

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Appliquée

Par :

M^{elle} Djaziri Farah

M^{elle} Salhi Douaa

Sur le thème

Adsorption d'un polluant organique sur une argile brute et modifiée

Soutenu publiquement le 08 .juin 2023 .àTlemcen devant le jury composé de :

Mme KERMAD Amina Mme REKKAB Ilhem Mme BOURI Rokia

M.R.A M.C.B

CRAPC Présidente Professeure Université de Tlemcen Encadrante Université de Sidi Bel Abbes Examinatrice

DÉDICACES

Je dédie ce modeste travail

A mes très chers parents

Ma raison de vivre ceux qui se sont toujours sacrifiés pour me voir réussir et épanouir, ceux qui ont consacré leur existence à bâtir la mienne par leur amour et leur soutienje ne vous remercierais jamais assez pour tout l'amour que vous m'avez apporté. J'espère que vous serez fière de moi etque vous trouvez dans ce travail un vrai témoignage de mon profond amour et éternelle reconnaissance.

A mes deux Frères et belle-sœur

A ma sœur de cœur « **Sihem** » celle que je considère ma deuxième mère, ma confidente, la source de tendresse et de joie, une sœur en or comme on ne peut trouver nulle par ailleurs, puisse Allah te protéger et exaucer tous tes vœux je t'aime à l'infini.

Mon frère, mon pilier « **Rachid** » merci pour tout le soutien que tu m'accordes durant toute ma vie, la source de joie et de bonheur. Ma belle-sœur « **Sarah** » ma deuxième sœur adorée merci pour ta présence, gentillesse et bienveillance je te remercie du fond du cœur je vous aime.

À mon binôme Douaa

Une amie exceptionnelle qui est devenue une vraie sœur pour moi merci pour ta présence, gentillesse, amitié j'ai passé les meilleurs moments avec toi tout au long de ce projet je te souhaite une vie comblée de réussite, de bonheur et de prospérité je t'aime énormément.

A mes chères amies

Ma sœur de cœur, mon amie d'enfance « **Sarah** » au nom de notre amitié qui nous réunit, merci pour tout, mon plus grand vœux que l'on restera amies pour toujours. **Wissem, Marwa** ,**Manel et Meryem** merci dem'encourager et me soutenir vous compter énormément pour moi je vous souhaite tout le bonheur du monde je vous aime.

A mon très cher fiancéKhalid

L'amour de ma vie, ma source de joie et de bonheur je ne saurai te remercier de m'avoir soutenu et encouragé durant mes épreuves, qui a toujours était là pour moi que te garde pour moi.

A toute ma grande famille.

A tous ceux qui me sont chers.

Farah

DÉDICACES

C'est avec un immense plaisir que je dédie ce projet de fin d'étude

A mon adorable maman que j'aime le plus au monde, qui m'a toujours fort encouragée durant tout mon parcours avec beaucoup de tendresse de dévouement de gentillesse d'amour.Ton soutien fut une lumière dans tout mon parcours, Sans toi je n'aurai jamais pu arriver à réussir dans mes études.

A Mon très cher Père: Mon support dans ma vie, celui qui s'est sacrifié pour me voir réussir et m'a dirigé vers la gloire. Je tiens à honorer l'homme que tu es. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consenti pour mon éducation et ma formation le long de ces années, je n'arriverai jamais à t'exprimer mon amour sincère.

A ma chère sœur, ma jumelle **Douha** pour son amour, sa confiance et son soutien moral. Une sœur comme elle on ne peut trouver nulle par ailleurs, je t'aime.

A ma petite sœur Ibtissem et mon petit frère Anes, que dieu vous garde pour moi.

A toutes les personnes de ma grande famille Salhi et Chenine.

A ma chère copine et **binôme Farah** pour sa compréhension ,sa gentillesse, ses efforts , son aide , et pour tous les agréables moments qu'on a vécu ensemble tout au long de ce travail .je tiens à la remercier chaleureusement d'être toujours à la hauteur tant en termes d'amitié qu'en études .Tu es une personne en or et je te souhaite tout le bonheur du monde.

A mes sœurs **Khadidja**, **Imane** et **Amira** je vous souhaite un brillant avenir plein de réussite et de bonheur, je vous aime énormément.

A mes très chers amies Niaama, Maria, Marwa, Manel, Meryem et Amina vous comptez énormément pour moi .Un grand merci d'être toujours là pour moi et pour tous les moments de joie que vous m'avez offert. je vous aime.

A mes ami(e)s du club scientifique « le Chem Club Tlemcen».

A toute la promotion Chimie Appliquée.

A tous ceux et celles qui sont chèrs à mon cœur, que cet humble travail puisse vous rendre fiers de moi.

Douaa

REMERCIEMENTS

Nous remercions DIEU le tout puissant de nous avoir donné le privilège et la chance d'étudier et de suivre le chemin du savoir et de la connaissance.

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de recherche de catalyse et synthèse en chimie organique LCSCO de l'université de Tlemcen, sous la direction du Professeur **ZIANI CHERIF Chewki**.

Nous avons l'honneur de présenter notre profonde gratitude et nos sincères remerciements à notre encadrante M^{me} **REKKAB Ilhem** Professeure à l'université de Tlemcen pour sa bienveillance, ses encouragements et son aide qui nous a permis d'avoir le bagage nécessaire afin d'accomplir ce travail. Nous tenons également à lui exprimer toute notre reconnaissance pour son aide bien vaillant qu'elle nous a fait bénéficier.

Nous tenons à remercier Mesdames ; Dr **BOURI Rokia** et Dr **KERMAD Amina** pour l'honneur qu'elles nous ont fait en acceptant de juger notre travail et assister à la soutenance.

Nous saisissons également à cette occasion pour remercier nos enseignants qui nous ont transmis l'expérience enrichissante en chimie durant toute la période d'étude

Nous remercions également toute l'équipe du travail : les techniciens supérieurs et les ingénieurs du laboratoire.

Nos vifs remerciements vont à tous les doctorants du LCSCO plus particulièrement M^{elle} **MEKKIDICHE Bouchra** pour sa gentillesse, sa générosité et ses conseils tout au long de notre stage.

Enfin, on vise un remerciement à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail

SOMMAIRE

Introduction générale	1
CHAPITRE I : Synthèse Bibliographique	
I. Généralités sur la pollution :	2
I.1 Les principaux polluants de l'eau :	2
I.1.1 Les métaux lourds :	2
I.1.2: Les hydrocarbures	2
I.1.3 Les déchets plastiques	2
I.1.4 Les colorants :	3
I.2 Les différentes techniques de dépollution de l'eau :	4
I.2.1 Traitement biologique	4
I.2.2 Coagulation-floculation :	4
I.2.3 oxydation chimique	4
I.2.4 Précipitation chimique :	4
I.2.5 Procédés d'oxydation avancée :	4
I.2.6 Adsorption :	5
II .Généralités sur les colorants	5
II.1 Généralité sur les colorants :	5
II.2 Classification des colorants :	5
II.3 Rouge Congo :	6
III.Généralités sur l'adsorption :	7
III.1 Classification des Isothermes d'adsorption :	8
III.1.1 Isotherme de type S :	8
III.1.2 Isotherme de type L	8
III.1.3 Isotherme de type H	8
III.1.4 Isotherme de type C :	9
III.2 Modélisation des isothermes d'adsorption :	9
III.2.1 Modèle de Langmuir:	9
III.2.2 Modèle de Freundlich :	9
III.3 Modélisation de la Cinétique d'adsorption :	10
III.3.1 Modèle pseudo-premier ordre:	10
III.3.2 Modèle du pseudo-second-ordre :	10
III.4 Détermination des paramètres thermodynamiques	10
IV. Généralités sur Les argiles :	11
IV.1 Définition de l'argile :	11
IV.2 Bentonite et origine :	12
IV.3 Les propriétés des argiles	12
IV.3.1 Propriétés de gonflement	12
IV.3.2 Etat colloïdal	12

IV.3.3 Capacité d'échange cationique		13
IV.3.4 L'adsorption et l'absorption	:	13

CHAPITRE II : Etude expérimentale

I. Introduction	14
II. Traitement de l'argile :	14
II.1 Purification de la bentonite :	14
II.2 Préparation de la bentonite sodée (Na-Mont):	14
III. Caractérisation des catalyseurs préparés:	15
III.1 Diffraction des rayons X (DRX)	15
III.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformation de Fourier :	15
III.3 Spectroscopie Raman	16
III.4 Spectroscopie UV/Visible:	17
IV. Préparation de la solution mère	17
V. Détermination de λ_{max}	18
VI. Courbe d'étalonnage	18
VII. Détermination du point de charge nulle	18
VIII. Protocole d'étude d'adsorption	19

Chapitre III : Résultats et discussions

I. Caractérisations de l'argile	21
I.1 Caractérisation par diffractions des rayons X	21
I.2 Caractérisation par spectroscopie Infrarouge	22
I.3 Caractérisation par spectroscopie Raman	23
II. Etude d'adsorption du Rouge Congo	24
II.1 Influence du temps de contact	24
II.2 Influence de la concentration initiale en colorant	25
II.3 Influence du pH	26
II.4 Influence de la masse d'adsorbant	27
II.5 Influence de la température	28
II.6 Effet de la nature de l'adsorbant	29
II. 7 Modélisation de la cinétique d'adsorption	30
II.8 Isothermes d'adsorption	31
II.9 Détermination des paramètres thermodynamiques	32

Conclusion générale

Conclusion générale	35
Références	36

LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

LISTE DES TABLEAUX

Tableau N°	Titre du tableau	Page	
I.1	Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante		
I.2	Propriétés physico-chimique du RC	6	
I.3	Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	7	
I.4	Etude sur l'adsorption des colorants en présence de différents adsorbants.	13	
II.1	Conditions opératoires de l'étude des paramètres influençant l'adsorption	20	
III.1	Bandes Raman observées chez l'argile purifiée et sodée	24	
III.2	Les paramètres expérimentaux obtenus par les deux modèles cinétiques	31	
III.3	Les paramètres caractérisant les deux modèles d'adsorption du rouge Congo	32	
III.4	Les paramètres thermodynamiques d'adsorption du rouge Congo surl'argile	33	

LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX LISTE DES FIGURES

Figure N° Titre de la figure		Page
I.1	Phénomène d'adsorption chimique et physique	
I.2	Les principalesisothermes d'adsorption	8
I.3	Représentation des couches octaédriques et tétraédriques	11
I.4	Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1 (bentonite)	12
II.1	Courbe d'étalonnage et spectre UV-Visible du colorant Rouge Congo	18
II.2	Schéma explicatif du point de charge nulle	19
III.1	Diffractogrammes de l'argile purifiée et sodée	21
III.2	Spectres infrarouge de de l'argile purifiée et sodée	22
III.3	Spectres Raman de l'argile purifiée et sodée	23
III.4	III.4Cinétique d'adsorption du rouge Congo sur l'argile purifiée : (a) quantité adsorbée, (b) rendement d'adsorption	
III.5	Influence de la concentration initiale sur l'adsorption du rouge Congo	25
III.6	Influence du pH sur l'adsorption du rouge Congo- Détermination du pH de point zéro charge	26
III.7	Influence de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption du rouge Congo	27
III.8	Influence de la température l'adsorption du rouge Congo	29
III.9	Cinétique d'adsorption du rouge Congo sur l'argile purifiée et sodée	29
III.10	Modélisation de la cinétique d'adsorption du rouge Congo selon le modèle du pseudo premier et pseudo second ordre	30
III.11	Isotherme d'adsorption du rouge Congo sur l'argile purifiée et représentation de l'adsorption verticale du colorant	31
III.12	Isotherme d'adsorption selon le modèle de Freundlich et Langmuir	32
III.13	Représentation graphique de ln K _{dis} en fonction de 1/T	33

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'eau est à l'origine de la vie sur la terre et pratiquement, tous les phénomènes vitaux de la biosphère sont liés à la disponibilité de l'eau ce qui l'expose à tous les genres de pollution. La protection de l'environnement et l'économie de l'eau pour sauver la planète et l'avenir de l'humanité est une préoccupation importante dans le monde entier.

