme des remèdes naturels, améliorent le système immunitaire et calment les inflammations.



Figure I.8- Festival de Holi en Inde

Pour l'effet du colorant vert de malachite sur la santé humaine, Valpandian et al ont reportés l'étude des couleurs naturelles utilisées et leur toxicité pour les yeux dans le festival des couleurs de Holi en Inde. Les résultats ont indiqué que 0,3 à 85% de la concentration de colorant vert de malachite a été trouvée dans la poudre de couleur verte, et comme on peut le voir sur la figure I.9, les résultats a montrés que l'entrée de cette couleur peut provoquer une irritation oculaire dangereuse menaçant la vision [42].



Figure I.9- Toxicité de colorant vert malachite [42, 43].

II.3 Techniques d'élimination du colorant vert de malachite

II.3.1 Traitement biologique

Le processus pratiqué dans ce traitement est de mettre en œuvre le potentiel métabolique des micro-organismes pour éliminer divers polluants [44]. Cette approche peut transformer les polluants en molécules plus petites qui sont moins toxiques pour l'environnement. La méthode est généralement exploitée dans un environnement aérobie ou anaérobie à travers différentes espèces de micro-organismes [45].

Dans la littérature, de nombreuses études ont porté sur la biodégradation du colorant VM (figure I.10). Cheng et al [46] ont pu éliminé le colorant VM en utilisant les laccases bactérienne . Les résultats ont dévoilé que 90 à 94 % du colorant étudié était éliminé dans des conditions bien définies (50°C et pH = 5). Dans une autre étude, Ting et al t [47] ont montré à leur tour, une biodégradation entre 67 et 89 % en 14 jours pour une concentration initiale de colorant VM de 100 mg/L, à l'aide des champignons endolichéniques du lichen.

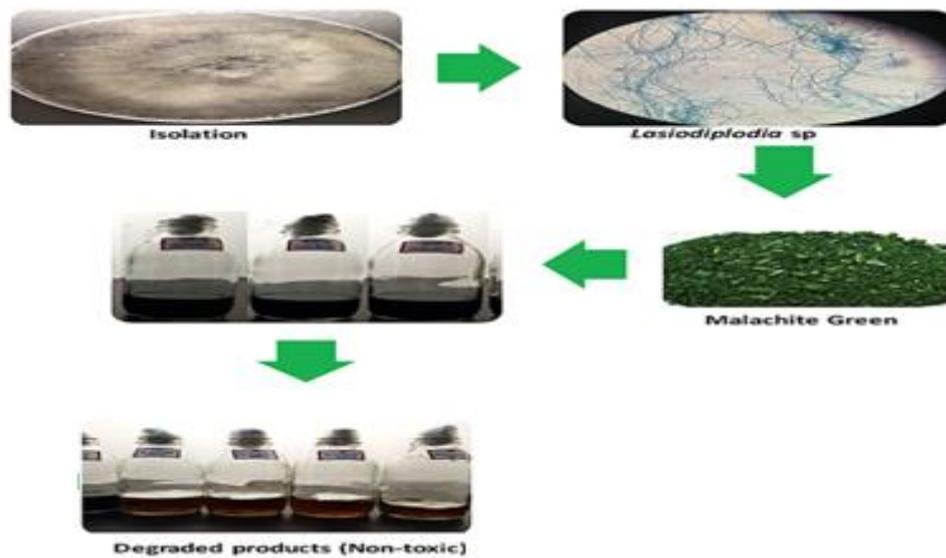


Figure I.10- Biodégradation de colorant vert de malachite [48]

Tableau I.7 présente différentes espèces biologiques utilisés pour l'élimination du colorant VM. Cependant, il a été observé à partir du tableau I.7 que l'élimination biologique du colorant VM est réalisable pour abaisser la concentration initiale et que le processus est insuffisant en décoloration. De plus, la principale limitation de ce procédé est qu'il nécessite un temps considérable et une sensibilité importante à la température et au pH.

Tableau I.7- Différente espèces biologique utilisés pour la biodégradation du colorant vert de malachite.

	<i>Concentration initial (mg/L)</i>	<i>% de biodégradation</i>	<i>Conditions optimales</i>	<i>Référence</i>
Panus strigellus laccase	-	68	28 °C, pH=7, 72 h	[49]
Dietzia maris NIT-D	15	72.05	37 °C, pH=7, 4 h	[50]
Photobacterium leiognathi strain	1	92.50	30°C, pH=8, 24h	[51]
Souches bactériennes d'Enterobacter	15	100	35 °C, pH=6, 150 h	[52]
Souches de champignons isolées	50	96.9	30 °C, pH=7 24h	[48]
Streptomyces bacillaris	100	94.7	pH=7, 8h	[53]
Champignon biosorbant Yarrowia lipolytica ISF7 isolée	20	99	28 °C, pH=7 24h	[54]
Stenotrophomonas maltophilia une bactérie du compost	100	98	28-30 °C, pH=6 -7, 96h	[55]

II.3.2 Traitement physique

Le mécanisme de transfert de masse est à la base du processus d'élimination physique du colorant. Ces techniques sont capables d'éliminer facilement presque n'importe quel colorant ou mélange de colorants [56].

Les techniques les plus utilisées dans le traitement des effluents colorés sont des méthodes classiques qui se résument en : l'adsorption, l'échange d'ions et la filtration sur membrane. Cette dernière est considérée comme la plus importante dans le domaine du traitement des eaux grâce à son efficacité et son respect à l'environnement (sans addition de produits chimiques) [57, 58]. L'adsorption sera détaillée dans le prochain paragraphe.

La filtration sur membrane guidée par poussée hydromécanique se récapitule en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores. Les procédés les plus adaptés à la rétention partielle de la couleur et des petites molécules organiques sont la nanofiltration et l'osmose inverse [59] [60]

Cependant, il existe diverses limitations rendent ces procédés conventionnel pas totalement efficace, par exemple dans le procédé d'échange d'ions, les résines doivent être désinfectées régulièrement, en raison de la croissance de bactéries à la surface de la résine qui pourraient contaminer l'eau [61].

Dans la littérature, de nombreuses études ont porté sur l'élimination du colorant vert de malachite par voie physique (Tableau I.8)

Tableau I.8- Différent processus physique pour l'élimination du colorant vert de malachite.

	<i>Concentration initial du colorant VM (mg/L)</i>	<i>% de l'élimination</i>	<i>Conditions optimales</i>	<i>Référence</i>
Membrane composite	5	90	28°C, pH=7 60min	[62]
Membrane d'oxyde de graphène. modifiée par du carbohydrazide	-	99	-	[63]
Résine échangeuse d'ions	100	98.27	45°C, pH=3 60min	[64]
Résine échangeuse composite	50	90	pH=8, 35min	[65]
Membranes nanohybrides	50	97	25°C	[66]

II.4 Traitement chimique

Le processus chimique est une technique qui transforme les molécules nuisibles en moins toxiques par des réactions de dégradation chimique. Parmi ces techniques : l'électrocoagulation, un procédé prometteur, en raison de ses excellents résultats appareillés au faible coût de dégradation. Par ailleurs, l'efficacité du processus chimique est fortement attribuée à l'interaction entre les polluants et les réactifs chimiques [67]. L'oxydation avancée, le processus électrochimique, l'ozonation, l'irradiation photochimique, ultraviolette, etc. sont parmi les processus chimique conventionnel pour le l'élimination des colorants [68]. L'efficacité du processus chimique est fortement attribuée à l'interaction entre les polluants et les réactifs chimiques [62]. Tableau I.9 présente l'élimination du colorant VM selon différents procédés chimique. Cependant, il était démontré que la plupart des procédés chimiques sont moins attrayants en raison de la production et du dépôt de boues, de l'utilisation importante de produits chimiques et de l'exigence d'un coût opérationnel élevé et spécifique en électricité et en énergie [69, 70].

Dans la littérature, de nombreuses études ont porté sur la dégradation du colorant vert de malachite. Podasca et al ont rapportés la Photocatalyse du vert de malachite [71]. Ce type de dégradation a été effectué par des films composites préparés avec des particules de ZnO et de ZnO-SnO₂. Les résultats ont montré une activité photocatalytique assez élevée pour le film composite à base de ZnO, pour le film hybride contenant du ZnO dopé au SnO₂ a montré une activité photocatalytique de 100% après seulement 45 min d'irradiation.

La figure I.11, présente la spectroscopie de masse du VM avant et après la photodegradation, et le chemin possible de la photodegradation de ce colorant.

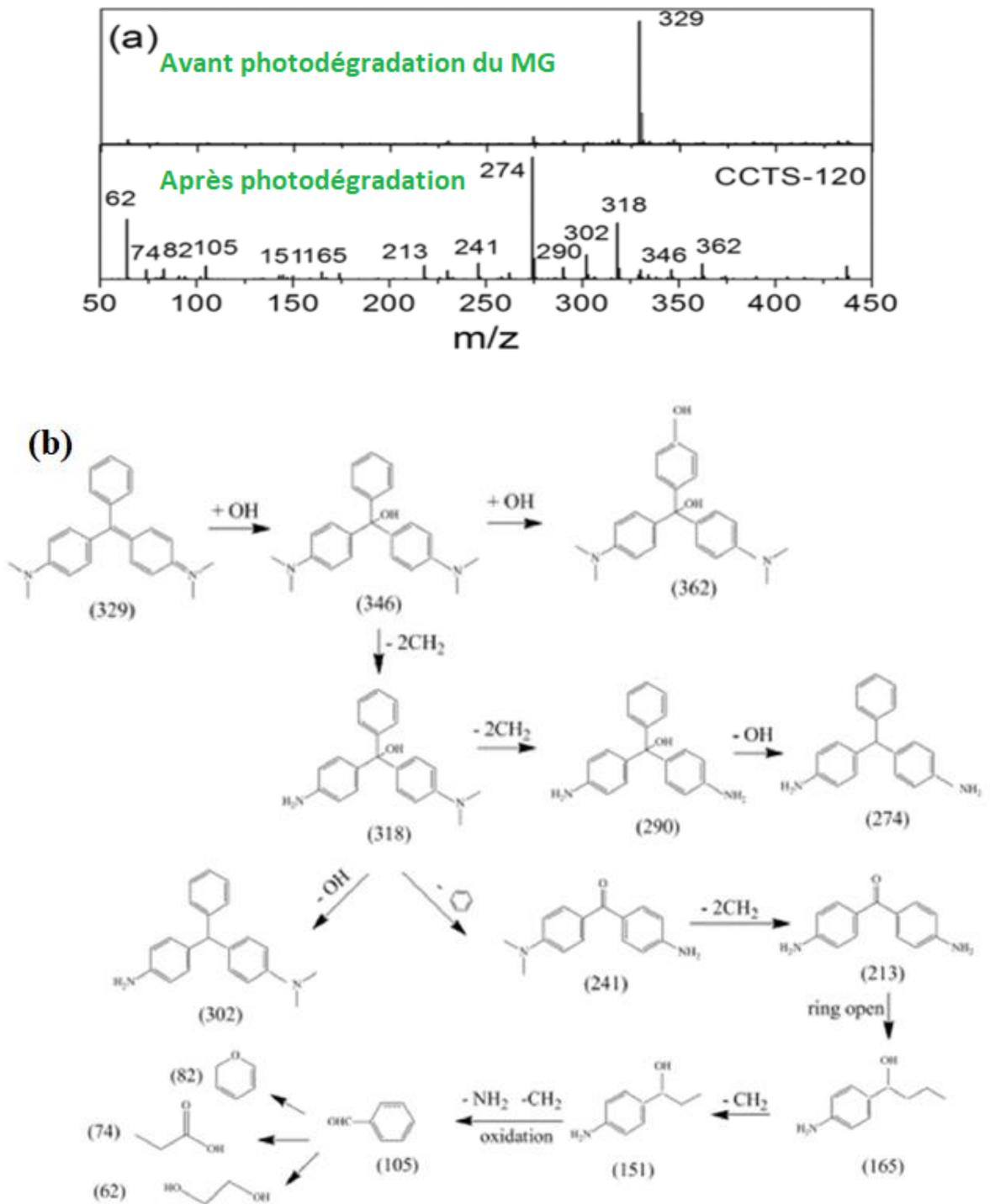


Figure I.11- (a) Spectroscopie de masse de VM avant et après la photodégradation, (b) le chemin possible de la photodégradation de VM [72].

Tableau I.9- Différents processus chimiques pour la dégradation du colorant vert de malachite.

	Concentration initial (mg/L)	Efficacité de la biodégradation des colorants (%)	conditions optimales	Référence
<i>Oxydation par réactions de type Fenton (Fe^{3+}/H_2O_2)</i>	50	95,5	28 °C, pH=3, 15 min	[73]
Photocatalyse Platine/nanoparticules d'oxyde de zinc	100	100	0,3 mg, 30 min	[74]
Dégradation électrochimique	150	86	25 °C, pH=3, 90 min	[75]
Dégradation photocatalytique, induite par la lumière du soleil, sur des nanoparticules de CuS supportées par de l'oxyde de graphène réduit.	10	97,6	25°C, pH=5, 90 min	[76]
Dégradation photocatalytique à l'aide de nanomatériaux d'oxyde de cobalt.	-	91,2	25 °C, pH=6,84, 90 min	[77]
Oxydation à l'ozone assisté par ultrasons.	100	-	20 °C, pH=5.29	[78]
Dégradation photocatalytique	-	94.14	25 °C, 41 min	[79]
Dégradation photocatalytique à l'aide de nanoparticules Au/NaNbO3	100	100	40 min	[80]

III. Adsorption

III.1 Généralité

Le processus d'adsorption est un procédé qui a dévoilé une grande rentabilité pour l'élimination des contaminants notamment les polluants organiques (pesticides, colorants, composés phénoliques...), les métaux lourds (cadmium, plomb, mercure...). La figure I.12 confirme que parmi les technologies actuelles de traitement des eaux contaminées, l'adsorption est considérée comme l'un des processus de décontamination les plus importants et les plus utiles. Le procédé est considéré comme rapide, peu coûteux, simple et respectueux de l'environnement, sans boue, ayant une efficacité, une stabilité mécanique et une sélectivité élevée. Il a été observé que parmi ces technologies, ce processus a reçu 57,7 % par rapport aux autres processus en raison des avantages cités plus haut. La faible nécessité de produits chimiques est une autre caractéristique avantageuse de cette méthode.

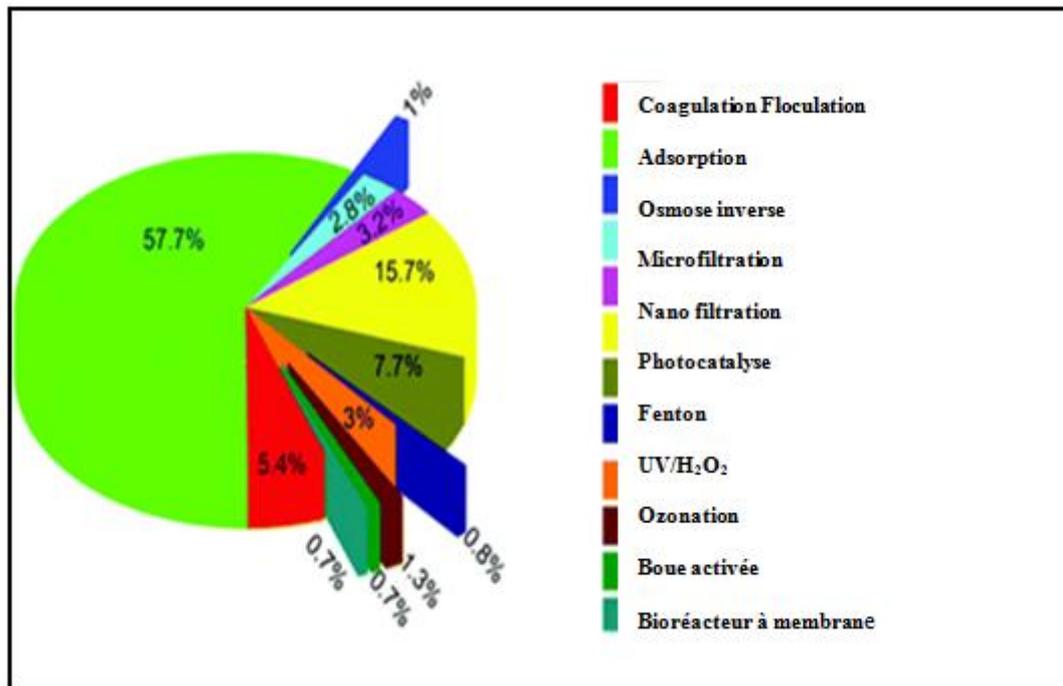


Figure I.12- Diverses techniques développées dans le traitement et la purification des eaux contaminées [11]

III.2 Principe

L'adsorption est un phénomène physico-chimique d'interface et réversible, provoquant ainsi la fixation d'une molécule de soluté de la phase liquide (adsorbat) sur la surface (interne ou externe) d'un matériau solide (adsorbant). Elle dépend principalement des propriétés texturales et structurales du matériau fixant, et en particulier le nombre et la forme des pores ainsi que la nature des fonctions de surface de fixation.

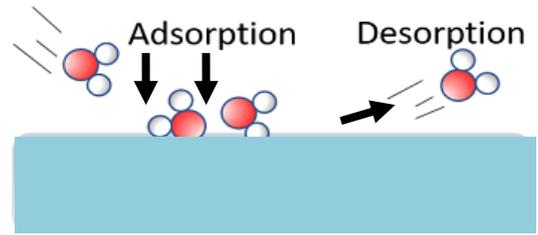


Figure I.13- Schéma descriptif de l'adsorption et de la désorption

Le détachement de la molécule du site d'adsorption, sous conditions bien déterminées, est une transformation inverse de l'adsorption (désorption). Lors de l'adsorption et la désorption, le solide conserve son intégrité physique et son architecture cristallographique.

Figure I.14 présente les mécanismes d'adsorption possibles, qui déroule par : des interactions adsorbant/adsorbat (entre le solide et les molécules adsorbées) ou des interactions adsorbat/adsorbat (entre les différentes molécules adsorbées).

Il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique [81].

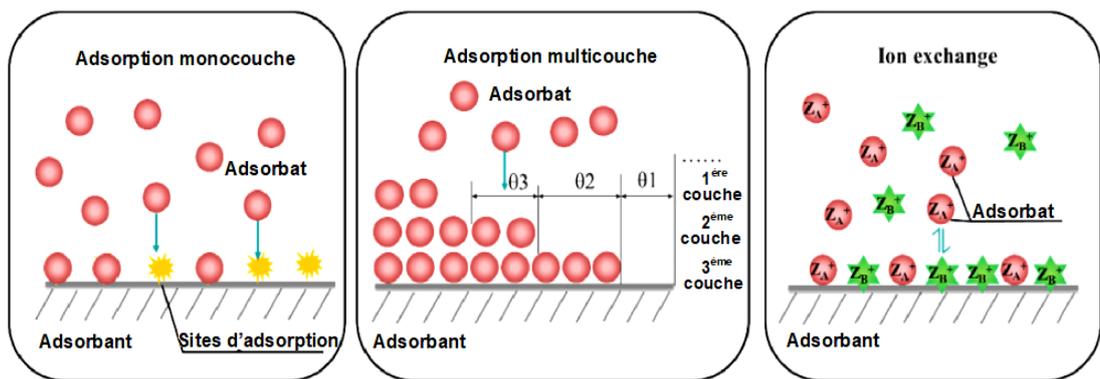


Figure I.14- Les mécanismes d'adsorption possibles [81].

III.3 Adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique se produit à des températures basses en dessous du point d'ébullition de l'adsorbat, et elle est réversible [82, 83].

Elle est attribuable à l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée, afin de maintenir l'électroneutralité. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal/mole.

Les énergies de liaisons mises en jeu sont relativement faibles, assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals.

III.4 Adsorption chimique (chimisorption)

Contrairement à la physisorption, la chimisorption met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. Elle est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [84]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [85, 86]. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption. Tableau I.10 résume la différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Tableau I. 10- Différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [84-86].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mol	20 à 100 Kcal.mol ⁻¹
Nature des liaisons	Physique (Van der Waals)	Chimique
Désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
Cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Multicouche	Monocouche

III.5 Mécanisme d'adsorption

Le processus de l'adsorption peut se produire selon différents et plusieurs mécanismes, notamment [82-86] :

III.5.1 Remplissage des pores

Le remplissage des pores est le mécanisme d'adsorption le plus courant pour les adsorbants poreux. Les grands et mésopores deviennent saturés pendant la période d'adsorption initiale, puis il faut plus de temps pour remplir les micropores des adsorbants en raison de la plus forte résistance à la diffusion.

III.5.2 Interaction électrostatique

Les adsorbants chargés peuvent interagir avec des contaminants chargés de manière opposée, à savoir l'interaction électrostatique ou la force de Coulomb, qui est la force d'interaction la plus courante lors de l'adsorption de substances chargées de l'eau.

III.5.3 Interaction π - π

L'interaction π - π est un mécanisme courant dans l'adsorption de polluants organiques sur des adsorbants avec des liaisons C=C ou des anneaux benzéniques.

III.5.4 Liaisons d'hydrogène

La liaison hydrogène se produit lors de l'adsorption de polluants organiques sur des adsorbants avec des ligands fonctionnels de surface abondants, ce qui est différent de la force de Coulomb en interaction électrostatique, et la force de la liaison hydrogène est supérieure à celle de la force de van der Waals. La surface solide a souvent des groupes fonctionnels polaires contenant des atomes d'hydrogène, tels que hydroxyle (-OH), sulfhydryle (-SH), carboxyle (-COOH), acide sulfonique (-SO₃H), phosphaphényle (-POH), amino (-NH₂) et imino (-NH-), qui pourrait interagir avec les électrons de la paire isolée des atomes électronégatifs tels que l'oxygène, le soufre, l'azote, le fluor et le chlore dans l'adsorbat pour former une liaison hydrogène. De même, les électrons de la paire isolée d'atomes électronégatifs à la surface de l'adsorbant peuvent également se combiner avec des atomes d'hydrogène dans l'adsorbat.

III.6 Paramètres affectant le processus d'adsorption

III.6.1 Effet de pH

L'influence du pH est un paramètre important qui peut affecter directement le processus d'adsorption ainsi que les caractéristiques de surface d'un adsorbant. Les charges de surface de l'adsorbant et le degré d'ionisation des composés acides et basiques sont sensiblement influencés par le pH de la solution. Ainsi, les taux d'adsorption des polluants pourraient être améliorés ou diminués en fonction de la valeur initiale du pH de la solution [20].

III.6.2 Effet de la concentration initial

Le taux d'adsorption est généralement lié à la concentration initiale de polluant et aux sites disponibles à la surface de l'adsorbant. En général, si les sites d'adsorption sur la surface de l'adsorbant sont saturés, le taux d'adsorption diminue avec une augmentation de la concentration initiale de colorant et augmente si les sites sur la surface de l'adsorbant sont insaturés fournit une force motrice de transfert de masse élevée pour l'adsorption [87] .

III.6.3 Effet de la température

La température est un autre paramètre important, car elle peut influencer le taux d'élimination et la capacité d'adsorption en affectant l'énergie d'activation du système d'adsorption. Si l'augmentation de la température améliore la capacité d'adsorption, ce processus doit être endothermique, sinon, ce processus doit être exothermique. Pour le processus d'adsorption endothermique, la capacité et la vitesse d'adsorption augmentent avec l'augmentation des températures en raison des forces d'adsorption croissantes entre les espèces d'adsorbant et les sites actifs sur la surface de l'adsorbant.

III.6.4 Propriétés de l'adsorbant

Les propriétés de surface de l'adsorbant ont un effet significatif sur la capacité d'adsorption tel que la surface spécifique, la taille et la distribution des pores ainsi que les groupements fonctionnels présents sur la surface de l'adsorbant.

III.7 Classification des isothermes d'adsorption

La classification des isothermes d'adsorption liquide-solide décrit un système (Giles et al. 1960) [88] et suggère comment leur forme peut être utilisée pour diagnostiquer le mécanisme d'adsorption, pour obtenir des informations sur la nature des liaisons formés entre l'adsorbant et la surface de l'adsorbant et aussi la relation existante à l'équilibre entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté à une température constante. Dans cette classification, les courbes d'équilibre sont identifiées selon la pente initiale en quatre classes principales. Figure I.15 présente la classification proposée par Giles. Les principales classes sont : le type S ou isotherme d'orientation verticale, le type L ou isothermes normale ou de "Langmuir", type H ou isotherme de haute affinité, et le type C ou isothermes de partition constante [89].

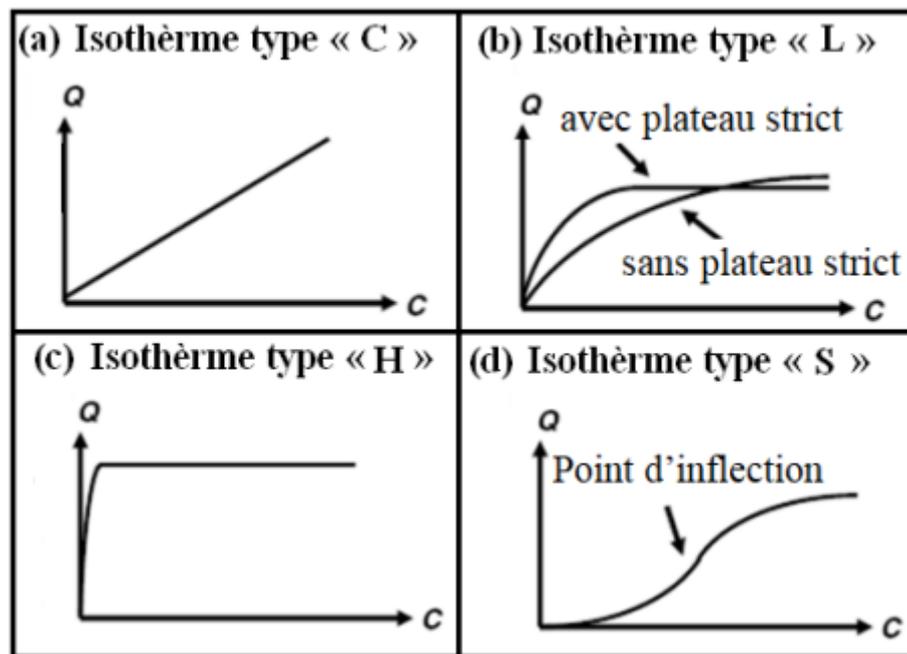


Figure I. 15. Classification des isothermes selon Giles [88].

III.7.1 Isotherme type C (partition constante)

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption.

III.7.2 Isotherme type L (Langmuir)

Les isothermes de classe L (modèle de Langmuir normal) présentent une courbe concave qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles.

III.7.3 Isotherme type H (Haut affinité)

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes.

III.7.4 Isotherme type S (Sigmoide)

La courbe est sigmoïdale et elle présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre.

III.8 Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption peuvent se faire au moyen de plusieurs modèles. Chacun de ces modèles est donné sous forme des courbes expérimentales qui représentent les variations de masse du substrat adsorbé, par poids d'adsorbant en fonction de la concentration en phase liquide.

Cette modélisation des données d'adsorption par des modèles d'isotherme peut fournir des informations sur la capacité maximale d'adsorption, ce qui est important dans l'évaluation des performances des adsorbants. La grande importance des isothermes d'adsorption pour des adsorbants poreux est liée à leur capacité à transporter des informations d'équilibre qui sont nécessaires dans diverses industries, notamment le stockage de gaz, la capture de CO₂, la séparation chimique, et le traitement des eaux contaminée, etc. [90, 91]. Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, on distingue :

III.8.1 Modèle d'isotherme de Langmuir (couche mono moléculaire)

L'isotherme de Langmuir est un modèle empirique qui suppose que l'épaisseur de la couche adsorbée est une molécule (adsorption monocouche) dans laquelle le processus d'adsorption se produit à des sites localisés définis identiques et équivalents [92]. Le modèle isotherme de Langmuir suppose que l'adsorption est homogène et que tous les sites doivent avoir une affinité égale envers l'adsorbat. Les modèles de Langmuir non linéaires [93] et linéaires sont présentés comme suit [94, 95]:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2)$$

Avec :

- K_L (L/ mg): Constante d'équilibre d'adsorption adsorbat-adsorbant selon Langmuir,
- C_{eq} (mg/L) : Concentration à l'équilibre l'adsorbat,
- q_m (mg/g) : Capacité d'adsorption maximale,
- q_e (mg/g) : Capacité d'adsorption à l'équilibre,
- C_0 (mg/ L): Concentration initiale de l'adsorbat.

La forme de l'isotherme peut être utilisée pour prédire si le système de sorption est favorable ou pas. La caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée par un facteur sans dimension R_L appelé aussi l'intensité d'adsorption [96] (Tableau I.5). Pour l'isotherme de Langmuir il est calculé selon l'équation suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + C_0 K_L} \tag{3}$$

Tableau I. 11- Valeurs de R_L et type d'isotherme

Valeurs de R_L	$R_L > 1$	$R_L = 1$	$0 < R_L < 1$	$R_L = 0$
Type d'isotherme	Défavorable	Linéaire	Favorable	Irréversible

III.8.2 Model d'isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich est utilisé pour représenter le phénomène d'adsorption non linéaire (Freundlich, 1906). C'est l'une des isothermes les plus utilisées en adsorption. Ce modèle exprime sur les hypothèses suivantes : la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes, l'adsorption multicouche avec des interactions possibles entre les molécules adsorbées [81]. Les formes linéaires et non linéaires du modèle de Freundlich sont données par les équations suivantes [93, 97] :

$$q_e = K_f + C_e^{\frac{1}{n}} \tag{4}$$

$$\log q_e = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \tag{5}$$

Avec:

- q_e (mg/g) : quantité adsorbée à l'équilibre;
- K_f : constante du modèle de Freundlich;
- C_e (mg/L) est la concentration à l'équilibre de l'adsorbat,
- $n/1$: constante tenant compte de l'intensité d'adsorption.

Il est généralement admis que des faibles valeurs de $1/n$ ($0,1 < 1/n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < 1/n < 1$) ou faible ($1/n > 1$).

III.8.3 Modèle d'isotherme de Temkin

Le modèle de Temkin suppose que l'adsorption est un processus multicouche (Temkin 1940) [98]. L'isotherme de Temkin prend en compte les interactions entre les molécules adsorbées sur la surface et les molécules en solution, ainsi que les interactions entre les molécules adsorbées elles-mêmes. Elle suppose également que l'énergie de surface de l'adsorbant est uniforme. Le modèle de Temkin est présenté par l'équation suivante:

$$q_e = RT/b_T \ln(A_T C_e) \quad (6)$$

Avec :

- C_e (mg/L): concentration à l'équilibre de l'adsorbat.
- q_e (mg/g) : quantité d'adsorption à l'équilibre.
- b_T (kJ/mol) et A_T (L/g) : constantes du modèle de Temkin.
- R : constante des gaz parfait (8.314 J/mol. K)
- T (K) : température absolue.

III.8.4 Modèle d'isotherme de Brunauer- Emmet-Teller (BET)

Ce modèle admet la formation de multicouches d'adsorbant, une distribution homogène des sites sur la surface de l'adsorbant et l'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et une deuxième énergie qui retient les couches suivantes [99, 100].

Selon la classification de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), les isothermes d'adsorption peuvent être classées en six types en fonction de la forme isotherme des paires adsorbate-adsorbate. Figure I.16 présente des boucles d'hystérésis dans différentes isothermes classées indiquant la présence de matériau mésoporeux. L'équation suivante présente la relation entre la capacité d'adsorption et la concentration à l'équilibre selon le modèle de BET :

$$\frac{1}{V \left(\left(\frac{P_0}{P} \right) - 1 \right)} = \frac{1}{C V_{ads}} + \frac{C - 1}{C V_{ads}} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (7)$$

Avec :

- V_{ads} : Quantité d'adsorbat à la pression P.
- P : Pression à l'équilibre.
- P_0 : Pression de vapeur saturante du gaz adsorbé à la température d'expérience,
- V_m : Quantité de gaz nécessaire pour recouvrir 1g d'adsorbant d'une seule couche de gaz,
- C : Constante BET donnée (approximativement) par l'équation suivante :

$$C = \exp \frac{E_1 - E_L}{RT}$$

D'où

- E_1 est la chaleur d'adsorption de la première couche.
- E_L est la chaleur de liquéfaction et R est la constante des gaz parfaits.

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

D'après la relation (7), le tracé de $\frac{1}{C V_{ads}} + \frac{C-1}{C V_{ads}} \left(\frac{P}{P_0}\right) = f\left(\frac{P}{P_0}\right)$ donne une droite du type $y = ax + b$, de pente $a = C-1/V_m C$ et d'ordonnée à l'origine égale à $b = 1/V_m C$. On peut alors déterminer V_m et C ($V_m = 1/a+b$ et $C = 1+ a/b$) Connaissant V_m , on peut alors déterminer la surface spécifique SBET avec la relation (8) :

$$S_{BET} = \frac{N}{V_M} \times V_m \times \sigma_m \quad (8)$$

Avec :

- σ_m : surface occupée par une molécule de vapeur.
- N : Nombre d'Avogadro ($6.025 \cdot 10^{23}/\text{mol}^1$).
- V_M : volume molaire (22.4 l/mole pour les gaz parfaits).

Si le gaz utilisé est l'azote, à 77° K, $\sigma = 16,2 \text{ \AA}^2$ et $V_M = 22414 \text{ cm}^3/\text{mol}$ et la relation devient: $S_{BET} = 4,37 V_m$.

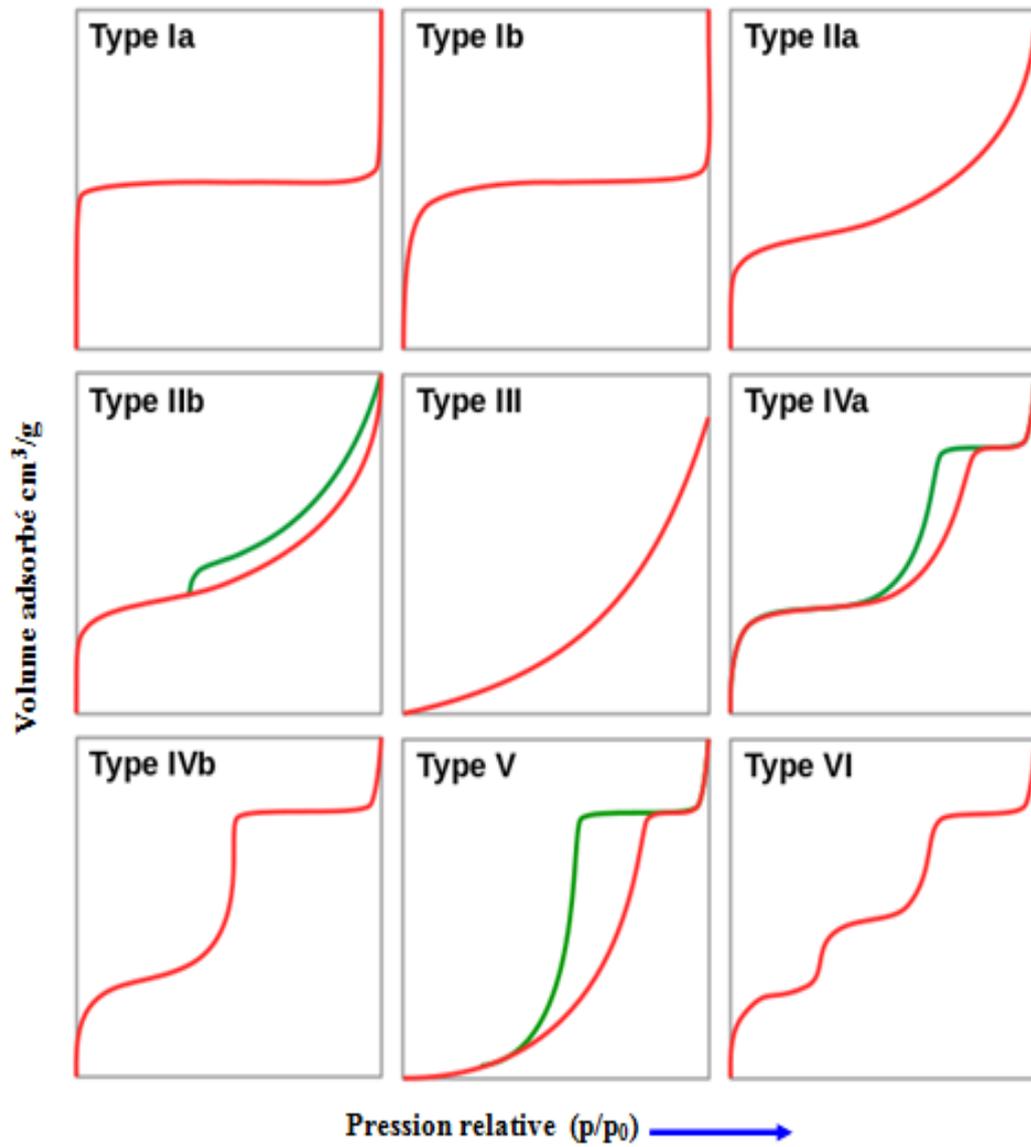


Figure I. 16 Différents types d'isothermes d'adsorption selon la classification de l'IUPAC.

III.9 Modèles cinétique de l'adsorption

Différents modèles d'étude cinétique ont été utilisés pour étudier le mécanisme du processus d'adsorption, parmi ces modèles : pseudo premier ordre, le pseudo second ordre, le modèle Elovich et le modèle de la diffusion intra particulaire.

III.9.1 Modèle Pseudo-premier-ordre

Il a été supposé que dans ce modèle [101, 102], la vitesse de sorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e et la quantité adsorbée q_t à cet instant (mg/g) et que l'adsorption est réversible. Le modèle linéaire et non linéaires de pseudo premier ordre sont présentés par les équations suivantes [103] :

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_1}{2.303} t \quad (9)$$

$$q_t = q_e \times (1 - e^{-k_1 t}) \quad (10)$$

Avec :

- q_e, q_t (mg/g) : sont respectivement la capacité d'adsorption au temps t et à l'équilibre.
- t (min) est le temps.
- K_1 (1/min) : constante de vitesse de modèle de Pseudo-premier-ordre.

III.9.2 Modèle Pseudo-deuxième-ordre

Le modèle du pseudo-second ordre de Ho [102] est généralement utilisé pour décrire les phénomènes d'adsorption de type chimisorption. Le modèle linéaire et non linéaires de pseudo deuxième ordre sont présentés par les équations suivantes [104] :

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{K_2 q_e^2} \right) + \left(\frac{1}{q_e} \right) t \quad (11)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 \times K_2 \times t}{1 + q_e \times K_2 \times t} \quad (12)$$

Avec :

- q_e, q_t (mg/g) sont respectivement la capacité d'adsorption au temps t et à l'équilibre,
- t (min) est le temps,

- K_2 (g/mg.min) est la constante de vitesse de modèle Pseudo-deuxième –ordre.

Si le modèle de pseudo-deuxième ordre décrit avec précision la cinétique d'adsorption, alors le mécanisme d'adsorption du polluant sur l'adsorbant utilisé est la chimisorption, qui implique des forces de valence par le partage ou l'échange d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbat [102].

III.9.3 Modèle Elovich

Le modèle Elovich suppose que l'énergie d'activation augmentait avec le temps d'adsorption et que la surface de l'adsorbant est hétérogène. L'équation d'Elovich est applicable à la sorption chimique sur des surfaces de solide énergétiquement hétérogènes. Le modèle linéaire Elovich est présenté par l'équation suivante :

$$q_e = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(\alpha\beta) + \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln t \quad (13)$$

Avec :

- α : vitesse initiale d'adsorption en (mg/g min).
- β : constante de sorption liée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en (g/mg).

III.9.4 Modèle de diffusion intra - particulaire

Le modèle de diffusion intra-particule peut être utile pour identifier les voies de réaction et les mécanismes d'adsorption et prédire l'étape de contrôle de la vitesse. Dans un processus de sorption solide-liquide, le transfert d'adsorbant est souvent caractérisé par une diffusion de film (également appelée diffusion externe), une diffusion de surface et une diffusion de pores, ou une diffusion combinée de surface et de pores. La transformation linéaire du modèle de diffusion intra-particule [105] est exprimé par l'équation suivante :

$$q_e = K_{\text{dif}} t^{0.5} + C \quad (14)$$

Avec:

- K_{dif} (mg/g. min^{1/2}) est la constante de vitesse du modèle de diffusion intra-particule.
- C (mg/g) est une constante associée à l'épaisseur de la couche limite.
-

Les étapes de processus de transfert de matière lors de l'adsorption par un adsorbant poreux sont illustrées dans la figure I.17. La première étape est le transfert en phase de solution (connu sous le nom de « transfert en masse » ; se produit rapidement), qui peut se produire instantanément après le transfert de l'adsorbant dans la solution d'adsorbat. La deuxième étape est la « diffusion en film » (se produit lentement). Dans cette étape, les molécules d'adsorbat sont transportées de la phase liquide à la surface externe de l'adsorbant à travers une couche ou un film. La troisième étape implique la diffusion des molécules d'adsorbat de l'extérieur de l'adsorbant dans les pores de l'adsorbant, le long des surfaces des parois des pores, ou les deux (appelée «diffusion intra-particulaire»); se produit lentement). La dernière étape, la fixation par adsorption, se produit souvent très rapidement [106].

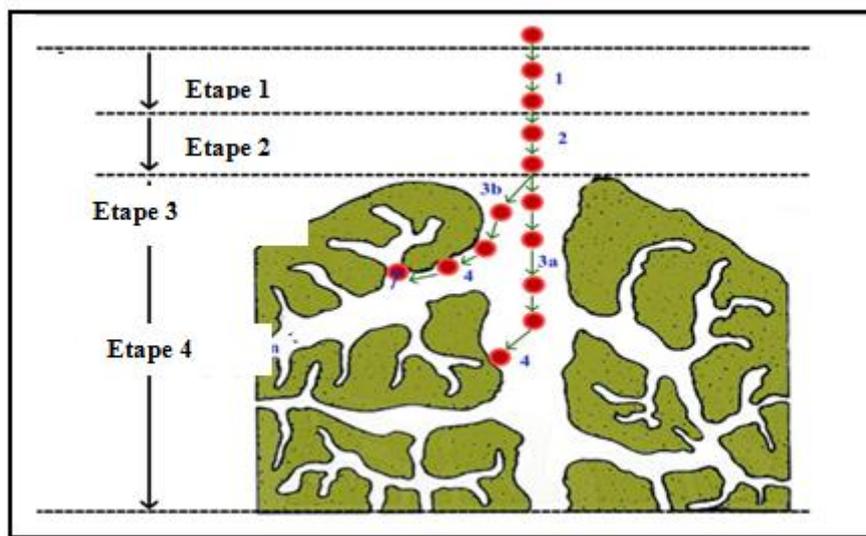


Figure I. 17. Processus de transfert lors de l'adsorption par un adsorbant poreux [106].

IV. Adsorbants**IV.1 Généralité**

Depuis l'Antiquité, les adsorbants sont utilisés pour la purification d'huile et la désalinisation d'eau. Les premières mesures quantitatives de constituants adsorbés ont eu lieu dans les années 1770 et les premières mesures de chaleur d'adsorption sont publiées en 1854. Les premiers adsorbants utilisés sont les argiles et les terres décolorantes, puis à la fin du 19ème siècle le charbon actif a été découvert. Entre 1940 et 1950, les gels de silice, les zéolithes naturelles et synthétiques ont reconnus leurs propriétés d'adsorption spectaculaire [18]. Les adsorbants sont caractérisés par leur structure texturale, avec des pores de différent diamètre (pour les mésopores le diamètre des pores compris entre 20 nm et 50 nm). La taille des micropores détermine l'accessibilité des molécules adsorbables à la surface interne d'adsorption, il est donc possible de caractériser les adsorbants par la distribution de la taille des pores.