La pollution de l'eau est un problème qui se pose avec acuité de nos jours, ceci est le résultat de l'utilisation massive de composés organiques et minéraux d'origine agricole, urbaine et industrielle.

Les colorants font partie des polluants les plus toxiques. Une fois dissouts dans l'eau, ils seront difficiles à éliminer en raison de leurs structures moléculaires complexes qui les rendent plus stables et difficiles à biodégrader.

Différentes techniques de dépollution ont été développées, parmi elle l'adsorption qui est la plus couramment utilisée pour l'élimination des rejets colorés.

Parmi les matériaux présentant des propriétés d'adsorption très intéressantes, on trouve les argiles. Leurs propriétés absorbantesassociées à leur surface spécifique très élevée et leur forte porosité, permettent d'envisager leurs utilisations dans la dépollution des eaux. Elles peuvent être utilisées naturelles ou traitées pour augmenter leur capacité d'adsorption.

L'objectif de notre travail, est donc d'étudier la capacité d'adsorption d'un polluant organique comme le colorant Rouge Congo sur une argile brute et modifiée (sodée). L'argile utilisée est originaire de Maghnia.

Ce manuscrit s'articule autour de trois chapitres suivants :

Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique sur :

- 1) Les notions générales de la pollutionet précisément la pollution des eaux, les informations indispensables sur les colorants
- la théorie d'adsorption et les modèles employés pour décrire la cinétique et les isothermes d'adsorption
- 3) Les notions essentielles sur les minéraux argileux
- Le deuxième chapitre est consacré à l'étude expérimentale. Il porte sur les matériels et les différentes méthodes de caractérisation ainsi que les démarches expérimentales utilisées dans cette étude.
- Le troisième chapitre comporte l'ensemble des résultats de la cinétique, des isothermes et l'étude thermodynamique d'adsorption obtenus et leur discussions.

Finalement, une conclusion générale résumant les principaux résultats de ce travail de recherche est présentée

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. <u>Généralités sur la pollution :</u>

La pollution est la dégradation de l'écosystème par des substances naturelles, chimiques ou radioactives. Cette dernière a des effets néfastes sur la santé et la biosphère et est responsable du réchauffement climatique et de l'extinction de certaines espèces [1]. La pollution touche l'air qui est essentiellement due aux sources de combustion, trafic automobile et activités industrielles [2], le sol causé par l'activité agricole et aux déchets d'origine industrielle [3] et l'eau provoquée par l'homme et ses activités industrielles, agricoles et domestiques [4]. On distingue trois types de pollution de l'eau [5]: la pollution bactériologique due aux bactéries d'origines fécales ou des déchets organiques (les virus, les bactéries et les protozoaires) évacués par les eaux usées [6] ; la pollution chimique, la plus fréquente est due à la contamination par des composés inorganique : sodium, les chlorures, nitrates (issue des engrais agricole), phosphates (provenant des lessive et les engrais) et les métaux lourds (d'origine industrielle) [7] et la pollution par les déchets aquatiques liées au trafic maritime [8].

I.1 Les principaux polluants de l'eau:

Un large éventail de polluants de l'eau peut être recensé, nous citons l'azote, les pesticides, les hydrocarbures, les bactéries, les métaux lourds, les déchets plastiques, les résidus médicamenteux, les colorants et la liste reste longue.

I.1.1 Les métaux lourds:

Les métaux lourds sont des éléments ayant un poids atomique compris entre 63,5 et 200,6 g/mole et une densité supérieure à 5g.cm⁻³ [9]. Ils sont des constituants naturels de la croûte terrestre, en très faibles quantités, mais peuvent devenir toxique pour des teneurs élevées. Il est important de respecter les normes imposées par les législations.

I.1.2 Les hydrocarbures :

Les hydrocarbures sont plus abondants qu'on ne le dit souvent, utilisés comme combustible sont transportés par la mer par les navires. Leurs rejets accidentels (marée noire) polluent les cours d'eau et peuvent atteindre les nappes souterraines, les estuaires, les côtes et altérer durablement la faune et la flore aquatique [10].

I.1.3 Les déchets plastiques

Le plastique est partout. Abordable, résistant, léger, plus de 10 tonnes de plastique sont produites chaque seconde pour être utilisées massivement dans toutes les industries du monde. Ayant une durée de vie longue, il se retrouve jeté en pleine nature et jusqu'au fond des océans [11].

I.1.4 Les colorants

Les colorants sont souvent rejetés dans les rivières et les cours d'eau, ce qui a pour conséquence une toxicité de l'être humain (risques cancérogènes), des espèces animales et microorganismes vivants dans ces eaux (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes), ainsi qu'aux divers espèces végétales (inhibition de la croissance) [12, 13]. Le traitement des effluents chargés en colorants s'avère donc indispensable pour la sauvegarde de l'environnement

I.2 Les différentes techniques de dépollution de l'eau :

Il existe plusieurs techniques pour traiter et lutter contre la pollution des eaux parmi elles : I.2.1 Traitement biologique :

Le traitement biologique de l'eau est une méthode couramment utilisée pour purifier et filtrer les eaux usées domestiques et industrielles très colorées et riches en nutriments tels que les sucres, graisses et protéines. Ce procédé de purification de l'eau est basé sur des bactéries aérobies (présence l'air- l'oxygène) ou anaérobies (absence d'air),qui sont capables de dégrader les diverses impuretés organiques présentes dans l'eau et de la purifier [14].

I.2.2 Coagulation-Floculation [15] :

La coagulation-floculation peut être utilisée pour traiter les eaux usées. Le processus de coagulation déstabilise les particules colloïdales par l'addition d'un coagulant tel que les ions ferrique (Fe⁺³) ou d'aluminium (Al⁺³). L'ajout d'un floculant (Polymères organiques ou naturels) entraine l'agglomération de particules déstabilisées en flocs, qui sont ensuite séparés par une décantation, flottation et/ou filtration[16].Ces deux procédés permettent d'éliminer les MES (matières en suspension).

I.2.3 Oxydation chimique:

Les effluents chimiques sont souvent traités par oxydation chimique. Ce procédé emploie des oxydes forts tels que l'ozone (O₃), le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), le chlore (Cl₂), ou le permanganate de potassium (KMnO₄) pour forcer la dégradation même de certaines molécules organiques plus résistantes

I.2.4 Précipitation chimique :

La précipitation chimique (hors celle de coagulation-floculation) est une méthode très utilisée pour éliminer un ou plusieurs composés minéraux par insolubilisation qui gênent l'utilisation de l'eau tels que Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $Cl^-...$ [17].

I.2.5 Procédé d'oxydation avancée (POA) :

Un procédé de traitement des eaux utilisant des espèces radicalaires très réactives et oxydantes, généralement les radicaux hydroxyles [•]OHpour atteindre une minéralisation des composés organiques en milieu aqueux en CO₂, H₂O et matières inorganiques. Il existe plusieurs POAs tels que les procédés d'oxydation chimique en phase homogène (H₂O₂/Fe²⁺) [18] et (H₂O₂/O₃) [19], les procédés photo catalytiques en phase homogène et/ou hétérogène : (H₂O₂/UV)[20], (O₃/UV) [21],

 $(Fe^{2+}/H_2O_2 /UV)$ [22], et (catalyseur/UV) [23], les procédés d'oxydation sonochimique [24], et les procédés d'oxydation électrochimique [25].

<u>I.2.6 Adsorption [26] :</u>

L'adsorption est un processus qui se produit lorsque des particules gazeuses ou liquides s'accumulent à la surface d'un solide ou d'un liquide (adsorbant) pour former un film moléculaire (adsorbant) [27]. L'adsorption fonctionne dans la plupart des systèmes physiques, biologiques et chimiques naturels et est largement utilisée dans la purification de l'eau [28]. L'adsorption est une technique efficace et qui a les avantages de traitement élevée et sans sous-produits nocifs dans l'eau traitée.

II. <u>Généralités sur les colorants :</u>

II.1 Généralité sur les colorants :

Un colorant est une molécule organique utilisée pour donner une couleur à un objet ou à une solution. Il a la capacité d'absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (400 nm à 800nm).Les molécules de colorants possèdent dans leur structure des groupements qui lui confèrent la couleur appelés « chromophores » et des groupements qui permettent sa fixation appelés «auxochromes » [29]. Le tableau suivant regroupe quelques groupements chromophores et auxochromes.

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine tertiaire (-NR ₂)
Azométhine (CH=N-)	Amine secondaire (-NHR)
Azoxy (–N=N=O)	Amine primaire (-NH ₂)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Hydroxyl (-OH)
Nitroso (–N=O ou –N-OH)	Metoxy (-OCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Iode (-I)
Thio (>C=S)	Brome (-Br)
Ethényl (-C=C-)	Chlore (-Cl)

Tableau I.1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes [29].

II.2 Classification des colorants :

Il existe 3 classifications des colorants: chimique, tinctoriale et commerciale. La plus fréquente est la classification selon la constitution chimique qui repose sur la nature du groupement chromophore [30]. Voici quelques exemples de colorants.



Dans cette étude nous nous intéressons au colorant Rouge Congo.

II.3 Rouge Congo :

Le Rouge Congo est un colorant synthétique, de type azoïque qui vire au bleu en solution acide et est de couleur rouge en milieu basique. C'est un colorant acide, c'est-à-dire qu'il a tendance à se fixer préférentiellement sur les structures basiques. Le Rouge Congo est largement utilisé dans les industries textiles, du bois, plastiques et papeterie, etc ...[31]. Il trouve également une utilisation en médecine, particulièrement en mycologie et histologie où il colore les parois des cellules de champignons et des cellules éosinophiles et des muqueuses gastriques. Le Rouge Congo est connu pour sa toxicité et peut avoir des effets mutagènes et cancérigènes. Les propriétés physico–chimiques du Rouge Congo sont répertoriées sur le tableau suivant :

Formule brute	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$		
Nom IUPAC	Acide benzidinediazo-bis-		
	1-naphtyamine4-sulfonique		
Masse molaire	$696.663 \pm 0.04 g.mol^{-1}$		
Synonymes	C.I. Direct Red28		
Apparence	Poudre rouge foncé.		
Solubilité	25g. L ⁻¹ dans l'eau à 20 °C		
λ_{max} (nm)	498		

Tableau I.2 : Propriétés physico-chimique du RC



Structure chimique du Rouge Congo

III. <u>Généralités sur l'adsorption :</u>

L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents liquide ou gazeux. L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de surface de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux (adsorbats), se fixent à la surface d'un solide (adsorbant). Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorption [32]. Les adsorbants les plus utilisés dans l'industrie sont : l'argile ; le charbon ; le gel de silice le tamis moléculaire



Figure I.1 : Phénomène d'adsorption chimique et physique

Le tableau suivant compare les propriétés de l'adsorption physique et l'adsorption chimique [33].

Tableau I.3 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Température de processus	Relativement faible comparé à la température	Plus élevée que la température
	d'ébullition de l'adsorbat	d'ébullition de l'adsorbat
Etat de surface	Adsorption en plusieurs couches possibles	Adsorption en monocouche
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très Lente
Chaleur d'adsorption	<10 Kcal/mole	>10 Kcal/mole
Energie de liaison	0 à 40 KJ /mole	>40 KJ/mole

III.1 Classification des isothermes d'adsorption :

A une température bien déterminée, le phénomène d'adsorption est illustré par une courbe ; dite isotherme d'adsorption ; qui exprime la relation à l'équilibre entre la quantité adsorbée (gaz/liquide) et la concentration en soluté dans un solvant donné. Selon la classification de Giles on distingue quatre classes principales des isothermes d'adsorption (S, L, H, C). Elles sont présentées dans la figure suivante :





III.1.1 Isotherme de type S :

Elle présente une concavité tournée vers le haut et indique généralement une adsorption coopérative avec des molécules de soluté, où les molécules sont physisorbées verticalement. Elle est aussi observée lors de l'adsorption de molécules polaires sur les adsorbants polaires et dans les solvants polaires. L'adsorption du solvant est considérable, puisque l'adsorption devient de plus en plus facile lorsque la capacité d'adsorption augmente. Les molécules adsorbées facilite l'adsorption des molécules arrières (en deuxième position), du fait de l'attraction latérale, ce conduit à une couche adsorbée, dans laquelle les molécules sont adsorbées [35].

III.1.2 Isotherme de type L :

Les isothermes de cette classe sont les plus fréquentes, elles présentent une concavité tournée vers le bas pour les faibles concentrations, car au fur et à mesure de la progression de l'adsorption il y a une diminution des sites libres. Cette isotherme est souvent observée lorsque les molécules sont adsorbées horizontalement, minimisant ainsi leur attraction latérale [36].

III.1.3 Isotherme de type H :

Cette isotherme est considérée comme un cas particulier de l'isotherme L, quand la surface de l'adsorbant présente une grande affinité pour le composé. Elle est obtenue lorsqu'il y a chimisorption du soluté[37].

III.1.4 Isotherme de type C :

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

III.2 Modélisation des isothermes d'adsorption :

De nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour décrire les phénomènes d'adsorption solide-liquide. Les plus utilisés dans la littérature sont les isothermes de Freundlich et de Langmuir [38]. La quantité adsorbée Q_t exprimée en mg de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante :

$$\mathbf{Q} = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} (\mathbf{I}.\mathbf{1})$$

Q : quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant (mg/g)

m : masse de l'adsorbant (g) ; V : volume de l'adsorbat (L)

C₀et C_e: concentrations initiale et à l'équilibre respectivement (mg/L)

III.2.1 Modèle de Langmuir:

Le modèle de Langmuir, établi en 1918, décrit l'adsorption en monocouche [39]: L'équation qui représente le modèle d'adsorption de Langmuir est la suivante:

$$\mathbf{Q}_{\boldsymbol{e}} = \frac{\mathbf{Q}_{\mathrm{L}}\mathbf{K}_{\mathrm{L}}\mathbf{C}_{\mathrm{e}}}{1 + \mathbf{K}_{\mathrm{L}}\mathbf{C}_{\mathrm{e}}} (\mathbf{I}.\mathbf{2})$$

Qe: la quantité adsorbée par unité de poids à l'équilibre (mg/g)

QL: la quantité d'adsorption (maximale) d'une monocouche saturée (mg/g)

Ce: concentration en soluté de la solution à l'équilibre (mg/L)

K_L : Constante de Langmuir (L/mg).

III.2.2 Modèle de Freundlich :

En 1926 Freundlich a proposé le premier modèle d'adsorption sur des surfaces hétérogènes et en multicouche [40]:

$\mathbf{Q}_{\mathbf{e}} = \boldsymbol{K}\boldsymbol{F} \times \boldsymbol{C}_{\mathrm{e}} \, \mathbf{1}^{/\boldsymbol{n}}(\mathbf{I.3})$

 Q_e : la quantité de la substance adsorbée à l'équilibre (mg/g) ;

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

 K_F : la constante de Freundlich [(mg/g) ×(µg/ml) n];

1/n : la constante indiquant l'intensité de la réaction.

La linéarisation par changement d'échelle de la réaction de Freundlich conduit à l'équilibre suivant :

$\ln Q = Ln k_F + 1/n \ln C \qquad (I.4)$

Si l'équation de Freundlich est vérifiée, nous obtenons une droite de pente 1/n et ordonnée à l'origine égale à Log K_F

III.3 Modélisation de la Cinétique d'adsorption :

L'étude cinétique de l'adsorption exprimée en termes de quantité de soluté adsorbée en fonction du temps de contact, fournit des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide [41].

Dans ce travail on s'intéresse aux modèles les plus utilisés suivants :

III.3.1 Modèle pseudo-premier ordre:

Ce modèle a été proposé par Lagergreen. Il est exprimé par la relation suivante [42] :

$$(Qe - Qt) = LnQe - K_1. t$$
 (I.5)

Qe et Q_t : quantités adsorbées en (mg/g) à l'équilibre et à un instant t respectivement. k₁ est la constante de vitesse d'adsorption (t⁻¹).

III.3.2 Modèle du pseudo-second-ordre :

Ce modèle a été proposé par Ho et McKay [43] :

$$\frac{\mathbf{t}}{\mathbf{Q}_{t}} = \frac{1}{\mathbf{K}_{2} \times \mathbf{Q}_{e}^{2}} + \frac{1}{\mathbf{Q}_{e}} \times \mathbf{t}(\mathbf{I.6})$$

 Q_e et Q_t : quantités adsorbées en (mg/g) à l'équilibre et à un instant t respectivement.

 K_2 est la constante de vitesse d'adsorption (g. mg⁻¹min⁻¹)

III.4 Détermination des paramètres thermodynamiques:

Les études thermodynamiques permettent d'examiner le mécanisme du processus de l'adsorption en déterminant les différents paramètres thermodynamiques : la variation de l'enthalpie standard ΔH^{θ} , de l'entropie standard ΔS^{θ} et de l'enthalpie libre standard ΔG^{θ} . Elles peuvent être calculées à l'aide des équations suivantes [44] :

$$\Delta \boldsymbol{G}^{\theta} = -\boldsymbol{RTlnK}_{dis} \qquad \text{avec} : \boldsymbol{K}_{dis} = \frac{\text{Ce}_{ads}}{\text{Ce}} (\mathbf{I.7}) \quad (\mathbf{I.8})$$
$$\Delta \boldsymbol{G}^{\theta} = \Delta \boldsymbol{H}^{\theta} - \boldsymbol{T} \Delta \boldsymbol{S}^{\theta} (\mathbf{I.9})$$

R, *T*: Constante de gaz universelle, (R=8,314 J/mol K) et la température (K) *K_{dis}*: Constante de distribution d'adsorption (L / mg)

Ce_{ads}et **Ce** : sont respectivement : la concentration de l'adsorbat adsorbée par unité de poids mg/L à l'équilibre, et la concentration de la solution à l'équilibre.

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un processus thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$)

IV. <u>Généralités sur Les argiles :</u>

A cause de leur excellente capacité d'adsorption, capacité liée à leur grande surface spécifique et au développement de leur porosité, les adsorbants microporeux sont largement utilisés dans l'extraction d'espèces chimiques en phase aqueuse. Parmi eux le charbon actif fut le plus convoité à grande échelle. Cependant, son coût élevé le rend un mauvais candidat pour les applications industrielles [45].

Donc, plusieurs recherches se sont alors dirigées vers l'utilisation d'adsorbants abondants et très peu couteux tel que les argiles.

IV.1 Définition de l'argile :

L'argile est une matière première d'origine volcanique obtenue par la décomposition des roches siliceuses. Généralement, les argiles appartiennent à la famille des phyllosilicates à structure feuilletée. A l'état brut, elles sont constituées de composants minéraux basiques (kaolinite, montmorillonite, etc...) et d'impuretés cristallines (sulfures, carbonates, d'oxyde et d'hydroxyde de fer, d'oxyde de manganèse, de matière organique, etc...) [46, 47].

Ces feuillets sont constitués de deux types de couches : des couches tétraédriques et des couches octaédriques.



Couche tétraédrique [48]

Couche octaédrique [48]

Figure I.3 : Représentation des couches octaédriques et tétraédriques [49]

L'argile brute contient des particules de diamètre est inférieur à deux micromètres (2µm) responsables de ses propriétés telles que le gonflement, la plasticité, et les propriétés d'adsorption

IV.2 Bentonite et origine :

La bentonite est un minéral argileux dont le nom vient de Fort Benton dans le Wyoming aux Etats-Unis. Elle fait partie principalement du groupe des smectites et contient plus de 80 % de montmorillonite. Sa formule chimique est $M_x (Al_{4-x}Mg_x)^{VI} (Si_8 O_{20})^{IV} (OH)_4$ Où

M : représente les cations échangeables, VI : désigne la couche octaédrique et IV : désigne la couche tétraédrique



Figure I.4 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1 (bentonite)

La structure de montmorillonite se compose d'une couche octaédrique d'alumine encadrée entre deux couches tétraédrique de silice [50]

En Algérie, les gisements de bentonite se trouvent dans l'oranie (ouest algérien). La région de Maghnia en particulier (Hammam Boughrara), les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [51].

IV.3 Les propriétés des argiles

IV.3.1 Propriétés de gonflement [52] :

La montmorillonite possède les propriétés gonflantes les plus intéressantes. Elle gonfle cinq fois son volume initial, ceci est dû à l'absorption d'eau par sa structure moléculaire, qui se fait en écartant les feuilles les unes des autres.

IV.3.2 Etat colloïdal

Une argile est dite colloïdale quand elle est mise en suspension, les particules se stabilisent en flottant dans l'eau à cause de la taille des particules (2 environ μ m) et aussi à la charge négative.

IV.3.3 Capacité d'échange cationique

Les cations compensateurs de l'argile (K⁺, Na⁺, Ca²⁺) peuvent être remplacés par d'autres cations du milieu dans lequel se trouve l'argile. Cette propriété est déterminée par la capacité d'échange cationique. Elle est exprimée en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile. Pour la Montmorillonite, la CEC varie entre 80 et 120 meq/100g d'argile [53].

IV.3.4 Adsorption et absorption :

C'est un phénomène de surface, dont la surface argileuse susceptible d'insérer des ions organique ou inorganique (cette propriété est détaillée dans la partie adsorption)

Différents travaux se sont intéressés à l'adsorption des colorants contenus dans les rejets industriels textiles en utilisant une large gamme de matériaux. Le Tableau suivant résume quelques recherches publiées auparavant :

Tableau I.4 : Etude sur l'adsorption des colorants en présence de différents adsorbants

Auteur	Adsorbant	Colorant	Adsorption (%)
R. Ozola-Davidane et al. [54]	Bentonite	Adsorption rouge Congo	$\begin{array}{l} \text{RC (98 \%)} \\ \text{C}_{0} = 50 \text{ mg/L} \\ \text{t} = 6 \text{ h} \end{array}$
N.Belachew et G.Bekele[55]	Fe ₃ O ₄ - bentonite	Adsorption rouge Congo	RC (94,9 %) C ₀ =10 mg /L t=1h 45 min
M. A. Adebayo et al. [56]	Pépins de pomme ackee-bentonite	Adsorption rouge Congo (RC) et vert malachite (VM)	RC (96,6 %) VM (93,9 %) C ₀ = 1500 mg /L t= 8 h
M .Shaban et al. [57]	Bentonite/zéolite- NaP	Adsorption rouge Congo et bleu de méthylène (BM)	RC (93 %) BM (94 %) C ₀ = 5 mg/ L t= 12 h
H.B .Zhang et al. [58]	CaCO ₃ /Bentonite (CCB)	Adsorption rouge Congo et bleu de méthylène (BM)	RC (98 %) BM (98 %) C ₀ = 100 mg /L t = 3 h
S. Bentahar et al. [44]	Argile brute	Adsorption Rouge Congo	RC (95,63 %) C ₀ =100 mg/L t = 1 h

ETUDE EXPÉRIMENTALE

I. <u>Introduction :</u>

Le but de cette partie est d'étudié une argile de type montmorillonite qui est une smectite avec des feuillets élémentaires de type 2/1, de modifier sa structure en intercalant le sodium dans l'espace interfoliaire afin de l'utiliser comme matériau pour l'adsorption du colorant Rouge Congo. Ces adsorbants seront caractérisés par différentes techniques : DRX, IR et Raman.