Les adsorbants idéaux pour l'élimination efficace des polluants doivent posséder les propriétés suivantes : grande capacité d'adsorption, taux d'adsorption rapide, rentabilité, non toxique pour l'environnement, facile à séparer et réutilisable. La figure I.18, présente une large gamme d'adsorbants intensivement utilisé pour l'élimination des colorants, il s'agit de : le charbon actif, les argiles, les biosorbents, les déchets solides agricoles, le graphène, les polymères, les oxydes métalliques et les adsorbants à base de sous-produits industriels [84, 107-113].

Le coût des adsorbants est un autre facteur crucial qui doit être pris en considération pour une utilisation pratique. Cependant, les recherches ont rarement rapporté l'estimation du coût des adsorbants synthétisés dans leurs recherches et la plupart des études sont limitées à l'échelle du laboratoire et l'évaluation des coûts est généralement négligée. Par conséquent, l'estimation des coûts des adsorbants est un processus complet, de nombreux facteurs doivent être pris en considération, tels que le transport, la disponibilité, le processus de fabrication et les problèmes de durée de vie.

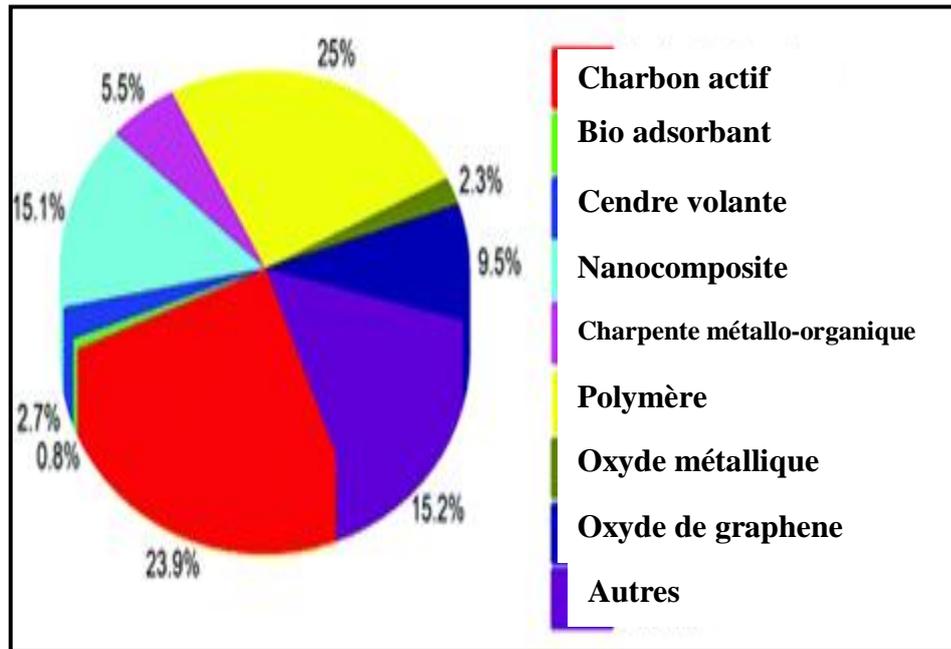


Figure I. 18. Différent adsorbent utilise pour l'élimination des colorants [11]

IV.2 Adsorbants composite

Le défi critique dans le processus d'adsorption est de fabriquer un adsorbant de haute performance avec des propriétés physicochimiques stables, une capacité d'adsorption élevée, une grande taille de pores avec une distribution de taille uniforme et une affinité modérée pour l'adsorption des polluants [114].

C'est dans cet axe que les chercheurs scientifiques se sont penchés pour une meilleure synthétisation d'adsorbants performants. Ils se sont infléchis sur les adsorbants composites, qui se montrent sous un mélange de deux ou plusieurs matériaux adsorbants différents qui confèrent des caractéristiques uniques au produit final avec des propriétés polyvalentes, contrairement au matériau individuel à partir duquel il est formé. Selon la littérature, les deux principaux procédés pour développer des adsorbants composites sont le mélange physique (agitation magnétique, l'ultra-sonication et les procédés de broyage à billes) [115, 116] et le mélange chimique (réaction se produit aux étapes de la synthèse, y compris les processus sol-gel et in situ) [117, 118].

IV.2.1 Argile

Les argiles sont un mélange de minéraux et d'impuretés cristallines. Souvent hydratés, de forme lamellaire ou fibreuse. Telles que les argiles sableuses, les argiles calcaires ou marnes, les argiles bitumeuses. Le terme argile désigne aussi un domaine granulométrique comprenant une proportion élevée des particules minérales (plus de 50%), dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2 \text{ nm}$) [119].

Les argiles sont des aluminosilicates plus ou moins hydratés et la majorité des minéraux argileux appartiennent au groupe des phyllosilicates. Les minéraux argileux sont formés par l'empilement de feuillets, eux même constitués d'un empilement de couches planes infinies caractérisées par l'équidistance basale d qu'est la somme des épaisseurs du feuillet et de l'inter feuillet.

Les argiles ont une structure similaire composée d'unités en couches caractérisées par une ou deux feuilles de silice tétraédriques attachées à une feuille d'aluminium octaédrique, qui sont liées ensemble principalement dans des proportions 2: 1 (T-O-T) et 1: 1 (T-O). La feuille de silice tétraédrique est composée d'unités $\text{Si}_2\text{O}_6(\text{OH})_4$ et la feuille d'aluminium octaédrique est composée d'unités $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ [120]. Figure I.19 présente la structure des minéraux argileux [121].

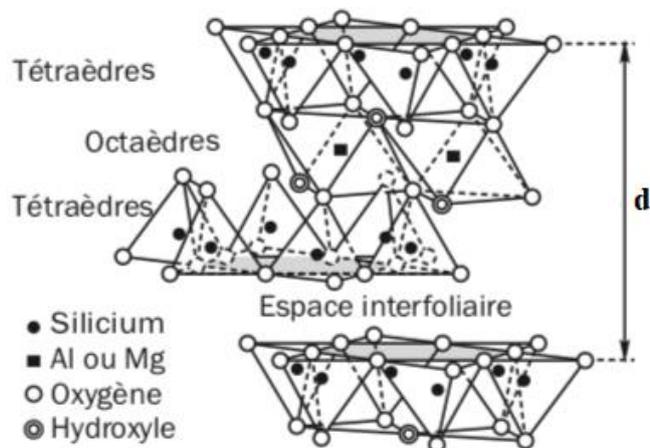


Figure I. 19. Structure des minéraux argileux [122]

Il a été démontré qu'il existe environ 30 sortes d'argiles « pures » mais la plupart des argiles « naturelles » sont des mélanges de ces différents types avec d'autres minéraux.

Les principaux types d'argiles sont la bentonite, la kaolinite, la chlorite, la montmorillonite, smectite et l'illite [123]. Même si la variété d'argiles élevées, les argiles montmorillonites sont considérées comme ayant une capacité d'adsorption importante par rapport aux autres [124].

IV.2.1.1 Adsorbent composite à base d'argile

Les adsorbants argileux sont les plus utilisés en raison de leur disponibilité, leur faible coût et leur efficacité d'adsorption. Actuellement, ils restent activement étudiés en tant qu'adsorbants potentiels, suite aux interactions adsorbant-polluant et de la compétition pour les sites d'adsorption entre polluants [125]. Les modifications apportées à l'argile par les différents procédés, à savoir, le traitement alcalin, l'activation acide, le traitement thermique et le traitement mécanique (broyage à billes), ont abouti à des matériaux adsorbants hybrides prometteurs avec un espacement basal élevé, une surface spécifique importante, une capacités d'adsorption importante, des groupements fonctionnels plus actifs et une grande affinité pour l'élimination des polluants.

Par ailleurs, les propriétés de l'argile, notamment les caractéristiques de surface, le pH et la surface spécifique, ont limité les performances en matière d'élimination de contaminants des eaux usées [126]. Aussi, les argiles mono-modifiées répondent difficilement à des systèmes d'épuration réels (coexistence de divers polluants). Les propriétés colloïdales (micro taille) présentent des difficultés importantes pour la récupération et la réutilisation de l'adsorbant argileux après utilisation [127].

Des études récentes ont montré une grande amélioration sur les performances des adsorbants composites d'argile. De nombreux chercheurs ont étudié la préparation du composite d'argile par combinaison avec d'autre matériaux, où l'efficacité d'adsorption du composite était supérieure à l'utilisation individuelle de l'argile, comme le composites charbon/argile [128, 129], composites argile-biochar [130, 131], composites d'argile/polymère [132, 133] et composite d'argile/oxyde métallique [134, 135].

IV.2.1.2 Adsorbent composite d'argile pour vert de malachite

Nous avons regroupé dans le tableau I.12, les différents adsorbants composites à base d'argile, utilisés pour l'élimination du colorant VM. Il a été observé l'utilisation de différents type d'argile, comme la bentonite, la diatomite, et la montmorillonite. Les paramètres gouvernant l'adsorption ont été pris en considération, comme l'effet du pH, le temps de contact et la masse de l'adsorbant.

Adebayo et al ont préparé un composite à partir d'argile bentonite et de pépins de pomme avec un rapport de 1:1 par pyrolyse à 400°C pendant 8h. Les résultats ont donné un abattement significatif du vert de malachite (93,41 %) par rapport à l'argile individuelle (41,92 %) [136].

Dans une autre étude, Haounati et al ont synthétisé un composite à base de montmorillonite et un tensioactif anionique et cationique et l'appliqué pour l'adsorption du colorant vert de malachite. Malgré que la surface spécifique est passée de 211,8 m²/g (montmorillonite) à 78,75 m²/g (composite), une quantité adsorbée de 399,59 mg/g au cours des 40 premières minutes a été enregistrée pour le composite, contre une quantité adsorbée de 245,97 mg/g après 120 min [137].

Tableau I. 12- Adsorbant composite d'argile pour l'adsorption du colorant vert de malachite.

Adsorbant composite d'argile	Surface spécifique (m ² /g)	Conditions expérimentales optimales	Capacité d'adsorption (mg/g)	Régénération	Références
Pépins de pomme/ bentonite	153,2	30 min, pH=2	706,72	Acétone, 6, (91-46%)	[136]
CTAB⁺/ Montmorillonite/ LSS⁻	78,75	1 g/L- pH=7, 60 min, 298 K	1021,45	Ethanol, 4, (99-82%)	[137]
Bille d'argile Dioxyde de manganèse	11,59	pH=8, 0.8 g, 70 min	58,45	-	[132]
OB/Co composite	-	pH=3- 0,3 g, 360 min	223	5 (99.8-71.3%)	[138]
Argile-silica-PEG	1144	pH=5-6, 2 h, 5 g/L, 308 K	98,42	-	[139]
Composite de matériaux minéraux	8,49	pH=8, 6-8 h, 5 g/L, 308 K	191,74	Eau, 5, (99,9-88%)	[140]
Diatomit-Ni/NiO hybrid composite	400,5	pH=7,660 min, 50 mg	308	-	[141]

IV.2.2 Alumine

Les oxyde métalliques ont reçu une attention considérable pour être utilisés dans le processus d'adsorption. Parmi ceux-ci, l'oxyde d'aluminium, dit alumine, est un matériau avec un potentiel d'application important en raison de ses propriétés physico-chimique. L'alumine Al_2O_3 , en plus de sa phase la plus stable α - Al_2O_3 , de structure corindon, compte de nombreux polymorphes (α , γ , δ , η , θ) que l'on nomme aussi alumines de transition en raison de leur apparition successive avant la structure corindon lors de la déshydratation des hydroxydes d'aluminium. Plus généralement, les alumines de transition apparaissent comme des phases intermédiaires lors d'une transformation qui tend vers une cristallisation de l'alumine en phase α . Chacun des polymorphes est observé dans une certaine plage de température [142].

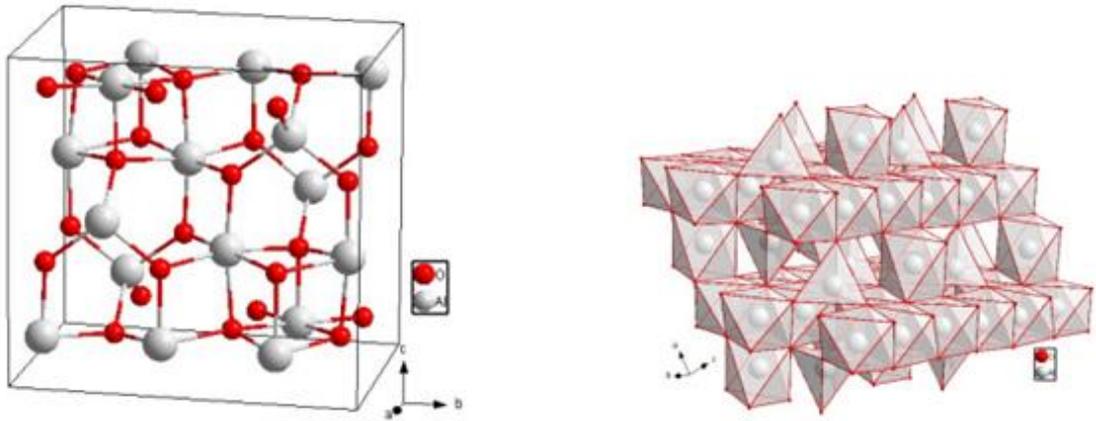


Figure I. 19. Structure de l'alumine [142]

L'alumine (Al_2O_3) a été utilisé pour différentes applications dans l'industrie en raison de ses propriétés physicochimiques telles que la légèreté, la stabilité chimique, la résistance spécifique importante notamment la résistance à la corrosion, ainsi que l'alumine à une grande stabilité thermique et une conductivité thermique élevée [143]. De plus l'alumine a reçu une attention considérable pour être utilisés dans le processus d'adsorption pour l'élimination de divers polluants des eaux usées en raison de leurs grandes surfaces spécifiques, de leur absence de toxicité et de leur stabilité thermique élevée [112].

IV.2.2.1 Adsorbant composite d'alumine

Plusieurs chercheurs ont reportés l'adsorption de divers polluants en l'adsorbant de l'alumine. Par exemple l'adsorption du colorant méthyle orange (193mg/g) [144], le colorant noir d'eriochrome (45mg/g) [145], Orange G (93.9mg/g) [146], vert de malachite (72.4 mg/g)[147]. Cependant, les propriétés de l'alumine, notamment, les caractéristiques de surface, le pH et la charge de la surface, ont limité leur performances sur différents types de contaminants des eaux usées et à titre exemple les polluants de charge positive comme les colorant cationique et métaux lourds. De plus, l'énergie de surface élevée conduit à l'agglomération des particules, ce qui diminue la surface spécifique et entraîne une faible performance d'adsorption de différents contaminants. [148].

Récemment, des études sur les adsorbants composites d'alumine ont attiré l'attention pour d'améliorer les propriétés de l'alumine et leurs performances d'adsorption pour divers polluants. De nombreux chercheurs ont étudié la préparation du composite d'oxyde d'alumine par leur combinaison avec d'autre matériaux, telle que le composite charbon-alumine pour l'élimination des métaux lourds (l'arsenic III et IV) [149], l'adsorption de bleu de méthylène et de rouge Congo par le composite alumine/zircone [150], l'adsorption des métaux lourds le (plomb et le cadmium) par le composite l'alumine/biomasse [150], l'adsorption des ions de magnésium Mg^{+2} sur le composite bentonite/ γ -alumine [151], et l'adsorption du plomb par le composite charbon active/ alumine [152].

IV.2.2.2 Adsorbant composite d'oxyde métallique pour l'élimination du colorant VM

Nous avons regroupé dans le tableau I.13, les différents adsorbants composites d'oxyde métallique éliminant le colorant vert de malachite. Guo *et al* ont démontré la préparation d'un composite d'oxyde métallique (MgO/GO) à partir d'oxyde de magnésium avec de l'oxyde de graphène et son application à l'adsorption du colorant VM. Les résultats ont indiqué que l'adsorption est caractérisés par un processus chimique sur une surface hétérogène et le pourcentage d'élimination du colorant par le oxyde métallique MgO et le composite MgO/GO est passés de 38,95 % à 98,08 % respectivement[148].

Tableau I. 11- Adsorbant composite d'oxyde métallique pour l'adsorption du colorant vert de malachite.

Adsorbant composite d'oxyde métallique	Surface spécifique (m²/g)	Conditions expérimentales optimales	Capacité d'adsorption (mg/g)	Régénération	Références
Alumine/silice mésoporeuse	-	-	1655,2	Ethanol, 5, (95-84.95%)	[153]
MgO/GO	172,70	10 min, pH=11, 100 mg/L	1275	Eau, 3,(98,08-89,54%	[148]
Oxyde métallique/ l'éthylène diamine	62,59	90 min, pH=8	574,71	Eau/Methanol, 4,	[154]
MgO/Charbon	78,23	180 min, pH=6, 270 K	1874,18	Alcohol solution, 5, (93, 71-84, 85%)	[155]

V. Références

- [1] M. Capon, V. Courilleau-Haverlant, C. Valette, *Chimie des couleurs et des odeurs, Cultures et techniques*, 1993.
- [2] D.R. Waring, G. Hallas, *The chemistry and application of dyes*, Springer Science & Business Media, 2013.
- [3] S. Hammami, *Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels*, in, Université de Marne la Vallée, 2008. Thèse de doctorat. Université de Marne la Vallée
- [4] A. Welham, *The theory of dyeing (and the secret of life)*, *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 116 (2000) 140-143.
- [5] R. Al-Tohamy, S.S. Ali, F. Li, K.M. Okasha, Y.A.-G. Mahmoud, T. Elsamahy, H. Jiao, Y. Fu, J. Sun, *A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety*, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 231 (2022) 113160.
- [6] S. Samsami, M. Mohamadizani, M.-H. Sarrafzadeh, E.R. Rene, M. Firoozbahr, *Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives*, *Process Safety and Environmental Protection*, 143 (2020) 138-163.
- [7] T. Ngulube, J.R. Gumbo, V. Masindi, A. Maity, *An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: A state-of-art review*, *Journal of environmental management*, 191 (2017) 35-57.
- [8] J. Yener, T. Kopac, G. Dogu, T. Dogu, *Adsorption of Basic Yellow 28 from aqueous solutions with clinoptilolite and amberlite*, *J. Colloid Interface Sci.*, 294 (2006) 255-264.
- [9] E. Guivarch, *Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée " Electro-Fenton": application à la minéralisation des colorants synthétiques*, in, Marne-la-Vallée, 2004. Thèse de doctorat. Marne-la-Vallée.
- [10] H.B. Mansour, O. Boughzala, d. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, R. Mosrati, *Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement*, *Revue des sciences de l'eau*, 24 (2011) 209-238.
- [11] S. Dutta, B. Gupta, S.K. Srivastava, A.K. Gupta, *Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: A critical review*, *Materials Advances*, (2021).
- [12] D. Yaseen, M. Scholz, *Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review*, *International journal of environmental science and technology*, 16 (2019) 1193-1226.
- [13] S. Benkhaya, S. M'Rabet, A. El Harfi, *Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes*, *Heliyon*, 6 (2020) e03271.

- [14] S. Benkhaya, S. M' rabet, A. El Harfi, A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes, *Inorganic Chemistry Communications*, 115 (2020) 107891.
- [15] L. Zhenwang, C. ZhenLu, L. Jianyan, The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism, in: *15th World Conference on Non-Destructive Testing*, 2000, pp. 15-21.
- [16] M. Rauf, S. Hisaindee, Studies on solvatochromic behavior of dyes using spectral techniques, *Journal of Molecular Structure*, 1042 (2013) 45-56.
- [17] S. El Harfi, A. El Harfi, Classifications, properties and applications of textile dyes: A review, *Applied Journal of Environmental Engineering Science*, 3 (2017) 00000-00003 N° 00003 (02017) 00311-00320.
- [18] Y. Li, T. Tan, S. Wang, Y. Xiao, X. Li, Highly solvatochromic fluorescence of anthraquinone dyes based on triphenylamines, *Dyes and pigments*, 144 (2017) 262-270.
- [19] H. Shindy, Fundamentals in the chemistry of cyanine dyes: A review, *Dyes and pigments*, 145 (2017) 505-513.
- [20] E. Rápó, S. Tonk, Factors affecting synthetic dye adsorption; desorption studies: a review of results from the last five years (2017–2021), *Molecules*, 26 (2021) 5419.
- [21] A. Ghaly, R. Ananthashankar, M. Alhattab, V. Ramakrishnan, Production, characterization and treatment of textile effluents: a critical review, *J Chem Eng Process Technol*, 5 (2014) 1-19.
- [22] S.-L. Lim, W.-L. Chu, S.-M. Phang, Use of *Chlorella vulgaris* for bioremediation of textile wastewater, *Bioresource technology*, 101 (2010) 7314-7322.
- [23] M. Berradi, R. Hsissou, M. Khudhair, M. Assouag, O. Cherkaoui, A. El Bachiri, A. El Harfi, Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs, *Heliyon*, 5 (2019) e02711.
- [24] S. Katakai, S. Chatterjee, M.G. Vairale, S. Sharma, S.K. Dwivedi, Concerns and strategies for wastewater treatment during COVID-19 pandemic to stop plausible transmission, *Resources, Conservation and Recycling*, 164 (2021) 105156.
- [25] S. De Gisi, G. Lofrano, M. Grassi, M. Notarnicola, Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: a review, *Sustainable Materials and Technologies*, 9 (2016) 10-40.
- [26] R. Kishor, D. Purchase, G.D. Saratale, L.F.R. Ferreira, M. Bilal, H.M. Iqbal, R.N. Bharagava, Environment friendly degradation and detoxification of Congo red dye and textile industry wastewater by a newly isolated *Bacillus cohnii* (RKS9), *Environmental Technology & Innovation*, 22 (2021) 101425.
- [27] G.A. Ismail, H. Sakai, Review on effect of different type of dyes on advanced oxidation processes (AOPs) for textile color removal, *Chemosphere*, (2021) 132906.
- [28] M.R. Singh, A. Gupta, Water pollution-sources, effects and control, Centre for Biodiversity, Department of Botany, Nagaland University, (2016).

- [29] E. Wargala, M. Sławska, A. Zalewska, M. Toporowska, Health effects of dyes, minerals, and vitamins used in cosmetics, *Women*, 1 (2021) 223-237.
- [30] A. Yildirim, Y. Bulut, Adsorption behaviors of malachite green by using crosslinked chitosan/polyacrylic acid/bentonite composites with different ratios, *Environmental Technology & Innovation*, 17 (2020) 100560.
- [31] J. Sharma, S. Sharma, V. Soni, Classification and impact of synthetic textile dyes on Aquatic Flora: A review, *Regional Studies in Marine Science*, 45 (2021) 101802.
- [32] A. Tkaczyk, K. Mitrowska, A. Posyniak, Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review, *Sci. Total Environ.*, 717 (2020) 137222.
- [33] M. Sundarrajan, S. Prabhudesai, S. Krishnamurthy, K. Rao, Effect of metanil yellow and malachite green on DNA synthesis in N-nitrosodiethylamine induced preneoplastic rat livers, (2001).
- [34] D. Shukla, M. Das, D. Kasade, M. Pandey, A.K. Dubey, S.K. Yadav, A.S. Parmar, Sandalwood-derived carbon quantum dots as bioimaging tools to investigate the toxicological effects of malachite green in model organisms, *Chemosphere*, 248 (2020) 125998.
- [35] D. Shukla, F.P. Pandey, P. Kumari, N. Basu, M.K. Tiwari, J. Lahiri, R.N. Kharwar, A.S. Parmar, Label-Free Fluorometric Detection of Adulterant Malachite Green Using Carbon Dots Derived from the Medicinal Plant Source *Ocimum tenuiflorum*, *ChemistrySelect*, 4 (2019) 4839-4847.
- [36] A. Khodabakhshi, M.M. Amin, Determination of malachite green in trout tissue and effluent water from fish farms, *International Journal of Environmental Health Engineering*, 1 (2012).
- [37] M.R. Khan, S.M. Wabaidur, R. Busquets, M.A. Khan, M.R. Siddiqui, M. Azam, Identification of malachite green in industrial wastewater using lignocellulose biomass composite bio-sorbent and UPLC-MS/MS: a green environmental approach, *Process Safety and Environmental Protection*, 126 (2019) 160-166.
- [38] Z. Zhang, K. Zhou, Y.-q. Bu, Z.-j. Shan, J.-f. Liu, X.-y. Wu, L.-q. Yang, Z.-l. Chen, Determination of malachite green and crystal violet in environmental water using temperature-controlled ionic liquid dispersive liquid-liquid microextraction coupled with high performance liquid chromatography, *Analytical Methods*, 4 (2012) 429-433.
- [39] M. Ricking, J. Schwarzbauer, A. Petra, Malachite green in suspended particulate matter and surface sediments in Germany. Report. Federal Environment Agency, Berlin, Germany, in, 2014.
- [40] S. Srivastava, R. Sinha, D. Roy, Toxicological effects of malachite green, *Aquat. Toxicol.*, 66 (2004) 319-329.
- [41] D.H.A. Sudarni, U.O. Aigbe, K.E. Ukhurebor, R.B. Onyancha, H.S. Kusuma, H. Darmokoesoemo, O.A. Osibote, V.A. Balogun, B.A. Widyaningrum, Malachite green

removal by activated potassium hydroxide clove leaf agrowaste biosorbent: Characterization, Kinetic, Isotherm, and Thermodynamic Studies, *Adsorption Science & Technology*, 2021 (2021) 1-15.

[42] T. Velpandian, K. Saha, A.K. Ravi, S.S. Kumari, N.R. Biswas, S. Ghose, Ocular hazards of the colors used during the festival-of-colors (Holi) in India—Malachite green toxicity, *Journal of hazardous materials*, 139 (2007) 204-208.

[43] M. Hisham, A Prospective Study to Assess the Severity and Outcome of Poisoning with Auramine-O and Malachite Green Dye, *EC Pharmacology and Toxicology*, 6 (2018) 491-497.

[44] B.E. Barragán, C. Costa, M.C. Marquez, Biodegradation of azo dyes by bacteria inoculated on solid media, *Dyes and pigments*, 75 (2007) 73-81.

[45] S.-J. You, J.-Y. Teng, Anaerobic decolorization bacteria for the treatment of azo dye in a sequential anaerobic and aerobic membrane bioreactor, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 40 (2009) 500-504.

[46] C.-M. Cheng, A.K. Patel, R.R. Singhanian, C.-H. Tsai, S.-Y. Chen, C.-W. Chen, C.D. Dong, Heterologous expression of bacterial CotA-laccase, characterization and its application for biodegradation of malachite green, *Bioresour. Technol.*, 340 (2021) 125708.

[47] A.S.Y. Ting, C.K.W. Cheng, K.A.A. Santiago, Decolourization of malachite green dye by endolichenic fungi from the lichen *Usnea* sp.: A novel study on their dye removal potential, *Journal of King Saud University - Science*, 33 (2021) 101579.

[48] T. Arunprasath, S. Sudalai, R. Meenatchi, K. Jeyavishnu, A. Arumugam, Biodegradation of triphenylmethane dye malachite green by a newly isolated fungus strain, *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 17 (2019) 672-679.

[49] B.K. Cardoso, G.A. Linde, N.B. Colauto, J.S. do Valle, *Panus strigellus* laccase decolorizes anthraquinone, azo, and triphenylmethane dyes, *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 16 (2018) 558-563.

[50] S. Bera, V.P. Sharma, S. Dutta, D. Dutta, Biological decolorization and detoxification of malachite green from aqueous solution by *Dietzia maris* NIT-D, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 67 (2016) 271-284.

[51] S.S. Sutar, P.J. Patil, A.S. Tamboli, D.N. Patil, O.A. Apine, J.P. Jadhav, Biodegradation and detoxification of malachite green by a newly isolated bioluminescent bacterium *Photobacterium leiognathi* strain MS under RSM optimized culture conditions, *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 20 (2019) 101183.

[52] D.C. Roy, S.K. Biswas, M.M. Sheam, M.R. Hasan, A.K. Saha, A.K. Roy, M.E. Haque, M.M. Rahman, S.-S. Tang, Bioremediation of malachite green dye by two bacterial strains isolated from textile effluents, *Current Research in Microbial Sciences*, 1 (2020) 37-43.

[53] N.H. Adenan, Y.Y. Lim, A.S.Y. Ting, Removal of triphenylmethane dyes by *Streptomyces bacillaris*: A study on decolorization, enzymatic reactions and toxicity of treated dye solutions, *Journal of Environmental Management*, 318 (2022) 115520.

- [54] A. Asfaram, M. Ghaedi, G.R. Ghezelbash, F. Pepe, Application of experimental design and derivative spectrophotometry methods in optimization and analysis of biosorption of binary mixtures of basic dyes from aqueous solutions, *Ecotoxicology and environmental safety*, 139 (2017) 219-227.
- [55] V. Alaya, R.K. Kodi, E. Ninganna, B. Gowda, M. Shivanna, Decolorization of Malachite green dye by *Stenotrophomonas maltophilia* a compost bacterium, *Bulletin of the National Research Centre*, 45 (2021) 1-13.
- [56] V. Katheresan, J. Kansedo, S.Y. Lau, Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6 (2018) 4676-4697.
- [57] H. Shon, S. Phuntsho, D. Chaudhary, S. Vigneswaran, J. Cho, Nanofiltration for water and wastewater treatment—a mini review, *Drinking Water Engineering and Science*, 6 (2013) 47-53.
- [58] R.F. Gomes, A.C.N. de Azevedo, A.G. Pereira, E.C. Muniz, A.R. Fajardo, F.H. Rodrigues, Fast dye removal from water by starch-based nanocomposites, *Journal of Colloid and Interface Science*, 454 (2015) 200-209.
- [59] N. Aryanti, A. Nafiunisa, T.D. Kusworo, D.H. Wardhani, Micellar-enhanced ultrafiltration using a plant-derived surfactant for dye separation in wastewater treatment, *Membranes*, 10 (2020) 220.
- [60] B. Van der Bruggen, L. Lejon, C. Vandecasteele, Reuse, treatment, and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes, *Environmental science & technology*, 37 (2003) 3733-3738.
- [61] N.H.H. Hairom, C.F. Soon, R.M.S.R. Mohamed, M. Morsin, N. Zainal, N. Nayan, C.Z. Zulkifli, N.H. Harun, A review of nanotechnological applications to detect and control surface water pollution, *Environmental Technology & Innovation*, 24 (2021) 102032.
- [62] M. Abbasi, M.M. Sabzehmeidani, M. Ghaedi, R. Jannesar, A. Shokrollahi, Synthesis of grass-like structured Mn-Fe layered double hydroxides/PES composite adsorptive membrane for removal of malachite green, *Applied Clay Science*, 203 (2021) 105946.
- [63] J. Long, Z. Xie, S. Xue, W. Shi, Y. Liu, Highly stable and permeable graphene oxide membrane modified by carbonylhydrazide for efficient dyes separation, *Sep. Purif. Technol.*, 298 (2022) 121586.
- [64] A. Nandoost, N. Bahramifar, A.A. Moghadamnia, S. Kazemi, Adsorption of Malachite Green (MG) as a Cationic Dye on Amberlyst 15, an Ion-Exchange Resin, *Journal of Environmental and Public Health*, 2022 (2022).
- [65] A.A. Khan, R. Ahmad, A. Khan, P.K. Mondal, Preparation of unsaturated polyester Ce (IV) phosphate by plastic waste bottles and its application for removal of Malachite green dye from water samples, *Arabian Journal of Chemistry*, 6 (2013) 361-368.

- [66] A. Iqbal, E. Cevik, A. Bozkurt, S.M.M. Asiri, O. Alagha, T.F. Qahtan, M.I. Jalees, M.U. Farooq, Ultrahigh adsorption by regenerable iron-cobalt core-shell nanospheres and their synergetic effect on nanohybrid membranes for removal of malachite green dye, *Journal of environmental chemical engineering*, 10 (2022) 107968.
- [67] D.T. Cestarolli, A. das Graças de Oliveira, E.M. Guerra, Removal of Eriochrome Black textile dye from aqueous solution by combined electrocoagulation–electroflotation methodology, *Applied Water Science*, 9 (2019) 1-5.
- [68] G. Bal, A. Thakur, Distinct approaches of removal of dyes from wastewater: A review, *Materials Today: Proceedings*, 50 (2022) 1575-1579.
- [69] M.C. Collivignarelli, A. Abbà, M. Carnevale Miino, S. Damiani, Treatments for color removal from wastewater: State of the art, *Journal of environmental management*, 236 (2019) 727-745.
- [70] H. Hamad, D. Bassyouni, E.-S. El-Ashtoukhy, N. Amin, M. Abd El-Latif, Electrocatalytic degradation and minimization of specific energy consumption of synthetic azo dye from wastewater by anodic oxidation process with an emphasis on enhancing economic efficiency and reaction mechanism, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 148 (2018) 501-512.
- [71] V.-E. Podasca, M.-D. Damaceanu, Photopolymerized films with ZnO and doped ZnO particles used as efficient photocatalysts in malachite green dye decomposition, *Applied Sciences*, 10 (2020) 1954.
- [72] Q. Xu, Z. Wang, H. Yang, Y. Xiang, G. Nie, W. Yue, Synthesis of hierarchical Cu₂CdSnS₄ by microwave-assisted transformation from precursor for photodegradation to malachite green, *J. Alloys Compd.*, 904 (2022) 163966.
- [73] S. Hashemian, Fenton-like oxidation of Malachite green solutions: kinetic and thermodynamic study, *Journal of Chemistry*, 2013 (2013).
- [74] R.M. Mohamed, D. McKinney, M.W. Kadi, I.A. Mkhallid, W. Sigmund, Platinum/zinc oxide nanoparticles: enhanced photocatalysts degrade malachite green dye under visible light conditions, *Ceram. Int.*, 42 (2016) 9375-9381.
- [75] J.A. Bañuelos, O. García-Rodríguez, A. El-Ghenymy, F.J. Rodríguez-Valadez, L.A. Godínez, E. Brillas, Advanced oxidation treatment of malachite green dye using a low cost carbon-felt air-diffusion cathode, *Journal of environmental chemical engineering*, 4 (2016) 2066-2075.
- [76] S.I. El-Hout, S.M. El-Sheikh, A. Gaber, A. Shawky, A.I. Ahmed, Highly efficient sunlight-driven photocatalytic degradation of malachite green dye over reduced graphene oxide-supported CuS nanoparticles, *J. Alloys Compd.*, 849 (2020) 156573.
- [77] M. Verma, M. Mitan, H. Kim, D. Vaya, Efficient photocatalytic degradation of Malachite green dye using facilely synthesized cobalt oxide nanomaterials using citric acid and oleic acid, *J. Phys. Chem. Solids*, 155 (2021) 110125.

- [78] X.-J. Zhou, W.-Q. Guo, S.-S. Yang, H.-S. Zheng, N.-Q. Ren, Ultrasonic-assisted ozone oxidation process of triphenylmethane dye degradation: Evidence for the promotion effects of ultrasonic on malachite green decolorization and degradation mechanism, *Bioresour. Technol.*, 128 (2013) 827-830.
- [79] S. Meena, D. Vaya, B. Das, Photocatalytic degradation of Malachite Green dye by modified ZnO nanomaterial, *Bull. Mater. Sci.*, 39 (2016) 1735-1743.
- [80] E. Baeissa, Photocatalytic degradation of malachite green dye using Au/NaNbO₃ nanoparticles, *J. Alloys Compd.*, 672 (2016) 564-570.
- [81] J. Wang, X. Guo, Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method, *Chemosphere*, 258 (2020) 127279.
- [82] R.A. Sims, S.L. Harmer, J.S. Quinton, The role of physisorption and chemisorption in the oscillatory adsorption of organosilanes on aluminium oxide, *Polymers*, 11 (2019) 410.
- [83] A. Kaushal, S. Singh, Adsorption phenomenon and its application in removal of lead from wastewater: a review, *Int. J. Hydrol*, 1 (2017) 38-47.
- [84] R. Bushra, S. Mohamad, Y. Alias, Y. Jin, M. Ahmad, Current approaches and methodologies to explore the perceptible adsorption mechanism of dyes on low-cost agricultural waste: A review, *Microporous Mesoporous Mater.*, 319 (2021) 111040.
- [85] J.M. Montgomery, Water treatment: principles and design, in: *Water treatment: Principles and design*, John Wiley & Sons, 1985.
- [86] W.J. Weber Jr, P.M. McGinley, L.E. Katz, Sorption phenomena in subsurface systems: concepts, models and effects on contaminant fate and transport, *Water Res.*, 25 (1991) 499-528.
- [87] Y. Zhou, J. Lu, Y. Zhou, Y. Liu, Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: a review, *Environmental pollution*, 252 (2019) 352-365.
- [88] C. Giles, T. MacEwan, S. Nakhwa, D. Smith, 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)*, (1960) 3973-3993.
- [89] J.S. Piccin, T.R.S.A. Cadaval, L.A.A.d. Pinto, G.L. Dotto, Adsorption isotherms in liquid phase: experimental, modeling, and interpretations, in: *Adsorption processes for water treatment and purification*, Springer, 2017, pp. 19-51.
- [90] L. Kong, H. Adidharma, A new adsorption model based on generalized van der Waals partition function for the description of all types of adsorption isotherms, *Chemical Engineering Journal*, 375 (2019) 122112.
- [91] S. Azizian, S. Eris, L.D. Wilson, Re-evaluation of the century-old Langmuir isotherm for modeling adsorption phenomena in solution, *Chemical physics*, 513 (2018) 99-104.

- [92] K. Vijayaraghavan, T. Padmesh, K. Palanivelu, M. Velan, Biosorption of nickel (II) ions onto *Sargassum wightii*: application of two-parameter and three-parameter isotherm models, *Journal of hazardous materials*, 133 (2006) 304-308.
- [93] M.E. González-López, C.M. Laureano-Anzaldo, A.A. Pérez-Fonseca, M. Arellano, J.R. Robledo-Ortíz, A critical overview of adsorption models linearization: methodological and statistical inconsistencies, *Separation & Purification Reviews*, (2021) 1-15.
- [94] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids, *Journal of the American Chemical society*, 38 (1916) 2221-2295.
- [95] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical society*, 40 (1918) 1361-1403.
- [96] T.W. Weber, R.K. Chakravorti, Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers, *AIChE J.*, 20 (1974) 228-238.
- [97] H. Freundlich, Über die adsorption in lösungen, *Z. Phys. Chem.*, 57 (1907) 385-470.
- [98] M. Temkin, V. Pyzhev, Recent modifications to Langmuir isotherms, (1940).
- [99] M. Benjelloun, Y. Miyah, G. Akdemir Evrendilek, F. Zerrouq, S. Lairini, Recent Advances in Adsorption Kinetic Models: Their Application to Dye Types, *Arabian Journal of Chemistry*, 14 (2021) 103031.
- [100] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309-319.
- [101] S.K. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar*, 24 (1898) 1-39.
- [102] Y.-S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.*, 34 (1999) 451-465.
- [103] S. Lagergren, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kungliga svenska vetenskapsakademiens. Handlingar*, 24 (1898) 1-39.
- [104] J. Wang, X. Guo, Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods, *J. Hazard. Mater.*, 390 (2020) 122156.
- [105] W.J. Weber Jr, J.C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *Journal of the sanitary engineering division*, 89 (1963) 31-59.
- [106] H.N. Tran, S.-J. You, A. Hosseini-Bandegharaei, H.-P. Chao, Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review, *Water Research*, 120 (2017) 88-116.
- [107] T. Zhang, W. Wang, Y. Zhao, H. Bai, T. Wen, S. Kang, G. Song, S. Song, S. Komarneni, Removal of heavy metals and dyes by clay-based adsorbents: From natural clays to 1D and 2D nano-composites, *Chemical Engineering Journal*, 420 (2021) 127574.

- [108] M. Sultana, M.H. Rownok, M. Sabrin, M.H. Rahaman, S.M.N. Alam, A review on experimental chemically modified activated carbon to enhance dye and heavy metals adsorption, *Cleaner Engineering and Technology*, 6 (2022) 100382.
- [109] P. Saravanan, J. Josephraj, B. Pushpa Thillainayagam, A comprehensive analysis of biosorptive removal of basic dyes by different biosorbents, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 16 (2021) 100560.
- [110] J. Wang, J. Zhang, L. Han, J. Wang, L. Zhu, H. Zeng, Graphene-based materials for adsorptive removal of pollutants from water and underlying interaction mechanism, *Advances in Colloid and Interface Science*, 289 (2021) 102360.
- [111] Momina, K. Ahmad, Study of different polymer nanocomposites and their pollutant removal efficiency: Review, *Polymer*, 217 (2021) 123453.
- [112] L. Wang, C. Shi, L. Pan, X. Zhang, J.-J. Zou, Rational design, synthesis, adsorption principles and applications of metal oxide adsorbents: A review, *Nanoscale*, 12 (2020) 4790-4815.
- [113] S. Mishra, L. Cheng, A. Maiti, The utilization of agro-biomass/byproducts for effective bio-removal of dyes from dyeing wastewater: A comprehensive review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9 (2021) 104901.
- [114] K.A. Rocky, A. Pal, T.H. Rupam, M.L. Palash, B.B. Saha, Recent advances of composite adsorbents for heat transformation applications, *Thermal Science and Engineering Progress*, 23 (2021) 100900.
- [115] M. Houari, B. Hamdi, O. Bouras, J.-C. Bollinger, M. Baudu, Static sorption of phenol and 4-nitrophenol onto composite geomaterials based on montmorillonite, activated carbon and cement, *Chemical Engineering Journal*, 255 (2014) 506-512.
- [116] S. Pourshadlou, I. Mobasherpour, H. Majidian, E. Salahi, F.S. Bidabadi, C.-T. Mei, M. Ebrahimi, Adsorption system for Mg²⁺ removal from aqueous solutions using bentonite/ γ -alumina nanocomposite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 568 (2020) 245-254.
- [117] K.M. Sukhyy, E.A. Belyanovskaya, Y.N. Kozlov, E.V. Kolomiyets, M.P. Sukhyy, Structure and adsorption properties of the composites 'silica gel-sodium sulphate', obtained by sol-gel method, *Applied Thermal Engineering*, 64 (2014) 408-412.
- [118] Z. Sun, G. Yao, M. Liu, S. Zheng, In situ synthesis of magnetic MnFe₂O₄/diatomite nanocomposite adsorbent and its efficient removal of cationic dyes, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 71 (2017) 501-509.
- [119] S. Guggenheim, R. Martin, Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees, *Clays and clay minerals*, 43 (1995) 255-256.
- [120] E. Abu-Danso, S. Peräniemi, T. Leiviskä, T. Kim, K.M. Tripathi, A. Bhatnagar, Synthesis of clay-cellulose biocomposite for the removal of toxic metal ions from aqueous medium, *Journal of hazardous materials*, 381 (2020) 120871.