Une étude des différents paramètres influençant l'adsorption du colorant tels que : la température, le pH, la concentration initiale de la solution de colorant, le temps et la masse de l'adsorbant, sera menée. Ceci permettra aussi de réaliser des modélisations des isothermes d'adsorption et de la cinétique d'adsorption. Une étude comparative sera faite avec l'argile sodée

II. <u>Traitement de l'argile:</u>

II.1 Purification de la bentonite :

La Bentonite utilisée est originaire du gisement de Maghnia (situé à l'ouest d'Algérie). Elle est essentiellement constituée de montmorillonite (85 %)[59]. Cette argile de structure en feuillets (phyllosilicates) est caractérisée par divers propriétés physico-chimiques comme une grande surface spécifique, une capacité d'adsorption d'eau et de gonflement remarquable[60].

Le déroulement de la purification d'une argile se fait selon les étapes suivantes :

- 1. Broyage de l'argile brute pour l'obtention d'une poudre
- 2. Tamisage de la poudre (50 µm)
- 3. Sédimentation pendant 24h

10 g d'argile est dispersée dans 1L d'eau sous agitation pendant 2h à température ambiante. La suspension aqueuse d'argile est récupérée dans des éprouvettes de 1 litre pour sédimentation pendant 24 h. Des prélèvements de la fraction de particules d'argiles de diamètre $d < 2 \mu m$, sont effectués en siphonnant par aspiration, à l'aide d'un tuyau, un volume de la suspension argileuse à une profondeur de 10 cm. Le culot argileux récupéré est centrifugé (6000 tour/min) pendant 10 min puis séché dans une étuve toute une nuit à 80 °C. La Bentonite purifiée est récupérée après un séchage et broyage sous forme de poudre homogène de fines particules.

II.2 Préparation de la bentonite sodée (Na-Mont):

La Bentonite sodée est obtenue suite à plusieurs lavages (4 à 5 fois) avec une solution de NaCl (1,5 M), sous agitation pendant 4 h. L'argile sodée est récupérée après être lavée avec

de l'eau distillée pour éliminer toutes traces de chlorures à l'issue de centrifugation à 6000 tour/min pendant 10min et séchée dans l'étuve à 80 °C toute une nuit.

III. <u>Caractérisation des catalyseurs préparés:</u>

III.1 Diffraction des rayons X (DRX) :

Principe[61]:

Cette technique caractérise les diverses phases cristallines présentes dans un composé solide. Elle consiste à bombarder l'échantillon solide avec un faisceau de rayon X de longueur d'onde λ du même ordre de grandeur que les distances interatomiques. Ces derniers sont alors diffusés par les atomes. Les rayons diffusés vont interférer et provoquer le phénomène de diffraction lorsque ces atomes sont ordonnés en une structure cristalline.

Appareillage :

Les mesures DRX ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre constitué d'une anode de cuivre ($\lambda_{K\alpha}$ = 1,5418 Å) et d'un monochromateur en graphite qui permet l'élimination du rayonnement K_β. Sa tension d'accélération et le courant sont de 40 kV et 15 mA respectivement. L'échantillon déposé sur un porte échantillon et maintenu au milieu de la chambre du diffractomètre grâce à un aimant, tourne autour d'un axe vertical afin qu'aucune direction de diffraction ne soit privilégiée. Les diffractogrammes expérimentaux obtenus sont comparés aux fiches PDF (Powder Diffraction File) de l'ICDD (International Center of Diffraction Data) ainsi les phases cristallines présentes dans l'échantillon sont identifiées. Enfin les distances réticulaires d_{hkl}, caractéristiques d'un composé cristallin donné, sont calculées à l'aide de la loi de Bragg:

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

avec

 λ : La longueur d'onde du faisceau incident (nm ou Å).

 θ : L'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant (° degré).

d : La distance réticulaire entre les plans diffractant (nm).

n : Ordre de diffraction (nombre entier).

Le diffractomètre utilisé est un RigakuMiniflex600, du département de Chimie de la faculté des science-Université de Tlemcen. Les conditions de l'analyse DRX sont : température ambiante, 2θ compris entre 2° et 80° avec un pas de 0,02° et un temps d'acquisition de 1s.

III.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformation de Fourier :

La spectroscopie Infra-Rouge est une méthode spectrale très utilisée en chimie. Elle met en évidence les différents groupements fonctionnels au sein d'un composé chimique.

15

Principe[62]:

Les atomes et les groupements fonctionnels constituants la matière sont animés de mouvements vibratoires. En bombardant cette matière par un rayonnement électromagnétique infrarouge d'une fréquence proche de celle des vibrations de ces atomes et ces groupements fonctionnels, II se passe donc une absorption d'une partie d'énergie, ce qui engendre des vibrations selon des mouvements de différents types :

- ✓ Vibration d'élongation qui a lieu lorsque deux atomes se rapprochent ou s'éloignent de leur axe commun.
- ✓ Vibration de déformation angulaire qui a lieu lorsque l'angle de liaison est modifié.

Appareillage :

L'appareil exploité est un spectromètre infrarouge à transformer de Fourier Agilent Technologies Cary 600 Series, disponible au sein du laboratoire LCSCO. L'application des spectres d'absorption se situe en nombre d'ondes ($v=1/\lambda$) entre 400 cm⁻¹ et 4000 cm⁻¹. La technique utilisée est de type ATR (Attenuated Total Reflectance). Lorsqu' une radiation pénètre à l'intérieur de l'échantillon, des phénomènes de réfraction, de diffusion, de réflexion et d'absorption sont créés. Cette dernière est réémise dans toutes les directions.

III.3 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique de spectroscopie moléculaire, non destructive, qui repose sur l'interaction de la lumière avec la matière et fournit des informations détaillées sur les interactions moléculaires, la structure chimique, la cristallinité de la matière étudiée.

Principe[63]:

Lorsque des molécules interagissent avec la lumière, les photons excitateurs sont dispersés ou propagés en conservant l'énergie cinétique. Ce phénomène est dit diffusion élastique, ou diffusion Rayleigh. Par contre, un faible nombre de ces photons, environ 1 photon pour 10 millions, va se diffuser à une fréquence différente des photons excitateurs. Ce processus est connu sous le nom diffusion inélastique, ou effet Raman. Ces rayons diffusés seront capté par des détecteurs spécifiques pour donner le spectre d'analyse qui permettra de donner des indications sur sa structure de la molécule et sur son mode d'interaction avec les molécules qui l'entourent.

Appareillage :

Les spectres Raman sont obtenus à l'aide d'un spectromètre de marque HORIBA Scientific (LabRAM HR Evolution) du laboratoire LCSCO de l'université de Tlemcen du laboratoire

LCSCO de l'université de Tlemcen. L'appareil est doté de plusieurs sources de laser (512 nm, 633 nm et 1060 nm) et d'un détecteur CCD. Le laser ($\lambda = 633$ nm) est dirigé sur l'échantillon à travers un microscope, occasionnant une tâche lumineuse d'un diamètre de 1 µm pour un objectif de grossissement de ×100.

III.4 Spectroscopie UV/Visible:

Principe[64]:

La spectrophotométrie UV-visible est une technique d'analyse quantitative basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations ultra-violet (200-400 nm) ou le visible (400-800 nm). Lorsqu'une partie de ce rayonnement incident est absorbée, les électrons périphériques des atomes et des molécules sont alors portés de leur état le plus stable (état fondamental) vers un état énergétique plus élevé (état excité). Le passage de l'électron entre ces deux états se fait en absorbant de l'énergie électromagnétique de longueur d'onde λ . L'UV-visible peut être utilisé de manière qualitative, pour identifier les groupes fonctionnels comparant le spectre d'absorbance. Il peut également être utilisé de manière quantitative, la quantité des substances grâce à la loi de Beer-Lambert.

Appareillage :

Le spectrophotomètre UV/visible manipulé est un appareil de type SPECORD 200 PLUS piloté par un logiciel Win ASPECT PLUS de l'université de Tlemcen. Lorsque la solution est introduite dans la cuve (1 cm) du spectrophotomètre, elle reçoit un rayonnement d'intensité I₀. Une partie de cette lumière est absorbée par le milieu et la partie restante, noté I, est transmise. La fraction de la lumière incidente absorbée (I₀/I) par une substance de concentration [C] contenue dans la cuve de longueur l cm, est donnée par la loi de Beer-Lambert.

$A = log (I_0/I) = \varepsilon \ l \ C$

A : La capacité d'une espèce chimique à absorber une lumière (comprise entre 0 et 2).

 ϵ : Le coefficient d'extinction molaire (L.mol⁻¹ .cm⁻¹) ou (L. g⁻¹. cm⁻¹).

L : La largeur (épaisseur) de la cuve en cm (1 cm)

IV. <u>Préparation de la solution mère :</u>

Pour étudier l'influence des différents paramètres sur l'adsorption du rouge Congo par une argile bentonique, une solution mère du colorant de concentration 20 mg/L est préparée par dissolution de **1 mg** de colorantdans une fiole de 500 mL.

V. <u>Détermination de λ_{max} :</u>

La solution fille de concentration 5 ppm a été choisie pour déduire l'absorbance maximale du colorant rouge congo. L'analyse spectrophotométrique montre une valeur de λ_{max} égale à 498 nm. Figure ci-dessous :

VI. <u>Courbe d'étalonnage :</u>

Pour établir la courbe d'étalonnage, à partir de la solution mère (20 ppm), des solutions filles à différentes concentrations (5, 7, 10 et 15 ppm) ont été préparées par prélèvement des volumes qui sont respectivement : (25,35 ,50 et 75 mL) en les complétant dans des fioles de 100 mL avec de l'eau distillée. La figure suivant illustre la courbe d'étalonnage obtenue.



Figure II.1 : Courbe d'étalonnage et spectre UV-Visible du colorant Rouge Congo

VII. <u>Détermination du point de charge nulle :</u>

Le point de zéro charge (pH_{pzc}) ou le point isoélectrique est un paramètre important pour caractériser la surface de l'adsorbant. Il correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface de solide est nulle (Figure II.2). La présence des ions OH⁻ et H⁺ dans la solution peut modifier le potentiel de charges de surface des adsorbants. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans ces mécanismes.

 ✓ pH<pH_{pzc}(en milieu acide : excès de H⁺) la surface de l'adsorbant est protonée par les ions H⁺ donc elle est chargée positivement. Il en résulte un effet attractif entre l'adsorbant et les espèces chargées négativement.

 ✓ pH>pH_{pzc}(en milieu basique excès de OH⁻) : la surface de l'adsorbant est déprotonée par les ions OH⁻ donc elle est chargée négativement. Il en découle un effet attractif entre l'adsorbant et les espèces chargées positivement.



Figure II.2 : Schéma explicatif du point de charge nulle

Le pH_{PZC}est déterminé expérimentalement comme suit :

Dans une série de béchers de 100 mL, 50 mg d'argile est ajouté à 50 mL d'eau distillée à différents pH initiaux (allant de 2 à 12), le pH est ajusté par addition de solutions HCl ou NaOH de concentration 0,01 M. Après 24 h d'agitation, le pH final des solutions est mesuré. Le point de charge zéro (pH_{pzc}) a été évalué par le tracé de la courbe :

$\Delta p H = p H_{f} - p H_{i} = f (p H_{i})$

L'intersection de la courbe avec l'axe des abscisses donne la valeur de pHpzc

La courbe $\Delta pH = f(pHi)$ est représentée dans le chapitre résultats et discussions.

VIII. Protocole d'étude d'adsorption :

L'étude d'adsorption du colorant rouge Congo (RC) sur l'argile purifiée a été réalisée dans le but d'optimiser les conditions en faveur d'une adsorption maximale du colorant en faisant varier différents paramètres tels que : la température, le pH de la solution initiale, la concentration du colorant, la masse de l'adsorbant et la température.

La procédure d'adsorption est décrite comme suit: dans un bécher de 250 mL,100 mL de solution de colorant RC à pH= 8,5 est mis en contact avec 50 mg d'adsorbant pendant 120 min. Après chaque temps d'agitation (5, 10, 20, 30, 45, 60, 75, 90 min), les échantillons de volume 2,5 mL sont récupères puis centrifugés pendant 4 min et enfin leurs absorbances sont mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible à la longueur d'onde λ_{max} = 498 nm. Le tableau suivant résume les conditions des études réalisées :

Adsorbant	Les conditions Opératoires :	Etude de l'adsorption du RC		
		Effet de la masse de l'adsorbant (mg)	Effet de la concentration (mg/L)	Effet du pH
Bentonite purifiée	$C_0 = 10 \text{ ppm}$ V = 100 mL $m_{ads} = 50 \text{ mg}$	10, 25, 50, 75,100	5, 7, 10,15, 20	4, 6, 7,8, 10, 12
	$pH_{solution} = 8.5$	Effet du temps	Effet de la température (°C)	Effet de la bentonite sodée
	V _{agitation} = 950 rpm T= 20 °C	5, 10, 20, 30, 45, 60, 75, 90 et 120 min	20, 27, 35, 40, 50	$C_0 = 10 \text{ ppm}, \text{ V} = 100 \text{ mL}$ $m_{ads} = 50 \text{ mg}, \text{ pH}_{solution} = 8.5,$ $V_{agitation} = 950 \text{ rpm}, \text{ T} = 20 \text{ °C}$

Tableau II.1 : Conditions opératoires de l'étude des paramètres influençant l'adsorption

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

I. <u>Caractérisations de l'argile :</u>

L'argile purifiée et sodée ont été caractérisées par trois techniques : DRX, IR et Raman.

1- Caractérisation par diffractions des rayons X

Les diffractions caractéristiques de la montmorillonite à $2\theta = 19,7^{\circ}, 35,5^{\circ}, 54^{\circ}$ et 64° sont observées sur le diffractogramme de l'argile purifiée (Figure III.1) [65, 66].



Figure III.1 : Diffractogrammes de l'argile purifiée et sodée

La réflexion typique de la distance basale d_{001} de la montmorillonite dans l'argile purifiée apparait très intense vers les faibles valeurs de 2 thêta ($2\theta = 5,88^{\circ}$) conduisant à la distance basale égale à 15 Å. Comme il a été rapporté que l'épaisseur d'une couche de montmorillonite est d'environ 9,6 Å [67], la distance interfollaire est environ 5,4 Å. Par ailleurs, les diffractions de l'argile sodée semblent moins intenses, moins résolues et la position de d₀₀₁ est déplacée vers les valeurs $2\theta = 6,95^{\circ}$ plus élevées correspondant à d₀₀₁ = 12,70 Å. Ce déplacement et donc cette baisse de l'espace interlamellaire est due au remplacement des interfoliaires Ca²⁺, Mg²⁺ et K⁺ par ions de sodium Na⁺ de rayons atomiques plus petits [59].La distance estimée à 3,1 Å [68], distinctive pour les cations Na⁺ hydratés, démontre le succès de l'échange homoionique.

2- Caractérisation par spectroscopie Infrarouge

Les superpositions des spectres IR de l'argile purifiée et de l'argile sodée, enregistrés pour des nombres d'onde compris entre 400 et 4000 cm⁻¹, sont représentées dans la Figures III.2. L'examen des spectres laisse apparaître les bandes d'absorption des groupements hydroxyles OH, de la liaison Si-O et celle de M-OH avec (M= Al, Mg) et ne révèle pas de différences significatives entre les deux échantillons.



Figure III.2 : Spectres infrarouge de l'argile purifiée et sodée

- ✓ 3620 cm⁻¹ et 3420 cm⁻¹: bandes d'adsorption caractéristiques de la montmorillonite représentant les vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédriques coordonnées à un atome d'aluminium et un atome de magnésium (Mg-Al-OH) et 2 Al (Al-Al-OH) respectivement [69, 70].
- ✓ 3460 cm⁻¹: bande caractéristique des vibrations de déformation des molécules H₂O [71].
- ✓ 2360 cm⁻¹: bande relatif aux vibrations d'élongation antisymétrique du CO₂ présent dans l'air [72].
- ✓ 1640 cm⁻¹ : bande attribuée aux vibrations d'élongation du groupement OH de l'eau de constitution plus les vibrations de liaison de liaison de l'eau physisorbées entre les feuillets [73].
- \checkmark 1050 cm⁻¹ : bande caractéristique aux vibrations d'élongation de la liaison Si-O[70].

- ✓ 920 cm⁻¹: bande caractéristiques des montmorillonites, représentant les vibrations Al^{VI}−OH.
- ✓ 520, 460 et 420 cm⁻¹:bandes affectées aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Al^{VI}, Si-O-Mg^{VI}et Si-O-Fe respectivement [74].
- ✓ 3700 et 790 cm⁻¹ : bandes assignées aux impuretés kaolinite et quartz respectivement [75].
- 3- Caractérisation par spectroscopie Raman

La Figure III.3 représente les spectres Raman de l'argile purifiée en superposition avec celui de l'argile sodée. Le Tableau III. 1 résume les bandes Raman observées. Nous remarquons que l'argile sodée a montré des réflexions plus intenses en comparaison avec le spectre de l'argile purifiée et surtout la bande à 145 cm⁻¹ (δ (Si – O)). La large bande dans l'intervalle [430-560 cm⁻¹] provenant des modes de vibration internes v₆(e) et v₃(a₁) des SiO₄ tétraédriques est nettement mieux résolue.



Figure III.3 : Spectres Raman de l'argile purifiée et sodée

Bande	Mode vibratoire	Bande	Mode vibratoire		
1120 cm ⁻¹	v(Si - O); SiO ₄ tétraédrique en mode	445 cm ⁻¹	δ (Si – O); SiO ₄ tétraédrique en mod		
	vibrationnel asymétrique $v_3(f_2)$		de vibration interne $v_3(a_1)$		
1027 cm ⁻¹	v(O-Si-O); élongation asymétrique de	415 cm ⁻¹	δ (O-H); H ₂ O liée aux cations		
	SiO4 tétraédrique		intercalaires		
936 cm ⁻¹	$\delta(OH)$; lié à des cations octaédriques :	340 cm ⁻¹	v(Si - O); SiO ₄ tétraédrique déformés		
	δ(Al ₂ OH)		en mode de vibration $v_5(e)$		
849 cm ⁻¹	$\delta(OH)$; lié à des cations octaédriques :	270 cm ⁻¹	δ (O-H); triangle O–H–O en mode de		
	δ(AlMgOH)		vibration symétrique $v_1(a_1)$		
771 cm ⁻¹	v(Si – O) du quartz	210 cm ⁻¹	δ (Al-O); AlO ₆ octaédrique en mode		
			vibratoire v_1 (A _{1g})		
705 cm ⁻¹	$\delta(Si - O)$; SiO ₄ tétraédrique en mode	145 cm ⁻¹	$\delta(Si - O)$; anneau de Si_2O_5		
	symétrique v ₁ (a ₁)				
600 cm ⁻¹	Si-O-Si de kaolinite	107 cm ⁻¹	vibrations des cations interfoliaires		
485 cm ⁻¹	v(Si - O); SiO ₄ tétraédrique en mode de	1210 cm ⁻¹			
	vibration interne $v_6(e)$	1320 cm ⁻¹	Impuretés organiques		
		1412 cm ⁻¹			

Tableau III. 1: Bandes Raman observées chez l'argile purifiée et sodée[76-82]

II. <u>Etude d'adsorption du Rouge Congo :</u>

1- Influence du temps de contact

La cinétique d'adsorption du RC sur l'argile purifiée, illustrée par la Figure III. 4, a été examinée en faisant varier le temps de 0 à 120 minutes.

Elleprésente une courbe qui se caractérise par une adsorption rapide du colorant sur l'argile dès les premières minutes (0-20 min) de contact (colorant-argile) puis devient un peu plus lente jusqu'à 60 min pour atteindre l'équilibre. Au cours de la première phase de l'adsorption (rapide), il y a un transfert externe de masse de l'adsorbat qui entraine une augmentation rapide du taux d'élimination. Pendant la seconde phase, il y a un transfert interne de masse de l'adsorbat qui provoque une augmentation lente de la quantité adsorbée. Enfin, durant la troisième phase, il y a diffusion dans les sites actifs des pores de l'adsorbant [83]. B. Benguella et al. ont expliqué ce comportement comme suit : Au début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface de l'adsorbant est très élevé que celui des sites restants après les 60 minutes, ainsi on remarque que à l'état d'équilibre on atteint un rendement maximale de **49 % (Q_{eq} = 9,8 mg/g)**[84].



Figure III.4: Cinétique d'adsorption du rouge Congo sur l'argile purifiée
(a) quantité adsorbée, (b) rendement d'adsorption
Conditions opératoires: Co= 10 ppm; pH= 8,5; m= 50 mg; V= 100 mL; T= 20 °C.

2- Influence de la concentration initiale en colorant

L'effet de la concentration initiale du colorant RC a été étudié en variant sa concentration initiale de 5 ppm jusqu'à 20 ppm, les résultats de cette étude sont représentés dans la Figure III. 5.



Figure III.5 : Influence de la concentration initiale sur l'adsorption du rouge Congo *Conditions opératoires: m= 50 mg; pH= 8,5; V= 100 mL; T= 20 °C.*

La capacité d'adsorption (Q_t) de RC augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant. Par exemple, la quantité de CR adsorbée à l'équilibre a augmenté de 4,02 à 10,8 mg/g lorsque la concentration de CR a augmenté de 5 à 20 mg/ L.Ceci peut être attribué à un gradient de concentration croissant agissant comme une force motrice croissante pour transférer les molécules de colorant entre la phase aqueuse et la phase solide jusqu'à saturation [85]. De plus, l'augmentation de la concentration augmente l'interaction entre le colorant et la surface de l'adsorbant [86]. Où un grand nombre de molécules qui vont diffuser vers des sites à la surface de l'adsorbant [87].

3- Influence du pH



Figure III.6: Influence du pH sur l'adsorption du rouge Congo- Détermination du pH de point zéro charge *Conditions opératoires:* $C_o = 10 \text{ ppm}$; m = 50 mg; V = 100 mL; T = 20 °C.