- [121] I. Wilson, Applied Clay Mineralogy. Occurrences, processing and application of kaolins, bentonite, palygorskite-sepiolite, and common clays. Haydn H. Murray. Developments in Clay Science, volume 2, Elsevier Science, Amsterdam, 2007, 180+ viii pp. ISBN-13: 978-0-444-51701-2, ISBN-10: 0-444-51701-4. Price: USD \$145, EUR€ 120, GBP£ 83, in, Clay Minerals Society, 2007.
- [122] T.S. Gaaz, A.B. Sulong, A.A.H. Kadhum, A.A. Al-Amiery, M.H. Nassir, A.H. Jaaz, The impact of halloysite on the thermo-mechanical properties of polymer composites, *Molecules*, 22 (2017) 838.
- [123] A.A. Adeyemo, I.O. Adeoye, O.S. Bello, Adsorption of dyes using different types of clay: a review, *Applied Water Science*, 7 (2017) 543-568.
- [124] I. Chaari, M. Medhioub, F. Jamoussi, Use of clay to remove heavy metals from Jebel Chakir landfill leachate, *Journal of Applied Sciences in Environmental Sanitation*, 6 (2011) 143-148.
- [125] R. Novikau, G. Lujaniene, Adsorption behaviour of pollutants: Heavy metals, radionuclides, organic pollutants, on clays and their minerals (raw, modified and treated): A review, *Journal of environmental management*, 309 (2022) 114685.
- [126] H. Han, M.K. Rafiq, T. Zhou, R. Xu, O. Mašek, X. Li, A critical review of clay-based composites with enhanced adsorption performance for metal and organic pollutants, *Journal of hazardous materials*, 369 (2019) 780-796.
- [127] Y. Yao, B. Gao, J. Fang, M. Zhang, H. Chen, Y. Zhou, A.E. Creamer, Y. Sun, L. Yang, Characterization and environmental applications of clay–biochar composites, *Chem. Eng. J.*, 242 (2014) 136-143.
- [128] F. Marrakchi, M. Bouaziz, B. Hameed, Activated carbon–clay composite as an effective adsorbent from the spent bleaching sorbent of olive pomace oil: Process optimization and adsorption of acid blue 29 and methylene blue, *Chem. Eng. Res. Des.*, 128 (2017) 221-230.
- [129] X. Yang, F. Li, M. Xia, F. Luo, Y. Jiang, Investigation on the micro-structure and adsorption capacity of cellulosic biomass carbon based montmorillonite composite, *Microporous Mesoporous Mater.*, 256 (2018) 18-24.
- [130] S. Chen, M. Zhou, H.-F. Wang, T. Wang, X.-S. Wang, H.-B. Hou, B.-Y. Song, Adsorption of reactive brilliant red X-3B in aqueous solutions on clay–biochar composites from bagasse and natural attapulgite, *Water*, 10 (2018) 703.
- [131] M.C. Qhubu, L.G. Mgidlana, L.M. Madikizela, V.E. Pakade, Preparation, characterization and application of activated clay biochar composite for removal of Cr (VI) in water: Isotherms, kinetics and thermodynamics, *Mater. Chem. Phys.*, 260 (2021) 124165.
- [132] M. Mohapi, J.S. Sefadi, M.J. Mochane, S.I. Magagula, K. Lebelo, Effect of LDHs and other clays on polymer composite in adsorptive removal of contaminants: a review, *Crystals*, 10 (2020) 957.

- [133] I. Gardi, Y.G. Mishaël, Designing a regenerable stimuli-responsive grafted polymer-clay sorbent for filtration of water pollutants, *Science and technology of advanced materials*, 19 (2018) 588-598.
- [134] B. Yahyaei, S. Azizian, A. Mohammadzadeh, M. Pajohi-Alamoti, Preparation of clay/alumina and clay/alumina/Ag nanoparticle composites for chemical and bacterial treatment of waste water, *Chem. Eng. J.*, 247 (2014) 16-24.
- [135] R.R. Pawar, M. Kim, J.-G. Kim, S.-M. Hong, S.Y. Sawant, S.M. Lee, Efficient removal of hazardous lead, cadmium, and arsenic from aqueous environment by iron oxide modified clay-activated carbon composite beads, *Applied Clay Science*, 162 (2018) 339-350.
- [136] M.A. Adebayo, J.I. Adebomi, T.O. Abe, F.I. Areo, Removal of aqueous Congo red and malachite green using ackee apple seed–bentonite composite, *Colloid and Interface Science Communications*, 38 (2020) 100311.
- [137] R. Haounati, H. Ouachtak, R. El Haouti, S. Akhouairi, F. Largo, F. Akbal, A. Benlhachemi, A. Jada, A.A. Addi, Elaboration and properties of a new SDS/CTAB@Montmorillonite organoclay composite as a superb adsorbent for the removal of malachite green from aqueous solutions, *Separation and Purification Technology*, 255 (2021) 117335.
- [138] M.A. Salam, M.R. Abukhadra, A. Adlii, Insight into the adsorption and photocatalytic behaviors of an organo-bentonite/Co₃O₄ green nanocomposite for malachite green synthetic dye and Cr (VI) metal ions: application and mechanisms, *ACS omega*, 5 (2020) 2766.
- [139] P.S. Suchithra, L. Vazhayal, A. Peer Mohamed, S. Ananthakumar, Mesoporous organic–inorganic hybrid aerogels through ultrasonic assisted sol–gel intercalation of silica–PEG in bentonite for effective removal of dyes, volatile organic pollutants and petroleum products from aqueous solution, *Chem. Eng. J.*, 200-202 (2012) 589-600.
- [140] E. Wang, L. Hu, S. Lei, S. Zhang, S. Zhang, W. Gong, Influence of calcination atmosphere on adsorptive performance of composite minerals materials, *Applied Clay Science*, 118 (2015) 138-150.
- [141] M.R. Abukhadra, M.A. Sayed, A.M. Rabie, S.A. Ahmed, Surface decoration of diatomite by Ni/NiO nanoparticles as hybrid composite of enhanced adsorption properties for malachite green dye and hexavalent chromium, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 577 (2019) 583-593.
- [142] N. Salles, Etude des différents polymorphes de l'alumine et des phases transitoires apparaissant lors des premiers stades d'oxydation de l'aluminium: simulation à l'échelle atomique par un modèle à charges variables en liaisons fortes, in, Université de Bourgogne, 2014.
- [143] M.A. Bekhti, M.S.e. Belardja, M. Lafjah, F. Chouli, A. Benyoucef, Enhanced tailored of thermal stability, optical and electrochemical properties of PANI matrix containing Al₂O₃ hybrid materials synthesized through in situ polymerization, *Polym. Compos.*, 42 (2021) 6-14.

- [144] B. Yahyaei, S. Azizian, Rapid adsorption of anionic dyes by ordered nanoporous alumina, *Chem. Eng. J.*, 209 (2012) 589-596.
- [145] J. El Gaayda, R.A. Akbour, F.E. Titchou, H. Afanga, H. Zazou, C. Swanson, M. Hamdani, Uptake of an anionic dye from aqueous solution by aluminum oxide particles: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies, *Groundwater for Sustainable Development*, 12 (2021) 100540.
- [146] S. Banerjee, S. Dubey, R.K. Gautam, M. Chattopadhyaya, Y.C. Sharma, Adsorption characteristics of alumina nanoparticles for the removal of hazardous dye, Orange G from aqueous solutions, *Arabian Journal of Chemistry*, 12 (2019) 5339-5354.
- [147] E. Mohammadifar, F. Shemirani, B. Majidi, M. Ezoddin, Application of modified nano- γ -alumina as an efficient adsorbent for removing malachite green (MG) from aqueous solution, *Desalination and Water Treatment*, 54 (2015) 758-768.
- [148] T. Guo, C. Bulin, Facile fabrication of MgO/graphene oxide composite as an efficient adsorbent for rapid removal of aqueous organic dyes: Performance evaluation and mechanistic investigation, *J. Phys. Chem. Solids*, 158 (2021) 110251.
- [149] M. Karmacharya, V.K. Gupta, I. Tyagi, S. Agarwal, V. Jha, Removal of As (III) and As (V) using rubber tire derived activated carbon modified with alumina composite, *J. Mol. Liq.*, 216 (2016) 836-844.
- [150] A.O. Adesina, O.A. Elvis, N.D. Mohallem, S.J. Olusegun, Adsorption of Methylene blue and Congo red from aqueous solution using synthesized alumina–zirconia composite, *Environ. Technol.*, 42 (2021) 1061-1070.
- [151] S. Pourshadlou, I. Mobasherpour, H. Majidian, E. Salahi, F. Shirani Bidabadi, C.-T. Mei, M. Ebrahimi, Adsorption system for Mg²⁺ removal from aqueous solutions using bentonite/ γ -alumina nanocomposite, *J. Colloid Interface Sci.*, 568 (2020) 245-254.
- [152] K.S. Harsha, M. Murthy, L. Udayasimha, D. Rangappa, Synthesis and characterization of activated carbon coated alumina as nano adsorbent, *Materials Today: Proceedings*, 4 (2017) 12321-12327.
- [153] A. Chatterjee, S. Shamim, A.K. Jana, J.K. Basu, Insights into the competitive adsorption of pollutants on a mesoporous alumina–silica nano-sorbent synthesized from coal fly ash and a waste aluminium foil, *RSC advances*, 10 (2020) 15514-15522.
- [154] A. Qaiyum, R. Kumari, J. Mohanta, P.P. Samal, S. Dutta, B. Dey, S. Dey, Adsorptive Removal of Malachite Green from Water Using Ethylenediamine Fabricated Ni–Cr Bimetallic Composite, *Journal of Cluster Science*, (2022) 1-13.
- [155] Q. Zhang, T. Cheng, Q. Lin, C. Fang, Facile preparation of robust dual MgO-loaded carbon foam as an efficient adsorbent for malachite green removal, *Environ. Res.*, 195 (2021) 110698.

CHAPITRE

II

I. Introduction

Dans le présent chapitre, nous présenterons brièvement les techniques expérimentales utilisées concernant la préparation des adsorbants, les caractérisations physico-chimiques des matériaux, ainsi que les conditions expérimentales de ces analyses. Nous décrirons aussi, les protocoles expérimentaux utilisés pour les essais d'adsorption du colorant vert de malachite (VM).

En premier, seront exposés les matériaux utilisés : leur préparation, leur purification et leur modification, suivie d'une présentation technique des différents appareils de caractérisation. Il s'agit de : la mesure de la surface spécifique par la méthode de BET, la spectroscopie à fluorescence X (XRF), la diffraction des rayons X (DRX), la spectrophotométrie infrarouge (FT-IR), analyse thermogravimétrique (ATG) et la microscopie électronique à balayage (MEB). Ainsi que, nous évoquerons une analyse sur la charge de la surface de l'adsorbant (pHpzc) et la technique du dosage, en l'occurrence la spectrophotométrie UV-Visible.

En second lieu, nous décrirons les protocoles expérimentaux utilisés pour les expériences de l'adsorption du colorant VM sur les adsorbants

II. Matériaux utilisés

II.1 Alun

L'alun est un matériau utilisé dans le domaine de traitement des eaux. L'objectif était de tester et valoriser cette nouvelle matrice dans le domaine de l'adsorption. Les échantillons utilisés dans cette étude ont été procurés du marché local sous forme de cristaux (Figure II.1). Les cristaux d'alun ont été nettoyés puis séchés à température ambiante (a). Ensuite, l'échantillon est broyé, tamisé à la taille de 125 μm et stocké dans un dessiccateur jusqu'à son utilisation (b).



Figure II. 1. Alun.

Tableau II. 1. Propriétés d'alun utilisé

Propriétés	pH	Conductivité (S)	Couleur	Solubilité
Alun $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$	2.3	11.99	Blanche	Soluble dans l'eau

II.2 Alumine

Différentes méthodes de synthèse ont été utilisées pour la synthèse des d'oxydes métalliques comme : la précipitation chimique, la synthèse hydrothermique, la méthode solvothermique, et la synthèse par voie sol-gel [1]. Parmi ces oxydes métalliques l'oxyde d'aluminium ou alumine formule chimique Al_2O_3 .

Différentes méthodes ont été rapportée pour la synthèse de l'alumine, dont : la synthèse de γ -alumine à partir de résidus d'aluminium par précipitation suivie d'une calcination à $600^\circ C$ pendant 3h [2], la méthode solvothermique on utilisant des solutions de nitrate d'aluminium et de NaOH suivie d'une calcination à $600^\circ C$ pendant 12h [3], la méthode de sol-gel précipitation dans l'éthanol par $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ suivie d'une calcination à $600^\circ C$ pendant 3 heures [4], la décomposition thermique de l'alun d'ammonium [5], la synthèse de alumine à partir une de l'argile de kaolin par la méthode de désalumination, la précipitation puis la calcination à $800^\circ C$ pendant 2h [6] et la méthode sol-gel en utilisant les sels d'aluminium [7].

Pour le présent travail, l'alumine a été synthétisée suite à la décomposition thermique d'alun. De petits cristaux d'alun (Figure II. 2) ont été broyés (après avoir été nettoyés et séchés à température ambiante) puis calciné directement dans d'un four à moufle pendant 15 min à $1000^\circ C$. Ensuite, la poudre blanche obtenue a été tamisée ($125 \mu m$) et stockée dans un dessiccateur jusqu'à l'utilisation.

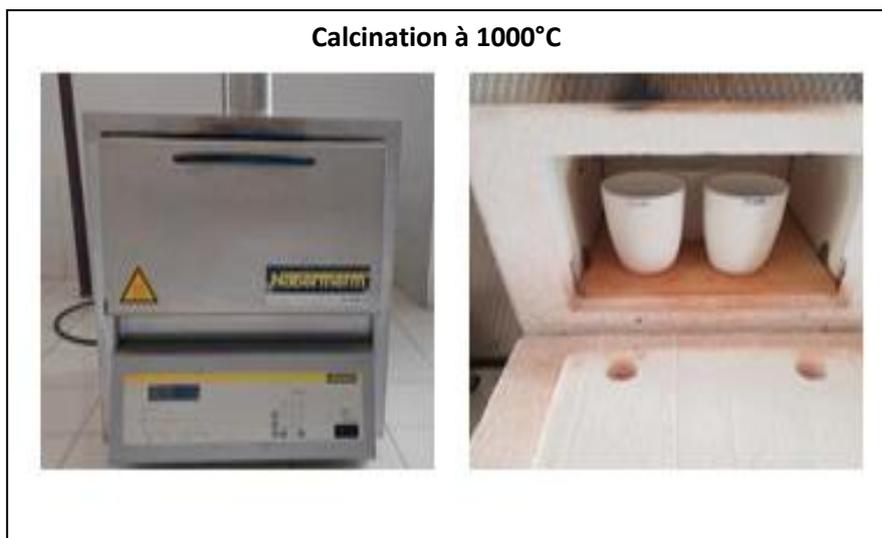


Figure II. 2. Alumine synthétisée

II.3 Argile

Nous nous sommes intéressés dans cette étude à la bentonite Montmorionitique, de couleur blanche à blanc grisâtre, extraite de gisement de Roussel de la ville de Maghnia (Tlemcen- Algérie) (Figure II. 3-4). Elle est commercialisée par la société Algérienne ENOF (Entreprise Nationale des Substances Utiles et Matériaux non Ferreux). La composition chimique et les caractéristiques de cette argile sont présentées dans tableau II. 2 et 3 respectivement.

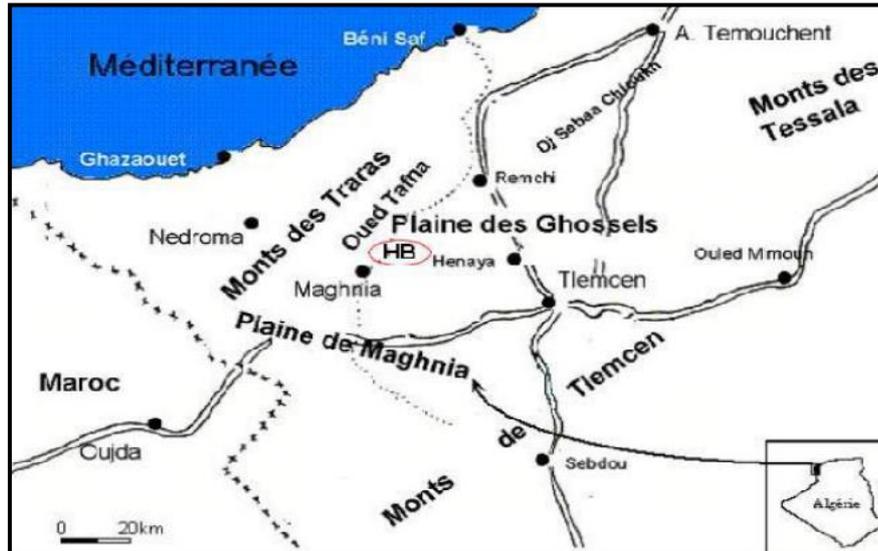


Figure II- 3. Situation géographique de la zone de Ghossel.



Figure II- 4. Zone d'échantillonnage au niveau de la carrière du site de Roussel.

Table II- 2. Composition chimique de l'argile brute utilisé [8].

Composition chimique (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	TiO ₂	Na ₂ O	SO ₃	PAF
Argile brute	69,7	14,67	1.07	1,16	0.30	0,76	0,16	0,5	0,91	11

Table II. 3. Caractéristiques de l'argile brute utilisé [8].

Caractéristiques	Surface spécifique (m ² /g)	Humidité (%)	Capacité d'échange cationique CEC (még/100g)	pH
Argile brute	32.11	22,48	95	6,25

Selon les données du tableau II.3, les oxydes prédominants dans la composition chimique de cette argile brute sont la silice (SiO₂) avec 69.7% et l'alumine (Al₂O₃) avec 14.67%. Cela indique que la structure de cette argile correspond à deux couches siliceuses pour une couche alumineuse (une argile type 2/1) [9]. Nous avons observés aussi que le rapport SiO₂/Al₂O₃ égale à 4,75. D'après la littérature, ce rapport présente le degré de pureté d'une bentonite en son contenu de montmorillonite, notamment sa valeur varie entre 2 et 5,5 [10].

Pour le présent travail, nous avons utilisé directement une argile purifiée et activée obtenu de laboratoire de chimie de polymère de l'université d'Oran1 Ahmed Ben Bella et le protocole de la purification et l'activation avec l'acide est présentée en détail ci-dessous :

II.3.1 Purification de l'argile

La purification de l'argile consiste à éliminer les impuretés cristallines (quartz, feldspath, calcite...) [12]. Pour extraire la phase argileuse montmorillonite de l'échantillon d'argile brute, plusieurs procédés sont nécessaires, principalement basés sur la sédimentation et des traitements chimiques spécifiques. Ces procédés permettent d'éliminer les impuretés identifiées lors de la caractérisation de l'échantillon à l'aide de différentes méthodes physiques et chimiques.

Dans le cadre de l'expérience, une masse de 10 g d'argile brute est mélangée à 1 litre d'eau distillée. Ce mélange est agité pendant 2 heures à température ambiante afin de bien disperser les feuillets d'argile. Ensuite, la suspension argileuse est laissée au repos dans un récipient d'une capacité d'1 litre pendant 2 heures. Après 17 heures de décantation, la partie surnageant de la suspension est prélevée et filtrée. Le matériau récupéré est ensuite séché à une température de 80°C pendant toute une nuit, donnant ainsi une poudre avec un diamètre inférieur à 2 µm. Le rendement de cette opération est relativement faible, se situant autour de 6 à 7 %. Par conséquent, il est nécessaire d'associer un traitement chimique pour éliminer les impuretés restantes.

II.3.2 Activation de l'argile par l'acide sulfurique (H₂SO₄)

L'activation acide comprend le traitement de l'argile avec une solution d'acide (H₂SO₄ ou HCl) dans le but d'augmenter la surface spécifique, la porosité de la surface de l'argile, l'élimination de plusieurs impuretés minérales et l'enlèvement des cations de la couche octaédrique. Le processus d'activation acide détruit une partie de la structure d'argile, il enlève le fer, l'aluminium et le magnésium de la couche octaédrique pour donner une argile échangée par des protons [11]. L'activation de l'argile a été réalisée selon le protocole suivi au Laboratoire Environnement et Minéralurgie [12].

Dans un erlenmeyer, 30 g de la bentonite est versé dans un volume de 120 ml d'eau distillée puis agité à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 2 h à température ambiante. Ensuite, 100 ml d'une solution d'acide sulfurique (H₂SO₄) 0,25 M est ajoutée et le mélange obtenu est maintenu pendant 48h sous agitation. Après filtration et lavage à plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à un pH = 7, et l'argile obtenu est séché dans l'étuve à 105 °C pendant 24 h, puis broyer et stocké dans un dessiccateur jusqu'à son utilisation.

II. 4. Préparation du composite Alumine/Argile-H⁺

Dans cette partie de notre travail, nous avons préparé le composite Alumine/Argile-H⁺ à l'aide de bentonite activée à partir d'une argile (de structure Montmorillonitique constituée d'un aluminosilicate activée cationiquement par une solution d'acide sulfurique) et l'alumine synthétisée à partir de l'alun. La préparation du composite a été réalisée selon le procédé de mélange physique [13], en utilisant une méthode similaire à celle décrite par S. Pourshadlou, et al.[14]. Le protocole de la préparation du composite est présenté dans la figure I.5. Pour ce faire, dans un erlenmeyer nous avons versé un volume d'eau distillée de 100 mL et un mélange de 75 % d'argile activée avec 25 % d'alumine synthétisée. La solution ainsi obtenue est remuée à l'aide d'un agitateur magnétique (1200 tr/min) pendant 03 h à température ambiante. La suspension a été filtrée et séchée à 105°C pendant une nuit. Enfin, le composite obtenu a été broyé dans mortier, tamisé et stocké dans un dessiccateur jusqu'à son utilisation.



Figure II- 5. Protocole de la préparation du composite Alumine/Argile-H⁺

III. Réactifs

Tous les réactifs utilisés sont de qualité "pour analyse" et utilisés sans purification ultérieure. Lors de toutes les études menées au cours de ces expériences, les solutions utilisées sont :

- Acétone (C_3H_6O) de qualité Merck (99,9 %, $d = 0,792$).
- Chlorure de sodium (NaCl) de qualité Merck (99,5 %).
- Colorant vert de malachite.
- Hydroxyde de sodium NaOH de qualité Prolabo (98 %).
- Solution d'acide chlorhydrique (HCl) de qualité Merck (25 %, $d = 1,18$).
- Solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) de qualité Merck (95-97 %, $d = 1,83$).

IV. Appareillages et techniques de caractérisation

IV.1 Spectrométrie de fluorescence X (XRF)

La spectrométrie par fluorescence X ou XRF est une méthode analytique permettant d'avoir des quantitatives élémentaires. Le principe est basé sur le bombardement de la surface d'un échantillon par un rayonnement primaire X, de faible longueur d'onde et donc de forte énergie. L'échantillon reflète, à son tour, une énergie sous forme de rayons X pour chaque transition de chaque atome, c'est la fluorescence X. L'analyseur peut aussi déduire en temps réel la concentration correspondante, d'où ce dernier indique la composition chimique de l'échantillon [15]. La spectrométrie par fluorescence X est une technique analytique non destructive.

Par ailleurs, nos échantillons ont subi cette caractérisation au sein du laboratoire de recherche « Chimie Physique des Macromoléculaires et Interfaces Biologiques (L.C.P.M.I.B) », faculté des sciences de la nature et de la de vie - Université de Mascara. L'appareil utilisé est de marque Rigaku (Figure II. 6).

Tout comme le broyage et le concassage, l'étape de préparation des échantillons avant analyse est fondamentale. Cette étape doit permettre d'obtenir un échantillon prêt pour l'analyse qui soit représentatif du minerai de départ, et donc éviter la perte d'éléments, les contaminations, les ségrégations. Seule une préparation adaptée à l'échantillon et à la technique d'analyse peut permettre d'obtenir des résultats représentatifs et fiables. Les échantillons ont été mélangés avec l'acide borique H_3BO_3 (400 mg de l'échantillon dans 4g du H_3BO_3) et préparés sous forme d'une pastille. La concentration en composés est calculée, en général, par le logiciel d'analyse, à partir des concentrations en éléments et des formules chimiques.



Figure II- 6. XRF de marque Rigaku

IV.2 Analyse et Mesure de Surface Spécifique par BET

L'analyse volumétrique de sorption BET (Brunauer, Emmett et Teller, développée d'après la théorie de Langmuir) [16, 17] est une technique de caractérisation qui détermine la surface spécifique et la texture poreuse d'un matériau. La surface spécifique, appelée aussi aire massique, représente la surface totale par unité de masse du matériau, exprimée en m^2/g . Elle est estimée par adsorption des gaz à basse température. Le principe consiste à faire passer de l'Azote à 77K (d'autres gaz peuvent être utilisés : l'argon à 87 K, le krypton à 77 K et le dioxyde de carbone à 0 °C ou à 25 °C) dans une cellule contenant le matériau souhaitant sa caractérisation (l'adsorbant). Les molécules du gaz peuvent pénétrer entre les particules et dans tous les pores, fissures et dans la texture de surface, pour obtenir une mesure de la surface spécifique de l'échantillon [18, 19], en appliquant l'équation générale de l'adsorption physique (voir chapitre I, § III.6.4).

La quantification de la surface spécifique de nos échantillons a été effectuée au sein du laboratoire « Matériaux et énergies renouvelables », à l'université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen, avec un appareil BET de la marque Micromeritics (Figure II- 7).



Figure II- 7 BET de marque Micromeritics.

IV.3 Diffraction des rayons X (DRX)

Le principe de la DRX consiste à faire diffracter le faisceau monochromatique incident du tube sur les différents plans cristallins des grains qui constituent la matière (la DRX ne peut donc produire des informations que sur des échantillons cristallisés).

Un diffractomètre de Rayons-X est principalement constitué de 4 éléments : un tube à rayons X, un porte-échantillon, un détecteur de rayons X et un Goniomètre. Le principe de l'analyse repose sur la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl) favorablement orientée sous un angle 2θ par rapport au faisceau incident (Figure II.8) [20]. La loi de Bragg établit la condition essentielle à la diffraction, à savoir : deux rayons diffusés par un cristal sont en phase et s'additionnent si la différence entre leurs chemins parcourus au sein du cristal est égale à n fois ($n =$ nombre entier) leur longueur d'onde [21] :

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

Où λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident, d_{hkl} la distance inter-réticulaire des plans cristallins d'indice de Miller h , k et l , θ l'angle d'incidence du faisceau incident par rapport à ces plans, et n un entier. L'angle de diffraction, défini comme l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté est égal à 2θ .

Cette relation permet, à partir des valeurs de l'angle d'incidence, de déterminer les équidistances des différentes familles de plans caractéristiques du matériau analysé. Les imperfections de la périodicité peuvent cependant limiter l'étendue des domaines diffractant en phase.

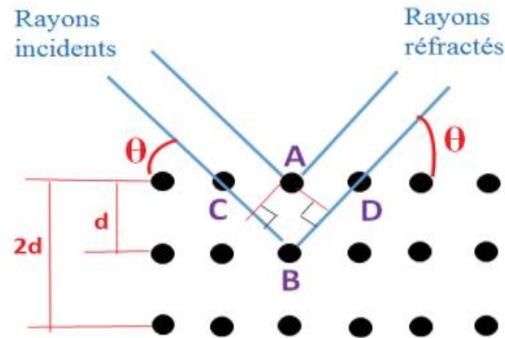


Figure II-8. Schéma de la diffraction des rayons X

L'indexation des différents pics de diffraction du diagramme de rayons X permet de déterminer les phases cristallines présentées en se référant aux fiches ATSM (American Society for Testing Materials) appel aussi JCPDS.

L'analyse DRX de nos échantillons a été effectuée au sein de Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico – Chimiques (CRAPC) de Bou Ismail en utilisant un appareil diffractomètre D8 Advance Eco de marque Bruker (Figure II. 9).



Figure II- 9 Diffractomètre D8 Advance Eco de marque Bruker.

IV.4 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR)

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse permettant de mesurer l'excitation vibrationnelle des atomes autour des liaisons qui les unissent. Cette technique repose sur l'absorption par l'échantillon des radiations électromagnétiques infrarouges comprises entre 1 et 50 μm . Seule la zone centrale de l'infrarouge dont les longueurs d'ondes s'étendent de 4000 à 400 cm^{-1} est habituellement explorée. L'absorption d'une radiation infrarouge aura pour effet de faire vibrer les différentes liaisons chimiques en modifiant les distances interatomiques et les angles normaux de liaisons [22,23]. On distingue deux modes de vibrations:

- Les vibrations d'élongation λ avec vibration de distance interatomique.
- Les vibrations de déformation δ avec vibration de l'angle entre deux liaisons adjacentes.

Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires est divisé en trois zones :

- proche infrarouge : $\lambda = 0,8$ à $2,5$ mm (ou $\nu = 4000$ à 12500 cm^{-1}),
- moyen infrarouge : $\lambda = 2,5$ à 25 mm (ou $\nu = 400$ à 4000 cm^{-1}),
- lointain infrarouge : $\lambda = 25$ à 1000 mm (ou $\nu = 10$ à 400 cm^{-1}).

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption.

Le faisceau infrarouge est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui sur la Séparatrice. La moitié du faisceau est dirigée sur le miroir fixe, le reste au miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme, qui est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier.

L'appareil utilisé est de marque Perkin Elmer type 1720-x dans le domaine spectral de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} (Figure II-10).



Figure II-10. Infrarouge à Transformée de Fourier de marque Perkin Elmer type 1720-x

IV.5 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique d'analyse capable d'obtenir une image visuelle détaillée d'une particule avec une haute qualité et une résolution spatiale de 1 nm. L'agrandissement peut s'étendre jusqu'à 1000 fois. Elle est utilisée pour observer les phénomènes de surface d'un matériau. Le principe de cette analyse est de utiliser un faisceau d'électrons très fin de haute énergie qui balaie, point par point, la surface de l'échantillon à observer. Cette analyse donne des informations sur la morphologie, la composition, l'orientation des grains, et informations cristallographiques, etc. de l'échantillon. La morphologie indique la forme et la taille et composition désigne les éléments et les composés qui constituent l'échantillon, tandis que la cristallographie désigne l'arrangement des atomes dans les matériaux [24].

L'analyse MEB de nos échantillons à été effectué au sein de Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physicochimiques (CRAPC) de Bou Ismail en utilisant un microscope électronique à balayage de la marque Quanta FEG 250 (Figure II-11).



Figure II-11. MEB de la marque Quanta FEG 250

IV.6 Analyse thermique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est basée sur la mesure de la perte de masse en fonction de la variation de température et du temps en atmosphère contrôlée [25]. Ses utilisations principales comprennent la mesure de stabilité thermique et la composition d'un matériau.

Au cours de la manipulation, il y a plusieurs réactions qui se produisent à différentes températures. Pour mieux comprendre, en régime dynamique, l'évolution de la structure en fonction du temps et de la température certaines grandeurs doivent être définies :

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

- m_0 : la masse initiale,
- m_t : la masse à un instant t ,
- m_f : la masse finale.

Le pourcentage de la perte de masse $\% = (m_t/m_0) \times 100$

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

Chaque composé a son thermo-gramme, précisant ainsi, la stabilité thermique du matériau, sa stabilité oxydative, sa durée de vie, sa décomposition, son humidité et sa teneur en matières volatiles. Le thermo-gramme générique possède plusieurs sections [26]:

* En dessous de 150° C, eau physisorbée, faible poids moléculaire, les composés volatils, les solvants et les gaz piégés se dégagent.

* Entre 150° C et 250° C, la perte de masse est due à la chimisorption l'eau et les composés de faible poids moléculaire comme les additifs et les produits de décomposition volatils.

* Au-dessus de 250° C, les composés commencent à se décomposer entre la température de début et de fin.

* Le matériau restant au-dessus de la température finale comprend les cendres inorganiques non volatiles et les métaux.

* En milieu oxydant, les composés métalliques augmenter l'état d'oxydation et gagner en masse.

L'analyse thermique a été effectuée au sein du Laboratoire de Chimie Organique, Macromoléculaire et des Matériaux (L.C.O.M.M), faculté des sciences exactes - Université de Mascara.



Figure II. 12- ATG : Appareil d'analyse thermogravimétrique

IV. 7. Point de zéro charge pH_{pzc}

Le pH_{pzc} (point de zéro charge) est le pH lorsque la charge de la surface de l'adsorbant est nulle. Pour ce travail nous avons utilisé le protocole décrit par Kalhori et *al* [27]. Il est décrit comme suit :

Dans une série d'erlenmeyer de 250 ml, 50 ml de NaCl (0,1 N) ont été ajoutés. Les valeurs du pH des solutions initiales ont été ajustées dans une plage comprise entre 2 et 7 par ajout de solution d'acide chlorhydrique HCl (0,1M) ou de soude NaOH (0,1M).

Après que la valeur constante du pH initial ait été atteinte, 0,05 g de l'adsorbant a été ajouté dans chaque erlenmeyer (nous nous sommes limités uniquement à l'analyse du composite Alumine/Argile- H^+ (Figure II. 13). L'ensemble est laissé sous agitation dans une cellule thermostatée pendant 24h à 25°C. A la fin, les solutions ont été filtrés et les pH finaux ont été mesurés et notés.



Figure II-13. Détermination du pH_{pzc}

IV.7 Spectrophotomètre UV-Visible

C'est un appareil permettant de mesurer l'absorbance (A) d'une solution, pour différentes longueurs d'ondes (λ), dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm – 400 nm), du visible (400 nm – 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm – 1400 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules de la solution absorbent le rayon lumineux et on définit alors, l'absorbance pour cette longueur d'onde. Autrement dit, l'analyse spectrophotométrique UV-Visible est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu, en fonction de la variation de la concentration de l'élément à analyser. Le principe d'analyse est basé sur la loi de Beer - Lambert [28-30] :

$$A = \log(T) = \log \frac{I_0}{I} = \xi l C$$

Avec : A : Absorbance, - T : Transmittance, - I_0 : intensité du faisceau incident, - I : intensité du faisceau émergent de la solution, - l : longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (cm), - C : concentration de la solution à analyser, - ξ : coefficient d'extinction molaire (L /mole.cm).

Le spectrophotomètre UV-visible utilisé dans notre étude est de type UV-visible (Hitachi U-3000) (Figure II-14), il permet de réaliser un balayage radial allant de l'UV jusqu'au visible (200 à 900 nm). C'est un appareil à double faisceau, il comporte deux compartiments, le premier (à droite) contenant la cuve du blanc (référence) et le deuxième (à gauche) renfermant la cuve qui contiendra l'échantillon à analyser. La cuve est un petit récipient de forme parallélépipédique d'épaisseur $l = 1$ cm (trajet optique).

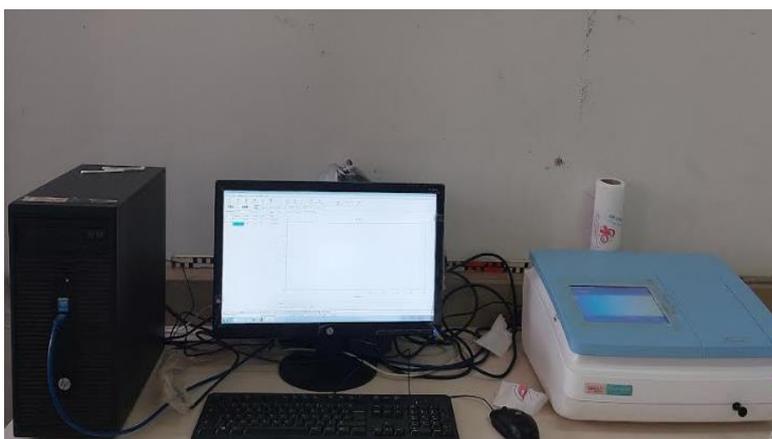


Figure II-14. UV-Visible de marque Hitachi U-3000

V. Etude de l'adsorption

V.1 Matériel utilisé

Le matériel utilisé pour l'étude de l'adsorption du colorant VM par le composite Alumine/Argile-H⁺ (Figure II.15) est le suivant :

- **Dispositif pour adsorption** : Le dispositif utilisé pour l'étude d'adsorption est un agitateur (mouvement va et vient) multiposte à bain thermostaté (à température contrôlée) avec une oscillation horizontale réglée (300 cps/mn), de marque « Memmert IPP200-500.
- **pH-mètre** : Le pH-mètre utilisé est de marque « Inolab » muni d'une électrode de verre combinée et étalonné avec des solutions tampons standards de pH 4, 7, et 10.
- **Centrifugeuse** : La centrifugation à été effectuée à l'aide d'une centrifugeuse de type L500 à vitesse de rotation max = 5000 t/min pour assurer la séparation de la solution hétérogène du colorant.
- **Etuve** : Pour l'opération du séchage, une étuve de marque « Memmert », modèle INB 200 a été utilisé dans ce travail.
- **Agitateur** : L'agitation magnétique est réalisée à l'aide d'un agitateur de marque « VELP » muni d'un moteur électrique dont la vitesse est réglée électroniquement entraînant un disque ou un cylindre magnétique qui à son tour entraîne un barreau aimanté. La vitesse de rotation varie de 60 à 1200 tours/minute.



Figure II. 15- Appareillage utilisé pour l'étude de l'adsorption.

V.2 Préparation des solutions du vert de malachite

Une solution mère du colorant VM de 1000 mg/L (Figure II.16) à été préparée en dissolvant 1 g du colorant VM dans 1 L d'eau distillée. Des solutions de colorants de différentes concentrations ont été préparées à partir de la solution mère par dilution appropriée au fur et à mesure des besoins.



Figure II. 16. Solutions du colorant vert de malachite.

V.3 Description d'étude d'adsorption

L'étude de l'adsorption du colorant vert de malachite sur nos adsorbants nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Elle est réalisée dans des erlenmeyers identiques, avec des rapports variables VM/adsorbant. La solution du colorant VM (50 ml à différentes concentrations) et l'adsorbant (50 mg) sont mis dans le dispositif d'adsorption.

Le dispositif utilisé l'étude d'adsorption dans les conditions ambiantes est un agitateur multiposte (9 postes) à bain thermostaté (à température contrôlée) avec une oscillation horizontale régulée (300 cps/mn), de marque « Memmert IPP200-500» (figure II.17).

À différents intervalles de temps, 1 ml de colorant a été prélevé du flacon, dilué et centrifugé pendant 5 min à une vitesse de 4200 tr/min. La concentration du colorant a été déterminée en mesurant l'absorbance (A) de la solution à λ_{\max} de 617 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (Hitachi U-3000). Le pH de la solution initiale du colorant a été ajusté de 2 à 7 en ajoutant une solution de HCl (0,1 M) ou de NaOH (0,1 M). L'étude thermodynamique a été réalisée à différentes températures variant de 298 à 308 K



Figure II- 17. Expériences d'adsorption.

V.4 Calcul des quantités adsorbées « méthode des restes »

Une première série d'échantillons est préparée en mettant en équilibre une masse d'adsorbant avec un volume V d'une solution du colorant VM de concentration connue. Après équilibre, la quantité du colorant fixée sur le solide est calculée par la méthode des restes, qui détermine la quantité de colorant adsorbées sur la surface de l'adsorbant (mg/g conformément aux recommandations de l'IUPAC) : $[VM]_{\text{fixée}} = [VM]_{\text{initiale}} - [VM]_{\text{solution}}$

Si une masse m est exprimée en gramme du solide est en contact avec un volume V (mL) d'une solution de concentration initial C_i et si C_e est la concentration en équilibre, la capacité d'adsorption du solide q_e est exprimé en (mg /g) est donnée par la relation suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m}$$

L'évaluation du rendement d'élimination de colorant VM est suivie par le paramètre R : où R est défini comme suit,

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

Où :

C_i la concentration initiale de colorant VM (mg/l) et C_e la concentration colorant VM résiduelles (mg/l), déduite de la courbe d'étalonnage

VI. Références

- [1] L. Wang, C. Shi, L. Pan, X. Zhang, J.-J. Zou, Rational design, synthesis, adsorption principles and applications of metal oxide adsorbents: a review, *Nanoscale*, 12 (2020) 4790-4815.
- [2] E.P. Fernandes, T.S. Silva, C.M. Carvalho, R. Selvasembian, N. Chaukura, L.M.T.M. Oliveira, S.M.P. Meneghetti, L. Meili, Efficient adsorption of dyes by γ -alumina synthesized from aluminum wastes: Kinetics, isotherms, thermodynamics and toxicity assessment, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9 (2021) 106198.
- [3] T.P.M. Chu, N.T. Nguyen, T.L. Vu, T.H. Dao, L.C. Dinh, H.L. Nguyen, T.H. Hoang, T.S. Le, T.D. Pham, Synthesis, characterization, and modification of alumina nanoparticles for cationic dye removal, *Materials*, 12 (2019) 450.
- [4] S. Banerjee, S. Dubey, R.K. Gautam, M.C. Chattopadhyaya, Y.C. Sharma, Adsorption characteristics of alumina nanoparticles for the removal of hazardous dye, Orange G from aqueous solutions, *Arabian Journal of Chemistry*, 12 (2019) 5339-5354.
- [5] R.A. Pepper, G. Perenlei, W.N. Martens, S.J. Couperthwaite, High purity alumina synthesised from iron rich clay through a novel and selective hybrid ammonium alum process, *Hydrometallurgy*, 204 (2021) 105728.
- [6] N. Salahudeen, A.S. Ahmed, A.a.H. Al-Muhtaseb, M. Dauda, S.M. Waziri, B.Y. Jibril, J. Al-Sabahi, Synthesis, characterization and adsorption study of nano-sized activated alumina synthesized from kaolin using novel method, *Powder Technology*, 280 (2015) 266-272.
- [7] D.F. Niero, O.R.K. Montedo, A.M. Bernardin, Synthesis and characterization of nano α -alumina by an inorganic sol-gel method, *Materials Science and Engineering: B*, 280 (2022) 115690.
- [8] A. Bettayeb, B. Reguig, Y. Mouchaal, A. Yahiaoui, M. Chehimi, Y. Berredjem, Adsorption of metribuzin herbicide on raw maghnite and acid-treated maghnite in aqueous solutions, *Desalin. Water Treat.*, 145 (2019) 262-272.
- [9] H. ZAGHOUANE-BOUDIAF, Préparation et caractérisation de matériaux à base d'argile algérienne. Application à l'adsorption de polluants organiques, in, 2014.
- [10] A. BETTAYEB, Adsorption d'un herbicide (Métribuzine) sur différents matériaux poreux, in, 2020.
- [11] I. Chaari, M. Medhioub, F. Jamoussi, A.H. Hamzaoui, Acid-treated clay materials (Southwestern Tunisia) for removing sodium leuco-vat dye : Characterization, adsorption study and activation mechanism, *Journal of Molecular Structure*, 1223 (2021) 128944.