Il est rapporté que la valeur du pH de la solution de colorant peut affecter de manière significative le processus d'adsorption (attraction électrostatique, charge de surface et degré d'ionisation du colorant) entre les molécules de colorant et l'adsorbant [88, 89]. Afin de comprendre le mécanisme d'adsorption, le point de charge nulle (pH_{PZC}) de l'argile est déterminé [90].D'après la Figure III.6 (a), le pH_{pzc} de l'argile vaut 9,16. Au-dessus de la valeur de PZC, la surface de l'adsorbant est chargée négativement, l'adsorption des cations est favorisée alors qu'elle est chargée positivement à des valeurs de PZC inférieures et l'adsorption des anions est favorisée [91]. Figure III.6 (b) illustre l'effet du pH initial (4–12) sur la quantité de RC adsorbée par l'argile.

La capacité d'adsorption du colorant CR sur l'argile augmente progressivement de 6,16 mg/g à 9,80 mg/g lorsque le pH de la solution varie de 4,0 à 8,0 puis diminue continuellement

jusqu'à 6,59 mg/g avec l'augmentation du pH de 8,0 à 12.0. Dans l'intervalle de pH [4-8] et lorsque les valeurs de pH sont inférieures à PZC (< 9,16), il y a une grande abondance d'ions H⁺ qui exercent une force d'attraction vers la charge négative du colorant RC. En conséquence, l'adsorption de la molécule de colorant RC sur l'argile montmorillonite augmente. On sait que les principaux composants de l'adsorbant de bentonite (SiO₂, Al₂O₃ et CaO) ont des valeurs de charge au point zéro de 2,2 ; 8,3 et 11, respectivement [92]. En milieu acide, la charge négative des sites siliceux de l'adsorbant est contrebalancée par les ions H⁺ réduisant ainsi la gêne à la diffusion des ions colorants. Dans le même temps, les charges positives des sites d'alumine et de calcium créent une attraction avec les charges négatives des colorants anioniques [93]. Par contre, la charge négative des groupes colorants sulfonates sera neutralisée par les ions H⁺ très mobiles à pH très acide (~ 4). En milieu basique et lorsque les valeurs de pH dépassent (PZC), la surface de l'adsorbant se charge négativement ce qui repousse le colorant chargé négativement. De plus, une abondance d'ions OH⁻ crée un environnement compétitif avec les ions anioniques de RC conduisant à une diminution de l'adsorption. Des résultats similaires ont été rapportés par [94-97].

4- Influence de la masse d'adsorbant

Différentes masses de bentonite (10-100 mg) ont été utilisées afin d'évaluer l'efficacité d'élimination ou rendement (R %) et la capacité d'adsorption (Qe). Le temps de contact (120 minutes), la concentration initiale en RC (10 mg/L), la température (293,15 K) et le pH (8,5) ont été maintenus constants. Les résultats sont consignés dans la Figure III. 7.



Figure III.7 : Influence de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption du rouge Congo Conditions opératoires: $C_o = 10 \text{ ppm}$; pH = 8,5; V = 100 mL; t = 120 min, T = 20 °C

L'élimination du RC (R %) a augmenté progressivement de 45 % à 64 % avec la masse de l'adsorbant, ce qui indique une relation directe entre la quantité d'adsorbant et les sites actifs [98, 99]. De plus, une diminution des capacités d'adsorption (Q_e) a été observée, un effet également rapporté dans la littérature, comme dans l'élimination de l'orange 39 par la bentonite naturelle [100]et du RC par les roches porcelaines irakiennes[101]. Lorsque la masse de l'adsorbant passe de 10 mg à 100 mg, il y a une augmentation du nombre total de sites d'adsorption actifs [44, 102-104], on s'attend à ce qu'une augmentation du rendement d'élimination totale (R %) soit obtenue. Cependant, la diminution de la capacité d'adsorption du CR avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant pourrait être attribuée à l'agrégation des sites d'adsorption et dans cette condition, il y a une réduction à la fois du rapport adsorbat/adsorbant et de la surface effective disponible pour le RC [105, 106].

5- Influence de la température

L'effet de la température (15 °C jusqu'à 50 °C) a été étudié. Les résultats sont représentés sur la Figure III. 8. La capacité d'adsorption de l'argile augmente de 9,8 mg/g (R= 49 %) à 16,79 mg/g (R= 75 %) lorsque la température est portée de 20 °C à 50 °C. On constate que la mobilité des molécules de colorant augmente à température plus élevée et facilite l'adsorption de RC sur la bentonite [107]. Il est bien connu que l'augmentation de la température peut produire un effet de gonflement dans la structure interne de l'adsorbant, laissant pénétrer davantage de molécules de colorant [108]. N. Hu et al. [109]ont suggéré que l'augmentation de la capacité d'adsorption avec la température était due à une augmentation de l'ionisation et au mouvement des molécules de colorant dans la solution, ce qui indique que l'adsorption de CR sur la surface de l'adsorbant bentonite est un processus endothermique.Des résultats similaires ont été observés pour l'adsorption de RC sur la bentonite modifiée par un surfactant [107].

Il est possible d'avoir des informations sur le type d'adsorption en estimant l'énergie d'activation. Les énergies d'activation élevées $(40-800 \text{ kJ mol}^{-1})$ suggèrent une chimisorption, tandis que les plus faibles $(5-40 \text{ kJ mol}^{-1})$ sont caractéristiques de l'adsorption physique. L'énergie d'activation de l'adsorption du colorant CR sur la montmorillonite, estimée à partir du modèle du pseudo-second ordre, est égale +33,09 kJ mol⁻¹. Il s'agit donc d'une adsorption physique[111].

28



Figure III.8: Influence de la température l'adsorption du rouge Congo Conditions opératoires: $C_o = 10 \text{ ppm}; m = 50 \text{ mg}; pH = 8,5; V = 100 \text{ mL}; t = 120 \text{ min.}$

6- Effet de la nature de l'adsorbant

Une étude comparative a été menée avec l'argile sodée. Son pH_{pzc} mesuré est égale à 7,6. Le temps de contact (120 minutes), la concentration initiale en RC (10 mg/L), la température (293,15 K) et le volume (100 mL) ont été maintenus constants.



Figure III.9: Cinétique d'adsorption du rouge Congo sur l'argile purifiée et sodée : Conditions opératoires: $C_o = 10 \text{ ppm}$; pH = 6,5; m = 50 mg; V = 100 mL; T = 20 °C.

La courbe suivante montre que l'argile sodée conduit à de meilleurs résultats en capacité d'adsorption ou en rendement pout le pH = 6,5 par rapport à l'argile purifiée. La capacité augmente de 9,8 mg/g à 14,94 mg/g ainsi que le rendement qui passe de 49 % à 74,73 %. Le sodium échangé semble induire une charge positive pour le pH= 6,5 (<pH_{pzc}), ce qui conduit à une meilleure adsorption du RC, un colorant anionique.

7- Modélisation de la cinétique d'adsorption

Afin d'étudier la cinétique de l'adsorption du colorant rouge Congo sur l'argile purifiée, le modèle du pseudo-premier ordre de Lagergren et celui du pseudo-second ordre ont été utilisés, pour corrélation avec les données expérimentales des différentes concentrations initiales du colorant. Les résultats sont regroupés sur la Figure III. 10 et le Tableau III.2.

D'après les résultats obtenus reportés sur le Tableau III.2, il s'avère que le modèle de pseudo second ordre soit le plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption du colorant rouge Congo par la bentonite et qui représente un coefficient de corrélation le plus élevé. De même les valeurs de Qe_{cal}sont très proches à celles déterminées expérimentalement Qe_{exp}, ce que justifie encore plus que les cinétiques d'adsorption sont de pseudo second ordre. Des résultats similaires ont signalé que les cinétiques d'adsorption du rouge Congo sur les matériaux argileux obéissent au pseudo-seconde ordre[54, 101, 112].



Figure III.10: Modélisation de la cinétique d'adsorption du rouge Congo selon le modèle du pseudo premier et pseudo second ordre

Conditions opératoires: $C_o = 10 \text{ ppm}$; pH = 8,5; V = 100 mL; T = 20 °C.

Co	Q _{a avp}	Pseudo premier-ordre			Pseudo-second-ordre		
(mg. L ⁻	(mg. $g^{-1})$	$Q_{e,cal}$ (mg g ⁻¹)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	$Q_{e,cal}$ (mg g ⁻¹)	k ₂ (g.mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
5	4,02	1,28	0,135	0,992	4,12	0,342	0,998
7	7,54	4,72	0,102	0,946	7,5	0,068	0,997
10	9,8	12,42	0,0353	0,977	9,2	0,0037	0,998
15	10,5	14,02	0,081	0,996	10,13	0,0133	0,997
20	10,8	11,09	0,0977	0,997	10,72	0,0087	0,999

Tableau III.2 : Les paramètres expérimentaux obtenus par les deux modèles cinétiques

8- Isothermes d'adsorption

A l'aide des résultats expérimentaux de l'étude de l'effet de concentration du colorant, l'isotherme d'adsorption Qe = f(Ce) est présentée sur la Figure III.11 suivante.





La forme de la courbe d'isotherme d'adsorption obtenue à température ambiante, est de type « S : sigmoïde » d'après la classification de Giles [113]. Elle présente une concavité tournée vers le haut et indique généralement une adsorption coopérative avec des molécules de soluté, où les molécules sont physisorbées verticalement.

Les modèles classiques de Langmuir et de Freundlich ont été également appliquées pour l'étude des isothermes d'adsorption et la description du phénomène d'adsorption de nos résultats expérimentaux. La Figure III.12 illustre les formes linéarisées des deux modèles et les diverses constantes déduites des équations des droites obtenues sont regroupées dans le Tableau III.3.



Figure III.12: Isothermes d'adsorption selon le modèle de Freundlich et Langmuir

Il en sort que le modèle de Freundlich est le plus adéquat pour décrire les isothermes d'adsorption ($R^2 \approx 0.9939$). En effet, l'équation de Freundlich rend compte d'une certaine hétérogénéité de la surface de l'adsorbant où plusieurs types de sites d'adsorption, possédant des comportements énergétiques différents sont présents. La constante de Freundlich 0 <1/n=0,4966< 1donc le processus d'adsorption du rouge Congo est favorable et physique [114-116]. La valeur de R_L facteur de séparation qui selon sa valeur, nous informe si l'adsorption est favorable ou non. L'adsorption est irréversible ($R_L = 0$), favorable ($0 < R_L < 1$), linéaire ($R_L = 1$), et défavorable ($R_L > 1$) [117].

Tableau III.3 : Les paramètres caractérisant les deux modèles d'adsorption du rouge Congo

	Langmuir			Freundlich			
Paramètresd'é	Q _{monocouche}	K _L	R _L	\mathbb{R}^2	K _f	1/n	\mathbb{R}^2
quilibre	(mg.g ⁻¹)	(L.g ⁻¹)			$(mg^{1-1/n} .g^{-1} .L^{1/n})$		
	18,72	0,11	0,47	0,9495	2,86	0,531	0,9939

9- Détermination des paramètres thermodynamiques

Dans le but de caractériser davantage le processus d'adsorption, des paramètres thermodynamiques incluant la variation d'enthalpie libre d'adsorption, ΔG° , la variation de l'enthalpie d'adsorption, ΔH° et la variation de l'entropie d'adsorption, ΔS° ont été calculés en utilisant les équations (I.7, I.8 et I.9) cités dans le chapitre I.