- [12] M. Belbachir, A. Bensaoula, Composition and method for catalysis using bentonites, in, Google Patents, 2001.
- [13] K.A. Rocky, A. Pal, T.H. Rupam, M.L. Palash, B.B. Saha, Recent advances of composite adsorbents for heat transformation applications, *Thermal Science and Engineering Progress*, 23 (2021) 100900.
- [14] S. Pourshadlou, I. Mobasherpour, H. Majidian, E. Salahi, F.S. Bidabadi, C.-T. Mei, M. Ebrahimi, Adsorption system for Mg^{2+} removal from aqueous solutions using bentonite/ γ -alumina nanocomposite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 568 (2020) 245-254.
- [15] V. Thirion-Merle, Spectrométrie de fluorescence X, in, Editions des archives contemporaines, 2014.
- [16] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309-319.
- [17] R.B. Anderson, Modifications of the Brunauer, Emmett and Teller equation¹, *Journal of the American Chemical society*, 68 (1946) 686-691.
- [18] M. Naderi, Chapter Fourteen - Surface Area: Brunauer–Emmett–Teller (BET), in: S. Tarleton (Ed.) *Progress in Filtration and Separation*, Academic Press, Oxford, 2015, pp. 585-608.
- [19] R. Bardestani, G.S. Patience, S. Kaliaguine, Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97 (2019) 2781-2791.
- [20] A. Chauhan, P. Chauhan, Powder XRD technique and its applications in science and technology, *J Anal Bioanal Tech*, 5 (2014) 1-5.
- [21] F. Serna, J. Lagneau, J.-M. Carpentier, La diffraction des rayons X: une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques, *Chim. Nouv.* (2014) 1-12.
- [22] M.A. Mohamed, J. Jaafar, A.F. Ismail, M.H.D. Othman, M.A. Rahman, Chapter 1 - Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy, in: N. Hilal, A.F. Ismail, T. Matsuura, D. Oatley-Radcliffe (Eds.) *Membrane Characterization*, Elsevier, 2017, pp. 3-29.
- [23] M.O. Guerrero-Pérez, G.S. Patience, Experimental methods in chemical engineering: Fourier transform infrared spectroscopy—FTIR, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 98 (2020) 25-33.
- [24] K. Akhtar, S.A. Khan, S.B. Khan, A.M. Asiri, Scanning electron microscopy: Principle and applications in nanomaterials characterization, in: *Handbook of materials characterization*, Springer, 2018, pp. 113-145.

- [25] P. Gabbott, Principles and applications of thermal analysis, John Wiley & Sons, 2008.
- [26] N. Saadatkah, A. Carillo Garcia, S. Ackermann, P. Leclerc, M. Latifi, S. Samih, G.S. Patience, J. Chaouki, Experimental methods in chemical engineering: thermogravimetric analysis—TGA, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 98 (2020) 34-43.
- [27] E.M. Kalhori, T.J. Al-Musawi, E. Ghahramani, H. Kazemian, M. Zarrabi, Enhancement of the adsorption capacity of the light-weight expanded clay aggregate surface for the metronidazole antibiotic by coating with MgO nanoparticles: Studies on the kinetic, isotherm, and effects of environmental parameters, *Chemosphere*, 175 (2017) 8-20.
- [28] M. Picollo, M. Aceto, T. Vitorino, UV-Vis spectroscopy, *Physical sciences reviews*, 4 (2019).
- [29] D.F. Swinehart, The beer-lambert law, *Journal of chemical education*, 39 (1962) 333.
- [30] F.S. Rocha, A.J. Gomes, C.N. Lunardi, S. Kaliaguine, G.S. Patience, Experimental methods in chemical engineering: Ultraviolet visible spectroscopy—UV-Vis, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 96 (2018) 2512-2517.

CHAPITRE

III

I. Introduction

Pour comprendre l'étude d'adsorption du colorant vert de malachite (VM) par notre composite, une étude de caractérisation a été réalisée. Les matériaux destinés à cette fin sont :

- Une argile locale collectée dans la région de Maghnia et activée à l'acide sulfurique (H_2SO_4) selon la méthode explorée au laboratoire de chimie des polymères [1].
- Pierre d'alun naturel.
- Alumine synthétisée à partir des pierres d'alun par un traitement thermique sous une température de $1000^{\circ}C$.
- Le composite Alumine/Argile- H^+ préparé à partir de l'alumine synthétisée et de l'argile activée à l'acide.

Diverses techniques d'analyse ont été utilisées pour l'étude de caractérisation de ces matériaux comme la composition chimique à l'aide de la fluorescence des rayons X (FRX), l'analyse par diffraction des rayons X (DRX), la mesure de la surface spécifique (BET), le balayage électronique macroscopique (MEB) et l'analyse FT-IR. De plus, une étude thermique a été réalisée à l'aide d'une analyse thermogravimétrique (ATG). Le pH du point de zéro charge (pH_{PZC}) du composite Alumine/Argile- H^+ a été aussi déterminé.

Le but de cette étude est d'obtenir des informations bien claires sur les matériaux étudiés et de mettre en évidence leurs propriétés physico-chimiques, morphologiques et thermiques. De plus, l'étude de caractérisation est une étape importante pour interpréter le processus d'adsorption du colorant vert de malachite (VM) par le composite Alumine/Argile- H^+ .

II. Caractérisation des matériaux

II.1 Composition chimique

II.1.1 Argile-H⁺

La composition chimique de l'argile activée à l'acide sulfurique, exprimée en pourcentage est présenté dans le tableau III. 1. Les résultats ont indiqué la présence de silice comme constituant principal avec pourcentage de 75,62 % suivie d'alumine avec 17,96 %. Il a été observé un pourcentage de 2,87 % de MgO indiquant la présence de dolomie [3] et des traces d'oxydes de potassium, de calcium et de titane se retrouvent sous forme d'impuretés. De plus, le rapport SiO₂ /Al₂O₃ trouvé à 4,21 révèle la présence d'un taux élevé de silice libre sous forme de quartz et ainsi que l'existence d'une substitution octaédrique, ce qui révèle la dominance d'argiles de type montmorillonite (2:1) [4]

Tableau III. 1- Composition chimique de Argile-H⁺ utilisée exprimée en pourcentage massique [2].

Composition (% P)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	ZrO ₂	SO ₃	PF* à 900°C
Argile- H ⁺	75,62	17,96	2,87	1,87	1,6	0,12	0,01	0,05	11

*PF : Perte au feu

II.1.2 Alun

La composition chimique de l'échantillon d'alun exprimée en pourcentages est présentée dans le tableau III. 2. Les résultats ont montré que la présence de trioxyde de soufre et d'oxyde d'aluminium a confirmé que l'échantillon étudié appartient à la famille des aluns. Un faible pourcentage des oxydes tels que le nickel, le chrome (III), le zinc et le fer ont été détectés. Pour les autres éléments, il peut être considéré comme des impuretés présentes dans l'échantillon d'alun. Selon la littérature, il existe différents types d'alun : naturel, et synthétique. Parmi eux; sulfate d'aluminium de formule chimique (Al₂(SO₄)₃18H₂O), communément appelé alun naturel [5], aluns artificiels de formule générale : M⁺ M³⁺ (SO₄)₂12H₂O dans laquelle M⁺ est un cation monovalent tel que : NH₄⁺, K⁺, Rb, Cs, Na⁺ et M³⁺ est un ion trivalent, comme Al, Ga, In, Cr, Fe et Z est S, Se [6].

Tableau III. 2- Composition chimique de l'alun exprimée en pourcentage massique.

Composition (%P)	SO₃	Al₂O₃	NiO	Cr₂O₃	Fe₂O₃	CuO	ZnO	SiO₂	Co₂O₃	As₂O₃
Alun	80.2	17.4	1.00	0.398	0.376	0.258	0.138	0.111	0.0875	0.0183

II.1.3 Alumine synthétisée

La composition chimique de l'alumine de synthèse est présentée dans le tableau III. 3. Les résultats ont indiqué que la décomposition thermique de l'alun à 1000°C pendant 15 min a produit 92,3% d'alumine pure.

Des travaux similaires ont été réalisés, où 36,96 % d'alumine pure a été obtenue par décomposition thermique de l'alun de potasse. 91,02 % d'alumine pure synthétisée à partir d'argile locale [7] et 99 % d'alumine pure synthétisée à partir d'une argile ferreuse mélangée avec l'alun d'ammonium [8].

Au sujet des oxydes SO₃, CaO et, SiO₂, ils sont considérés comme des impuretés mineures dans une alumine commerciale[9]. Concernant les autres oxydes détectés, ils peuvent être attribués aux impuretés présentes dans l'alun brut

Tableau III. 3- Composition chimique de l'alumine synthétisée exprimée en pourcentage massique.

Composition (%P)	Al₂O₃	SO₃	CaO	SiO₂	NiO	Fe₂O₃	Cr₂O₃	CuO	ZnO
Alumine synthétisée	92,3	5,4	0,905	0,537	0,358	0,207	0,158	0,091	0,047

II.2 Analyse BET

II.2.1 Argile-H⁺

Les différentes caractéristiques texturales de l'argile activée sont présentées dans le tableau III.4. La surface spécifique a été déterminée par la méthode BET (adsorption - désorption de l'azote à 77 K). D'après les résultats obtenus, nous remarquons une amélioration de la surface spécifique qui passe de 32,11 m²/g pour l'argile brute à 140,1 m²/g pour l'argile activée.

L'explication de cette augmentation est que la solution d'acides (H₂SO₄) provoque de nombreux changements dans la structure cristalline. La première étape du traitement acide est le remplacement des protons (H⁺) par des cations échangeables (Ca²⁺, Na⁺, K⁺), qui pénètrent dans les feuillets et attaquent les groupements OH structuraux. La deuxième est que, les cations des feuillets octaédriques de l'argile tels que Mg, Al, Fe sont lessivés, ce qui entraîne une augmentation de la surface externe de l'argile, et enfin, la silice non cristalline à structure poreuse se forme [3]

Tableau III. 4 Propriétés texturales de l'argile et Argile-H⁺ [2]

	Surface spécifique (BET) (m ² /g)	Volume total des pores (cm ³ /g)	Diamètre des pores (nm)
Argile	32.11	0.25	28.7
Argile-H⁺	140.1	0,87	34.3

II.2.2 Alun

L'isotherme d'adsorption-désorption de l'azote sur l'alun est présentée sur la figure III.1, et les propriétés texturales sont résumées dans le tableau III.5.

L'isotherme d'adsorption du N₂ sur notre support solide ressemble à une isotherme du type IV a, selon la classification IUPAC.

L'isotherme d'adsorption et de désorption montre que les deux courbes ne sont pas superposées. Pour une pression de saturation P/P₀=1 et en connaissant les quantités de vapeur restant adsorbées sur le solide des pressions relatives (P/P₀) décroissantes, nous avons pu obtenir l'isotherme de désorption.

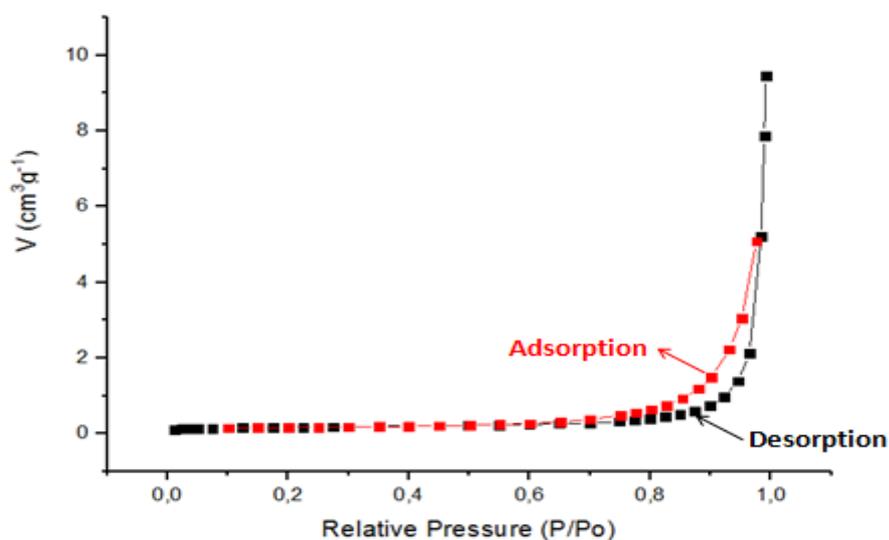


Figure III. 1 - Isotherme d'adsorption-désorption de l'alun

La distribution des mésopores est calculée à partir de la branche de désorption de l'azote pour des pressions relatives P/P_0 comprises entre 0 et 1. Elle donne des informations sur le diamètre des pores d'accès. Tandis que celle calculée à partir de la branche d'adsorption donne des informations sur la distribution réelle du diamètre des pores.

Au fur et mesure que P/P_0 augmente, nous avons la formation d'une hystérésis affirmant la présence des mésopores de la surface de l'alun étudié.

Souvent l'isotherme de désorption ne coïncide pas avec l'isotherme d'adsorption. Il y a alors apparition d'un phénomène d'hystérésis du type H3.

Table III. 5 - Propriétés texturale de l'alun.

	Surface spécifique (BET) (m^2/g)	Volume total des pores (cm^3/g)	Diamètre des pores (nm)
Alun	12,48	0,32	40.85

Pour ce qui est des propriétés texturales, les résultats montrent une surface spécifique égale à $12,48 m^2/g$. Des surfaces spécifiques beaucoup moins importants ont été trouvées sur des aluns collectés des mines du Nord - Est de l'Iran, $0,82 m^2/g$ [10].

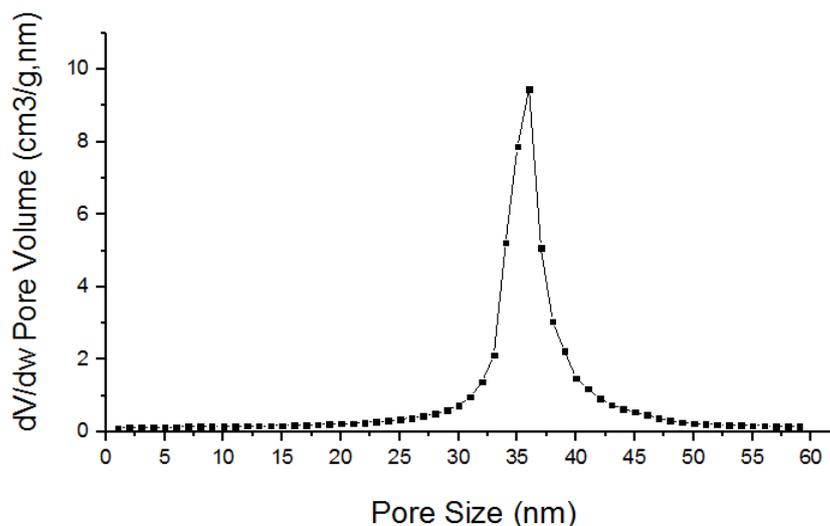


Figure III. 2 - Distribution de taille des pores de l'alun

La distribution des diamètres des pores d'après la figure ci-dessus montre une valeur du diamètre des pores est comprise entre 1.0 et 30.0 nm avec un maximum vers cet intervalle.

Ces observations indiquent que le matériau est en partie mésoporeux (pores avec un diamètre compris entre 20 et 45 nm). Par ailleurs, il a été remarqué, l'existence de pores macroporeux (65.94 nm).

II.2.3 Alumine synthétisée

L'isotherme d'adsorption-désorption N_2 de l'alumine synthétisée est présentée dans la figure III. 3 et les propriétés texturales sont résumées dans le tableau III. 6. Les résultats de l'isotherme d'adsorption/désorption de l'azote sur l'alumine obtenue indiquent une isotherme du type IV a, avec une hystérésis révélant une structure mésoporeuse. La surface spécifique est de $168 \text{ m}^2/\text{g}$. Parallèlement à d'autres études, la décomposition thermique de l'alun d'ammonium sous 800°C , a donné $142,5 \text{ m}^2/\text{g}$ et sous 1200°C $15,3 \text{ m}^2/\text{g}$ [11]. Pour l'alumine commerciale, la surface spécifique variait entre 138 et $155,3 \text{ m}^2/\text{g}$ [12, 13]. D'autres chercheurs ont rapporté la synthèse de l'alumine, où la surface spécifique a atteint respectivement $304,31$ et $342,42 \text{ m}^2/\text{g}$ [14, 15]. Autre type d'alumine ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), la surface spécifique n'excédant pas $6,08 \text{ m}^2/\text{g}$ [16].

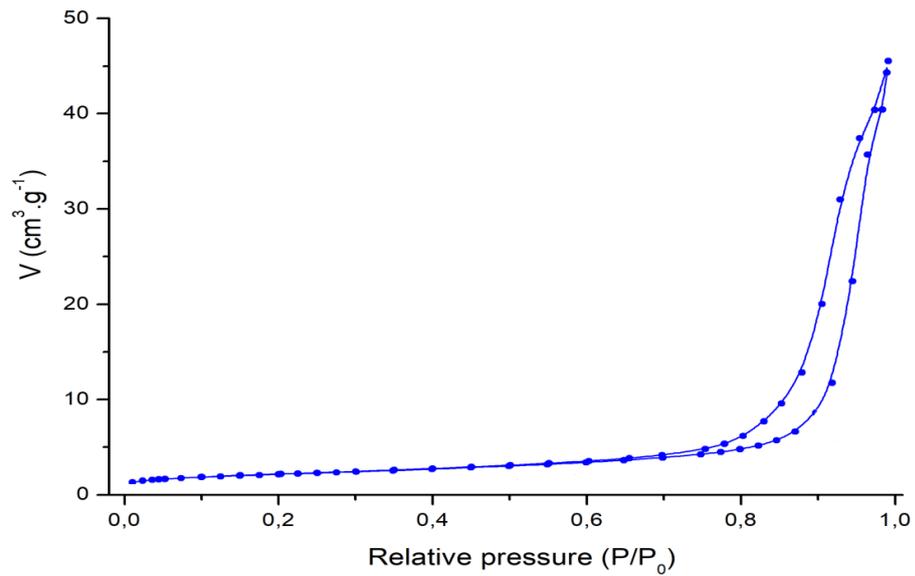


Figure III. 3 - Isotherme d'adsorption-désorption de l'alumine synthétisée.

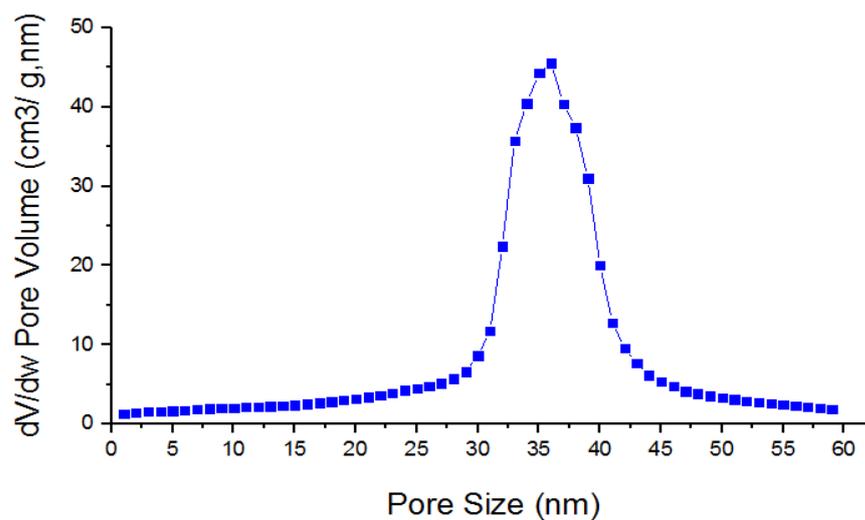


Figure III. 4 - Distribution de taille des pores l'alumine synthétisée.

Tableau III. 6 Propriétés texturale de l'alumine synthétisée

	Surface spécifique(BET) (m^2/g)	Volume total des pores (cm^3/g)	Diamètre des pores (nm)
Alumine synthétisée	168,97	1.57	34,72

II.2.4 Composite Alumine/Argile-H⁺

La figure III.5 présente l'isotherme d'adsorption-désorption du composite Alumine/Argile-H⁺. Les résultats montrent que l'isotherme d'adsorption de l'azote sur notre support adsorbant, à savoir, le composite Alumine/Argile-H⁺ est une isotherme du type IV-a avec une hystérésis H3, affirmant ainsi, la présence de mésopores, selon la classification IUPAC (Figure.6). Tableau III.7 présente les propriétés texturales du composite Alumine/Argile-H⁺. La mesure de la surface spécifique a donné 89,02 m²/g avec un volume de pores de 0,58 cm³/g et un diamètre moyen des pores de 31.1 nm.

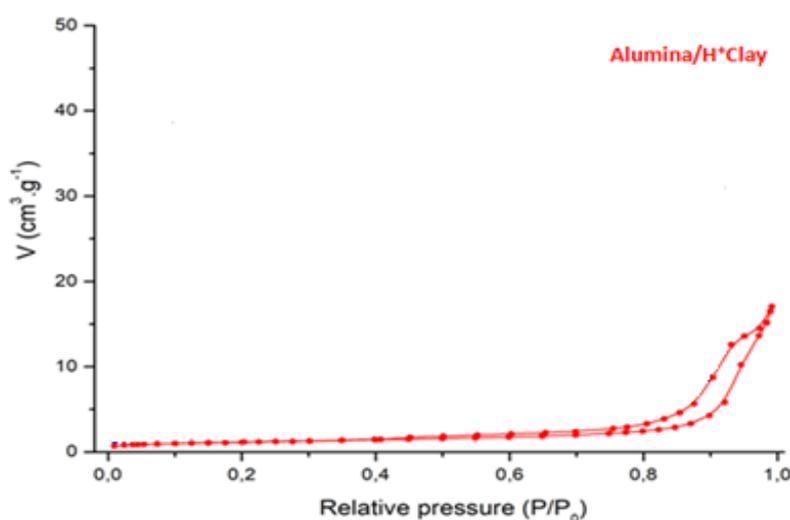


Figure III. 5 - Isotherme d'adsorption-désorption du composite Alumine/Argile-H⁺

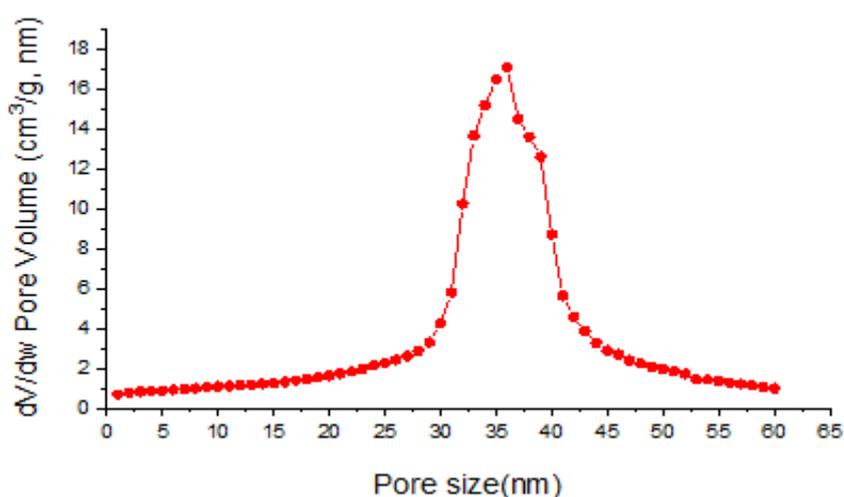


Figure III. 6 - Distribution de taille des pores du composite Alumine/Argile-H⁺

Tableau III. 7 Propriétés texturale du composite Alumine/Argile-H⁺

	Surface spécifique(BET) (m ² /g)	Volume total des pores (cm ³ /g)	Diamètre des pores (nm)
Alumine/Argile-H⁺	89,02	0,58	31,1

Un récapitulatif est présenté dans le tableau III. 8. Nous remarquons une augmentation de la surface spécifique, de 32.11 m²/g initialement pour l'argile à 140.1 m²/g pour l'argile-H⁺, et de 12.48 m²/g pour l'alun à 168.97 m²/g pour alumine. Des résultats similaires ont été observés pour d'autres types de composites alumine/argile qui ont subis eux aussi, une diminution de la surface spécifique, tels que la bentonite/γ-alumine (S_{BET} bentonite = 31 m²/g et S_{BET} γ-alumine = 138 m²/g), le composite est passée à 45.8 m²/g [12]. Même remarque a été faite pour le composite argile/alumine, où la surface spécifique a été amoindrie à 14.7m²/g [17]. Cela pourrait être interprété par l'occupation des pores d'alumine par l'ajout d'argile.

Tableau III. 8 – Résultats comparatifs entre nos différents adsorbants

	Surface spécifique (BET) (m ² /g)	Volume total des pores (cm ³ /g)	Diamètre des pores (nm)
Argile	32,11	0,25	28,7
Argile-H⁺	140,1	0,87	34,3
Alun	12,48	0,32	40,85
Alumine synthétisée	168,97	1,57	34,72
Alumine/Argile-H⁺	89,02	0,58	31,1

La figure III.7, retrace en premier temps, une comparaison entre les isothermes d'adsorption-désorption de l'alumine synthétisée et le composite Alumine/Argile- H^+ qui vient corroborer cette remarque de diminution de la surface spécifique concernant l'alumine et le composite.

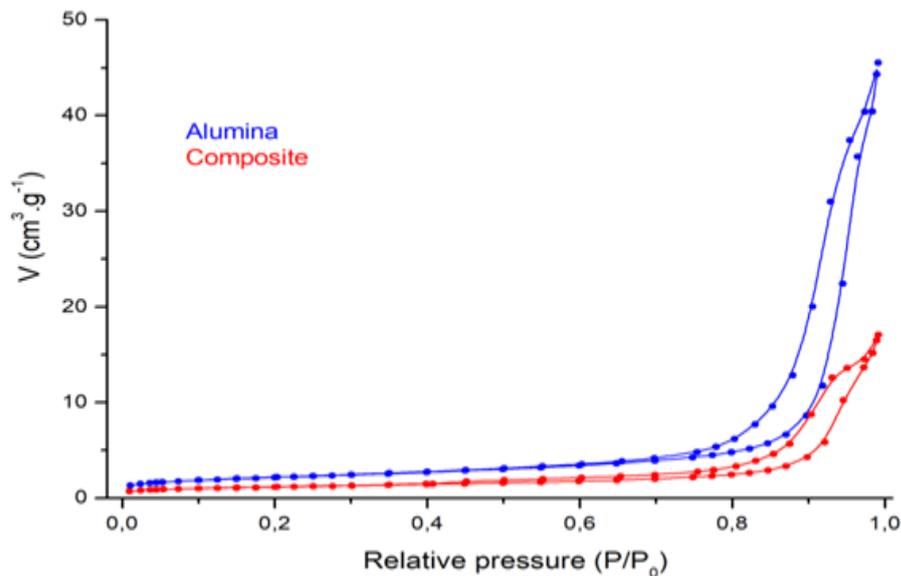


Figure III. 7 - Isotherme d'adsorption-désorption de l'alumine synthétisée et le composite Alumine/Argile- H^+

II.3 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

II.3.1 Argile- H^+

Le Diffractogramme de l'argile activée est présenté dans la figure III. 8. D'après nos résultats précédents [2], le spectre de l'argile brute, révèle la présence d'impuretés cristallines, composées essentiellement de quartz, de calcite. Le minérale argileux prépondérant est la montmorillonite, caractérisée par un pic à $2\theta = 6,83^\circ$ et une série de pics secondaires d'intensité variables tel que le : quartz à $2\theta = 26,34^\circ$, calcite à $2\theta = 28^\circ$, dolomite à $2\theta = 30^\circ$ [18]. Après l'activation de l'argile par l'acide, celle-ci, présente une large bande à $2\theta = 22^\circ$ qui correspond à de la silice mal cristallisée. Les profils de diffraction des rayons X expose l'augmentation de l'espace basal. Par ailleurs, les intensités des pics caractéristiques des minéraux argileux ont été réduites et les pics se sont également élargis. Le Diffractogramme de l'argile activée montre une disparition de certaines raies caractéristiques des phases cristallines sous forme d'impuretés, particulièrement celle du quartz situé à $2\theta = 26,34^\circ$ [4]. Une intensification de certaines raies localisées à $2\theta = 5,37^\circ$, 29° (montmorillonite), $2\theta = 9,30^\circ$ (illite), et $2\theta = 12,5^\circ$ (Kaolinite) [19]. Une apparition de nouvelles raies masquées

initialement par le quartz surtout vers $2\theta = 20.65^\circ$. Cependant, il faut noter qu'il y a dans les échantillons testés d'autres composés, non cristallisés, tels que les oxydes de fer et de manganèse, qui ne sont pas détectés par diffraction des rayons X.

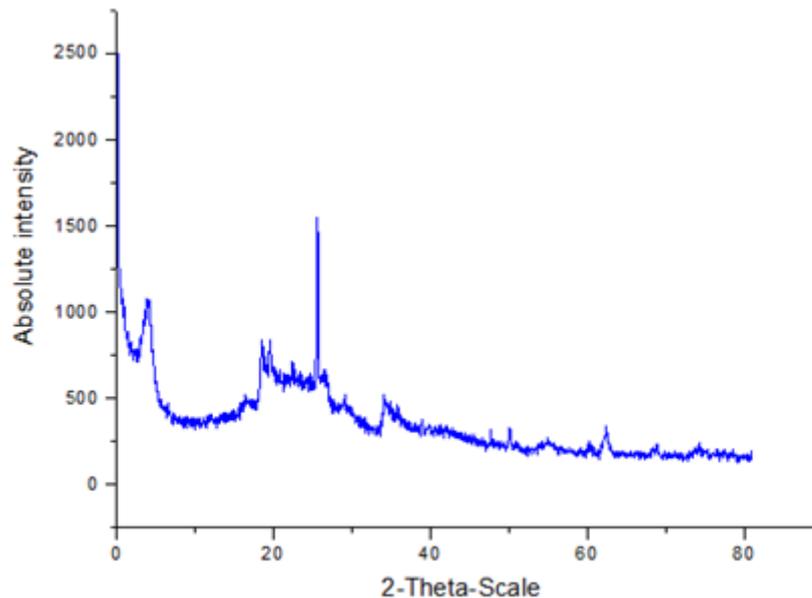


Figure III. 8 - Diffractogramme de l' Argile-H⁺ [2].

II.3.2 Alun

Le Diffractogramme de l'échantillon d'alun est présenté dans la figure III.9. Les résultats indiquent que l'alun possède une phase cristalline élevée. Ces résultats sont conformes à l'analyse DRX de l'alun d'ammonium et l'alun de potassium où il a été observé une structure cristalline similaire [11,19, 20]. De même, un alun de potassium (commercial) de formule moléculaire $K_2(SO_4).Al_2(SO_4)_3.24H_2O$ a montré les même résultats [21]. De plus, Saini et *al* on montré que les pics observés à $12,42^\circ$, $20,68^\circ$, $23,32^\circ$, $29,05^\circ$, $40,59^\circ$, $50,27^\circ$, $51,32^\circ$, confirment la présence d'alun selon le fichier de données standard JCPDS -81-1835 [22].

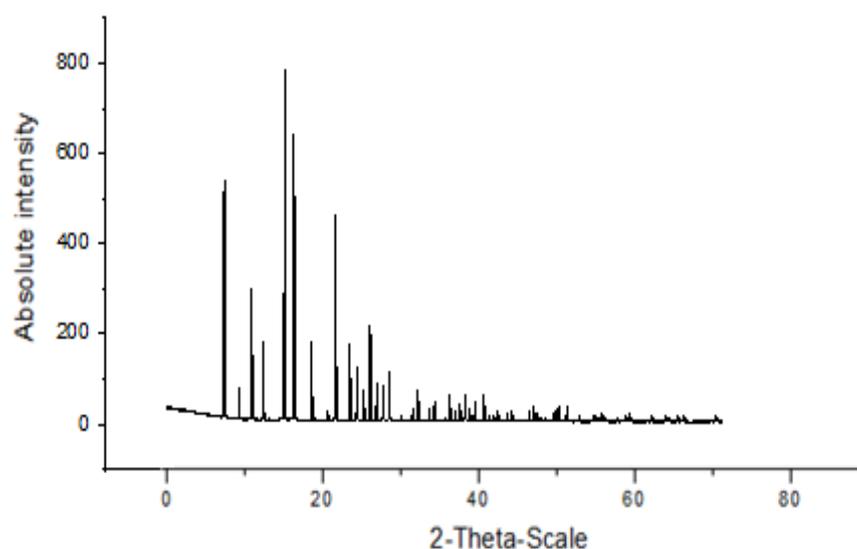


Figure III. 9 Diffractogramme de l'alun.

II.3.3 Alumine synthétisée

Figure III.10 présente le diffractogramme l'alumine synthétisée. Les résultats montrent que l'alumine obtenue a une structure moins cristalline que l'alun. Les pics observés à $2\theta = 67^\circ$, 45° et 37° , sont attribués à la structure de l'alumine type γ ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) [23, 24]. Selon la littérature, des structures similaires de l'alumine ont été observées nous citons : alumine obtenue par la décomposition thermique de l'alun d'ammonium ($\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$) à 1000°C [25], γ -alumine synthétisée à partir de déchets d'aluminium [14], alumine synthétisé par la méthode de précipitation déchets de canettes d'aluminium [26], γ -alumine synthétisé par la méthode solvothermale ou les pics de diffraction pour les échantillons de l'alumine sont entièrement conformes à l'échantillon standard (JCPDS PDF n° 00-10-0425) [15].

Les pics de diffraction sont moins accentués, ce qui indique une faible cristallisation. Cela peut être attribué aux alumines de transition, telle que, gamma alumine, ou à des phases en désordre (amorphes).

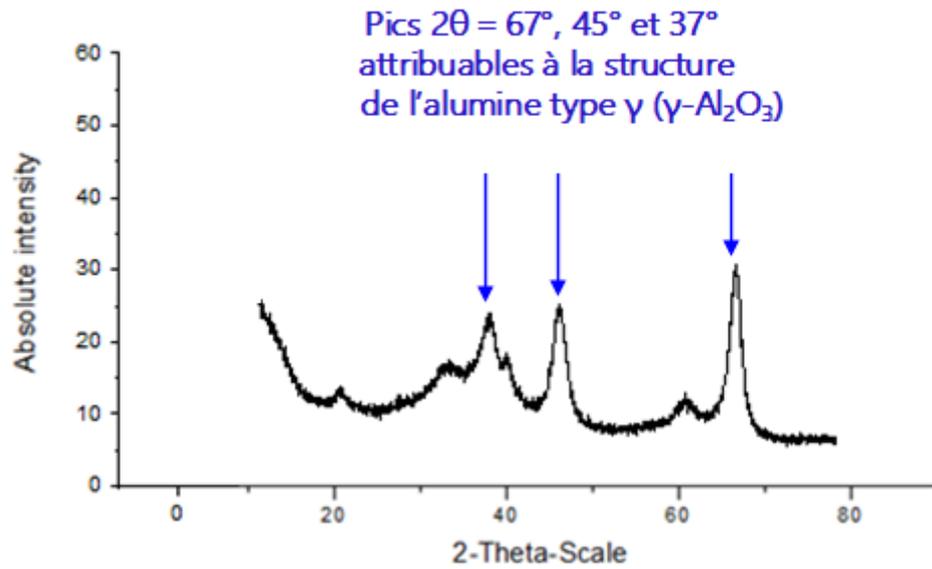


Figure III. 10- Diffractogramme de l'alumine synthétisée.

II.3.4 Composite Alumine/Argile-H⁺

Figure III.10 présente le diffractogramme du composite Alumine/Argile-H⁺. Les résultats montrent que les pics observés à $2\theta = 8^\circ, 20^\circ, 26^\circ$, correspondant à la montmorillonite et la phase quartz [28] sont les mêmes pics observés dans le spectre DRX du composite Alumine/Argile-H⁺. Nous avons aussi observé la présence des pics caractéristique de la phase γ de l'alumine ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) avec une légère diminution de l'intensité des pics.

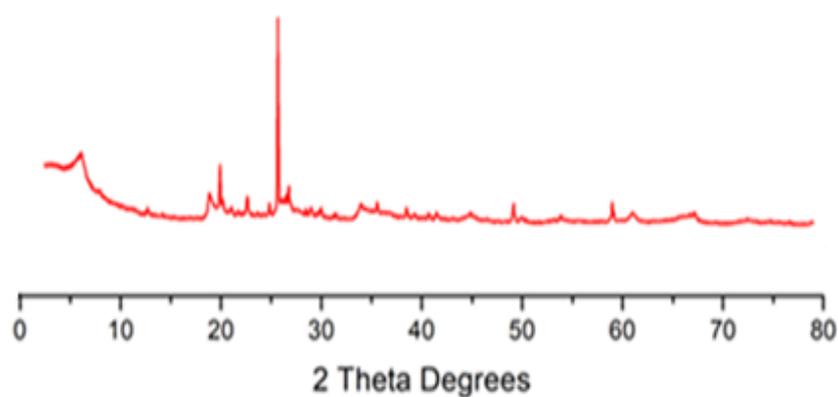


Figure III. 11- Diffractogramme du composite Alumine/Argile-H⁺.

Les spectres DRX de l'argile activée, l'alumine et le composite Alumine/Argile-H⁺, ont été lissés dans un seul diagramme (Figure III. 12). Les résultats ont montré que les pics de l'alumine synthétisée $2\theta = 67^\circ$, 45° et 37° sont particulièrement présents dans le diffractogramme de notre composite.

Les pics prédominants de la silice de type α -quartz ($2\theta = 20,8^\circ$ et $26,70^\circ$), sur le diffractogramme de la bentonite activée et ceux de la montmorillonite ($5,79^\circ$ et $19,67^\circ$), également des pics caractéristiques d'illite ($8,70^\circ$, $20,70^\circ$ et $29,36^\circ$) restent pratiquement inchangés dans le composite.

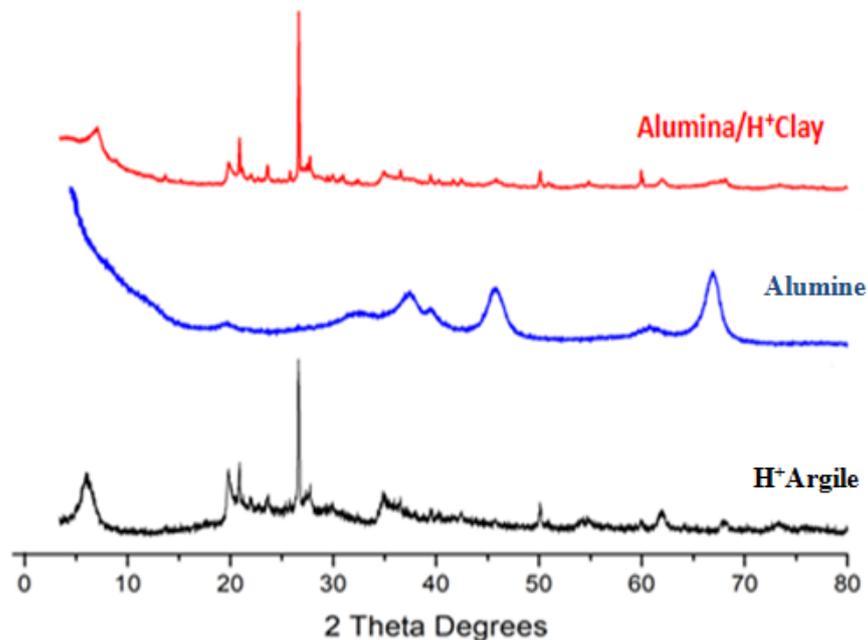


Figure III. 12 – Diffractogramme de Argile-H⁺, Alumine et du composite Alumine/Argile-H⁺.

L'ajout de l'alumine dans l'argile peut mener à différents types de morphologies selon la capacité et la taille de l'oxyde métallique à pénétrer entre les galeries d'argile (intercalation) ou fracasser la structure en feuillets des argiles (exfoliation), comme schématisés dans la figure III.13, fréquemment évoquée dans la littérature.

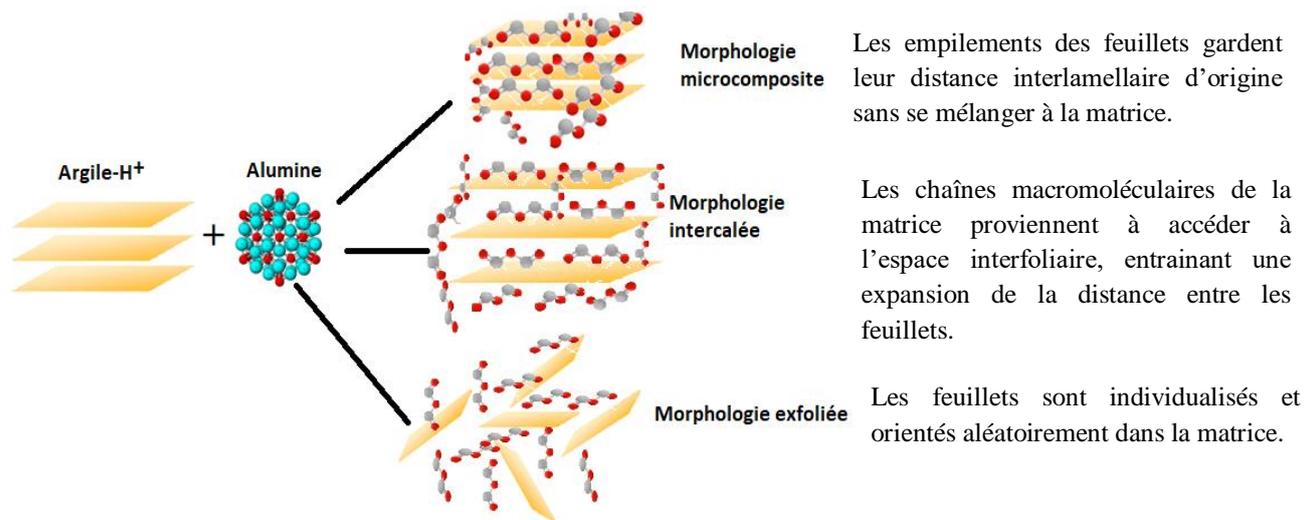


Figure III. 13 – Schéma et description des principales morphologies des nanocomposite

Les résultats obtenus peuvent cependant prêter à confusion. En effet, il n'est pas rare d'obtenir des courbes pouvant être attribuées à une structure exfoliée (absence du pic de corrélation des argiles) bien que ceci ne soit pas le cas [27] démontrant la nécessité de coupler plusieurs techniques d'analyse morphologiques.

Dans le présent travail, Il se pourrait que nous sommes devant une morphologie microcomposite, ou intercalée par insertion de l'alumine dans l'argile activée ou une morphologie exfoliée.

Pour s'assurer de la morphologie de notre nanocomposite, nous avons fait recours aux diffractogrammes de corrélation entre spectres DRX de l'argile avant et après mélange, établi par Giannelis, E.P, (1998) [28], qui ont montré les diffractogramme correspondant aux mélanges d'argile dans trois matrices différentes (polyéthylène, polystyrène et siloxane), donnant trois modèles de morphologies différentes (microcomposite, intercalée et exfoliée), comme illustré dans la figure III.14.

Donc, il est possible de déterminer la morphologie de notre nanocomposite, par comparaison des spectres DRX de l'argile activée et Alumine/Argile-H⁺. La figure III.15, montre la présence d'un pic situé entre $2\theta = 7$ et $2\theta = 9$ est relatif à microcomposite.

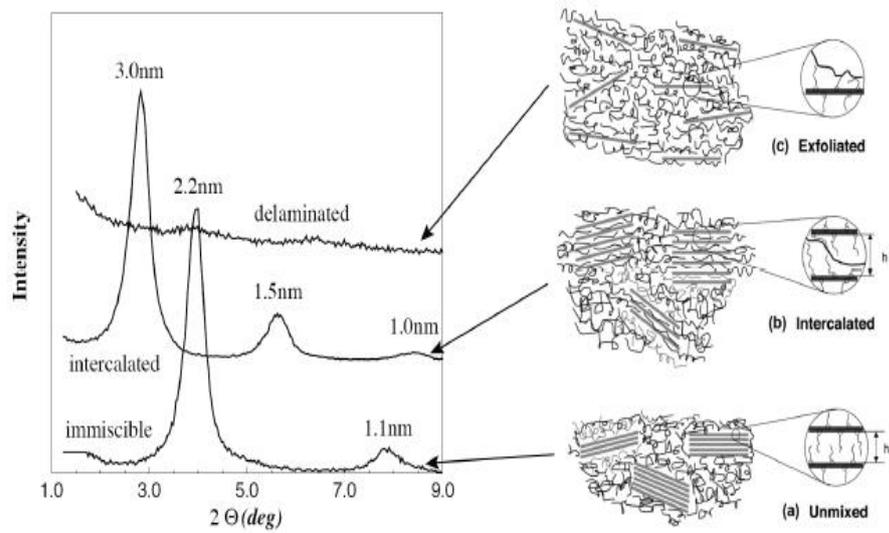


Figure III. 14 – Corrélation entre les spectres DRX et les morphologies observées par MET

[28]

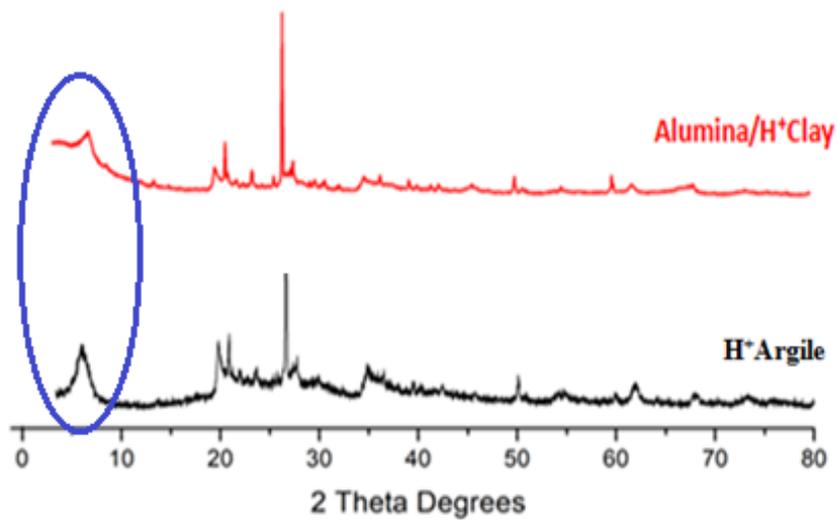


Figure III. 15 – Spectres DRX de l'argile activée et le composite Alumine/Argile-H⁺.

II.4 Spectrométrie infrarouge (FT-IR)

II.4.1 Argile-H⁺

Le spectre d'absorption infrarouge de l'Argile-H⁺ est présenté sur la figure III.16. Nous remarquons que les liaisons Si-O sont caractérisées par les bandes d'adsorption suivantes :

- Les bandes d'absorption observée à environ 991 et 914 cm⁻¹ ont été attribuées à Si-O comme groupe fonctionnel principal de l'argile [34].
- Les bandes à environ 700 cm⁻¹ sont causées par les vibrations Si-O-Al dans les échantillons d'argile.
- Les vibrations entre 500 et 1200 cm⁻¹ concernent les bandes d'élongation (stretching) et de déformation (bending) des liaisons Si-O, Si-O-Si, Si-O-Al, etc. dans la couche tétraédrique des phyllosilicates.
- La bande observé à 3426 cm⁻¹ est attribuée à l'étirement O-H pour le Si-OH libre dans presque tous les silicates hydratés naturels, révélant la bande caractéristique de la montmorillonite [29]
- Une bande d'absorption observée à 1663 cm⁻¹ est associées à la vibration H-O-H des molécules d'eau dans l'argile [35].
- Une bande d'absorption observée à 3600 cm⁻¹ attribué à la vibration d'élongation de la liaison O-H de la molécule d'eau.

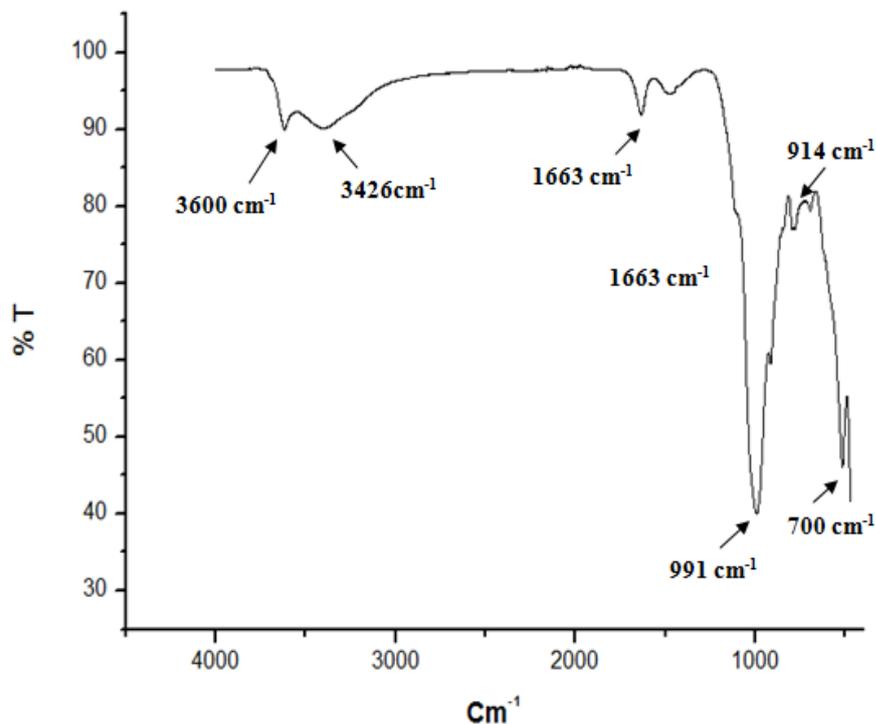


Figure III. 16- Spectres IR de l'Argile-H⁺.

II.4.2 Alun

Figure III.17 montre le spectres IR de l'échantillon d'alun. Le spectre à montré des bandes d'absorption à environ 1071 attribuées à la vibration du groupe S=O. Les pics observés à environ 909 et 697 cm^{-1} sont attribué à la vibration des liaisons S-O et Al-O [30]. Les pics apparus dans la région de 750–576 cm^{-1} ont indiqué la vibration d'Al–O [31]. Il était observé aussi des pics de la vibration d'élongation et de la vibration de déformation des groupes O–H à 3300 et, indiquant la présence de molécules d'eau [32] et une bande de faible intensité à 1738 cm^{-1} attribuée à la vibration de déformation des molécules d'eau [10]. Un pic moins intense vers 1436 cm^{-1} , correspond à la vibration de déformation Al-O-Al. Nous remarquons une bande d'adsrobtion à environ 2996 cm^{-1} , correspond à la vibration de la liaisons C-H indiquant la présence des impurtés organique.

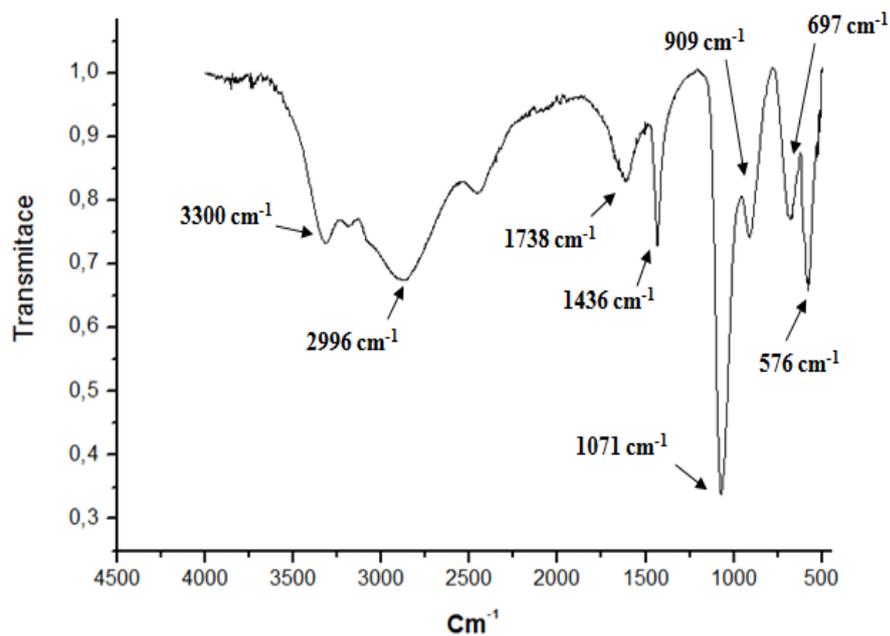


Figure III. 17- Spectres IR de l'alun.

II.4.3 Alumine synthétisée

Le spectre infrarouge de l'alumine synthétisée à partir de l'alun illustré dans figure III.18, nous a permis d'observer la disparition de tous des pics correspondant aux oxydes métalliques apparus dans le spectre de l'alun (Figure III.17).

Néanmoins, nous observons : une bande d'absorption vers 3422 cm^{-1} due aux groupes hydroxyles qui se trouvent sur la surface de l'alumine [33]. Une bande de faible intensité à 1650 cm^{-1} attribuée à la vibration de déformation des molécules d'eau. La bande d'absorption à 1100 cm^{-1} correspond à la vibration de liaison Al-O, qui indique la présence d'oxygène lié à l'aluminium [34]. La bande d'absorption à 511 cm^{-1} correspond à la vibration de liaison Al-O-Al, qui indique la présence de deux atomes d'aluminium liés par un atome d'oxygène.

En résumé, l'interprétation infrarouge de l'alumine montre que ce composé est constitué d'atomes d'aluminium et d'oxygène lié par des liaisons Al-O et que des groupes hydroxyles sont présents à la surface de l'alumine.

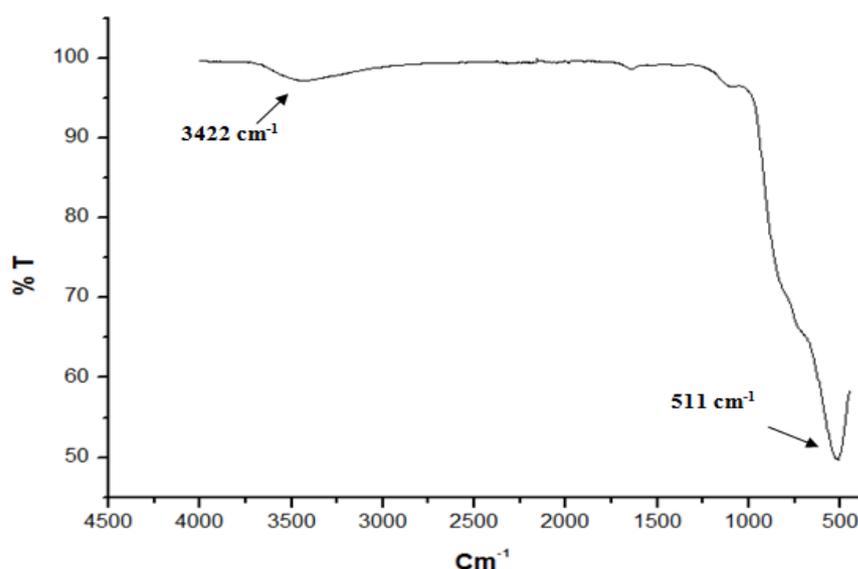


Figure III. 18- Spectres IR de l'alumine synthétisée.

II.4.4 Composite Alumine/Argile-H⁺

Figure III.19 présente le spectre IR du composite Alumina/Argile-H⁺. Le spectre à montré : une bande d'absorption à 3420 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation du groupe -OH et une bande de faible intensité à 1650 cm^{-1} attribuée à la vibration de déformation des molécules d'eau. Une bande d'absorption à environ 1014 cm^{-1} correspondant à Si-O comme groupe fonctionnel principal de l'argile. Une bande d'absorption à 517 cm^{-1} correspondants à la vibration d'étirement Al-O de l'alumine.

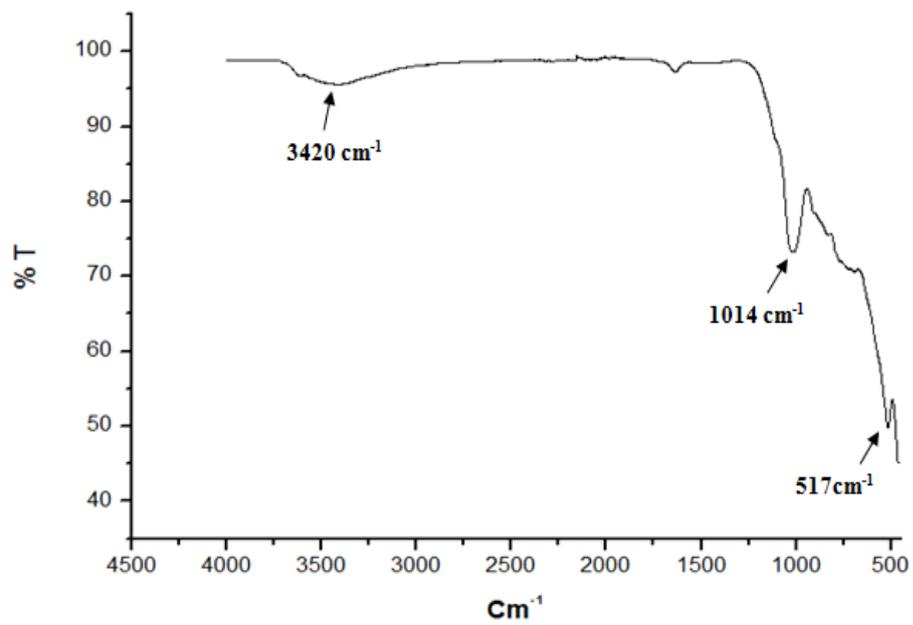


Figure III. 19- Spectres IR de composite Alumine/Argile-H⁺.

II.5 Analyse MEB

II.5.1 Alun

Une analyse qualitative de la composition de l'alun a été réalisée par Microscope Electronique à Balayage (MEB). Cette méthode d'analyse ponctuelle est non destructive et ne nécessite pas de préparation particulière de l'échantillon. Cette résolution nous permet de mettre en évidence et de caractériser des hétérogénéités au sein d'une population de particules.

Les micrographies obtenues à l'aide du MEB de l'échantillon d'alun montrent que l'alun est formé, en général, de nanostructures, réparties de manière aléatoire avec différentes formes (sphériques et ovales). Les plaquettes ovoïdes et subanguleuses, sont des fines particules de taille le plus souvent comprise entre 1,922 et 5,829 μm (Figure III.20). Elles se présentent sous forme d'agrégats de surface hétérogène. Des résultats similaires ont été observés dans l'analyse de la microstructure de l'alun de potasse ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) où la forme des particules était la même [35].

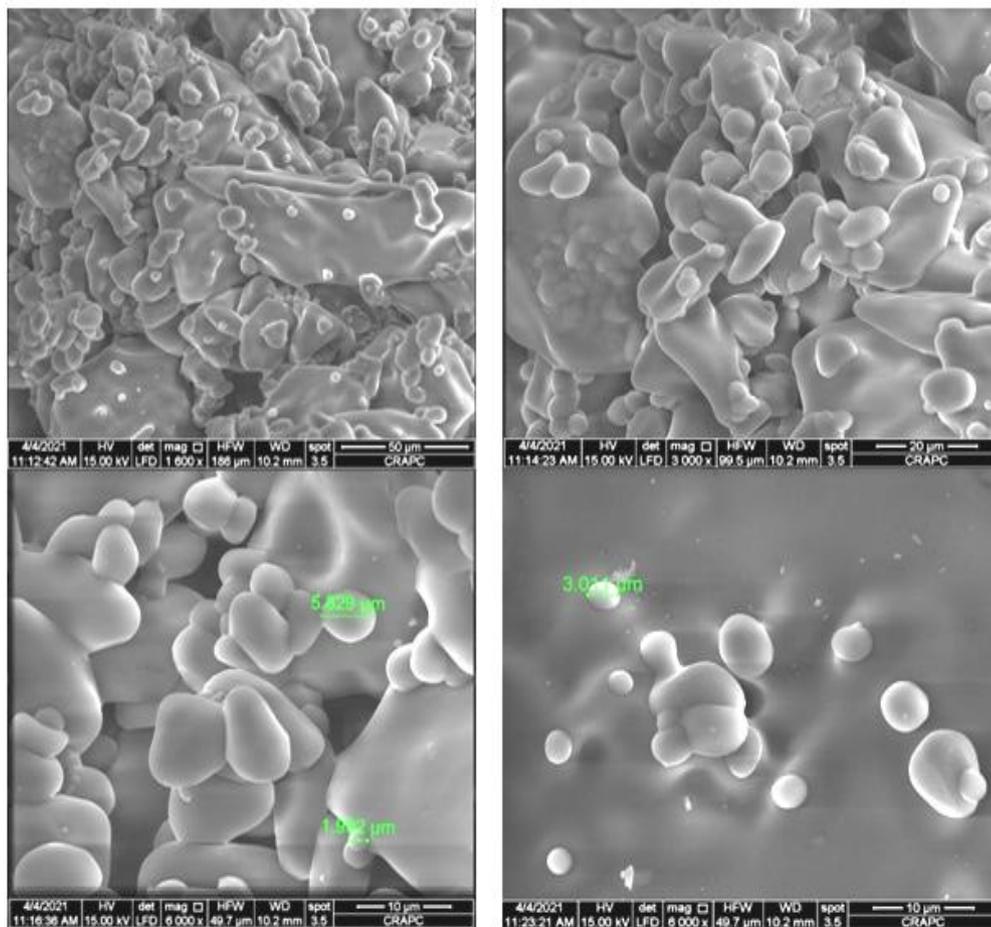


Figure III. 20- Analyse MEB de l'alun.

II.5.2 Alumine synthétisée

A rappeler, que la préparation de l'alumine a été faite par traitement thermique de l'alun à des températures élevées (1000°C), et sachant que l'eau migre de l'intérieur vers l'extérieur du produit où elle est évacuée par convection naturelle ou forcée vers le milieu ambiant, ce qui est notre cas. L'augmentation de la température induit une diminution de la teneur en eau d'équilibre. Cette réaction, provoque l'éclatement du matériau et crée un réseau de microfissures. Par ailleurs, Au cours de la déshydratation, l'alun subit une transformation texturale. Il perd sa forme de grains et présente l'aspect d'une meringue (voir figure III.21). Ce phénomène est probablement à relier à la formation d'un état liquide au cours de la déshydratation. Cet état a d'ailleurs été observé au cours d'une déshydratation à l'air. La formation de la meringue se produirait lors de la solidification de cet état liquide [36]. Les images de microscopie électronique à balayage de l'alumine (prises à différentes échelles) sont présentées dans la figure III.21. Les résultats ont montré que l'alumine synthétisée est un matériau poreux, ce qui est cohérent avec les résultats de l'analyse de BET (figure III.5-6). En effet, des pores irréguliers et désordonnés ont été observés et la surface était constituée de différentes variétés de tailles de pores. De plus, les pores se présentaient comme des fissures peu éloignées les unes des autres avec différent diamètre. L'examen de ces grains au microscope électronique à balayage présente pour différents grossissements une surface légèrement fissurée. La largeur de ces fissures est en général inférieure au micron mais leur longueur est variable. L'intérieur d'un grain ne présente pas de particularité visible. Par rapport à d'autres types d'alumine synthétisée reportés dans la littérature, la structure morphologique dépendait des matériaux et de la méthode de synthèse telle que : la décomposition thermique des cendres volantes de charbon à 1000 ° C où la morphologie de l'alumine était présenté sous forme des agglomérats [37] , l'alumine synthétisé par la méthode de précipitation où les particules d'alumine ont été observées agglomérées formant une morphologie agglomérée [24].

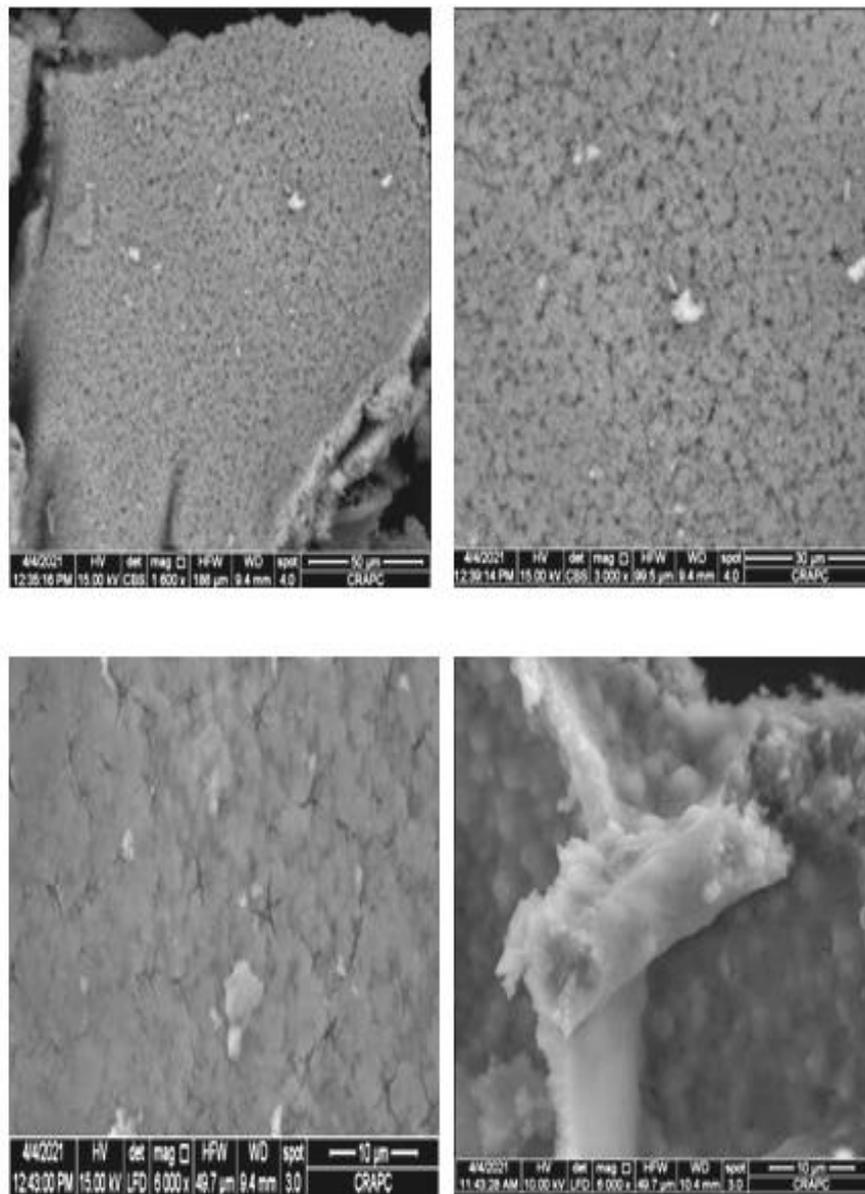


Figure III. 21- Analyse MEB de l'alumine synthétisée.

II.5.3 Composite Alumine/Argile-H⁺

Une série d'observations est réalisée en MEB. La figure III.22, montre une image du composite Alumine/Argile-H⁺ sur laquelle on distingue nettement la matrice d'oxyde métallique (fond gris) ainsi que les amas d'argile (zones noires). Cette dernière est constituée essentiellement d'éléments constitutifs de la bentonite, pour le fond gris qui est une zone dominante, constitué d'oxydes métalliques. Nous avons observé aussi que l'échantillon avait une surface de morphologie hétérogène et poreuse. Les images résultantes de l'analyse de notre géomatériau montrent la présence d'une structure tachée des agrégats des grains de forme sphérique et de dimension hétérogène, les espaces entre les grains aménagent des pores de grosses cavités de forme irrégulière. Ces formes (plaquettes) sont arrondi semi-hexagonale irrégulière à bords hexagonales.

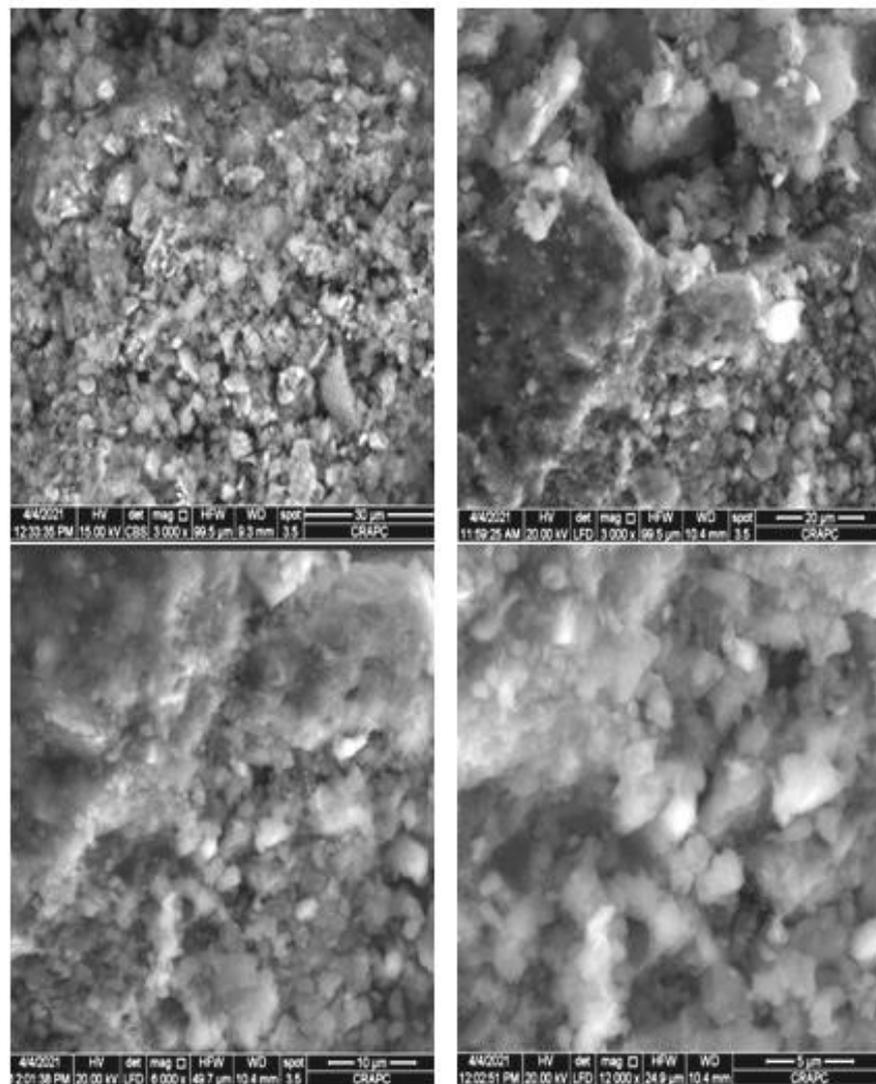


Figure III. 22- Analyse MEB de composite Alumine/ Argile-H⁺.

II.6 Analyse thermogravimétrique (ATG)

II.6.1 Argile-H⁺

L'analyse thermogravimétrique consiste à suivre la perte en poids d'un matériau en fonction de la température. La courbe thermogravimétrique des réactions endothermiques comporte différents paliers correspondant à la perte des différents types d'eau :

- L'estimation de la perte de poids associée au départ des molécules d'eau libre d'hydratation entre 50 et 90 °C [28, 29, 30, 31], correspondant à une perte en poids allant jusqu'à 12 %,
- L'estimation de la perte de poids associée au départ de l'eau adsorbée dans l'espace interfoliaire entre 100 et 250 °C, correspondant à une perte en poids de 1 à 3 %,
- L'estimation de la perte de poids associée à la déshydroxylation (eau cristalline) [32], débutant à partir de 500° C, correspondant à une perte en poids de 1 à 2 %.

Les résultats obtenus pour les analyses ATG sont arborés sur la figure III.23. L'étude de la stabilité thermique montre que nos supports solides sont stables à partir de 700° C. Nous avons observé une perte de masse de 21% dans un intervalle de température entre 75 °C et 180 °C, attribuable à la l'élimination des molécules d'eau adsorbées à la surface l'argile et les molécules d'eau adsorbée dans l'espace interfoliaire. Selon les littératures, une perte de poids peut allant jusqu'à 12 %, est associée à l'élimination des molécules d'eau libre d'hydratation entre 50 et 90 °C [38-40]. Cependant une perte de poids peut allant jusqu'à 1 à 3 % associée à l'élimination de l'eau adsorbée dans l'espace interfoliaire entre 100 et 250 °C. Deuxième perte de poids débutant à partir de 500° C, associée à la déshydroxylation des feuillets (OH- de la structure des argiles (eau cristalline). Nous avons aussi observé une perte de masse à partir de 650 °C qui peut correspondre à la décomposition des carbonates résiduels (perte de CO₃²⁻).

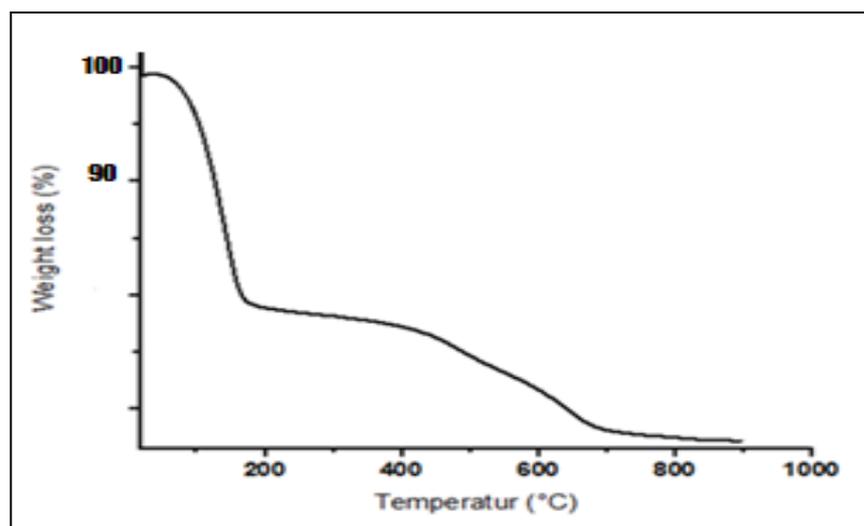


Figure III. 23- Analyse thermique de l'Argile-H⁺.

II.6.2 Alun

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse qui permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température ou du temps, sous des conditions contrôlées d'atmosphère et de vitesse de chauffe. Cette technique est souvent utilisée pour étudier les propriétés thermiques et la stabilité des matériaux. Les résultats présentés dans la figure III. 24 montrent que lorsque la température augmente, une perte de poids est observée. En effet, deux étapes principales ont été observées :

- La première perte de masse, considérée comme la plus importante, compte une réduction de 40 % de la masse initiale, entre 100 °C et 300 °C correspondant à la transformation de l'alun hydraté en un alun partiellement déshydraté (alun amorphe).
- La deuxième perte de masse correspond au départ des molécules d'eau de la structure cristalline. Nous enregistrons une réduction de 15 % de la masse initiale entre 700° C et 800° C. Aussi, cette perte pourrait être attribuée au processus de désulfatation lié à l'élimination des ions sulfates (la décomposition de l'alun) [41].

On peut donc s'attendre que le procédé de la décomposition thermique de l'alun se divise en deux étapes, dont la première est déshydratation et la deuxième due à la désulfatation de l'alun.

Des propriétés thermiques similaires ont été observées dans l'étude de la décomposition thermique de l'alun de potasse [42] et l'analyse thermique des nanoparticules de sulfate d'aluminium synthétisées [43].

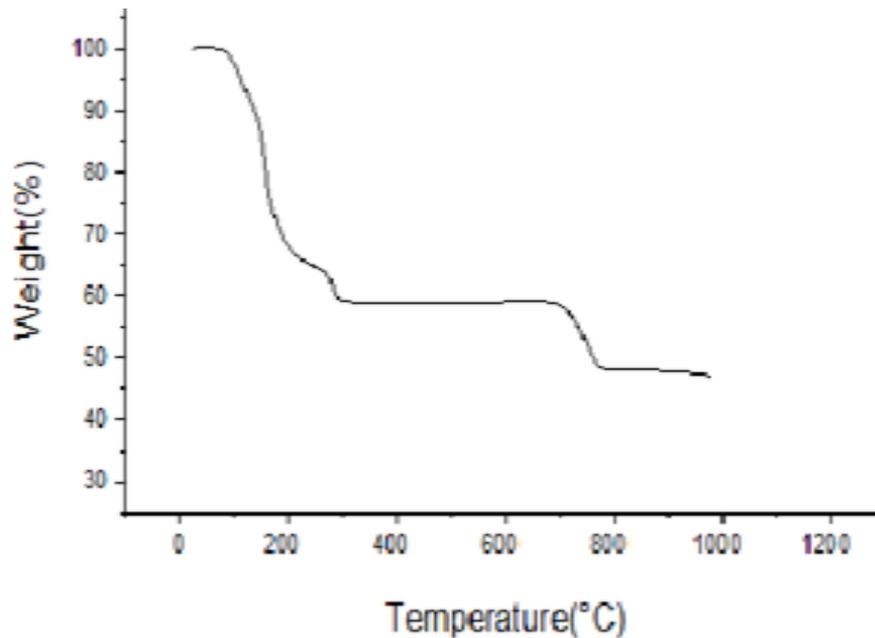


Figure III. 24- Analyse thermique de l'alun.

II.6.3 Alumine synthétisée

L'échantillon d'alumine synthétisée est soumis à une analyse thermogravimétrique, la courbe de variation de masse en fonction de la température ou du temps nous a donné la figure III. 25. Les résultats de ont montré une légère perte de masse de 4%, révélant que l'alumine synthétisée avait une stabilité thermique élevée dans la gamme de température allant de l'ambiante jusqu'à 900°C. Un comportement thermique similaire a été observé dans l'analyse thermique de l'alumine commerciale [44, 45].

La courbe de l'échantillon d'alumine synthétisé présente présenté les événements suivants :

- Une légère perte de masse, qui est due à l'élimination de l'eau adsorbée ou hydratée. Cette perte de masse s'est produite à des températures autour de 100 - 300° C.
- La deuxième perte de masse s'est produite à des températures plus élevées, autour de 400 -900° C, et peut être due à l'élimination des impuretés présentes dans la composition de l'alumine synthétisée

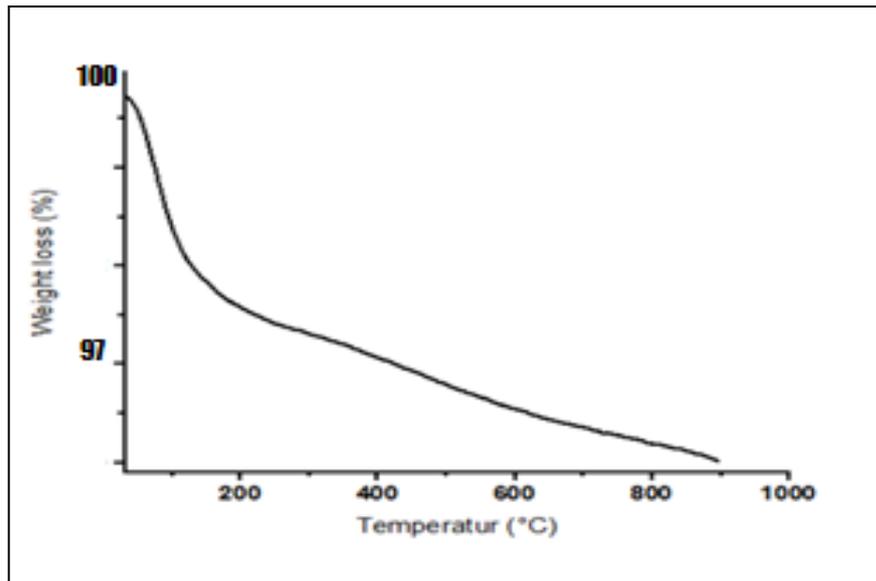


Figure III. 25- Analyse thermique de l'alumine synthétisée.

II.6.4 Composite Alumine/Argile-H⁺

L'analyse thermique du composite Alumine/ Argile-H⁺ est présentée dans la figure III.26. Les résultats ont mis en évidence une stabilité thermique élevée du composite. Ce dernier présente une légère perte de masse de 10 % par rapport à celle de l'Argile-H⁺ (Figure III.23). Les résultats expliquent l'amélioration des propriétés thermiques de l'argile activée grâce à l'ajout de l'alumine synthétisée qui a renforcé sa stabilité thermique. Selon les études publiées, il a été constaté que l'ajout de l'alumine peut améliorer les propriétés thermiques des matériaux composite. Par exemple, La stabilité thermique du polymère s'est améliorée par l'ajout de l'alumine avec une diminution de la perte de masse de 65% à 20% respectivement pour le polymère et le polymère composite à base d'alumine [45]. Dans une autre étude, il a été constaté que l'ajout d'alumine pouvait améliorer la stabilité thermique d'un élastomère de silicone [46].

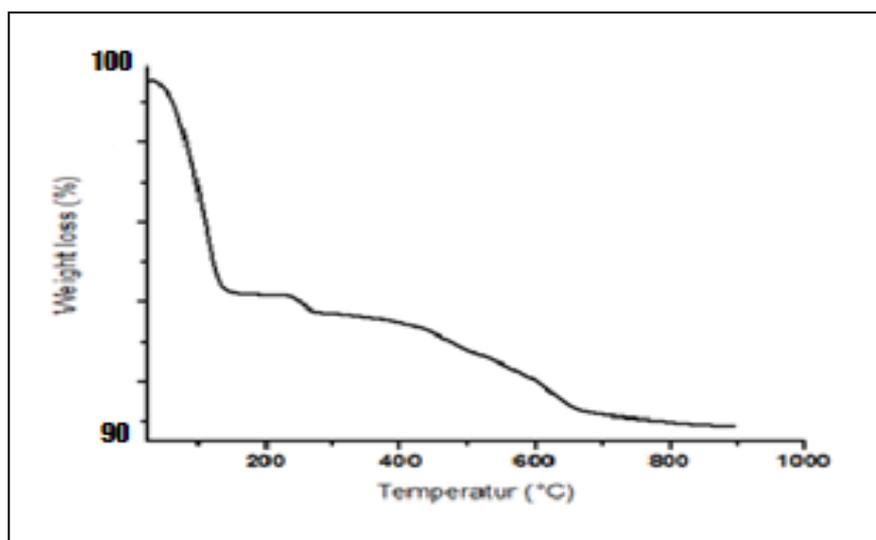


Figure III. 23- Analyse thermique de composite Alumine/Argile- H^+

II.6.5 pH du point de zéro charge (pH_{PZC})

La charge de la surface de l'adsorbant est l'un des paramètres significatifs affectant le mécanisme d'adsorption [47]. Le point de charges nulles pH_{PZC} est le paramètre correspond au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle. Pour déterminer le pH_{PZC} du composite Alumine/Argile- H^+ , nous avons utilisé la méthode décrite par Kalhori et al [48]. Cette méthode consiste à ajouter une solution d'acide chlorhydrique (0,1 N) ou de soude (0,1 N), à une solution de NaCl (0, 1 M) de volume 50 ml, contenue dans une cellule thermostatée maintenue à 25°C. Lorsque le pH de la solution de NaCl est fixe, on y additionne 0,05 g d'adsorbant. L'ensemble est laissé sous agitation pendant 24 heures, et le pH final est alors noté. Sur la figure III. 27, nous avons tracé l'évolution du pH_i initiale en fonction du pH_i - pH_f (pH final). Le pH_{PZC} du composite étudié est de 7, ainsi pour des pH supérieurs au pH_{PZC} , la surface est chargée négativement ($pH > pH_{PZC}$). Alors que, pour des pH inférieurs la surface est chargée positivement ($pH < pH_{PZC}$) [37, 38]. Ces valeurs sont intermédiaires entre celle des γ - $AlOOH$ (boehmite $pH_{PZC} = 8.2$) et les oxydes de fer (6 - 8) (Tableau III.9). Le nanocomposite greffé gomme xanthane- SiO_2 (6.2) [49], graphène activité (7.33) [50], charbon actif produit à partir de figue de berbère (7.54) [51]. Tous ces résultats confirment que les pH_{PZC} trouvés dans nos travaux sont en accord avec ceux trouvés par ces auteurs.

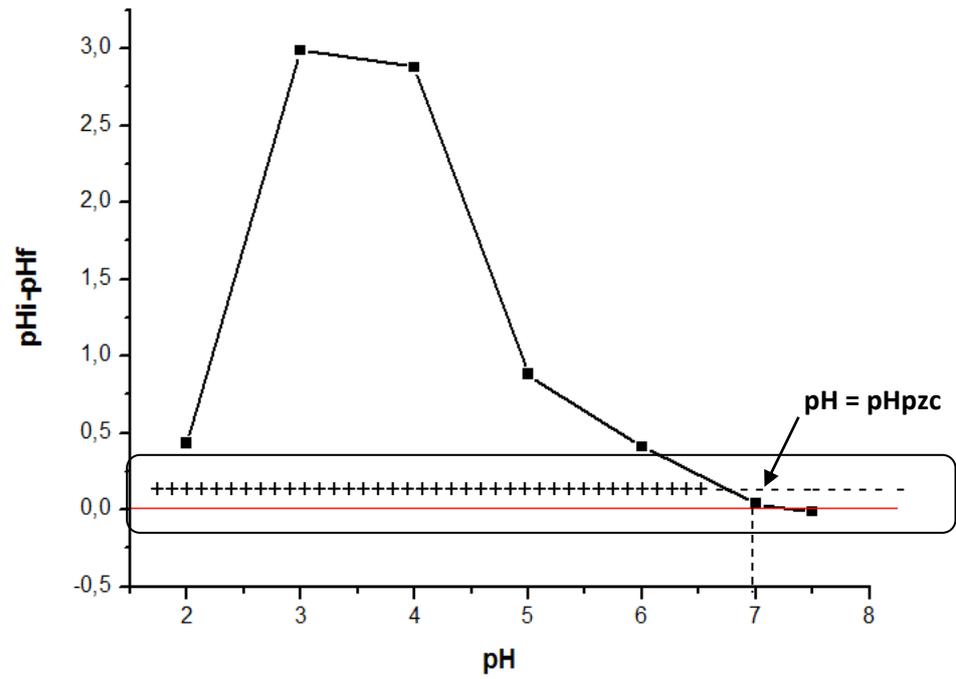


Figure III. 27- pH du point de charge nulle (pH_{PZC}) du composite Alumine/Argile- H^+ .