Température	$\Delta G^{\circ}/$	$\Delta H^{\circ}/(kj/mol)$	$\Delta S^{\circ} / (j/mol, K)$
(K)	(kj/mol)		
288	-0,802	41,487	146,842
293	-1,537		
300	-2,565		
308	-3,740		
313	-4,474		
323	-5,942		

Tableau III.4 : Les paramètres thermodynamiques d'adsorption du rouge Congo sur l'argile

Les valeurs de (ΔH°) et de (ΔG°) , présentées dans le Tableau III.4, ont été déterminées par exploitation de la courbe représentant $\ln(K_d)$ en fonction de 1/T.



Figure III.13: Représentation graphique de ln Kdisen fonction de 1/T

Les valeurs de ΔG° à différentes températures sont négatives et celles de ΔH° sont positives, indiquant que le processus d'adsorption est spontané et endothermique [118]. Aussi, la valeur relativement basse de ΔH° (41,487 kJ/mol) confirme l'idée que la liaison des molécules du colorant rouge Congo sur l'argile est vraisemblablement de type physique. De plus, la valeur ΔS° est positive, ce qui suggère qu'il y a une certaine liberté de mouvement des molécules de

colorant sur la surface après adsorption. Une augmentation de l'entropie semble inhabituelle car on s'attend à ce que lors de l'adsorption, les molécules de colorant perdent un degré de liberté.

Généralement, la valeur ΔG° pour l'adsorption physique est comprise entre -20 et 0 kJ.mol⁻¹, tandis que la valeur ΔG° pour l'adsorption chimique est comprise entre -400 et -80 kJ.mol⁻¹[119]. La valeur obtenue de ΔG° comme décrite dans le tableau III.4, indique que l'adsorption du rouge Congo sur la bentonite suit le mécanisme d'adsorption physique. L'augmentation observée de la valeur négative de ΔG° à mesure que la température augmentait révèleque l'adsorption est plus spontanée aux températures élevées [95].

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce travail a pour objectifs d'une part, de valoriser l'argile de Maghnia en raison de son abondance et surtout pour les propriétés qu'elle présente telles que : une surface spécifique élevée, une capacité d'échange spécifique, etc.... et d'autre part, la dépollution des eaux contaminées par des colorants textiles tel que le rouge Congo par adsorption.

L'influence de certains paramètres sur l'adsorption du rouge Congo par l'argile ont été étudiés comme: la concentration initiale du colorant, le temps de contact, la masse d'adsorbant, le pH initial de la solution, la température du milieu et la nature de l'adsorbant (argile sodée).

Les résultats expérimentauxnous ont permis de dégager quelques conclusions :

- ✓ La capacité d'adsorption du RC augmente avec l'augmentation du temps de contact et la concentration initiale ou un rendement maximal de 49 % est atteint pour une concentration de rouge Congo de 20 mg/L.
- ✓ L'adsorption conduit a de meilleurs résultats dans un pH = 8.5 inferieur au pH_{PZC}.
- ✓ Le taux d'élimination (R%) du RC augmente progressivement avec la masse de l'adsorbant pour atteindre 64 % pour une masse de 100 mg.
- ✓ L'accroissement de la température du milieu réactionnel, améliore l'adsorption du RC.
- ✓ Les meilleurs rendements d'adsorption sont obtenus en utilisant l'argile sodique(74,73 %) en revanche elle ne dépasse pas les 49 % pour l'argile purifiée.
- ✓ Le modèle qui donne une meilleure description de la cinétique de la réaction d'adsorption est le modèle pseudo-second ordre.
- ✓ La fixation du colorant RC sur l'argile obéit au modèle de Freundlichet que l'isotherme d'adsorption est de type S.
- ✓ L'étude thermodynamique de l'adsorption montre que le processus d'adsorption reflète un comportement endothermique ($\Delta H^{\circ} > 0$) etque la fixation du RC sur l'adsorbant argileux est spontanée ($\Delta G^{\circ} < 0$).
- ✓ L'analyse des paramètres thermodynamiquesobtenues confirment que les interactions entre l'argile et le colorant sont de nature physique (adsorption physique)

Il en ressort de ces résultats expérimentaux que l'argile de Maghnia est un candidat intéressant pour la dépollution des effluent industriels.

RÉFÉRENCES

[1] S. Rebouh and B. Benrachi, Magister, Université de Constantine, (2017).

[2] J. Just, L. Nikasinovic, Y. Laoudi and A. Grimfeld, Revue française d'allergologie et d'immunologie clinique, 47 (2007) 207.

[3] P. Rainelli, Pollution des sols., 3-4 (1996) 307.

[4] N. Sayed, S. Safar Zitoun and F. Benaissa, Mémoire de Master, Université de Medea (2022).

[5] M.-C. Gromaire, La Houille Blanche, (2000) 66.

[6] N. Benameur, Thèse de Doctorat, Université de Biskra, (2018).

[7] B. Festy, P. Hartemann, M. Ledrans, P. Levallois, P. Payment and D. Tricard, Environnement et

santé publique-Fondements et pratiques, (2003) 333.

[8] M. Albakjaji, Thèse de Doctorat, Université de Paris-Est, (2010).

[9] N.Srivastava and K. Majumder, Journal of hazardous materials, 151 (2008) 1.

[10] F. Élie, Les hydrocarbures, (2022) 1.

[11] R. Moletta, Le traitement des déchets, Éd. Tec & doc, 2013.

[12] G. McKay, M.S. Otterburn and J.A. Aga, Water, Air, and Soil Pollution, 24 (1985) 307.

[13] A.R. Gregory, J. Elliott and P. Kluge, Journal of Applied Toxicology, 1 (1981) 308.

[14] M. Jain, S.A. Khan, K. Sharma, P.R. Jadhao, K.K. Pant, Z.M. Ziora and M.A. Blaskovich, Bioresource Technology, 344 (2022) 126305.

[15] I. Obiora-Okafo and O. Onukwuli, Polish Journal of Chemical Technology, 20 (2018)49.

[16] P.C. Vandevivere, R. Bianchi and W. Verstraete, Journal of Chemical Technology & Biotechnology 72 (1998) 289.

[17] L. Youcef, Thèse de Doctorat, Université de Biskra, (2006).

[18] H.B. Mansour, O. Boughzala, d. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira and R. Mosrati, Revue des sciences de l'eau., 24 (2011) 209.

[19] M. Bourgin, E. Borowska, J. Helbing, J. Hollender, H.-P. Kaiser, C. Kienle, C.S. McArdell, E. Simon and U. Von Gunten, Water research, 122 (2017) 234.

[20] T.M. Elmorsi, Y.M. Riyad, Z.H. Mohamed and H.M. Abd El Bary, Journal of Hazardous Materials, 174 (2010) 352.

[21] H. Demir-Duz, L.A. Perez-Estrada, M.G. Álvarez, M.G. El-Din and S. Contreras, Science of The Total Environment, 832 (2022) 154804.

[22] M. Muruganandham and M. Swaminathan, Separation and purification technology, 48 (2006) 297.

[23] S. Natarajan, H.C. Bajaj and R.J. Tayade, Journal of Environmental Sciences, 65 (2018) 201.

[24] E. Villaroel, J. Silva-Agredo, C. Petrier, G. Taborda and R.A. Torres-Palma, Ultrasonics sonochemistry, 21 (2014) 1763.

[25] F.C. Moreira, R.A. Boaventura, E. Brillas and V.J. Vilar, Applied Catalysis B: Environmental, 202 (2017) 217.

[26] M.N. Zafar, M. Amjad, M. Tabassum, I. Ahmad and M. Zubair, Journal of Cleaner Production, 199 (2018) 983.

[27] G. Matos and M. Arruda, Process Biochemistry 39 (2003) 81.

[28] H. Qiu, L. Lv, B.-c. Pan, Q.-j. Zhang, W.-m. Zhang and Q.-x. Zhang, Journal of Zhejiang University-Science A, 10 (2009) 716.

[29] M.S. Zeid and A. Ben Saci, Mémoire de master, Université de Ouargla, (2022).

- [30] A. Seyewetz and P. Sisley, Chimie des matières colorantes artificielles, Masson, 1896.
- [31] S. Guiza and M. Bagane, Revue des Sciences de l'Eau, 26 (2013) 39.
- [32] S. Ziane and S. Mammasse, Mémoire de Master ,Université de Bejaia, (2022).
- [33] N. Chaheb, Mémoire de master, Univeristé de Biskra, (2016).

[34] C.H. Giles, D. Smith and A. Huitson, Journal of Colloid and Interface Science, 47 (1974) 755.

[35] S. Saoudi, O. Hamouma and M. Bourouina, Mémoire de master. Université de Bejaia, (2013).

- [36] A. Zertal and B. Gouarir, Magister, Université de Constantine., (2017).
- [37] G. Derafa, Magister, Université de Setif, (2018).
- [38] T. Ngulube, J.R. Gumbo, V. Masindi and A. Maity, Journal of Environmental Management, 191 (2017) 35.
- [39] C. Tien, Introduction to Adsorption, (2019) 1.

[40] M. Loutfi, R. Mariouch, I. Mariouch, M. Belfaquir and M.S. ElYoubi, Materials Today: Proceedings, (2022).

[41] A. Dahou and N. Hala, Mémoire de master, Univeristé de Adrar (2021).

[42] V. Vimonses, S. Lei, B. Jin, C.W.K. Chow and C. Saint, Chemical Engineering Journal, 148 (2009) 354.

[43] E. Errais, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, (2011).

[44] S. Bentahar, A. Dbik, M. El Khomri, N. El Messaoudi, B. Bakiz and A. Lacherai, Scientific Study & Research. Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry, 17 (2016) 295.

[45] V.S. Mane, I. Deo Mall and V. Chandra Srivastava, Journal of Environmental Management, 84 (2007) 390.

- [46] S. Caillere and S. Henin, Clay minerals. II. Classification and nomenclature., (1982).
- [47] P. Heurteaux, Revue d'Écologie (La Terre et La Vie), 18 (1964) 408.
- [48] S. Bouzid, Thèse de doctorat, Université d'Oran, (2015).
- [49] O. Cuisinier, Thèse de doctorat, Institut national polytechnique Lorraine, (2002).
- [50] A.H. Jawad, S.E.M. Saber, A.S. Abdulhameed, A.M. Farhan, Z.A. ALOthman and
- L.D. Wilson, Journal of King Saud University-Science, 35 (2023) 102630.
- [51] A. Khenifi, Thèse de doctorat, Université d'Oran, (2010).
- [52] C. Bilgiç, Journal of Colloid and Interface Science, 281 (2005) 33.
- [53] D. Jaremko and D. Kalembasa, Ecological Chemistry and Engineering S, 21 (2014) 487.

[54] R. Ozola-Davidane, J. Burlakovs, T. Tamm, S. Zeltkalne, A.E. Krauklis and M. Klavins, Journal of Molecular Liquids, 337 (2021) 116373.

[55] N. Belachew and G. Bekele, Silicon, 12 (2020) 603.

[56] M.A. Adebayo, J.I. Adebomi, T.O. Abe and F.I. Areo, Colloid and Interface Science Communications, 38 (2020) 100311.

[57] M. Shaban, M.R. Abukhadra, M. Shahien and S.S. Ibrahim, Environmental chemistry letters, 16 (2018) 275.

[58] H.B. Zhang, N.H. Chen, Z.F. Tong, Q.F. Liu, Y.K. Tang, Z.L. Zhou and H.Z. Shi, Key Engineering Materials, 727 (2017) 853.

- [59] A.Dali, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, (2016).
- [60] Y. Bentahar, Thèse de doctorat, Université Côte d'Azur, (2016).