Tableau III. 9 – Valeurs de pH pour le point de charge zéro (pH_{pzc}) de quelques phases solides (d'après Behra et al., 1999 dans Louche, 2009) [52]

Matériel	pH _{pzc}	Matériel	pH _{pzc}
α -Al ₂ O ₃ (corundium)	9,1	β -MnO ₂ (birnessite)	7,2
α -Al(OH) ₃ (gibbsite)	5,0	SiO ₂ (quartz)	2,0-3,0
γ -AlOOH (boehmite)	8,2	TiO ₂ (anatase, rutile)	6,3
BeO	10,2	ZrO ₂	6,4
CuO (tenorite)	9,5	ZrSiO ₄	5,0
Fe ₃ O ₄ (magnetite)	6,5	Albite	2,0
α -FeOOH (goethite)	7,8	Chrysolithe	> 10
α -Fe ₂ O ₃ (hematite)	8,5	Feldspars	2-2,4
FeOOH (amorphe)	8,1	Kaolinite	4,6
MgO	12,4	Latex	8,0
δ -MnO ₂ (vernadite)	2,8	Montmorillonite	2,5

III. Conclusion

Le choix d'un adsorbant dépend de beaucoup de critères à commencer par sa capacité d'adsorption et la cinétique d'adsorption. La capacité d'adsorption est elle-même fonction de la concentration de l'adsorbant et des conditions opératoires lors de l'adsorption (température, pression, composition de l'effluent à traiter...). Un critère également très déterminant est le degré de sélectivité souhaité. Les propriétés mécaniques et thermiques de l'adsorbant doivent aussi être prises en compte, et enfin, le prix de l'adsorbant constitue aussi l'un des principaux critères de choix d'un adsorbant. Pour mieux comprendre l'étude de l'adsorption des colorants (pour notre cas, le vert de malachite) sur nos adsorbants, nous avons jugé utile de caractériser ces adsorbants. Il est intéressant de rappeler ici que les matériaux utilisés sont : l'argile activée, l'alun, l'alumine et Alumine/Argile-H⁺. Il s'agit de la mesure de la fluorescence par les rayons X, la surface spécifique par la méthode de BET, la diffraction des rayons X, la spectrophotométrie infrarouge, la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse thermique et le point de zéro charge (pH_{pzc}). Les résultats obtenus montrent que :

* La détermination de la composition minéralogique de l'argile utilisé par la diffraction des rayons X a montré l'existence d'une substitution octaédrique, ce qui révèle la dominance d'argiles chargées de type montmorillonite (2:1).

* Le traitement thermique de l'alun utilisé à 1000 °C a contribué à la synthèse de l'alumine de 93 % de pureté.

* La caractérisation de l'alumine synthétisée a montré une structure amorphe avec une grande stabilité thermique.

* La surface spécifique du composite Alumine/ Argile-H⁺ est de l'ordre de 89,57 m²/g, cette valeur est inférieure à celle de Argile-H⁺ (140,1 m²/g) et l'alumine (168,89 m²/g) ce ceci nous mène à prédire à une occupation de la surface de l'alumine par l'argile.

*Le pH du point de charge nulle (pH_{PZC}) de l'adsorbant composite Alumine/Argile-H⁺ est égal à 7. Cela indique que le composite présentait principalement une charge de surface positive à pH < pH_{PZC} et une charge négative à pH > pH_{PZC}.

IV. Références

- [1] M. Belbachir, A. Bensaoula, Composition and method for catalysis using bentonites, in, Google Patents, 2001.
- [2] A. Zehhaf, A. Benyoucef, C. Quijada Tomás, S. Taleb, E. Morallon, Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of As (III) from aqueous solutions by naturally occurring and modified montmorillonites, *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 2 (2012) 350-359.
- [3] I. Chaari, M. Medhioub, F. Jamoussi, A.H. Hamzaoui, Acid-treated clay materials (Southwestern Tunisia) for removing sodium leuco-vat dye : Characterization, adsorption study and activation mechanism, *Journal of Molecular Structure*, 1223 (2021) 128944.
- [4] J.M. Yassin, Y. Shiferaw, A. Tedla, Application of acid activated natural clays for improving quality of Niger (*Guizotia abyssinica* Cass) oil, *Heliyon*, 8 (2022) e09241.
- [5] D.W. Skaf, V.L. Punzi, J.T. Rolle, K.A. Kleinberg, Removal of micron-sized microplastic particles from simulated drinking water via alum coagulation, *Chem. Eng. J.*, 386 (2020) 123807.
- [6] A.M. Abdulwahab, Y.A.A. Al-magdashi, A. Meftah, D.A. Al-Eryani, A.A. Qaid, Growth, structure, thermal, electrical and optical properties of potassium aluminum sulfate dodecahydrate (potash alum) single crystal, *Chinese Journal of Physics*, 60 (2019) 510-521.
- [7] N. Salahudeen, A.S. Ahmed, A.a.H. Al-Muhtaseb, M. Dauda, S.M. Waziri, B.Y. Jibril, Synthesis of gamma alumina from Kankara kaolin using a novel technique, *Applied Clay Science*, 105-106 (2015) 170-177.
- [8] R.A. Pepper, G. Perenlei, W.N. Martens, S.J. Couperthwaite, High purity alumina synthesised from iron rich clay through a novel and selective hybrid ammonium alum process, *Hydrometallurgy*, 204 (2021) 105728.
- [9] U. Kumari, S.K. Behera, H. Siddiqi, B.C. Meikap, Facile method to synthesize efficient adsorbent from alumina by nitric acid activation: Batch scale defluoridation, kinetics, isotherm studies and implementation on industrial wastewater treatment, *Journal of hazardous materials*, 381 (2020) 120917.
- [10] A. Karimian, N. Emarloo, S. Salari, The mineral alum: an effective and low-cost heterogeneous catalyst for the successful synthesis of 5-substituted-1 H-tetrazoles, *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 51 (2021) 91-100.
- [11] A. Saud, H.S. Majdi, S. Saud, Synthesis of nano-alumina powder via recrystallization of ammonium alum, *Cerâmica*, 65 (2019) 236-239.

- [12] S. Pourshadlou, I. Mobasherpour, H. Majidian, E. Salahi, F. Shirani Bidabadi, C.-T. Mei, M. Ebrahimi, Adsorption system for Mg^{2+} removal from aqueous solutions using bentonite/ γ -alumina nanocomposite, *J. Colloid Interface Sci.*, 568 (2020) 245-254.
- [13] H. Khan, Iram, K. Gul, B. Ara, A. Khan, N. Ali, N. Ali, M. Bilal, Adsorptive removal of acrylic acid from the aqueous environment using raw and chemically modified alumina: Batch adsorption, kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8 (2020) 103927.
- [14] E.P. Fernandes, T.S. Silva, C.M. Carvalho, R. Selvasembian, N. Chaukura, L.M.T.M. Oliveira, S.M.P. Meneghetti, L. Meili, Efficient adsorption of dyes by γ -alumina synthesized from aluminum wastes: Kinetics, isotherms, thermodynamics and toxicity assessment, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9 (2021) 106198.
- [15] Z. Keshtkar, S. Tamjidi, B. Vaferi, Intensifying nickel (II) uptake from wastewater using the synthesized γ -alumina: An experimental investigation of the effect of nano-adsorbent properties and operating conditions, *Environmental Technology & Innovation*, 22 (2021) 101439.
- [16] H.-O. Chahinez, O. Abdelkader, Y. Leila, H.N. Tran, One-stage preparation of palm petiole-derived biochar: Characterization and application for adsorption of crystal violet dye in water, *Environmental Technology & Innovation*, 19 (2020) 100872.
- [17] B. Yahyaei, S. Azizian, A. Mohammadzadeh, M. Pajohi-Alamoti, Preparation of clay/alumina and clay/alumina/Ag nanoparticle composites for chemical and bacterial treatment of waste water, *Chem. Eng. J.*, 247 (2014) 16-24.
- [18] T. Saeed, A. Naeem, T. Mahmood, Z. Ahmad, M. Farooq, I. Din, I. Khan, Comparative study for removal of cationic dye from aqueous solutions by manganese oxide and manganese oxide composite, *International journal of environmental science and technology*, 18 (2021) 659-672.
- [19] S. Zhang, W. Wu, S. Wang, Experimental investigations of Alum/expanded graphite composite phase change material for thermal energy storage and its compatibility with metals, *Energy*, 161 (2018) 508-516.
- [20] H. Kishimura, Y. Imasu, H. Matsumoto, Thermal dehydration of potash alum studied by Raman spectroscopy and X-ray diffraction analysis, *Materials Chemistry and Physics*, 149-150 (2015) 99-104.
- [21] P. Singh, P.K. Singh, S. Singh, Highly conducting carbon-potash alum solid state composite electrolyte, *Materials Today: Proceedings*, 34 (2021) 661-666.

- [22] A. Saini, P.H. Maheshwari, S.S. Tripathy, S. Waseem, A. Gupta, S.R. Dhakate, A novel alum impregnated CaO/ carbon composite for de-fluoridation of water, *Groundwater for Sustainable Development*, 14 (2021) 100622.
- [23] B. Huang, C.H. Bartholomew, S.J. Smith, B.F. Woodfield, Facile solvent-deficient synthesis of mesoporous γ -alumina with controlled pore structures, *Microporous and Mesoporous Materials*, 165 (2013) 70-78.
- [24] S. Banerjee, S. Dubey, R.K. Gautam, M.C. Chattopadhyaya, Y.C. Sharma, Adsorption characteristics of alumina nanoparticles for the removal of hazardous dye, Orange G from aqueous solutions, *Arabian Journal of Chemistry*, 12 (2019) 5339-5354.
- [25] H.C. Park, Y.J. Park, R. Stevens, Synthesis of alumina from high purity alum derived from coal fly ash, *Materials Science and Engineering: A*, 367 (2004) 166-170.
- [26] A. Abdelkader, A.I. Osman, S.A. Halawy, M.A. Mohamed, Preparation and characterization of mesoporous γ -Al₂O₃ recovered from aluminum cans waste and its use in the dehydration of methanol to dimethyl ether, *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 20 (2018) 1428-1436.
- [27] T. Domenech, Structure et propriétés de nanocomposites polypropylène/argile lamellaire préparés par mélange à l'état fondu, in, *Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris*, 2012.
- [28] E.P. Giannelis, Polymer-layered silicate nanocomposites: Synthesis, properties and applications, *Appl. Organomet. Chem.*, 12 (1998) 675-680.
- [29] M. Felhi, A. Tlili, M. Gaied, M. Montacer, Mineralogical study of kaolinitic clays from Sidi El Bader in the far north of Tunisia, *Applied Clay Science*, 39 (2008) 208-217.
- [30] N. Wijayati, L.R. Lestari, L.A. Wulandari, F.W. Mahatmanti, S.K. Rakainsa, E. Cahyono, R.A. Wahab, Potassium Alum [KAl (SO₄)₂ · 12H₂O] solid catalyst for effective and selective methoxylation production of alpha-pinene ether products, *Heliyon*, 7 (2021) e06058.
- [31] B.O. Aderemi, B.H. Hameed, Alum as a heterogeneous catalyst for the transesterification of palm oil, *Applied Catalysis A: General*, 370 (2009) 54-58.
- [32] P.K. Singh, P. Kumar, T. Seth, H.-W. Rhee, B. Bhattacharya, Preparation, characterization and application of Nano CdS doped with alum composite electrolyte, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 73 (2012) 1159-1163.
- [33] J. El Gaayda, R.A. Akbour, F.E. Titchou, H. Afanga, H. Zazou, C. Swanson, M. Hamdani, Uptake of an anionic dye from aqueous solution by aluminum oxide particles: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies, *Groundwater for Sustainable Development*, 12 (2021) 100540.

- [34] M.A. Bekhti, M.S.E. Belardja, M. Lafjah, F. Chouli, A. Benyoucef, Enhanced tailored of thermal stability, optical and electrochemical properties of PANI matrix containing Al₂O₃ hybrid materials synthesized through in situ polymerization, *Polym. Compos.*, 42 (2021) 6-14.
- [35] N. Wijayati, L.R. Lestari, L.A. Wulandari, F.W. Mahatmanti, S.K. Rakainsa, E. Cahyono, R.A. Wahab, Potassium Alum [KAl(SO₄)₂·12H₂O] solid catalyst for effective and selective methoxylation production of alpha-pinene ether products, *Heliyon*, 7 (2021) e06058.
- [36] F. Mauss, Étude de la décomposition thermique de l'alun d'ammonium, in, *Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne*, 1994.
- [37] Z. Jiang, H. Ma, J. Yang, X. Ma, J. Yuan, Thermal decomposition mechanism of desilication coal fly ash by low-lime sinter method for alumina extraction, *Ferroelectrics*, 486 (2015) 143-155.
- [38] R.C. Mackenzie, *THE DIFFERENTIAL THERMAL INVESTIGATION OF CLAYS*, (1957).
- [39] R.C. MacKenzie, *Differential thermal analysis*, (1970).
- [40] S.G. Barlow, *The mineralogical, geochemical and experimental evaluation of boulder clay from Adswold, Stockport, as a model brickclay raw material*, The University of Manchester (United Kingdom), 1996.
- [41] J. Kloprogge, J. Geus, J. Jansen, D. Seykens, Thermal stability of basic aluminum sulfate, *Thermochimica Acta*, 209 (1992) 265-276.
- [42] R. Souza, R. Navarro, A.V. Grillo, E. Brocchi, Potassium alum thermal decomposition study under non-reductive and reductive conditions, *Journal of Materials Research and Technology*, 8 (2019) 745-751.
- [43] J. Garvasis, A.R. Prasad, K.O. Shamsheera, P.K. Jaseela, A. Joseph, Efficient removal of Congo red from aqueous solutions using phytogenic aluminum sulfate nano coagulant, *Materials Chemistry and Physics*, 251 (2020) 123040.
- [44] R. Du, L. He, P. Li, G. Zhao, Polydopamine-modified Al₂O₃/polyurethane composites with largely improved thermal and mechanical properties, *Materials*, 13 (2020) 1772.
- [45] L. Maaza, F. Djafri, A. Belmokhtar, A. Benyoucef, Evaluation of the influence of Al₂O₃ nanoparticles on the thermal stability and optical and electrochemical properties of PANI-derived matrix reinforced conducting polymer composites, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 152 (2021) 109970.
- [46] Y. Yao, G.-Q. Lu, D. Boroyevich, K.D.T. Ngo, Effect of Al₂O₃ fibers on the high-temperature stability of silicone elastomer, *Polymer*, 55 (2014) 4232-4240.

- [47] J.D. Clogston, A.K. Patri, Zeta Potential Measurement, in: S.E. McNeil (Ed.) Characterization of Nanoparticles Intended for Drug Delivery, Humana Press, Totowa, NJ, 2011, pp. 63-70.
- [48] E.M. Kalhori, T.J. Al-Musawi, E. Ghahramani, H. Kazemian, M. Zarrabi, Enhancement of the adsorption capacity of the light-weight expanded clay aggregate surface for the metronidazole antibiotic by coating with MgO nanoparticles: Studies on the kinetic, isotherm, and effects of environmental parameters, *Chemosphere*, 175 (2017) 8-20.
- [49] M.H. Abu Elella, E.S. Goda, H. Gamal, S.M. El-Bahy, M.A. Nour, K.R. Yoon, Green antimicrobial adsorbent containing grafted xanthan gum/SiO₂ nanocomposites for malachite green dye, *International journal of biological macromolecules*, 191 (2021) 385-395.
- [50] M. Kim, N. Sharma, J. Chung, K. Yun, Activated graphene with fractal structure for the adsorption of malachite green with high removal rate, *Microporous Mesoporous Mater.*, 322 (2021) 111166.
- [51] C. Belhajjia, A. Abid, A. Msaad, Z. Labaali, A. Zouhri, Synthesis, characterization and adsorption of Malachite green dye using novel material produced from opuntia ficus indica, *Materials Today: Proceedings*, 37 (2021) 4001-4006.
- [52] P. Behra, J. Douch, F. Binde, Sorption mechanisms at the solid-water interface, *Effect of Mineral-Organic-Microorganism Interactions on Soil and Freshwater Environments*, (1999) 1-13.

CHAPITRE

IV

I. Introduction

L'élimination des colorants peut être évaluée par différents processus tels que l'oxydation, la biodégradation et l'adsorption. Cette dernière est considérée dans le présent travail pour l'élimination d'un colorant cationique notamment le vert de malachite (VM). Ce processus est un phénomène de surface dans lequel les molécules de l'adsorbat sont fixés à la surface de l'adsorbant par différents types de forces pouvant contribuer au mécanisme d'adsorption telles que les liaisons hydrogènes, les forces de van der Waals, les interactions électrostatiques et hydrophobes, etc. [1].

L'objectif de cette partie est de l'étude le processus d'adsorption du colorant VM à partir d'une solution aqueuse par un composite à base d'alumine synthétisée et d'une argile activée à l'acide H_2SO_4 (Alumine/Argile- H^+).

L'étude de l'adsorption du colorant VM par le composite Alumine/Argile- H^+ nous permet d'examiner l'influence de plusieurs paramètres sur sa rétention. Elle est réalisée dans des erlenmeyer identiques. La solution de polluant (50 ml) et l'adsorbant sont mis dans le dispositif d'adsorption.

Les essais d'adsorption ont été réalisés sous un système discontinu en utilisant un dispositif (dans les conditions ambiantes) qui est un agitateur multiposte (9 postes) à bain thermostaté (à température contrôlée) avec une oscillation horizontale (Figure II. 17). Nous avons d'abord effectué un test primaire d'adsorption du colorant VM sur le géomatériau et sur l'alumine synthétisée dans des conditions expérimentales initiales similaires pour mettre en évidence l'amélioration de performance d'adsorption du colorant étudié. Par la suite, l'influence de différents paramètres sur la capacité d'adsorption a été étudiée ; à savoir :

- L'effet du pH qui peut affecter directement l'adsorption en raison du comportement de notre colorant à différentes intervalles de pH, ainsi que, sur les caractéristiques de la surface de l'adsorbant.
- La masse de l'adsorbant pour une éventuelle estimation de la quantité optimale d'adsorbant utilisée.
- Le temps de contact pour la détermination du temps d'équilibre d'adsorption.

La concentration du colorant VM a été déterminée par mesure d'absorbance de la solution à λ_{\max} de 617 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (Hitachi U-3000).

Pour interpréter le processus d'adsorption du colorant VM par le composite Alumine/Argile-H⁺, différents modèles des isothermes ont été appliqués, notamment le modèle de : Langmuir, Freundlich et Temkin. Assurément, l'étude des isothermes a été réalisée pour étudier les informations d'adsorption, telles que les mécanismes d'adsorption, la capacité maximale d'adsorption, ainsi que les propriétés de l'adsorbant.

Les données cinétiques du processus d'adsorption ont été analysées à l'aide de quatre modèles cinétiques tel que : de pseudo-premier ordre, de pseudo-deuxième-ordre, le modèle d'Elovich et le modèle de diffusion intra-particulaire. Ces études sont faites pour évaluer la performance du composite Alumine/Argile-H⁺ et étudier le mécanisme de transfert de masse (colorant VM) au cours de l'adsorption.

La température est un facteur important en raison de son influence sur la capacité d'adsorption. Elle possède des effets majeurs sur le processus d'adsorption. L'augmentation de la température favorise la diffusion des molécules à travers la couche limite externe et les pores internes des particules de l'adsorbant. Cette augmentation aurait donc un effet sur la capacité d'adsorption.

II. Colorant vert de malachite

II.1 Détermination du λ_{\max}

Afin de déterminer la bande d'absorption maximale (λ_{\max}) du colorant VM mis à l'épreuve, une solution diluée de colorant a été analysée à l'aide d'un spectromètre UV-visible. Des longueurs d'onde ont été obtenus directement par balayage automatique entre 200 à 800 nm. Sur la figure IV.1, se présente trois pics distincts à environ 315 nm, 430 nm et 617 nm. La longueur d'onde $\lambda_{\max}=617$ nm a été fixée pour toutes les expériences d'adsorption.

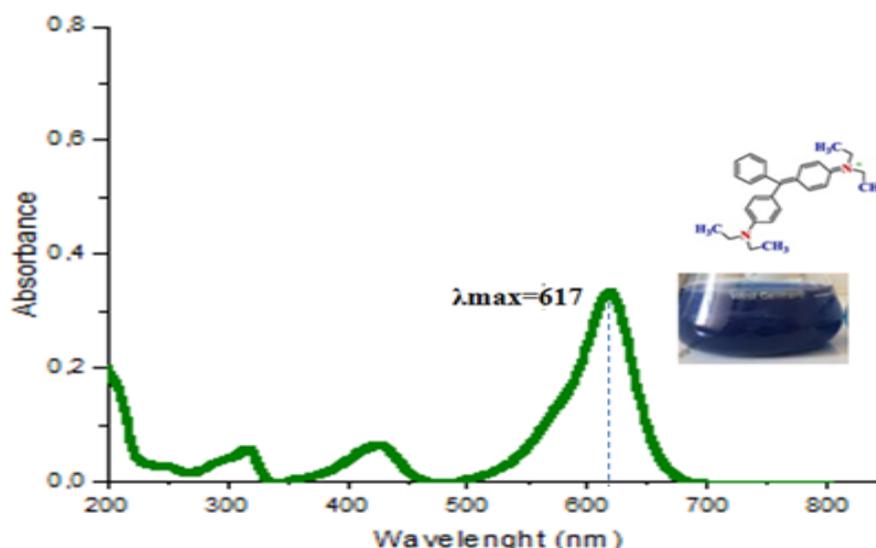


Figure IV. 1. Spectre d'absorption du colorant VM.

II.2 Courbe d'étalonnage

Dans le but de déterminer la concentration en colorant pour toute absorbance mesurée, nous avons préparé une série d'échantillon pour établir une courbe d'étalonnage afin de trouver le domaine des concentrations pour lequel, la Loi de Beer-Lambert est respectée. Pour ce faire, nous avons préparé des solutions filles (par dilution successive) de concentrations allant de 1,25 à 20 mg/L. Celles-ci, sont caractérisées par spectroscopie UV-Visible. Une droite a été établie pour notre colorant VM, représentant une absorbance (A), en fonction de la concentration (C). La figure IV.2 présente la courbe d'étalonnage du colorant VM.

Les résultats obtenus montrent que la loi de Beer-Lambert est respectée dans le domaine étudié (0 - 20 mg/L). La courbe d'étalonnage établie nous permet de calculer les coefficients d'extinction molaire. L'équation de Beer-Lambert s'écrit $A = \epsilon \cdot l \cdot C$ avec un coefficient de régression ($R^2 = 0.995$). La concentration en colorant C est exprimée en mg/L.

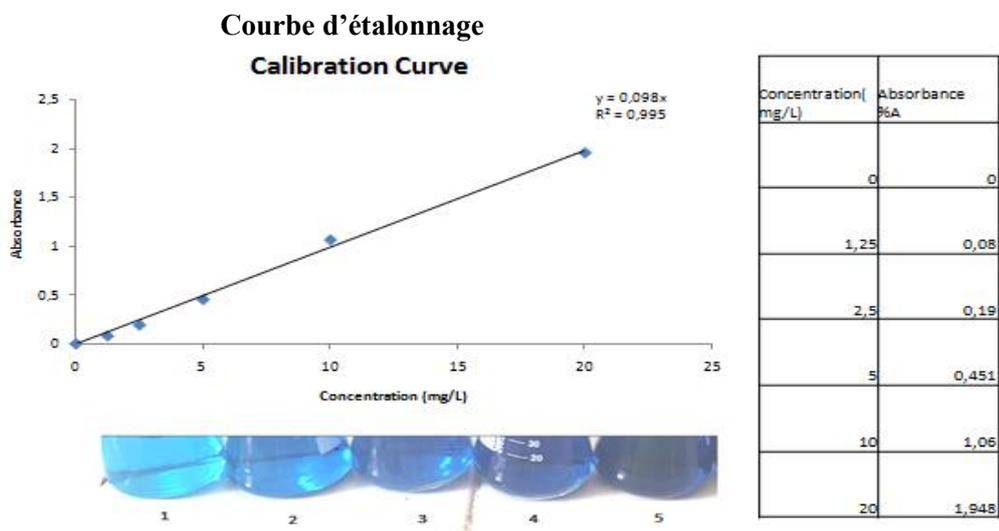


Figure IV. 2. Courbe d'étalonnage du colorant VM.

II.3 Spéciation du colorant VM en fonction du pH

Selon la littérature, seuls quelques études ont été étudié le comportement du colorant VM vis-à-vis de l'évolution du pH de la solution VM et ont démontré que l'augmentation du pH de la solution de colorant VM entraîne une forme basic incolore (décoloration alcaline), [2-4].

Figure IV. 3 présente le changement de la couleur du colorant VM à différents pH ($\text{pH} < 2$, $2 < \text{pH} < 8$ et $\text{pH} > 8$). Le changement de la couleur est significatif. Il est vert foncé en milieu acide et reste stable dans un $\text{pH} = 2$ à 7 avec un couleur bleu foncé, puis il passe au bleu claire à $\text{pH} = 8$, jusqu'à ce que la couleur disparaisse complètement et que le colorant devient incolore.

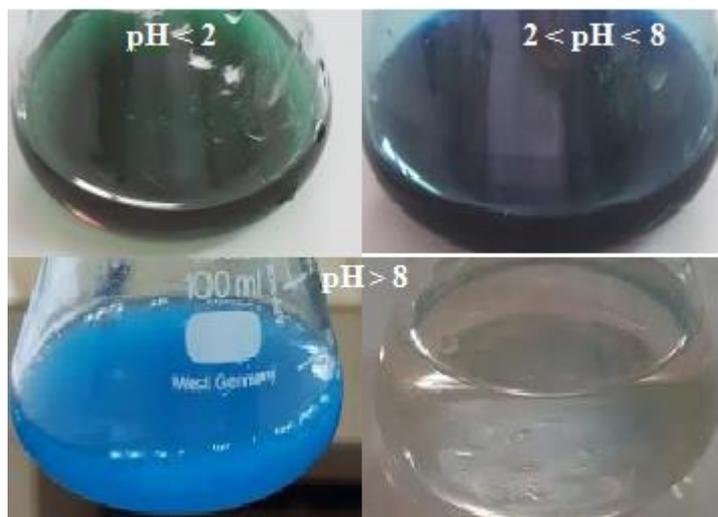


Figure IV. 3. Changement de couleur du colorant VM à différents pH.

La figure IV.4 présente le spectre d'absorption du colorant VM à pH= 4 et 10. Nous avons remarqué sur le spectre d'absorption du colorant, la disparition totale de la bande d'absorption λ_{\max} = 617 nm à pH = 10 avec un déplacement de d'autres pics et une diminution de leurs intensité.

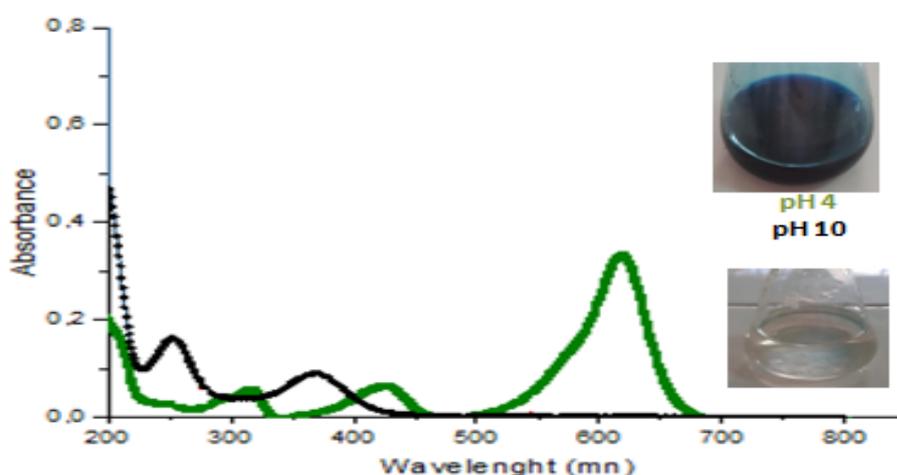


Figure IV. 4. Spectre d'absorption du colorant VM à pH= 4 et 10.

A ce sujet, nous avons cherché à trouver une explication, selon Lee et al, dans les conditions acides ($\text{pH} < 2$), le colorant VM est protoné en VM-H^+ (Figure IV. 5a). Cependant, ce dernier se transforme en une base de carbinol incolore (Figure IV. 5c) dans des conditions alcalines et aucune couleur n'est présentée au-dessus de $\text{pH} = 8$ [5].

Dans une autre étude, Choudhari et al ont rapporté qu'à pH compris entre 4 et 6, la couleur du colorant VM reste stable. Toutefois, dès que le pH initial augmentait, 74 % de la couleur était supprimée à pH 10 et la couleur disparaissait complètement à pH 12 [6].

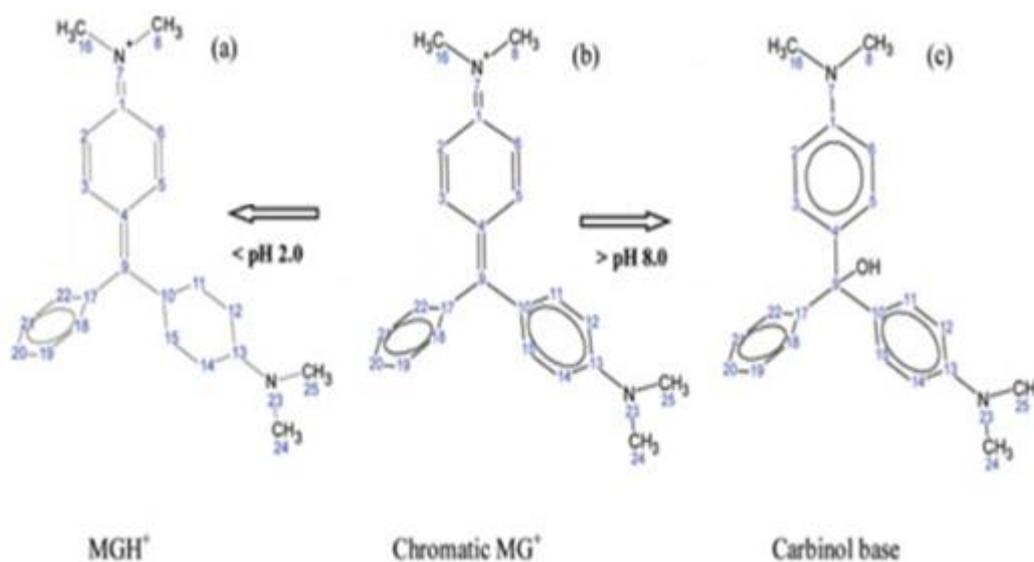


Figure IV. 5. Comportement du colorant VM à différent pH [5].

Nos résultats ont confirmés l'influence significative du changement de pH sur les propriétés du colorant résultant des phénomènes de décoloration. Ainsi, toute l'expérience d'adsorption a été menée à un pH allant de 2 à 7 pour éviter le milieu alcalin qui conduit à la précipitation et à la perte de couleur de la solution de colorant VM.

III. Test d'adsorption primaire

Nous avons, en premier lieu, étudié l'efficacité du composite l'Alumine/Argile-H⁺ et l'alumine synthétisée à éliminer le colorant VM, un test d'adsorption primaire a été effectué dans des conditions expérimentales similaires. Le déroulement de l'élimination du VM avec nos matrices adsorbantes s'est effectué à la température ambiante (25° C), de sorte à se conformer aux exigences d'une simulation d'adsorption réelle et répondre strictement à ce concept.

Une première série d'échantillons est préparée en mettant en équilibre une masse d'adsorbant avec un volume V d'une solution de colorant de concentration connue. Après réaction, la quantité du colorant fixée sur le solide est calculée par la méthode des restes :

$$[\text{VM}] \text{ fixée} = [\text{VM}] \text{ initiale} - [\text{VM}] \text{ solution}$$

La quantité de molécules adsorbées est souvent exprimée en mole par gramme de solide ou mg/g conformément aux recommandations de l'IUPAC.

Dans un Erlenmeyer contenant 50 ml de colorant VM, (0,025-0,02 g) de masse adsorbante a été ajoutée et agitée à 25°C. 1 ml de colorant a été prélevé, dilué et centrifugé pendant 5 min à 4200 tr/min, le pH a été ajusté entre 2 et 7 à l'aide de 0, 1M HCl et/ou NaOH 0,1M. Toutes les concentrations à l'équilibre ont été déterminées UV à λ_{max} de 617 nm.

La figure IV. 6. Présente une étude comparative de : (a) l'effet du pH de la solution de colorant VM, (b) le temps de contact et (c) la masse d'adsorbant sur le taux d'élimination du colorant en utilisant les deux adsorbants cités plus haut.

L'élimination du polluant (VM) par le composite Alumine/Argile-H⁺ a montré une élimination maximale à avec la variation du pH de la solution (figure IV. 6 (a)). Pour ce qui est de l'alumine, il a été constaté une augmentation du taux d'élimination du colorant avec l'augmentation du pH et a atteint l'équilibre à pH = 5. Un comportement similaire a été observé dans l'adsorption du colorant VM en utilisant un adsorbant à base de silice [7].

De plus, l'effet du temps de contact sur le taux d'élimination du colorant VM est présenté à la figure IV.6 (b).

Les résultats ont indiqués que le taux d'élimination du colorant VM en utilisant le composite Alumine/Argile-H⁺ présente un taux d'adsorption significative et atteint un équilibre rapide au cours les 10 premières minutes, avec un taux d'élimination du colorant de 91,18 %, contre 46,49 % pour l'alumine. Par ailleurs, l'équilibre à été atteint au bout de 3 h.

Ce même comportement a été observé dans le cas de l'effet de la masse. Le taux d'élimination colorant VM atteint l'équilibre avec une masse d'adsorbant de 50 mg en utilisant le composite Alumine/Argile-H⁺. Et il atteint l'équilibre avec une masse d'adsorbant de 200 mg en utilisant l'Alumine synthétisée.

Ces résultats primaires ont mis en évidence que l'adsorption du colorant VM étaient significativement améliorées en utilisant le composite plutôt que d'alumine individuellement.

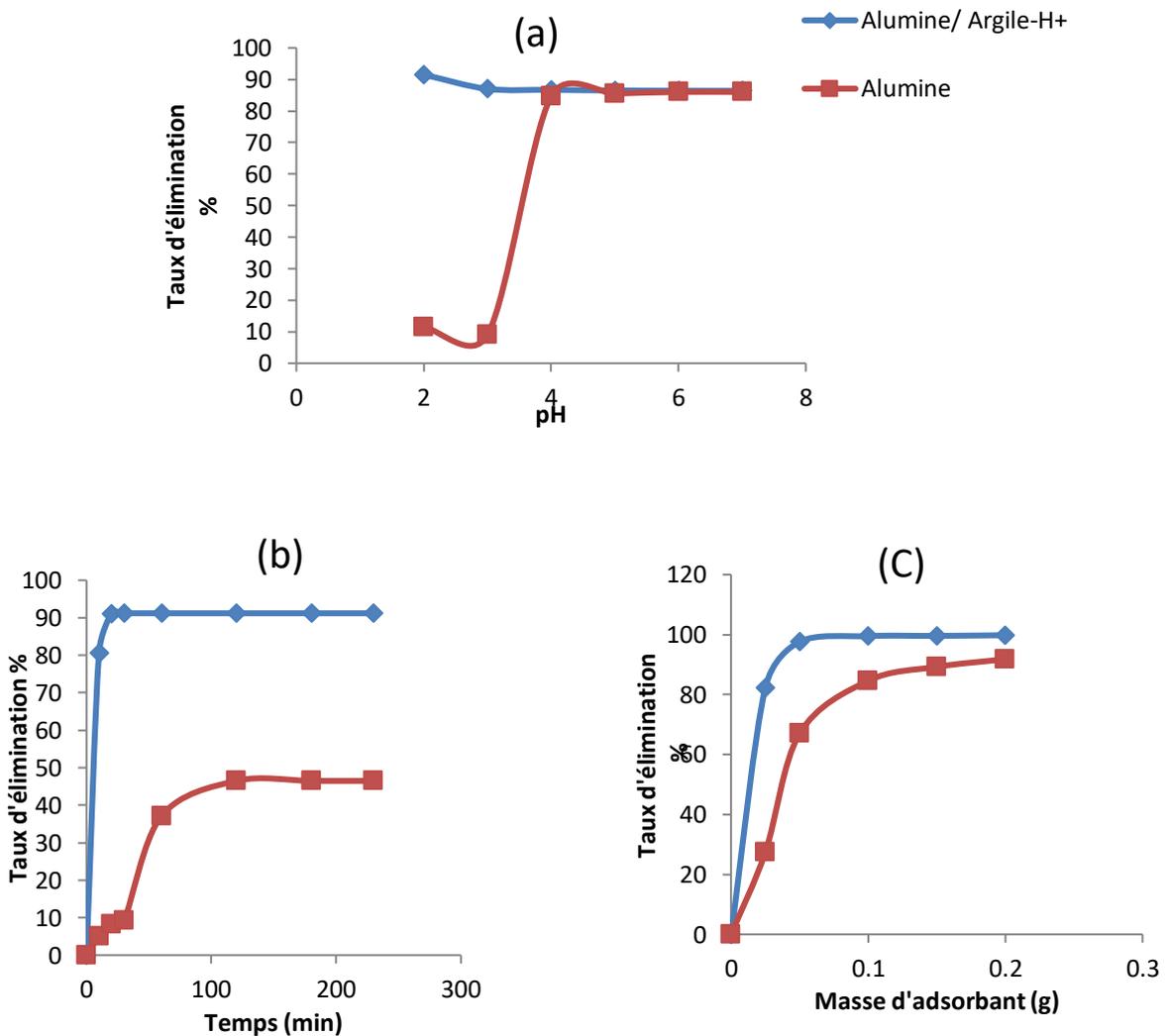


Figure IV. 6. Taux d'élimination du colorant VM par l'adsorbant Alumine/Argile-H⁺ et alumine (100 mg/L, 50 mL et 25 °C), (a) l'effet du pH de la solution de colorant VM, (b) l'effet de temps de contact et (c) l'effet de la masse d'adsorbant.

IV. Adsorption du colorant VM par le composite Alumine/Argile-H⁺

Comme indiqué dans la figure IV.7, il a été présenté un résumé graphique de l'adsorption du colorant VM par l'adsorbant composite Alumine/Argile-H⁺.

Pour l'étude l'adsorption du colorant VM par l'adsorbant composite Alumine/Argile-H⁺, divers paramètres ont été examinés tels que l'effet du pH de la solution de colorant VM, la masse d'adsorbant, le temps de contact et la concentration initiale. Dans un Erlenmeyer contenant 50 ml de colorant VM, (0,025-0,02 g) de masse adsorbante a été ajouté et agité à 10 tr/min à 25°C. Dans différents intervalles de temps, 1 ml de colorant a été prélevé, dilué et centrifugé pendant 5 min à 4200 tr/min avec une concentration variant de 50 à 450 mg/L, le pH a été ajusté (2–7) à l'aide de 0,01 HCl M et/ou NaOH 0,01 M. .Toute les concentrations du colorant VM a été déterminée en mesurant l'absorption de la solution à λ_{\max} de 617 nm.

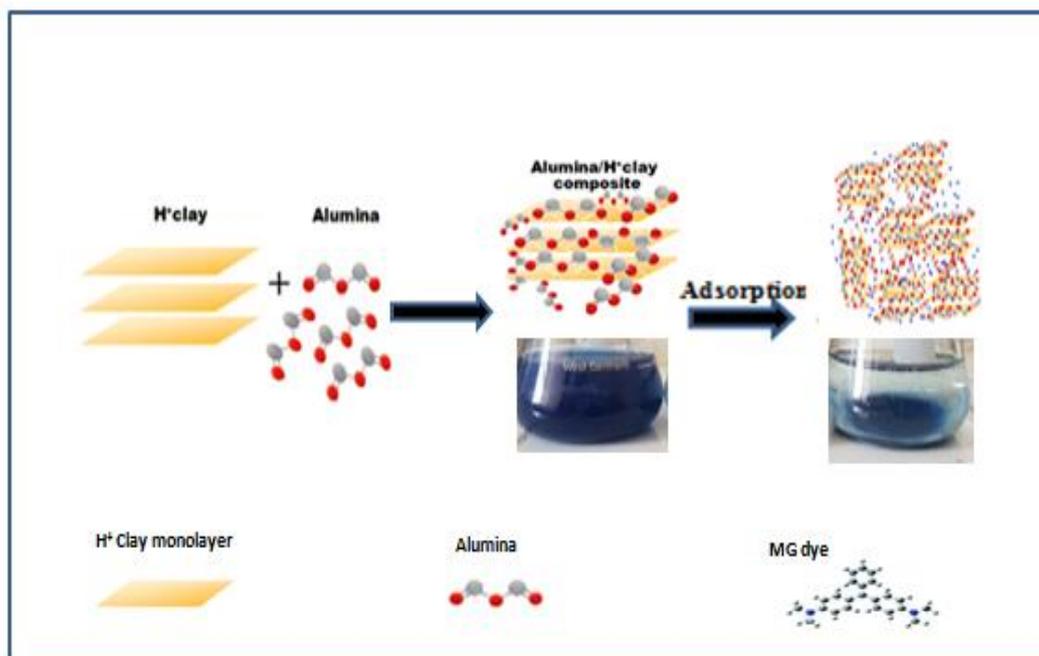


Figure IV. 7. Résumé graphique de l'adsorption du colorant VM par le composite Alumine/Argile-H⁺.

IV.1 Paramètres affectant le processus d'adsorption

IV.1.1 Effet du pH

C'est un paramètre notable qui affecte le processus d'adsorption [8]. Figure IV.8 mis en exergue l'effet du pH sur la capacité d'adsorption du colorant VM par le composite Alumine/Argile- H^+ .

Suite à la transformation du colorant VM en une base carbinol dans des conditions alcalines (incolore) et protoné en $VM-H^+$ dans des conditions acides ($pH < 2$) avec un changement de couleur [5], l'effet du pH a été évalué dans une solution de colorant au pH initial allant de 2 à 7.

En se référant au pH_{PZC} du composite Alumine/Argile- H^+ , qui était égal à 7 (figure III.27) (§ III), indiquant une surface chargée positivement à des $pH < pH_{PZC}$, et une charge positive caractérise notre colorant, en raison de la présence des groupes cationiques ---NR 2 (cationique). Littéralement, l'adsorption n'aura pas lieu, suite aux charges du même signe, pourtant, elle était maximale, même à des variations de la plage de pH. Ce phénomène a été enregistré chez de nombreux chercheurs qui ont démontré que l'adsorption du colorant VM sur différents adsorbants n'était pas affectée par le pH de la solution de colorant. A titre d'exemple, nous citerons l'adsorption du colorant VM sur le composite graine de pomme/bentonite et sur le composite argile/oxyde de manganèse [9, 10].

Ces résultats pourrait s'expliquer par la présence d'autres contributions importantes dans le mécanisme d'adsorption telles que le remplissage des pores qui est le mécanisme le plus courant pour des adsorbants à base des composites d'oxydes métalliques [11] [12, 13], ainsi les liaisons hydrogène[11].

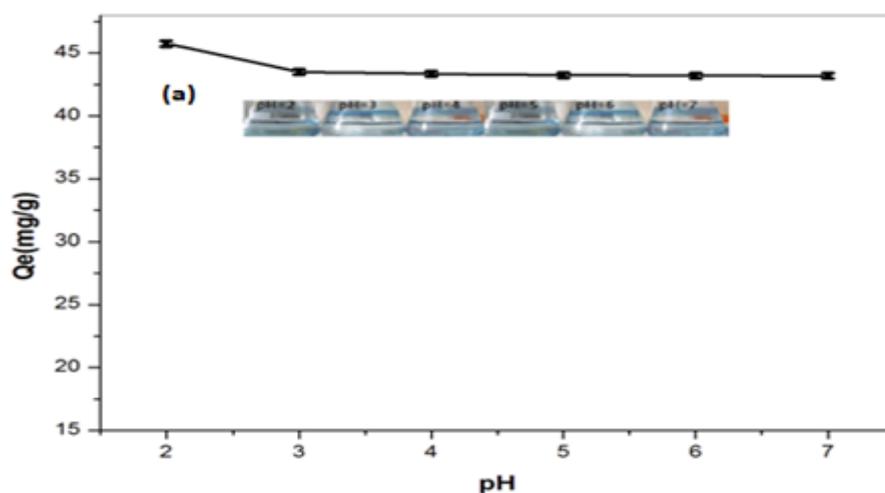


Figure IV. 8. Effet du pH sur la capacité adsorption du colorant VM par l'adsorbant composite Alumine/Argile-H⁺ (100 mg L⁻¹, 0.1 g, 50 mL et 25 °C).

IV.2 Effet de masse d' adsorbant

L'effet de la masse de l'adsorbant composite Alumine/Argile-H⁺ sur la capacité d'adsorption et le taux d'élimination du colorant VM est présenté dans la figure IV. 9. Nos résultats ont indiqués que le pourcentage d'élimination du colorant VM présente une forte augmentation avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant de 0,25 g à 0,05 g puis l'équilibre est atteint lorsque la masse d'adsorbant de 0,1 g. Cela peut être lié à la disponibilité de sites actifs et à une surface plus poreuse à mesure que la masse d'adsorbant augmente [14]. Concernant la capacité d'adsorption du composite Alumine/Argile-H⁺, elle a été diminuée de 164,6 à 24,94 mg/g avec l'augmentation de la masse d'adsorbant de 25 à 200 mg respectivement. Ce phénomène peuvent s'expliquer par le manque de molécules de colorant VM dans la solution face à une quantité d'adsorbant plus élevée [15]. Par conséquent, 0,05 g à été choisie comme quantité optimale d'adsorbant.

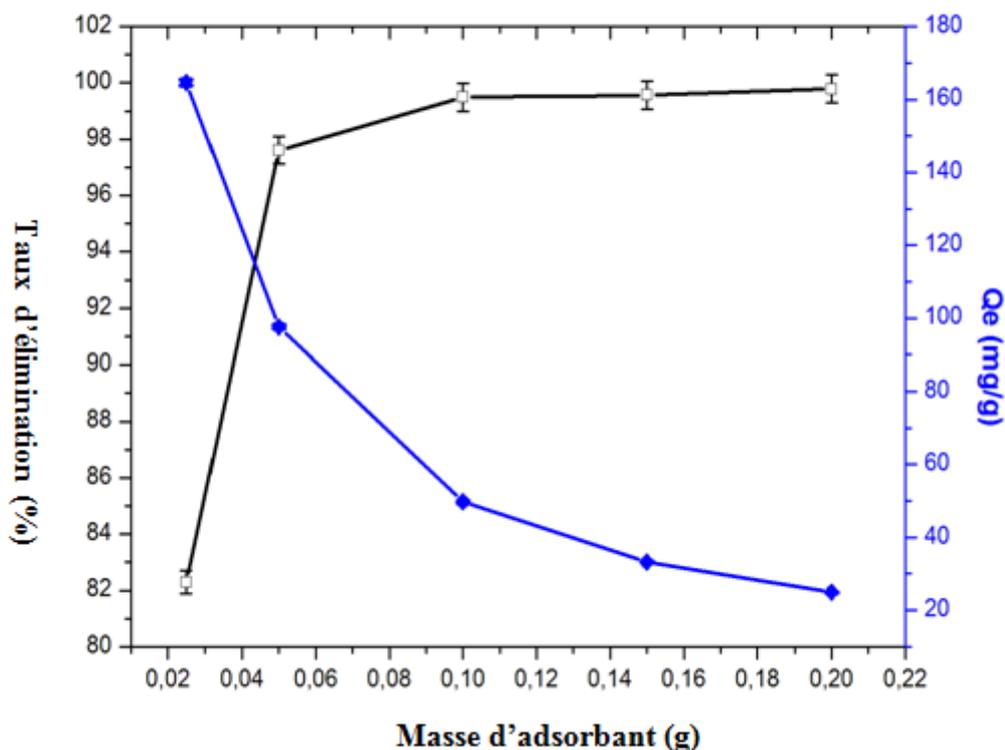


Figure IV. 9. Effet de la masse d' adsorbant Alumine/Argile-H⁺ sur la capacité d'adsorption du colorant VM (100 mg/L, 0,025-0.2 g, 50 mL and 25° C).

IV.2.1 Effet du temps de contact

L'effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption du colorant VM par le composite Alumine/Argile- H^+ est présenté à la figure IV.10. Les résultats ont montré une augmentation importante de la capacité d'adsorption au cours de la première heure avec environ 70 % d'élimination du colorant VM. Par la suite, une légère augmentation a été enregistrée puis le processus d'adsorption a atteint l'équilibre après environ 3h de temps de contact. Cela pourrait s'expliquer par la disponibilité de sites actifs vacants à la surface du composite Alumine/Argile- H^+ dans le début du processus d'adsorption [16].

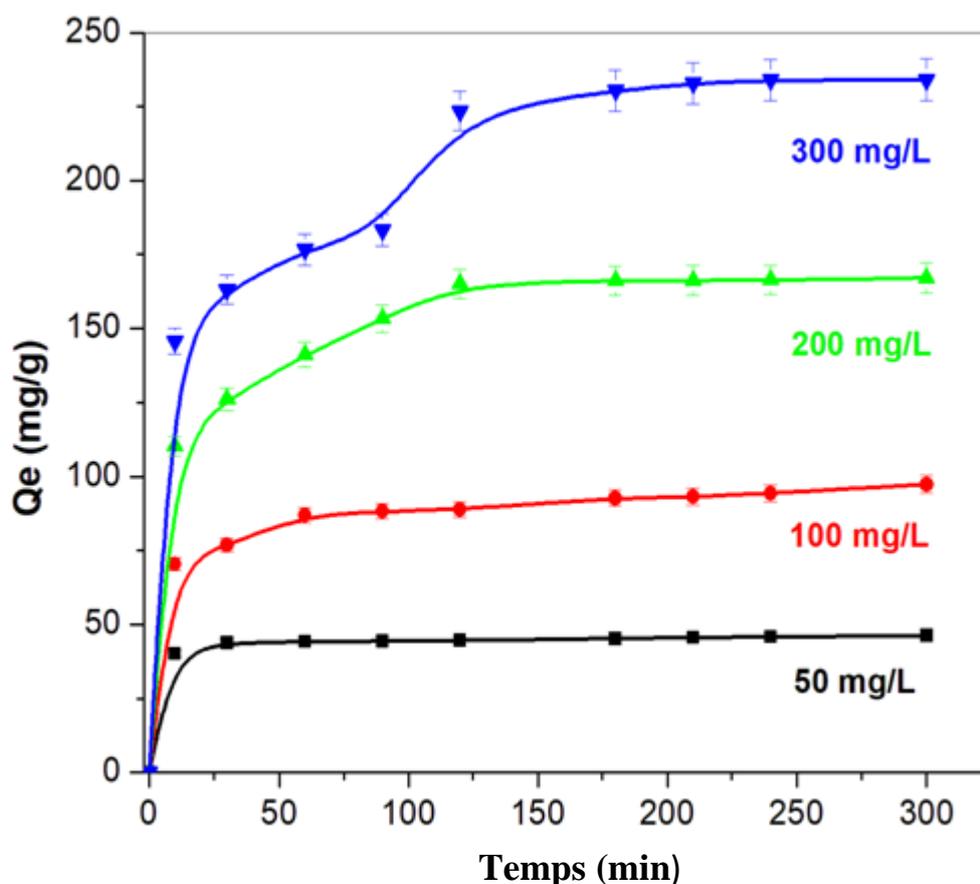


Figure IV. 10. Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption du colorant VM par le composite Alumine/Argile- H^+ (100-200-300 mg/l, 0,05 g, 50 mL et 25 °C).

IV.2.2 Effet de la concentration initiale

L'effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption du colorant VM par le composite Alumine/Argile- H^+ est illustré à la figure IV.11. Les résultats ont indiqués que la capacité d'adsorption du composite augmente rapidement avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant VM dans un premier temps, puis atteint lentement un plateau. On peut expliquer cette constatation dans la première étape par la force motrice élevée du transfert de masse et les grandes quantités de sites de liaison vacants disponibles et la deuxième étape par la saturation des sites d'adsorption sur la surface de l'adsorbant[11].

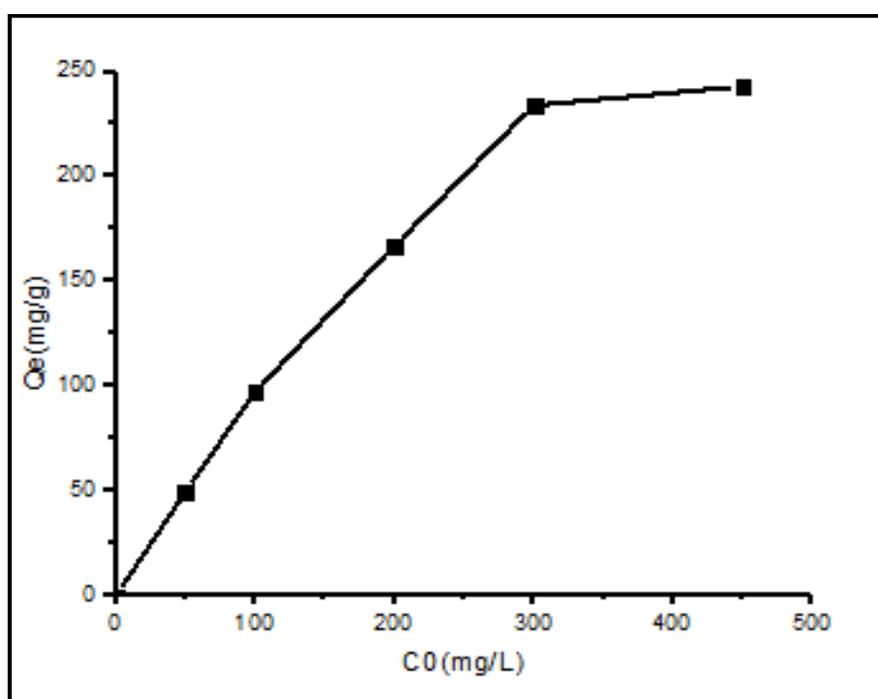


Figure IV. 11. Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption du colorant VM par le composite Alumine/Argile- H^+ (0,05 g, 50 mL et 25 °C).

V. Modèles cinétique

V.1 Modèle linéaire

L'étude cinétique d'adsorption joue un rôle important dans l'identification et l'interprétation des données cinétiques du processus d'adsorption du colorant et dans l'étude des mécanismes de transfert de masse durant l'adsorption [17]. Pour l'adsorption du colorant VM par le composite Alumine/Argile-H⁺, nous avons appliqué le modèle linéaire du : pseudo-premier ordre (PPO) (3) [18], pseudo-deuxième ordre (PDO) (4) [19], Elovich [20] et, le modèle de diffusion intra-particulaire [21] définis par les équations suivantes :

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_1}{2.303} t \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{K_2 q^2} \right) + \left(\frac{1}{q_2} \right) t \quad (2)$$

$$q_e = \left(\frac{1}{\beta} \right) \ln(\alpha\beta) + \left(\frac{1}{\beta} \right) \ln t \quad (3)$$

$$q_e = K_{dif} t^{0.5} + C \quad (4)$$

Avec :

q_e , q_t (mg/g) sont respectivement la capacité d'adsorption au temps t et à l'équilibre, t (min) est le temps, K_1 (1/min) et K_2 (g/mg.min) sont les constantes de vitesse de Modèles PPO et PDO, α (mg/g.min) est le taux initial d'adsorption et β (g/mg) est le nombre de sites disponibles pour l'énergie d'adsorption et d'activation pour la chimisorption du modèle Elovich, K_{id} (mg/g.min^{1/2}) est le modèle de diffusion intra-particulaire à constante de vitesse et C (mg/g) est l'ordonnée à l'origine de la diffusion intra-particulaire.

V.1.1 Modèle pseudo premier ordre

Figure IV.12 montre le tracé de $\log(q_e - q_t)$ en fonction de t et les constantes K_1 et $Q_{t(cal)}$ ont été calculées à partir du tracé des données expérimentales. Tableau IV. 1 résume les paramètres cinétiques du modèle de pseudo-premier ordre.

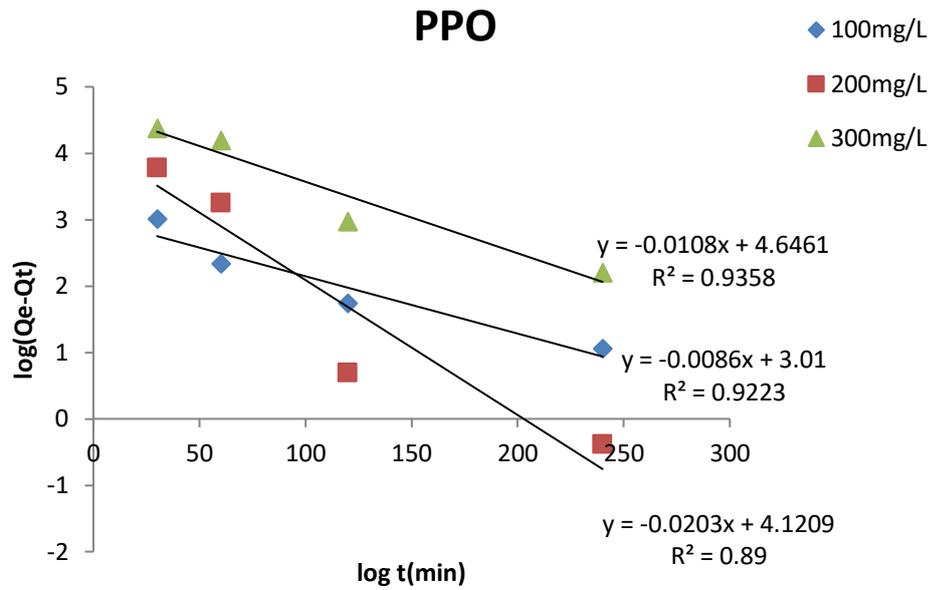


Figure IV. 12. Cinétique d’adsorption du colorant VM par le model du pseudo premier ordre

Table IV. 1. Paramètres cinétique d’adsorption du pseudo premier ordre du colorant VM.

C_0 (mg/L)	$Q_{t(exp)}$ (mg/g)	$Q_{t(cal)}$ (mg/g)	K_1 (1/min)	R^2
100	97,4	6,798	0,018	0,922
200	167	32,5	0,02	0,89
300	243	103,8	0,04	0,935

V.1.2 Modèle du pseudo deuxième ordre

Figure. IV.13 présente le tracé de (t/qt) en fonction de t et les constantes K_2 et $Q_{t(cal)}$ ont été calculées à partir du tracé des données expérimentales. Les paramètres cinétiques du modèle de pseudo-deuxième ordre sont résumés dans le tableau IV. 2.

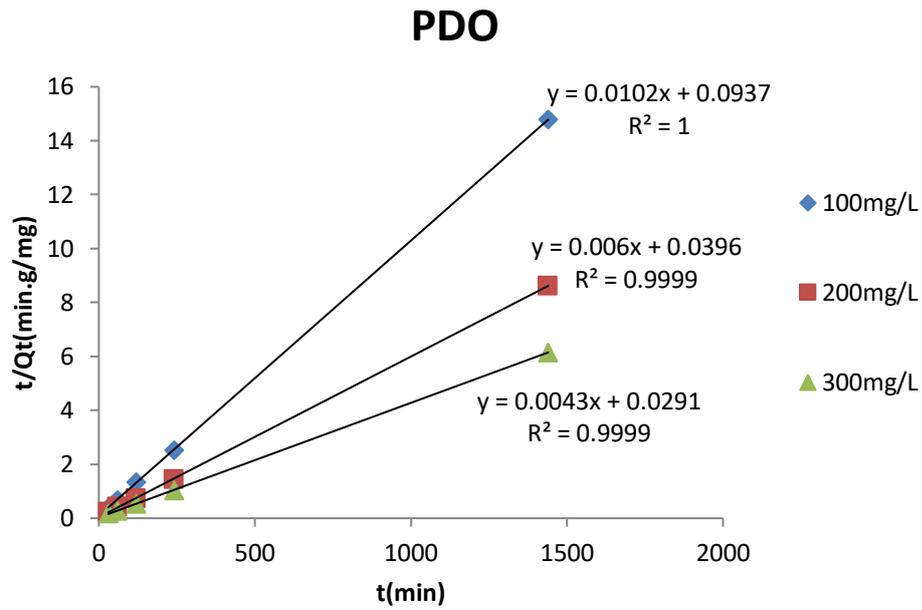


Figure IV. 13. Cinétique d'adsorption du colorant VM par le modèle pseudo deuxième ordre.

Table IV. 2. Paramètres cinétique d'adsorption du pseudo seconde ordre du colorant VM.

C_0 (mg/L)	$Q_{t(exp)}$ (mg/g)	$Q_{t(cal)}$ (mg/g)	K_2 (g/mg.min)	R^2
100	97,4	100	0,001	1
200	167	166,66	0,006	0,999
300	234	250	0,004	0,999

V.1.3 Modèle de Elovich

Figure. IV. 14 montres le tracé de (q_t) en fonction de $\ln(t)$ et les constantes α et β ont été calculées à partir du tracé des données expérimentales. Les paramètres cinétiques du modèle d'Elovich sont résumés dans le tableau IV. 3.

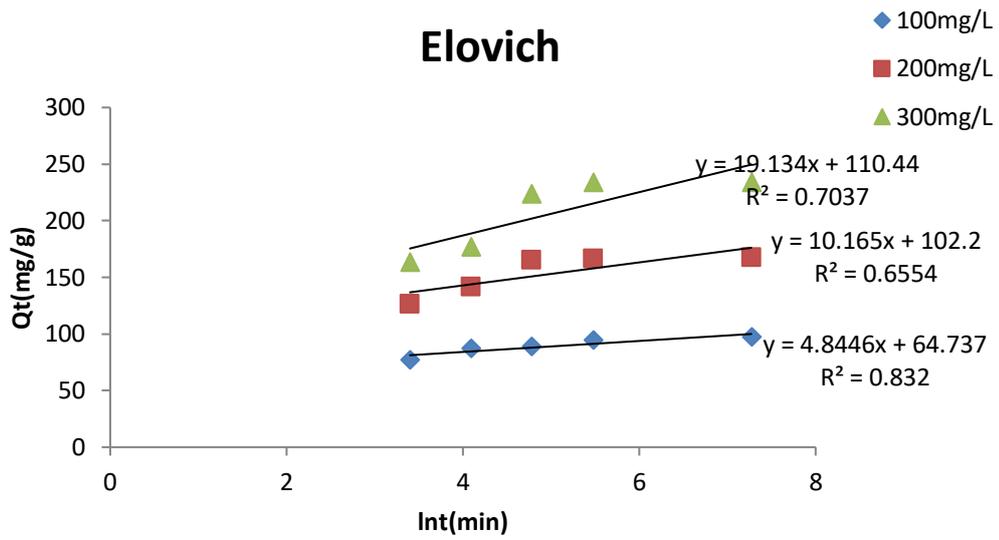


Figure IV. 14. Cinétique d'adsorption du colorant VM par le modèle d'Elovich.

Table IV. 3. Paramètres cinétique d'adsorption par le modèle d'Elovich du colorant VM.

C_0 (mg/L)	α (mg/g.min)	β (g/mg)	R^2
100	3,17E+06	0,206	0,832
200	0,25E+06	0,09	0,655
300	0,006E+06	0,07	0,703

V.1.4 Interprétation des résultats

Les résultats de l'étude cinétique de l'adsorption du colorant VM par le composite Alumine/Argile-H⁺ en utilisant les modèles linéaires du pseudo premier et deuxième ordre et le modèle Elovich ont montré que :

Le modèle de pseudo deuxième ordre a un coefficient de corrélation plus élevé ($0,999 < R^2 < 1$) par rapport au modèle de pseudo premier ordre ($0,89 < R^2 < 0,935$) et au modèle d'Elovich ($0,655 < R^2 < 0,832$) pour des concentrations initiales de colorant VM de 100, 200 et 300 mg/L.

De plus, avons aussi observé que la valeur de la quantité adsorbée théorique (q_{cal}) donnée par le modèle linéaire de pseudo-deuxième ordre est proche et plus cohérente avec la capacité d'adsorption mesurée $q_{e(exp)}$ comparé au modèles linéaire de pseudo-premier-ordre.

Par conséquent, le modèle linéaire de pseudo-deuxième ordre a bien décrit les données cinétique et les résultats suggèrent qu'en plus d'une physisorption du colorant VM par le composite Alumine/Argile-H⁺, un processus de chimisorption s'est produit [19, 22, 23].

Des résultats similaires ont été observés dans l'étude cinétique de l'adsorption du colorant VM par des adsorbants composite en utilisant les mêmes modèles tel que : le composite d'aérogel de silice [24], l'hydrogel nanocomposite de carboxyméthylcellulose-g-polyacrylamide/montmorillonite [16], le nanocomposite Ball clay-dioxyde de manganèse [25] et le composite chitosane/acide polyacrylique/bentonite [26].

V.1.5 Modèle de la diffusion intra-particulaire

Afin de mieux comprendre le processus d'adsorption, nous avons appliqué le modèle de diffusion intra-particulaire pour décrire les étapes de l'adsorption du colorant VM par le composite Alumine/Argile-H⁺. Figure IV. 15 montre le tracé de (q_t) en fonction de t^{1/2} et les constantes K_{ip} peuvent être calculées à partir du tracé des données expérimentales. Les paramètres cinétiques du modèle de diffusion Intra-particule calculés à partir des données expérimentales sont résumés dans le tableau IV. 4

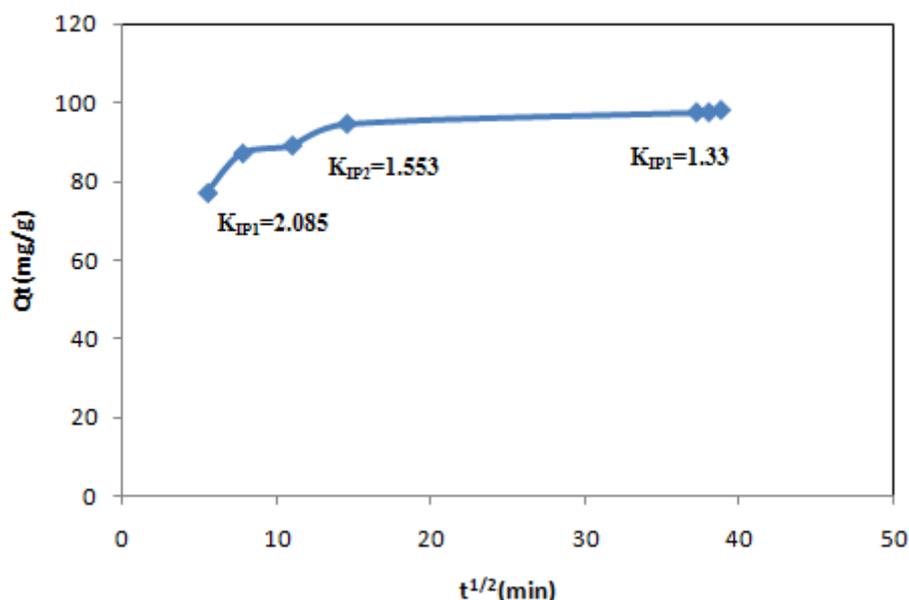


Figure IV. 15. Modèle cinétique de la diffusion intra-particule du colorant VM.

Table IV. 4. Paramètres cinétique de la diffusion intra-particule du colorant VM.

Etape	C ₀ (mg/L)	C (mg/g)	K _{ip} (mg min ^{0,5} g ⁻¹)	R ²
(I)	100	67,53	2,087	0,97
(II)		71,98	1,553	1
(III)		92,56	0,133	0,981

On peut observer que le processus d'adsorption du colorant VM par le composite Alumine/Argile-H⁺ suit trois étapes principales. De plus, les valeurs calculées de la constante de diffusion intra-particulaire ont montré que le taux de la première étape ($K_{id,1}=2,087$) > deuxième étape ($K_{id,2}=1,553$) et, > troisième étape ($K_{id,3}= 0,133$)

Ce comportement peut être lié à la variation de la vitesse de diffusion du colorant VM à travers les trois étapes. Premièrement, il existe de nombreux sites d'adsorption actifs à la surface du composite Alumine/Argile-H⁺ et le taux d'adsorption est très rapide, ce qui peut être prouvé par la valeur $K_{id,1}$. Pour la deuxième étape, on peut voir que le taux d'adsorption diminue et la valeur $K_{id,2}$ diminue en conséquence. En effet, les molécules de colorant VM doivent surmonter la résistance à la diffusion pour pénétrer dans les pores du composite Alumine/Argile-H⁺. Dans la troisième étape, les molécules de colorant VM pénètrent dans l'espace libre et diffusent tardivement dans les cavités du composite Alumine/Argile-H⁺ jusqu'à ce que l'équilibre d'adsorption soit atteint [27].

Des études similaires ont été étudiées l'adsorption du colorant VM par des adsorbants composite ont rapportés le même comportement du colorant nous citons :

- l'adsorption du colorant VM par l'adsorbant phosphate de strontium hybride, d'où les résultats en montre une diminution de la constante de diffusion intra-particulaire ($K_{id,1}=116.9$) > deuxième étape ($K_{id,2}=47.1$) et, > troisième étape ($K_{id,3}= 8.9$) [28].

- Dans une autre étude de l'adsorption du colorant VM par l'adsorbant oxyde magnétique de β -cyclodextrine-graphène, d'où les résultats en montre aussi une diminution de la constante de diffusion intra-particulaire ($K_{id,1}=2.72$) > deuxième étape ($K_{id,2}=1.83$) et, > troisième étape ($K_{id,3}= 0.36$) [29].

V.2 Modèle cinétique non linéaire du pseudo-premier ordre (PPO) et pseudo deuxième ordre (PDO) :

Pour l'adsorption du colorant VM par le composite Alumine/Argile-H⁺, nous avons aussi appliqué le modèle non linéaire du pseudo-premier ordre (PPO) et pseudo-deuxième ordre (PDO) [30] définis par les équations suivantes :

$$q_t = q_e \times (1 - e^{-k_1 t}) \tag{5}$$

$$q_t = \frac{q_e^2 \times K_2 \times t}{1 + q_e \times K_2 \times t} \tag{6}$$

Les courbes ajustées et les paramètres cinétiques sont présentés à la Figure IV. 16 et au le tableau IV. 4, respectivement.

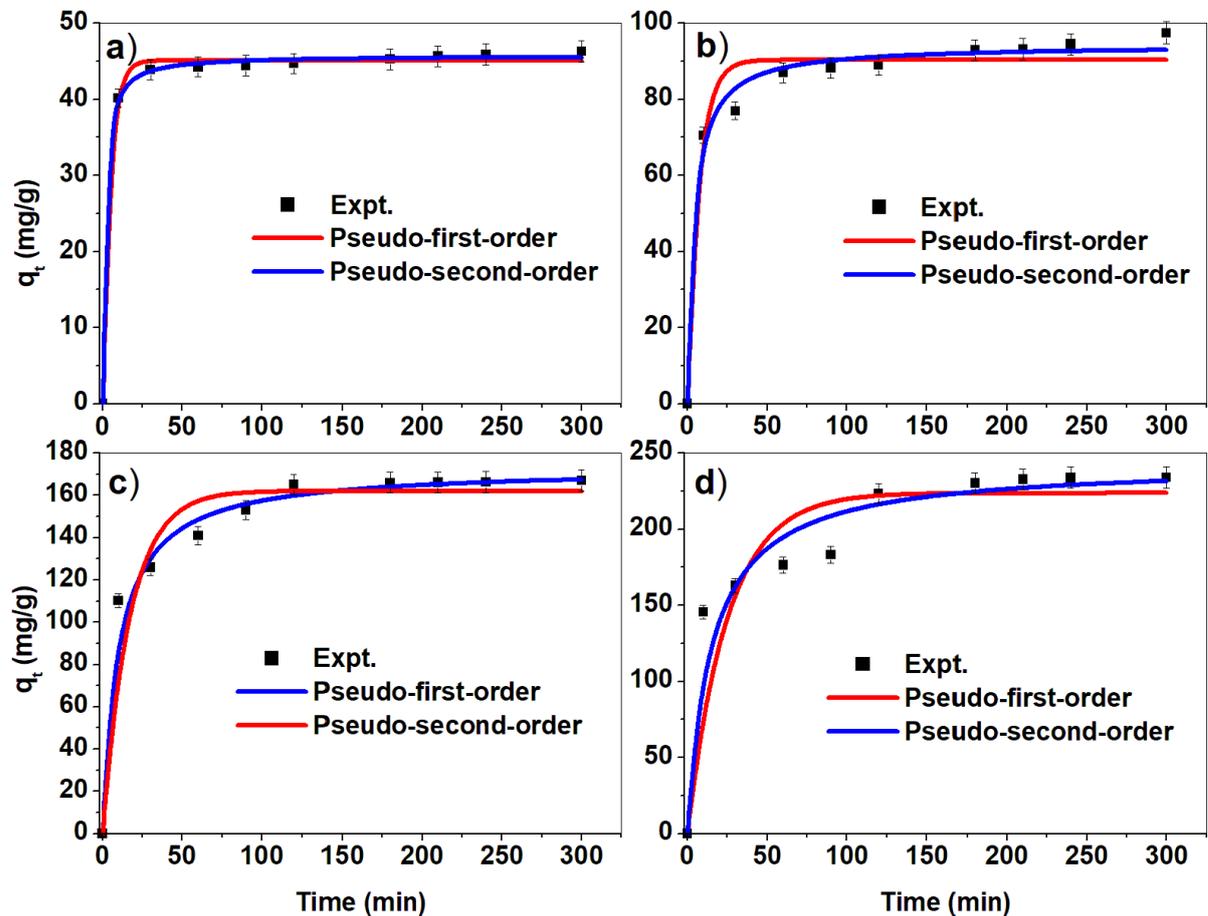


Figure IV. 16. Cinétique d'adsorption du colorant VM à différentes concentration ((a)50mg/l (b) 100 mg/l, (c) 200 mg/l, (d) 300 mg/l selon le modèle non linéaire de pseudo premier et deuxième ordre.

Les résultats ont indiqués que le modèle non linéaire de pseudo deuxième ordre (PDO) à bien décrit les données cinétiques avec un coefficient de corrélation (R^2) plus élevé par rapport au modèle non linéaire de premier ordre.

Des études similaires ont étudié l'adsorption du colorant VM ont rapporté le même comportement du colorant dans la cinétique d'adsorption nous citons l'adsorption du colorant VM par un biochar a base de carapace de crabe recyclable [31], l'adsorption du colorant VM par matériau composite mésoporeux à partir de cendres fines du charbon [32], et l'adsorption du colorant VM par des aérogels de nano-fibrilles de cellulose [33].

Tableau IV. 5- Paramètres cinétique d'adsorption du modèle non linéaire pseudo premier et deuxième ordre du colorant VM.

<u>Pseudo-Premier-Ordre</u>					
		50 mg/L	100 mg/L	200 mg/L	300 mg/L
$Q_{e(cal)}$	(mg/g)	45,075	90,311	162,02	223,17
$Q_{e(exp)}$	(mg/g)	46,32	97,4	167	234
K_1	(1/min)	0,221	0,141	0,059	0,04
R^2		0,997	0,966	0.891	0,793
<u>Pseudo-Deuxième-Ordre</u>					
$Q_{e(cal)}$	(mg/g)	45,761	94,23	172,99	243,15
$Q_{e(exp)}$	(mg/g)	46,32	97,4	167	234
K_2	(g/mg min)	0,015	0,0026	0,0005	0,0002
R^2		0,999	0,989	0,971	0,993

VI. Isothermes d'adsorption

L'étude des isothermes d'adsorption est une étape importante pour interpréter le mécanisme d'adsorption du colorant sur l'adsorbant et estimer la capacité maximale d'adsorption. Figure. IV.17 présentes l'isotherme d'adsorption du colorant VM en utilisant le composite Alumine/Argile- H^+ avec différent concentration initiale. Nos résultats ont montré que l'isotherme était de type L qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption [34]. Ce type d'isotherme indique une haute affinité adsorbant/adsorbant, avec la possibilité pour l'adsorbant de s'adsorber soit horizontalement, soit verticalement à la surface de l'adsorbant [35]. De plus ce type d'isotherme indique que les forces de Van Der Waals sont impliquées dans le mécanisme d'adsorption [36].

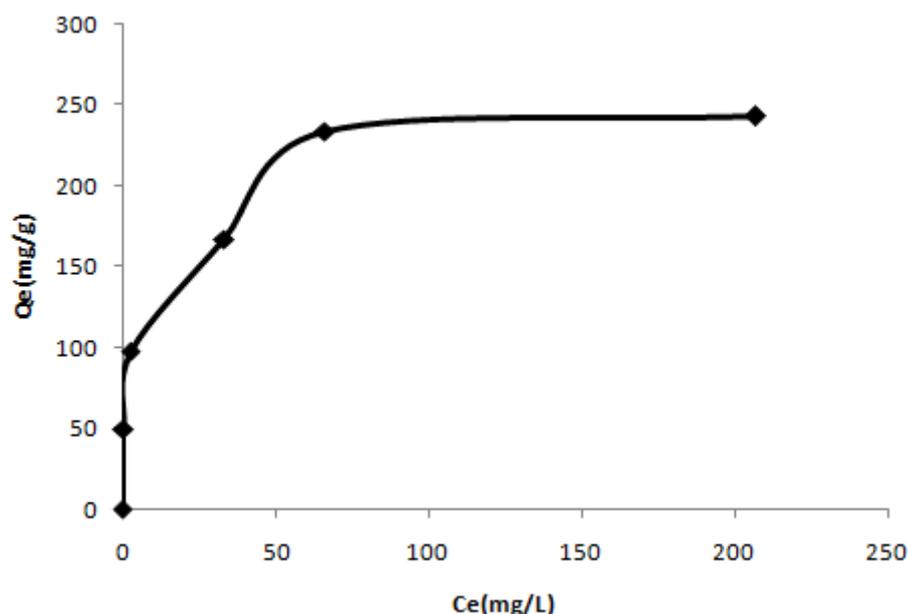


Figure IV. 17. Isotherme d'adsorption du colorant VM par le composite Alumine/Argile- H^+ .

VI.1 Modèle linéaire de l'isotherme d'adsorption

Pour explorer le processus d'adsorption du colorant VM par le composite Alumine/Argile-H⁺, nous avons appliqué les modèles linéaires de: Langmuir (7) [37], Freundlich (8) [38] et Temkin (9) [39] définis par les équations suivantes :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L C_m} + \frac{C_{eq}}{q_m} \quad (7)$$

$$\log q_e = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \quad (8)$$

$$q_e = RT/b_T \ln(A_T C_e) \quad (9)$$

Où:

Où, K_L (L mg⁻¹), K_f (mg/g), sont respectivement les constantes des modèles de Langmuir et de Freundlich, C_e (mg/g) est la concentration à l'équilibre du colorant VM, q_m (mg/g) est la capacité d'adsorption maximale, q_e (mg/g) est la capacité d'adsorption à l'équilibre, C_0 est la concentration initiale de colorant VM la plus élevée (mg/l), R_L est le facteur de séparation et $1/n$ est l'intensité d'adsorption constante, b_T (kJ/mol) et A_T (l/g) constantes du modèle de Temkin, R (8,314 J/mol.K) constant des gaz parfait et T (K) la température.

Figure. IV.18 présente le tracé de (C_e/Q_e) en fonction de C_e et les paramètres de Langmuir calculés à partir du tracé des données expérimentales sont résumés dans le tableau IV. 6.

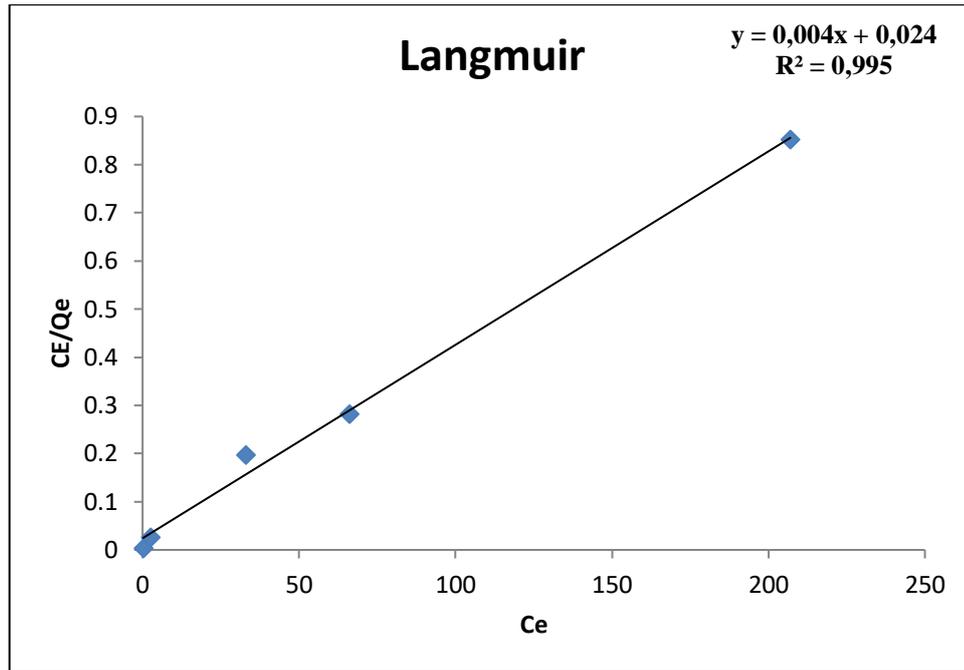


Figure IV. 18. Linéarisation de l'équation de Langmuir pour l'adsorption du colorant VM par le composite Alumine/Argile-H⁺

Figure. IV. 19 présente le tracé de (log Q_e) en fonction de (log C_e) et les paramètres de Freundlich calculés à partir du tracé des données expérimentales sont résumés dans le tableau IV. 5.

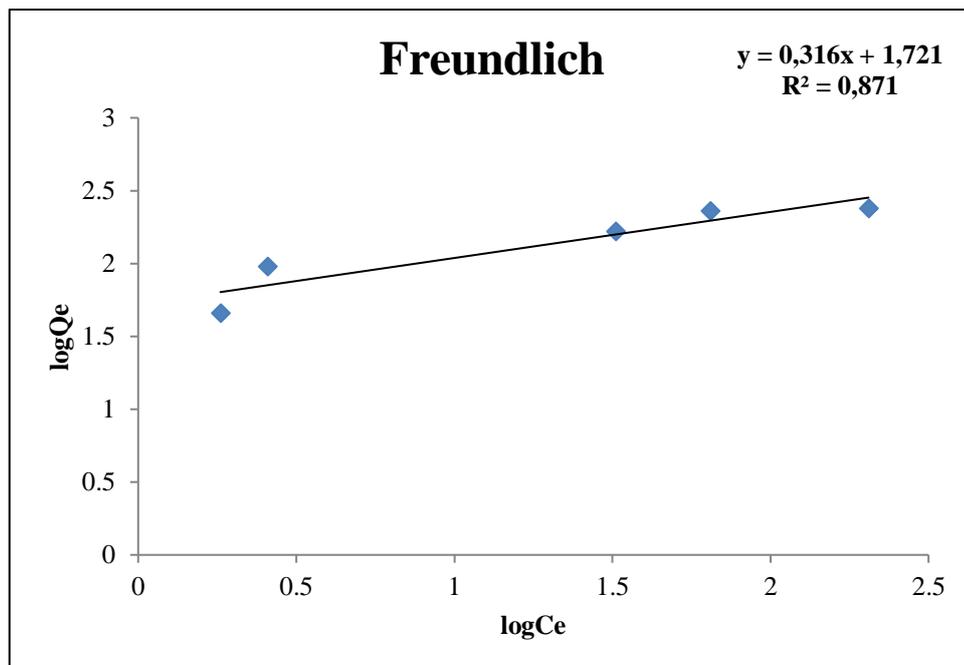


Figure IV. 19. Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption du colorant VM par le composite Alumine/Argile-H⁺

Figure IV. 20 présentes le tracé de (Q_e) en fonction de ($\ln C_e$) et les paramètres de Temkin calculés à partir du tracé des données expérimentales sont résumés dans le tableau IV. 5.

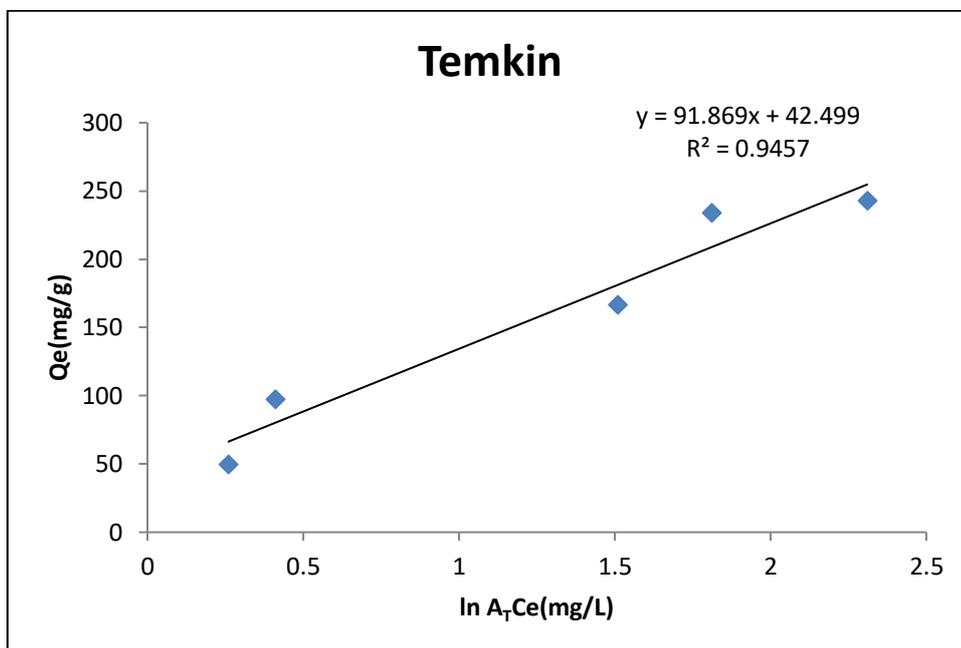


Figure IV. 20. Linéarisation de l'équation de Temkin pour l'adsorption du colorant VM par le composite Alumine/Argile- H^+ .

Tableau IV. 6. Paramètres des modèles des isothermes d'adsorption du colorant VM par le composite Alumine/Argile- H^+ .

Langmuir		Freundlich		Temkin	
$Q_{m(cal)}$ (mg/g)	250	K_f ($mg^{1-1/n}$ $L^{1/n} g^{-1}$)	5,59	A_T (l/g)	1.58
$Q_{m(exp)}$ (mg/g)	243,06				
K_L (L/mg)	0,11	n	3,16	b_T (kJ/mol)	26.97
$<R_L<$	0,019-0,15				
R^2	0,995	R^2	0,871	R^2	0,945

VI.1.1 Interprétation des résultats

Tableau IV. 6 résume les paramètres calculés des modèles linéaires des isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin. Nos données ont indiqué que le modèle de Langmuir était ajusté en excellence ($R^2= 0,995$) par rapport au modèle de Temkin ($R^2= 0,945$) et au modèle de Freundlich ($R^2 = 0,871$). De plus, les valeurs du facteur R_L ($0,019 < R_L < 0,15$) et n_f ont confirmés un processus d'adsorption favorable du colorant VM par le composite Alumine/Argile- H^+ .