[61] C.Suryanarayana and M.G. Norton, X-Ray Diffraction: A Practical Approach, 1ère éd. Édition 1998, (2013) 286.

- [62] T. Collet, La spectroscopie infrarouge, Photoniques, (2016) 39.
- [63] O.A. Maslova, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, (2014).
- [64] M.Hassouna, Spectroscopie d'Absorbance Et de Fluorescence Uv/Vis, (2010) 204.

[65] A. Qlihaa, S. Dhimni, F. Melrhaka, N. Hajjaji and A. Srhiri, Journal of Materials and Environmental Sciences, 7 (2016) 1741.

[66] N. Jozja, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, (2003).

[67] X. Liang, F. Qi, P. Liu, G. Wei, X. Su, L. Ma, H. He, X. Lin, Y. Xi and J. Zhu, Applied Clay Science, 132-133 (2016) 96.

[68] L. Chmielarz, Z. Piwowarska, P. Kuśtrowski, A. Węgrzyn, B. Gil, A. Kowalczyk, B. Dudek, R. Dziembaj and M. Michalik, Applied Clay Science, 53 (2011) 164.

[69] A. Mishra, A. Mehta, M. Sharma and S. Basu, Journal of alloys and compounds, 694 (2017) 574.

[70] J. Arfaoui, L.K. Boudali and A. Ghorbel, Applied Clay Science, 48 (2010) 171.

[71] H.B. Hadjltaief, S.B. Ameur, P. Da Costa, M.B. Zina and M.E. Galvez, Applied Clay Science, 152 (2018) 148.

[72] C.G. Maciel, T. de Freitas Silva, M.I. Hirooka, M.N. Belgacem and J.M. Assaf, Fuel, 97 (2012) 245.

[73] A. Dali, I. Rekkab-Hammoumraoui, A. Choukchou-Braham and R. Bachir, RSC advances, 5 (2015) 29167.

[74] B. Makhoukhi, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen (2008).

[75] L. Bouna, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, (2012).

[76] J. Kloprogge, Developments in clay science, 8 (2017) 150.

[77] R.L. Frost and L. Rintoul, Applied Clay Science, 11 (1996) 171.

[78] V. Košařová, D. Hradil, I. Němec, P. Bezdička and V. Kanický, Journal of Raman Spectroscopy, 44 (2013) 1570.

[79] J.L. Bishop and E. Murad, Journal of Raman Spectroscopy, 35 (2004) 480.

[80] E. Loh, Journal of Physics C: Solid State Physics, 6 (1973) 1091.

[81] C. Rinaudo, M. Roz, V. Boero and M. Franchini-Angela, Neues Jahrbuch für Mineralogie-Monatshefte, (2004) 537.

[82] M. Ritz, L. Vaculíková, J. Kupková, E. Plevová and L. Bartoňová, Vibrational Spectroscopy, 84 (2016) 7.

[83] B. Mahjoub, M.C. Ncibi and M. Seffen, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 86 (2008) 23.

[84] B. Benguella and A. Yacouta-Nour, Comptes Rendus Chimie, 12 (2009) 762.

[85] M. Loutfi, R. Mariouch, I. Mariouch, M. Belfaquir and M. ElYoubi, Materials Today: Proceedings, 72 (2023) 3638.

[86] J. Gao, Q. Zhang, K. Su, R. Chen and Y. Peng, Journal of Hazardous Materials, 174 (2010) 215.

[87] W.C. Wanyonyi, J.M. Onyari and P.M. Shiundu, Energy Procedia, 50 (2014) 862.

[88] B. Acemioğlu, Journal of colloid and interface science, 274 (2004) 371.

[89] Y. Seki and K. Yurdakoç, Adsorption, 12 (2006) 89.

[90] I. Mall, V.C. Srivastava, G. Kumar and I. Mishra, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 278 (2006) 175.

[91] S. Farooq, A. Saeed, M. Sharif, J. Hussain, F. Mabood and M. Iftekhar, Journal of Water Process Engineering, 16 (2017) 132.

[92] I.D. Mall, V.C. Srivastava, N.K. Agarwal and I.M. Mishra, Chemosphere, 61 (2005) 492.

[93] A.S. Özcan, B. Erdem and A. Özcan, Journal of colloid and interface science, 280 (2004) 44.

[94] Z. Qin, K. Dong, Y. Zhang, Y. Jiang, L. Mo and S. Xiao, Bioresource Technology, (2023) 128576.

[95] S. Gamoudi and E. Srasra, Journal of Molecular Structure, 1193 (2019) 522.

[96] H.A. Tabti, B. Medjahed, M. Boudinar, A. Kadeche, N. Bouchikhi, A. Ramdani, S. Taleb and M. Adjdir, Research on Chemical Intermediates, 48 (2022) 2683.

[97] O. Ogunmodede, A. Ojo, E. Adewole and O. Adebayo, Iranian (Iranica) Journal of Energy & Environment, 6 (2015) 147.

[98] E. Fosso-Kankeu, F. Waanders and C.L. Fourie, Desalination and Water Treatment, 57 (2016) 27663.

[99] H. Zhang, J. Zhou, Y. Muhammad, R. Tang, K. Liu, Y. Zhu and Z. Tong, Frontiers in Materials, 6 (2019) 5.

[100] L. Carvalho, R. Konzen, A. Cunha, P. Batista, F. Bassetti and L. Coral, Journal of Environmental Chemical Engineering, 7 (2019) 103496.

[101] Z.R. Zair, Z.T. Alismaeel, M.Y. Eyssa and M.J. M-Ridha, Heat and Mass Transfer, 58 (2022) 1393.

[102] M.R. Abukhadra, M. Rabia, M. Shaban and F. Verpoort, Advanced Powder Technology, 29 (2018) 2501.

[103] M. Shaban, M.R. Abukhadra, A.S. Mohamed, M.G. Shahien and S.S. Ibrahim, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 28 (2018) 279.

[104] N.K. Nga and N.T.T. Nga, Colloid and Polymer Science, (2023) 1.

[105] A.A. Nunes, A.S. Franca and L.S. Oliveira, Bioresource Technology, 100 (2009) 1786.

[106] O.M. Bernstein, T.E. McGee, L.E. Silzel and J.W. Silzel, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 189 (2018) 202.

[107] L. Wang and A. Wang, Journal of Hazardous Materials, 160 (2008) 173.

[108] K.G. Bhattacharyya and A. Sarma, Dyes and pigments, 57 (2003) 211.

[109] N. Hu, F. Hang, K. Li, T. Liao, D. Rackemann, Z. Zhang, C. Shi and C. Xie, Separation and Purification Technology, 314 (2023) 123650.

[110] S.P. Li and J.J. Cui, Advanced Materials Research, 156 (2011) 217.

[111] M. Doğan, M. Alkan, Ö. Demirbaş, Y. Özdemir and C. Özmetin, Chemical Engineering Journal, 124 (2006) 89.

[112] J.V. Fernandes, A.M. Rodrigues, R.R. Menezes and G.d.A. Neves, Materials, 13 (2020) 3600.

[113] C.H. Giles, A.P. D'Silva and I.A. Easton, Journal of colloid and interface science, 47 (1974) 766.

[114] A. Guzmán-Vargas, E. Lima, G.A. Uriostegui-Ortega, M.A. Oliver-Tolentino and E.E. Rodríguez, Applied Surface Science, 363 (2016) 372.

[115] P.D. Saha, S. Chowdhury, M. Mondal and K. Sinha, Separation Science and Technology, 47 (2012) 112.

[116] L. Das, P. Das, A. Bhowal and C. Bhattachariee, Environmental Technology & Innovation, 18 (2020) 100664.

[117] P. Rath, S. Behera, B. Priyadarshini, S. Panda, D. Mandal, T. Sahoo, S. Mishra, T.R. Sahoo and P. Parhi, Applied Surface Science, 491 (2019) 256.

[118] L. Ai, Y. Zhou and J. Jiang, Desalination, 266 (2011) 72.

[119] Q.-S. Liu, T. Zheng, P. Wang, J.-P. Jiang and N. Li, Chemical Engineering Journal, 157 (2010) 348.

RÉSUMÉ :

L'eau c'est la vie, elle est souvent exposée à la pollution. Parmi les contaminants de l'eau nous citons les colorants textiles. Ces derniers ont des effets graves sur la faune et la flore. L'objectif de ce travail est l'étude de l'adsorption du Rouge Congo (RC) ; comme polluant modèle ; sur une bentonite purifiée et sodique.Cette argile a été caractérisée par DRX, IR et RAMAN afin d'examiner cescaractéristiques.L'analyse quantitative du colorant a été suivie par spectrophotométrie UV-Visible. La capacité d'adsorption est influencée par divers paramètres tels que : pH, concentration de l'adsorbat, masse de l'adsorbant, temps et température. Les isothermes Langmuir et Freundlich ont été utilisées pour décrire le phénomène d'adsorption du RC.L'adsorption est bien décrite par l'isotherme de Freundlich. Les résultats cinétiques sont bien représentés par le modèle pseudo-second ordre etl'étude thermodynamique a révélé que le processus d'adsorption est endothermique.

Mots-clés : Rouge Congo, argile, adsorption, cinétique d'adsorption.

ABSTRACT:

Water is life; it is often exposed to pollution. Among the water contaminants we cite textile dyes. Which have serious effects on the fauna and flora. The objective of this work is to study the adsorption of Congo Red; as a model pollutant; on a purified and sodium bentonite. This clay was characterized by XRD, IR and RAMAN in order to examine these adsorption properties. The quantitative analysis of the dye was followed by UV-Visible spectrophotometer. The adsorption capacity is influenced by various parameters such as: pH, adsorbate concentration, adsorbent mass, time and temperature. The Langmuir and Freundlich isotherms were used to describe RC adsorption. Adsorption is well described by the Freundlich isotherm. The kinetic results are well represented by the pseudo-second order model and the thermodynamic study revealed that the adsorption process is endothermic.

Keywords:Congo red, clay, adsorption, adsorption kinetics .

ملخص:

الماء هو الحياة ، وغالبًا ما يتعرض للتلوث. من بين ملوثات المياه نشير إلى صبغات النسيج ، والتي لها آثار خطيرة على الحيوانات والنباتات. الهدف من هذا العمل هو دراسة امتزاز الكونغو الأحمر ؛ كمادة ملوثة نموذجية علىبنتونيتالمنقى(الطين)و بنتونيتالصوديوم.تم تحليل هذا الطين بتقنيات XRD و IR و RAMAN من أجل فحص خصائص امتزازه كماتم التحليل الكمي للصبغة بقياس الطيف الضوئي بالأشعة المرئية وفوق البنفسجية. تتأثر قدرة الامتزاز بعوامل مختلفة مثل: درجة الحموضة وتركيز الممتزج وكتلة الممتزات المستعملة ووقت المزج و درجة الحرارة. استخدامنموذج الموالية الموالية الحيف المتزاز الصبغة المرئية وفوق البنفسجية. وصف الامتزاز بشكل جيد بواسطة نموذج الحموضة وتركيز الممتزج وكتلة الممتزات المستعملة ووقت المزج و التائية وصف الامتزاز مشكل جيد بواسطة نموذج الموالية الامتزاز ماصبغة الحرارة. المتنام موذج الرتبة وصف الامتزاز مشكل جيد بواسطة نموذج Freundlich وصف المتزاز ماصبغة بشكل جيد من خلال نموذج الرتبة

الكلمات المفتاحية :حركية الامتزاز ، الكونغو الأحمر ,الامتزاز، الطين.