Le model de Langmuir indique que l'épaisseur de la couche adsorbée est une molécule dans laquelle le processus d'adsorption se produit à des sites localisés définis identiques et équivalents c'est à dire une adsorption monocouche et une surface uniforme [40].

Les valeurs des paramètres A_T et b_T du modèle isotherme de Temkin ont révélé que l'interaction entre le colorant VM et la surface de l'adsorbant composite Alumine/Argile- H^+ a une faible interaction suggérant que l'adsorption physique est l'effet dominant du processus pour l'adsorption du colorant VM par le composite Alumine/Argile- H^+ [16].

Ces résultats sont en accord avec les conclusions d'autres études, dans lesquelles ils ont appliqués le même modèle isotherme (Langmuir, Freundlich et Temkin) pour l'adsorption du colorant VM tel que : l'adsorption du colorant vert de malachite sur composite de biochar magnétique, ou les résultat montrent une adsorption monocouche et une surface uniforme avec des coefficients de corrélation de: Langmuir ($R^2= 0,998$), Temkin ($R^2= 0,975$) et Freundlich ($R^2 = 0,902$) [41] .

La capacité d'adsorption maximale du composite Alumine/Argile- H^+ atteint 243,06 mg/g, démontrant une capacité d'adsorption plus élevée par rapport aux autres adsorbants composites utilisés pour l'adsorption du colorant VM (tableau IV. 7).

Le composite Alumine/Argile- H^+ peut servir d'adsorbant efficace et prometteur pour l'élimination du colorant VM.

Table IV. 7. Comparaison de la capacité maximale d'adsorption du colorant MG avec d'autres adsorbants composites.

Adsorbants	Capacité maximale d'adsorption (mg/g)	Référence
Zéolite /Oxyde de graphene	48,6	[42]
Composite de chitosan modifié	4,4	[43]
Composite organique magnétique	113,67	[44]
Fe ₃ O ₄ /Charbon actif	36,36	[45]
Mg-Al/Biochar	70,922	[46]
Charbon Actif/COFe ₂ O ₄	89,29	[47]
Argile/silice	116	[48]
Aérogels d'oxyde de graphène/lignine aminée	113,5	[49]
Zéolite/Oxyde de graphène	134,79	[50]
Charbon Actif/Zn	126,58	[51]
Composites Ag NPs/Charbon	142	[52]
Argile/dioxyde de manganèse	58,47	[25]
Composite de matériaux minéraux	190	[53]
Alumine/Argile-H ⁺	243,06	Le présent travail

VI.2 Modèle d'isotherme non linéaire

Pour explorer le processus d'adsorption du colorant VM par le composite Alumine/Argile-H⁺, nous avons appliqué les formes non linéaires des isothermes d'adsorption des modèles de Langmuir (10) et de Freundlich (11) [54]:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad R_L = \frac{1}{1 + C_0 K_L} \quad (10)$$

$$q_e = K_f + C_1^{\frac{1}{n_f}} \quad (11)$$

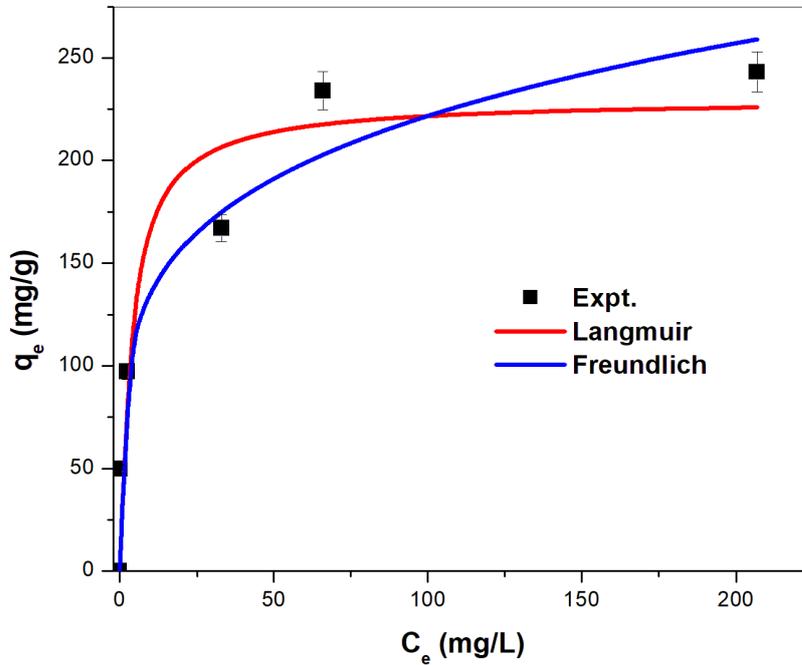


Figure IV. 21- Isotherme d'adsorption du modèle non linéaire de Langmuir et Freundlich du colorant vert de malachite.

Tableau IV. 8 Paramètres des modèles non linéaire des isothermes d'adsorption du colorant VM par le composite Alumine/Argile-H⁺.

Langmuir		Freundlich	
$Q_{m(cal)}$ (mg/g)	229,94	K_f (mg/g)/(mg/L) ⁿ	82,58
$Q_{m(exp)}$ (mg/g)	243,06		
K_L (L/mg)	0,267	n	4,66
$\langle R_L \rangle$	0,012-0,069		
R^2	0,925	R^2	0,972

Le tableau IV. 8. résume les paramètres calculés de modèle non linéaire de Langmuir et Freundlich. Nos résultats ont indiqués que le processus d'adsorption du colorant VM par le composite Alumine/Argile-H⁺ est bien décrit par le modèle de Freundlich ($R^2 = 0,972$) que le modèle de Langmuir ($R^2 = 0,925$). De plus, la valeur du $1/n_f$ ($0 < 1/4,66 < 1$) et $0,012 < R_L < 0,069$ a confirmée un processus d'adsorption favorable du colorant VM. Par conséquent le modèle non linéaire de Freundlich à bien décrit les données de l'isotherme d'adsorption signifiant une adsorption multicouche avec une hétérogénéité de la surface de l'adsorbant [55].

VII. Etude thermodynamique

L'étude thermodynamique a été évaluée à différentes températures (de 298 à 313 k) pour l'adsorption du colorant VM par le composite Alumine/Argile-H⁺. Selon les lois de la thermodynamique (12, 13 et, 14) [56], les paramètres thermodynamiques : l'énergie libre de Gibbs (ΔG°), l'enthalpie (ΔH°) et la variation d'entropie (ΔS°), ont été calculés selon les lois suivantes :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_C \tag{12}$$

$$K_C = \frac{q_e}{c_e} \tag{13}$$

$$\ln K_C = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{TR} \tag{14}$$

Ou:

R (8,314 J/mol K) est la constante universelle des gaz, K_c (mg/L) est la concentration du composé à l'équilibre, q_e (mg/g) est la quantité adsorbée à l'équilibre à une température particulière et T(K) est la température de la solution.

Figure IV.22 présente la courbe de ln K_d en fonction de 1/T pour l'adsorption du colorant VM par le composite Alumine/Argile-H⁺ Et les paramètres thermodynamiques sont répertoriés dans le tableau IV.9

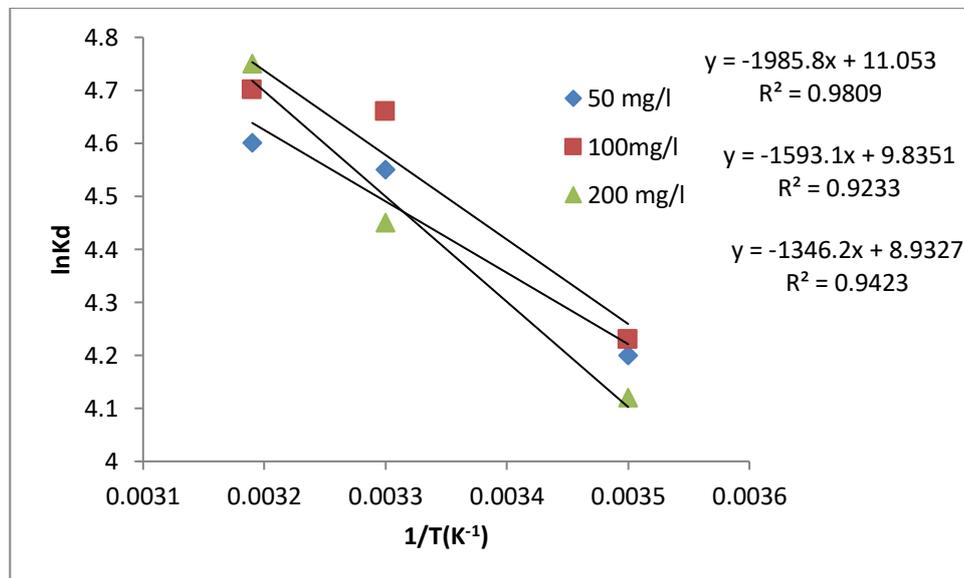


Figure IV. 22. Courbe de ln K_d en fonction de 1/T pour l'adsorption du colorant VM par le composite Alumine/Argile-H⁺

Tableau IV-9. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant VM par le composite Alumine/Argile-H⁺.

<i>T(K)</i>	<i>C (mg/L)</i>	<i>ΔG° (kJ/mol)</i>	<i>ΔH (kJ/mol)</i>	<i>ΔS (J/mol. K)</i>
298	50	-10,4	11.19	74.26
303		-11,46		
313		-11,96		
298	100	10.48	13.24	81.72
303		-11,7		
313		-12,23		
298	200	-10,2	16.5	91.86
303		-11,21		
313		-12,36		

Les résultats montrent que les valeurs négatives de ΔG° indiquent que le processus d'adsorption du colorant VM est spontané. De plus, la valeur positive de ΔH° a démontré que le processus est endothermique, et le processus d'adsorption du colorant VM par le composite Alumine/Argile-H⁺ est principalement de la physisorption [57]. Les valeurs positives ΔS° ont révélés une augmentation du caractère aléatoire à l'interface adsorbant-adsorbé au cours du processus d'adsorption du colorant VM [36].

Selon la littérature, des résultats similaires ont été rapportés par d'autres chercheurs, dans lesquelles ils ont entamés l'étude thermodynamique de l'adsorption du colorant VM. Par exemple, Chan et al [58], ont démontré l'étude thermodynamique de l'adsorption du colorant VM sur un biocharbon fonctionnalisés par pyrolyse assistée par micro-ondes. Les résultats ont montrés que le processus d'adsorption était endothermique et spontané.

Dans une autre étude, Haladu [59], reporté l'étude thermodynamique de l'adsorption du colorant VM sur un polymère. Les résultats ont indiqués que l'adsorption est favorable à des températures élevées et la valeur positive de ΔH° démontre une nature endothermique du processus d'adsorption.

VIII. Caractérisation du composite Alumine/Argile- H^+ après adsorption

VIII.1 Analyse FTIR

Figure IV. 23 présentes le spectre FT-IR de composite l'Alumine/Argile- H^+ après le processus d'adsorption de colorant VM. Il a été observé que deux nouvelles bandes apparaissent dans les spectres FT-IR, à 1372 et 1587 cm^{-1} . Le pic d'absorption observé à 1587 cm^{-1} correspond à l'existence d'une vibration d'élongation de la liaison C=C du cycle benzénique du colorant VM, tandis que le pic à 1372 cm^{-1} est lié à la vibration d'élongation de la liaison C-C du colorant VM [60]. De plus, il a été observé que la vibration élongation à 3420 cm^{-1} du groupe hydroxyle (-OH) du composite Alumine/Argile- H^+ était affaiblie, révélant la présence d'une liaison hydrogène entre les atomes d'azote des molécules de colorant VM et l'adsorbant composite Alumine/Argile- H^+ [61].

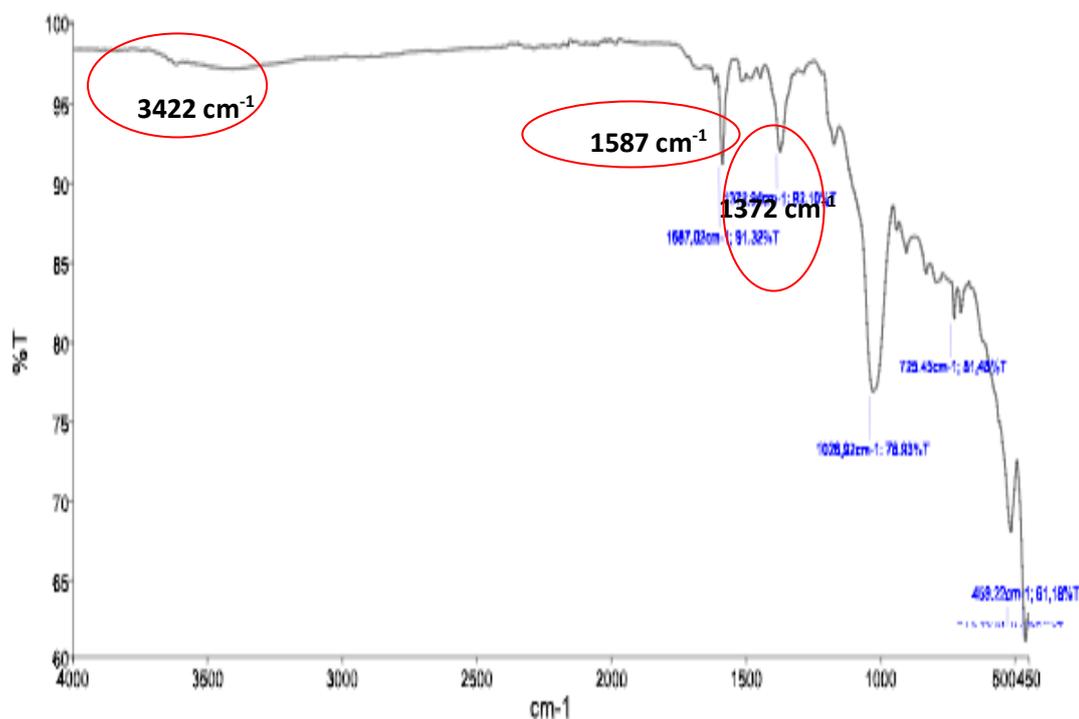


Figure IV. 23. Spectre FT-IR de composite l'Alumine/Argile- H^+ après l'adsorption du colorant VM.

VIII.2 Analyse MEB

Figure IV.24 montre l'analyse MEB de l'adsorbant composite Alumine/Argile- H^+ après l'adsorption du colorant VM. Nous avons observé que la texture de la surface du composite a subi une transformation qui peut être liée à l'occupation des sites actifs par les molécules de colorant VM ce qui confirme le processus d'adsorption du colorant VM.

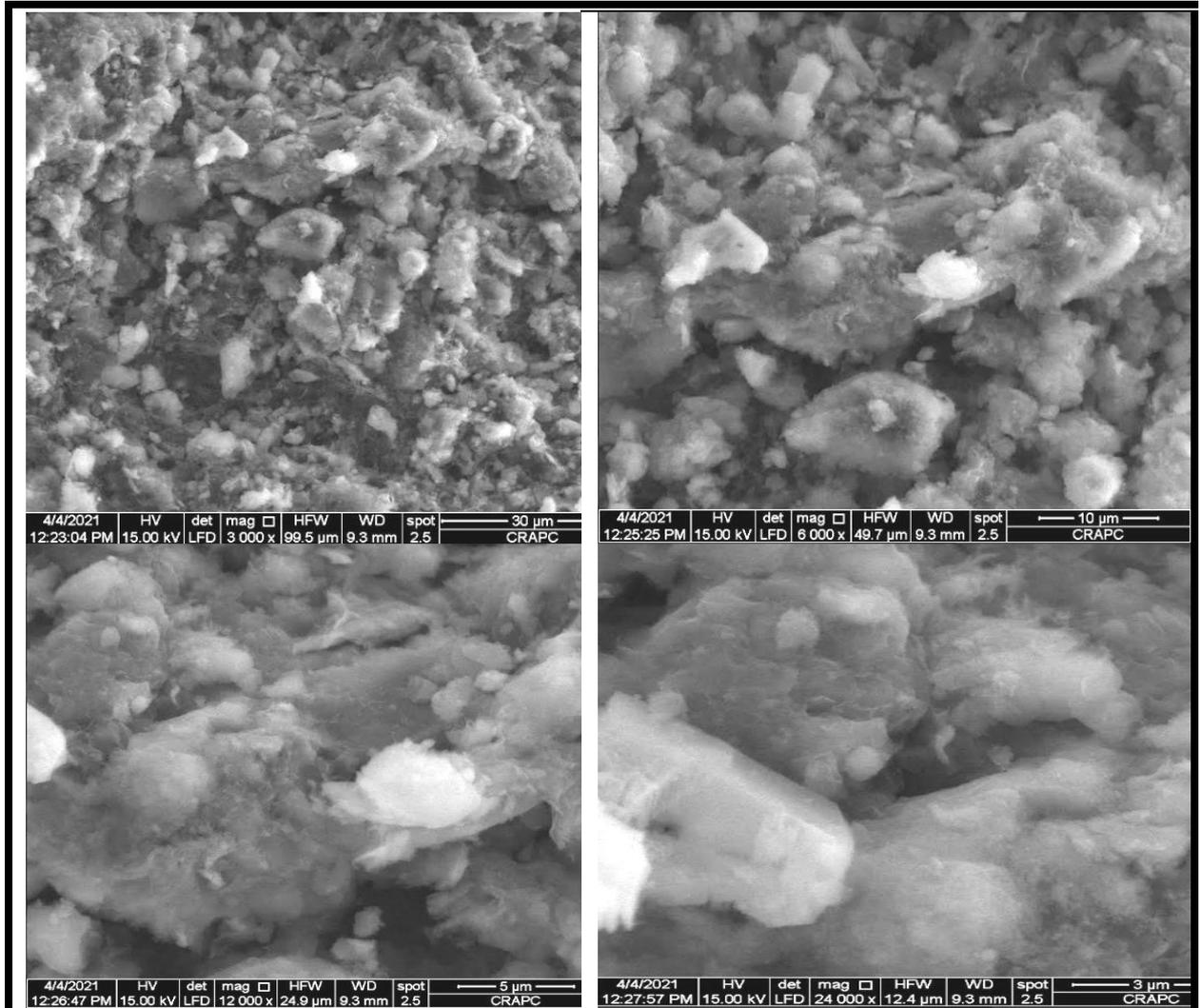


Figure IV. 24. Analyse MEB de composite Alumine/Argile- H^+ après l'adsorption du colorant VM.

IX. Mécanisme d'adsorption

Comme précédemment mis en évidence dans le spectre FT-IR de l'Alumine/Argile-H⁺ après l'adsorption du colorant VM (*Figure IV. 23*), de nouveaux pics ont été observés à environ 1372 et 1587 cm⁻¹, indiquant l'adsorption du colorant VM. De plus, il a été observé que la vibration d'étirement à 3420 cm⁻¹ du groupe hydroxyle (-OH) du composite Alumine/Argile-H⁺ était affaiblie, révélant une liaison hydrogène entre les atomes d'azote des molécules de colorant VM et la surface du composite Alumine/Argile-H⁺ [61]. De plus, la contribution de la force de van der Waals et du remplissage des pores dans le processus d'adsorption des colorants basiques a été démontrée par divers chercheurs comme l'adsorption du : cristal violet [57], vert de méthylène [62], du bleu de méthyle (MB) et basique Fuchsine [63]. Pris ensemble, le mécanisme d'adsorption du colorant VM par le composite Alumine/Argile-H⁺ pourrait s'expliquer par la combinaison de nombreux contributeurs, notamment le remplissage des pores, la force de van der Waals et les liaisons hydrogène.

X. Régénération de l'adsorbent

Afin d'évaluer la réutilisabilité du composite Alumine/Argile-H⁺ pour l'élimination du colorant VM, une étude de régénération pour quatre cycles successifs d'adsorption-désorption du colorant VM a été réalisée en utilisant un mélange d'eau et d'éthanol (pour la désorption du colorant VM). Comme le montre la *Figure IV. 25*, les résultats indiquent que le composite Alumine/Argile-H⁺ met en évidence une bonne réutilisabilité même après quatre cycles de adsorption-désorption, et l'efficacité d'élimination du colorant VM a été légèrement diminuée.

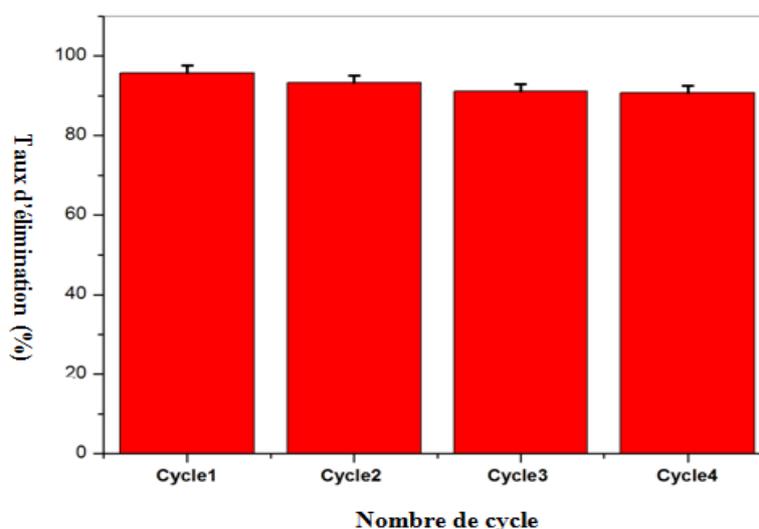


Figure IV. 25- Etude de la régénération de l'adsorbant composite Alumine/Argile-H⁺.

XI. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'adsorption du colorant VM (colorant cationique) à partir d'une solution aqueuse en utilisant un adsorbant composite Alumine/Argile-H⁺.

L'analyse UV-visible montre un λ_{max} du colorant MG à 617 nm et l'étude de l'effet de pH sur le colorant a révélé une influence significative du changement de pH sur les propriétés du colorant.

Le test d'adsorption primaire du colorant VM a mis en évidence une amélioration significative du taux d'élimination du colorant de 46,49 à 91,18 % en utilisant respectivement les adsorbants alumine et composite Alumine/Argile-H⁺.

L'influence de différents paramètres sur le processus d'adsorption, tels que le pH de la solution de colorant, le temps de contact, la masse de l'adsorbant et la concentration initiale de colorant, ont indiqué que les paramètres optimaux pour l'adsorption du colorant VM par l'adsorbant composite Alumine/Argile-H⁺ à 25 °C et de volume de colorant fixé de 50 ml sont : 3 h de temps de contact, 50 mg de quantité d'adsorbant et pH de la solution de colorant.

L'étude cinétique a démontré que le modèle (linéaire et non linéaire) de pseudo-deuxième-ordre a bien décrit les données expérimentales par rapport aux autres modèles étudiés, suggérant qu'en plus d'une physisorption du colorant VM sur le composite Alumine/Argile-H⁺, un processus de chimisorption s'était produit.

Le modèle linéaire de Langmuir a été ajusté en excellence ($R^2 = 0,99$) pour l'adsorption du colorant VM, par rapport à d'autres modèles des isothermes, révélant une adsorption monocouche et une surface uniforme de l'adsorbant composite Alumine/Argile-H⁺. La capacité d'adsorption du composite Alumine/Argile-H⁺ pour le colorant VM est de l'ordre de 243,06 mg g⁻¹ à 25 °C.

Le modèle non linéaire de Freundlich a été ajusté en excellence ($R^2 = 0,972$) pour l'adsorption du colorant VM, par rapport à d'autres modèles des isothermes. De plus, la valeur du $1/n_f$ ($0 < 1/4,66 < 1$) a confirmé un processus d'adsorption favorable du colorant VM signifiant une adsorption multicouche avec une hétérogénéité de la surface de l'adsorbant.

Les paramètres thermodynamiques ont indiqué que le processus d'adsorption du colorant VM sur le composite Alumine/Argile-H⁺ est spontané et endothermique aux températures évaluées de 273, 303 et 313K.

L'analyse FT-IR et SEM du composite Alumine/Argile-H⁺ après adsorption ont confirmés l'adsorption du colorant VM sur l'adsorbant.

Par conséquent, la combinaison d'alumine synthétisée avec de l'argile activée par un acide (Argile-H⁺) produit un adsorbant composite efficace qui pourrait être considéré comme un adsorbant efficace et prometteur pour les colorants cationiques.

XII. Références

- [1] S. Samsami, M. Mohamadizani, M.-H. Sarrafzadeh, E.R. Rene, M. Firoozbahr, Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives, *Process Safety and Environmental Protection*, 143 (2020) 138-163.
- [2] D. Podstawczyk, A. Witek-Krowiak, K. Chojnacka, Z. Sadowski, Biosorption of malachite green by eggshells: Mechanism identification and process optimization, *Bioresource technology*, 160 (2014) 161-165.
- [3] B. Samiey, A.R. Toosi, Kinetics of malachite green fading in alcohol–water binary mixtures, *International Journal of Chemical Kinetics*, 42 (2010) 508-518.
- [4] B. Samiey, A.R. Toosi, Kinetics study of malachite green fading in the presence of TX-100, DTAB and SDS, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 30 (2009) 2051-2056.
- [5] Y.-C. Lee, J.-Y. Kim, H.-J. Shin, Removal of malachite green (MG) from aqueous solutions by adsorption, precipitation, and alkaline fading using talc, *Sep. Sci. Technol.*, 48 (2013) 1093-1101.
- [6] M. Choudhary, R. Kumar, S. Neogi, Activated biochar derived from *Opuntia ficus-indica* for the efficient adsorption of malachite green dye, Cu^{+2} and Ni^{+2} from water, *Journal of hazardous materials*, 392 (2020) 122441.
- [7] C. Kannan, T. Sundaram, T. Palvannan, 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 (2008) 137-145.
- [8] R. Elmoubarki, F. Mahjoubi, H. Tounsadi, J. Moustadraf, M. Abdennouri, A. Zouhri, A. El Albani, N. Barka, Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: kinetics, equilibrium and thermodynamics, *Water resources and industry*, 9 (2015) 16-29.
- [9] M.A. Adebayo, J.I. Adebomi, T.O. Abe, F.I. Areo, Removal of aqueous Congo red and malachite green using ackee apple seed–bentonite composite, *Colloid and Interface Science Communications*, 38 (2020) 100311.
- [10] T. K, K. S K, Removal of cationic and anionic dyes from aqueous phase by Ball clay – Manganese dioxide nanocomposites, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8 (2020) 103582.
- [11] L. Wang, C. Shi, L. Pan, X. Zhang, J.-J. Zou, Rational design, synthesis, adsorption principles and applications of metal oxide adsorbents: A review, *Nanoscale*, 12 (2020) 4790-4815.
- [12] F.Y. Wang, H. Wang, J.W. Ma, Adsorption of cadmium (II) ions from aqueous solution by a new low-cost adsorbent—Bamboo charcoal, *Journal of hazardous materials*, 177 (2010) 300-306.
- [13] P. Loganathan, S. Vigneswaran, J. Kandasamy, N.S. Bolan, Removal and recovery of phosphate from water using sorption, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44 (2014) 847-907.

- [14] M.S. Derakhshan, O. Moradi, The study of thermodynamics and kinetics methyl orange and malachite green by SWCNTs, SWCNT-COOH and SWCNT-NH₂ as adsorbents from aqueous solution, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20 (2014) 3186-3194.
- [15] R. Haounati, H. Ouachtak, R. El Haouti, S. Akhouairi, F. Largo, F. Akbal, A. Benlhachemi, A. Jada, A.A. Addi, Elaboration and properties of a new SDS/CTAB@Montmorillonite organoclay composite as a superb adsorbent for the removal of malachite green from aqueous solutions, *Separation and Purification Technology*, 255 (2021) 117335.
- [16] S.J. Peighamardoust, O. Aghamohammadi-Bavil, R. Foroutan, N. Arsalani, Removal of malachite green using carboxymethyl cellulose-g-polyacrylamide/montmorillonite nanocomposite hydrogel, *International journal of biological macromolecules*, 159 (2020) 1122-1131.
- [17] J. Wang, X. Guo, Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods, *Journal of hazardous materials*, 390 (2020) 122156.
- [18] S. Lagergren, Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe, (1898).
- [19] Y.-S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.*, 34 (1999) 451-465.
- [20] S.Y. Elovich, O. Larinov, Theory of adsorption from solutions of non electrolytes on solid (I) equation adsorption from solutions and the analysis of its simplest form,(II) verification of the equation of adsorption isotherm from solutions, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk*, 2 (1962) 209-216.
- [21] W.J. Weber Jr, J.C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *Journal of the sanitary engineering division*, 89 (1963) 31-59.
- [22] B. Bi, L. Xu, B. Xu, X. Liu, Heteropoly blue-intercalated layered double hydroxides for cationic dye removal from aqueous media, *Applied Clay Science*, 54 (2011) 242-247.
- [23] M. Zhang, Q. Yao, C. Lu, Z. Li, W. Wang, Layered double hydroxide-carbon dot composite: high-performance adsorbent for removal of anionic organic dye, *ACS applied materials & interfaces*, 6 (2014) 20225-20233.
- [24] R. Tang, W. Hong, C. Srinivasakannan, X. Liu, X. Wang, X. Duan, A novel mesoporous Fe-silica aerogel composite with phenomenal adsorption capacity for malachite green, *Separation and Purification Technology*, 281 (2022) 119950.
- [25] K. Thirumorthy, S. Krishna, Removal of cationic and anionic dyes from aqueous phase by Ball clay-Manganese dioxide nanocomposites, *Journal of environmental chemical engineering*, 8 (2020) 103582.
- [26] A. Yildirim, Y. Bulut, Adsorption behaviors of malachite green by using crosslinked chitosan/polyacrylic acid/bentonite composites with different ratios, *Environmental Technology & Innovation*, 17 (2020) 100560.
- [27] A.S. Eltaweil, H. Ali Mohamed, E.M. Abd El-Monaem, G.M. El-Subruiti, Mesoporous magnetic biochar composite for enhanced adsorption of malachite green dye:

- Characterization, adsorption kinetics, thermodynamics and isotherms, *Advanced Powder Technology*, 31 (2020) 1253-1263.
- [28] F. Zhang, X. Chen, W. Zhang, Y. Ji, Dual-functionalized strontium phosphate hybrid nanopowder for effective removal of Pb²⁺ and malachite green from aqueous solution, *Powder Technology*, 318 (2017) 128-134.
- [29] D. Wang, L. Liu, X. Jiang, J. Yu, X. Chen, Adsorption and removal of malachite green from aqueous solution using magnetic β -cyclodextrin-graphene oxide nanocomposites as adsorbents, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 466 (2015) 166-173.
- [30] E.C. Lima, F. Sher, A. Guleria, M.R. Saeb, I. Anastopoulos, H.N. Tran, A. Hosseini-Bandegharai, Is one performing the treatment data of adsorption kinetics correctly?, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9 (2021) 104813.
- [31] J. Wu, J. Yang, P. Feng, L. Wen, G. Huang, C. Xu, B. Lin, Highly efficient and ultra-rapid adsorption of malachite green by recyclable crab shell biochar, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 113 (2022) 206-214.
- [32] Q. Qiao, H. Zhou, F. Guo, R. Shu, S. Liu, L. Xu, K. Dong, Y. Bai, Facile and scalable synthesis of mesoporous composite materials from coal gasification fine slag for enhanced adsorption of malachite green, *Journal of Cleaner Production*, 379 (2022) 134739.
- [33] F. Jiang, D.M. Dinh, Y.-L. Hsieh, Adsorption and desorption of cationic malachite green dye on cellulose nanofibril aerogels, *Carbohydr. Polym.*, 173 (2017) 286-294.
- [34] C.H. Giles, D. Smith, A. Huitson, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical, *Journal of Colloid and Interface Science*, 47 (1974) 755-765.
- [35] A. Lellou, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un composé organique avec une argile modifiée, in, université ibn khaldoun-tiaret, 2019.
- [36] J.S. Piccin, T.R.S.A. Cadaval, L.A.A. de Pinto, G.L. Dotto, Adsorption isotherms in liquid phase: experimental, modeling, and interpretations, in: *Adsorption processes for water treatment and purification*, Springer, 2017, pp. 19-51.
- [37] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical society*, 40 (1918) 1361-1403.
- [38] H. Freundlich, Über die adsorption in lösungen, *Z. Phys. Chem.*, 57 (1907) 385-470.
- [39] M. Temkin, Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts, *Acta physiochim. URSS*, 12 (1940) 327-356.
- [40] P. Atkins, J.d. Paula, The kinetics of complex reactions, *Physical Chemistry*, (2006) 824-832.
- [41] A. Eltaweil, H.A. Mohamed, E.M. Abd El-Monaem, G. El-Subruiti, Mesoporous magnetic biochar composite for enhanced adsorption of malachite green dye: Characterization, adsorption kinetics, thermodynamics and isotherms, *Adv. Powder Technol.*, 31 (2020) 1253-1263.

- [42] J. Zhu, Y. Wang, J. Liu, Y. Zhang, Facile one-pot synthesis of novel spherical zeolite–reduced graphene oxide composites for cationic dye adsorption, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53 (2014) 13711-13717.
- [43] T. Arumugam, P. Krishnamoorthy, N. Rajagopalan, S. Nanthini, D. Vasudevan, Removal of malachite green from aqueous solutions using a modified chitosan composite, *International journal of biological macromolecules*, 128 (2019) 655-664.
- [44] Z. Shi, C. Xu, H. Guan, L. Li, L. Fan, Y. Wang, L. Liu, Q. Meng, R. Zhang, Magnetic metal organic frameworks (MOFs) composite for removal of lead and malachite green in wastewater, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 539 (2018) 382-390.
- [45] D. Datta, Ö. Kerkez Kuyumcu, Ş.S. Bayazit, M. Abdel Salam, Adsorptive removal of malachite green and Rhodamine B dyes on Fe₃O₄/activated carbon composite, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 38 (2017) 1556-1562.
- [46] A.F. Badri, P.M.S.B.N. Siregar, N.R. Palapa, R. Mohadi, M. Mardiyanto, A. Lesbani, Mg-Al/Biochar Composite with Stable Structure for Malachite Green Adsorption from Aqueous Solutions, *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 16 (2021) 149-160.
- [47] L. Ai, H. Huang, Z. Chen, X. Wei, J. Jiang, Activated carbon/CoFe₂O₄ composites: facile synthesis, magnetic performance and their potential application for the removal of malachite green from water, *Chemical Engineering Journal*, 156 (2010) 243-249.
- [48] P.S. Suchithra, L. Vazhayal, A. Peer Mohamed, S. Ananthakumar, Mesoporous organic–inorganic hybrid aerogels through ultrasonic assisted sol–gel intercalation of silica–PEG in bentonite for effective removal of dyes, volatile organic pollutants and petroleum products from aqueous solution, *Chem. Eng. J.*, 200-202 (2012) 589-600.
- [49] H. Chen, T. Liu, Y. Meng, Y. Cheng, J. Lu, H. Wang, Novel graphene oxide/aminated lignin aerogels for enhanced adsorption of malachite green in wastewater, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 603 (2020) 125281.
- [50] H.U.R. Shah, K. Ahmad, H.A. Naseem, S. Parveen, M. Ashfaq, A. Rauf, T. Aziz, Water stable graphene oxide metal-organic frameworks composite (ZIF-67@ GO) for efficient removal of malachite green from water, *Food and Chemical Toxicology*, 154 (2021) 112312.
- [51] G. George, M.P. Saravanakumar, Facile synthesis of carbon-coated layered double hydroxide and its comparative characterisation with Zn–Al LDH: application on crystal violet and malachite green dye adsorption—isortherm, kinetics and Box-Behnken design, *Environmental Science and Pollution Research*, 25 (2018) 30236-30254.
- [52] N. Chinthalapudi, V.V.D. Kommaraju, M.K. Kannan, C.B. Nalluri, S. Varanasi, Composites of cellulose nanofibers and silver nanoparticles for malachite green dye removal from water, *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 2 (2021) 100098.
- [53] E. Wang, L. Hu, S. Lei, S. Zhang, S. Zhang, W. Gong, Influence of calcination atmosphere on adsorptive performance of composite minerals materials, *Applied Clay Science*, 118 (2015) 138-150.
- [54] M.E. González-López, C.M. Laureano-Anzaldo, A.A. Pérez-Fonseca, M. Arellano, J.R. Robledo-Ortíz, A critical overview of adsorption models linearization: methodological and statistical inconsistencies, *Separation & Purification Reviews*, (2021) 1-15.

- [55] M.A. Al-Ghouti, D.A. Da'ana, Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review, *J. Hazard. Mater.*, 393 (2020) 122383.
- [56] E.C. Lima, A. Hosseini-Bandegharaei, J.C. Moreno-Piraján, I. Anastopoulos, A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption, *Journal of molecular liquids*, 273 (2019) 425-434.
- [57] H.-O. Chahinez, O. Abdelkader, Y. Leila, H.N. Tran, One-stage preparation of palm petiole-derived biochar: Characterization and application for adsorption of crystal violet dye in water, *Environmental Technology & Innovation*, 19 (2020) 100872.
- [58] L. Chen, B. Mi, J. He, Y. Li, Z. Zhou, F. Wu, Functionalized biochars with highly-efficient malachite green adsorption property produced from banana peels via microwave-assisted pyrolysis, *Bioresour. Technol.*, (2023) 128840.
- [59] S.A. Haladu, Highly efficient adsorption of malachite green dye onto a cross-linked pH-responsive cycloterpolymer resin: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *J. Mol. Liq.*, 357 (2022) 119115.
- [60] J. Wu, J. Yang, P. Feng, G. Huang, C. Xu, B. Lin, High-efficiency removal of dyes from wastewater by fully recycling litchi peel biochar, *Chemosphere*, 246 (2020) 125734.
- [61] P. Sharma, H. Laddha, M. Agarwal, R. Gupta, Selective and effective adsorption of malachite green and methylene blue on a non-toxic, biodegradable, and reusable fenugreek galactomannan gum coupled MnO₂ mesoporous hydrogel, *Microporous Mesoporous Mater.*, (2022) 111982.
- [62] H.N. Tran, Y.-F. Wang, S.-J. You, H.-P. Chao, Insights into the mechanism of cationic dye adsorption on activated charcoal: The importance of π - π interactions, *Process Safety and Environmental Protection*, 107 (2017) 168-180.
- [63] L. Meng, X. Zhang, Y. Tang, K. Su, J. Kong, Hierarchically porous silicon-carbon-nitrogen hybrid materials towards highly efficient and selective adsorption of organic dyes, *Scientific reports*, 5 (2015) 1-16.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion et perspectives

Un des objectifs de ce travail était de mettre en évidence le rôle éventuel de l'alumine synthétisée (à partir de l'alun) dans la bentonite activée. Nous avons montré que la substitution isomorphique de l'alumine dans l'argile a modifié leurs propriétés structurales et morphologiques. Aussi, un changement des charges électroniques se produisant à la surface du géomatériau a été observé. Ceci, se traduit par le changement du pH_{pzc} de l'argile activée de 2,9 à 7 pour le composite (Alumine/Argile-H⁺), donnant ainsi, une surface chargée positivement très importante par rapport à la bentonite activée.

Un deuxième objectif était l'immobilisation du vert de malachite (colorant cationique) à partir d'une solution aqueuse par différentes matrices adsorbantes, et qui sont : l'alumine et le composite cité plus haut. Dans cette optique, et dans le but de mieux comprendre le mécanisme de rétention qui dépend de la structure et de la morphologie de la phase solide, nous avons caractérisé nos adsorbants par différentes caractérisations, afin de prédire une étude s'est fixée comme objectif, l'étude et la comparaison des performances de rétention de ces adsorbants.

Nous avons montré en particulier, qu'il était possible de synthétiser, à partir d'une bentonite naturelle et des pierres d'alun, une classe de matrice adsorbante : un géomatériau qui peut être utilisé pour le traitement des effluents. Par conséquent, la combinaison d'alumine synthétisée avec de l'argile activée par un acide (argile-H⁺) produit un adsorbant composite efficace qui pourrait être considéré comme un adsorbant efficace et prometteur pour les colorants cationiques.

L'analyse UV-visible indique que le colorant VM a une absorbance maximale (λ_{\max}) à une longueur d'onde de 617 nm. De plus, l'étude du pH a montré que les propriétés du colorant sont sensibles aux changements de pH. Cela peut indiquer que le colorant possède des groupes fonctionnels acides ou basiques qui peuvent subir des réactions de protonation ou de déprotonation en réponse à des variations de pH. Ces changements peuvent influencer les propriétés du processus d'adsorption (la décoloration du VM à des pH élevés). Par conséquent, il est important de maintenir un intervalle de pH constant pour contrôler l'adsorption. Ce qu'a été fait pendant tout le déroulement des essais (pH = 2 à 7).

Les résultats des essais d'adsorption ont montré que les adsorbants utilisés sont efficaces pour l'élimination du colorant VM. Nous avons observé que les performances d'adsorption dépendaient de plusieurs paramètres, tels que la surface spécifique de l'adsorbant, la masse de l'adsorbant, le temps de contact et le pH de la solution. Le test d'adsorption primaire a mis en évidence une amélioration significative du taux d'élimination du colorant de 46,49 à 91,18 % en utilisant respectivement les adsorbants : alumine et l'Alumine/Argile-H⁺, avec un volume de colorant fixé à 50 ml, un temps de contact de 3 h et 50 mg de quantité d'adsorbant, à température de 25 °C.

L'étude cinétique a démontré que le modèle (linéaire et non linéaire) de pseudo-deuxième-ordre à bien décrit les données expérimentales par rapport aux autres modèles étudiés, suggérant qu'en plus d'une physisorption du colorant VM par le composite Alumine/Argile-H⁺, un processus de chimisorption s'était produit. Les valeurs théoriques Q_{eCal} s'accordent parfaitement avec les valeurs expérimentales Q_{eexp} .

Le modèle linéaire de Langmuir a bien décrit l'isotherme d'adsorption du colorant VM, par rapport à d'autres modèles étudiés, révélant une adsorption monocouche et une surface uniforme de l'adsorbant composite Alumine/Argile-H⁺. Le modèle non linéaire de Freundlich à bien décrit aussi l'isotherme de l'adsorption. De plus, la valeur du $1/n_f$ et R_L à confirmée un processus d'adsorption favorable du colorant VM, signifiant une adsorption multicouche avec une hétérogénéité de la surface de l'adsorbant. En effet, la capacité maximale d'adsorption est de 243.06 mg/g à 25 °C.

L'étude des paramètres thermodynamiques d'adsorption du colorant VM par le composite Alumine/Argile-H⁺ montre que le processus de sorption est spontané et endothermique, donc favorisé par une augmentation de la température.

Les perspectives de ce travail se déclinent sous différents volets qui devraient permettre de confirmer certains de nos résultats ou de compléter cette étude. Par exemple, les résultats obtenus mériteraient un développement spécifique et des caractérisations plus poussées par l'emploi d'autres techniques telles que le MET-EDS ou la microsonde électronique afin de mieux identifier les phases minérales et éventuellement de prédire leur comportement en termes de solubilité et donc de source potentielle secondaire en polluant et enfin, la Spectroscopie de Résonance Paramagnétique électronique (RPE) dans le but d'obtenir des informations plus précises à l'échelle moléculaire sur les complexes formés entre les polluants et les surfaces des solides étudiés, ainsi que la géométrie et la structure des complexes de surface.

Les résultats obtenus sur l'immobilisation du colorant VM en solution aqueuse sur nos matrices adsorbantes étudiées sont encourageants. Des approches similaires méritent d'être encore poursuivies ultérieurement dans le cas des autres polluants organiques et inorganiques.