



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Analytique

Par :

M^{lle} : BOUCHAOUR Rania
M^{lle} : BILLAMI Chaimaa Saliha

Sur le thème

Etude de l'adsorption de divers colorants par une bentonite modifiée par intercalation

Soutenu publiquement le 14 juin 2025 à Tlemcen devant le jury composé de :

Dr BENYAHIA Nacera	Doctor	C.U de Maghnia	Présidente
Dr ELHABIRI Sid Ahmed	Doctor	Université de Tlemcen	Encadrant
Dr BENHACHEM Fatima Zahra	Doctor	Université de Tlemcen	Examinatrice
Pr SELLES Chaouki	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur
Dr DIDI Amel	Doctor	Université de Tlemcen	Co-encadrante

Année universitaire : 2024-2025

Remerciements

Avant toute chose, **nous tenons** à remercier Allah, le Tout-Puissant, le Très Miséricordieux, de **nous avoir donné** la force, la santé et la persévérance nécessaires pour mener à bien ce travail. C'est grâce à Son aide que ce projet a pu aboutir.

Au terme de ce travail de mémoire de Master, **nous tenons** ensuite à exprimer notre profonde gratitude à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à sa réalisation et à son aboutissement.

- Nos remerciements les plus sincères s'adressent en premier lieu à notre encadrant, Monsieur **ELHABIRI Sid Ahmed**. Sa disponibilité, ses précieux conseils, sa patience et son soutien ont été essentiels tout au long de ce projet.
- **Nous tenons également** à remercier chaleureusement notre Co-encadrante, Madame **Didi Amel**, pour son aide précieuse, ses conseils avisés et son encouragement durant ce travail.
- **Nous remercions sincèrement** Madame **BENYAHIA Nacera**, Présidente du jury, pour sa présence et son évaluation de notre mémoire.
- **Nous souhaitons exprimer** notre gratitude à Madame **BENHACHEM Fatima Zahra** et Monsieur **SELLES Chaouki** pour avoir accepté d'évaluer ce mémoire et de faire partie du jury. Leurs expertises et leurs futures remarques seront très appréciées.
- **Nous remercions tout particulièrement** Monsieur **OUKEBDANE Khalil**, non seulement pour son rôle d'examineur, mais également en sa qualité de responsable du Master Chimie Analytique, pour son soutien et sa contribution au bon déroulement de notre formation.
- Nos remerciements vont également à Monsieur **BELKHOUCHE Nasr Eddine**, directeur du laboratoire **LTSP**, pour nous avoir permis de réaliser la partie expérimentale de ce travail dans d'excellentes conditions.
- **Nous n'oublions pas de remercier** Madame **Wafaa BENAOUA**, l'ingénieure du laboratoire **LTSP**, pour sa disponibilité, son aide technique précieuse et sa gentillesse quotidienne au laboratoire. Son soutien a grandement facilité le travail expérimental.
- Pour finir, **nous remercions** toutes celles et tous ceux qui ont contribué, directement ou indirectement, à la réalisation de ce mémoire.

À tous, **merci**.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail...

À mes chers parents, source inépuisable de soutien et d'encouragement.

Et tout particulièrement à ma mère adorée, que j'aime plus que tout, la plus belle maman du monde. Tes sacrifices, tes prières et ton amour inconditionnel ont été ma plus grande force.

Aucun mot ne saurait exprimer ma gratitude envers toi.

À mon père, pour sa confiance et son soutien constant.

À ma chère sœur, Chahinez, et à mon cher frère, Abderrahmen, pour votre présence et notre complicité.

À ma binôme et précieuse amie, Chaimaa. Nous avons fait un beau travail ensemble et plein de souvenirs durant toutes ces années, traversant les hauts et les bas. Ce mémoire est aussi le fruit de nos efforts communs et de notre amitié.

À ma chère grand-mère, pour sa tendresse et pour son amour inconditionnel et son soutien constant.

À mes oncles et tantes, ainsi qu'à leurs épouses, pour leur affection et leur soutien familial.

À mes amies si chères, Sarah, Kawter, et toutes celles qui se reconnaîtront.

À tous mes amis en dehors de la promotion, qui ont partagé chaque instant avec moi, les joies comme les défis, durant toutes ces années, et tout particulièrement ces deux dernières années.

À ma promotion exceptionnelle, Chimie Analytique 2025, la meilleure que j'aie jamais connue ! Une pensée toute spéciale pour les filles, Ghizlen, Melissa, Hadjer, Rania, Hayet et à toutes et tous, sans aucune exception, pour l'entraide, l'ambiance inoubliable et l'amitié sincère qui nous a liés.

À vous tous, je dédie ce travail.

Rania

Je dédie ce travail.....

À ma chère mère, pour son amour infini, sa patience et tous les sacrifices qu'elle a faits pour moi. Merci de toujours croire en moi et de m'avoir donné la force d'aller jusqu'au bout. J'espère que cette réussite te rendra fière.

À mon père, pour sa confiance et ses encouragements.

À mes frères Abderahmen, Abderafar et Anes et à ma sœur Fatima, ma première équipe, merci pour votre présence, votre soutien et vos mots qui m'ont souvent réconforté.

À ma précieuse binôme Rania, avec qui j'ai traversé des moments très difficiles. Ensemble, nous avons surmonté les obstacles, les doutes et la fatigue. Merci pour ta patience, ta motivation et ton engagement. Ce travail, c'est aussi le fruit de notre détermination commune.

À mon grand-père et ma grand-mère, pour votre affection.

À mes tantes, merci pour votre douceur, vos encouragements et votre présence si précieuse dans ma vie. Votre amour discret a toujours été un soutien silencieux mais puissant.

À mon oncle, pour ses précieux conseils, son soutien constant et sa présence.

À mes camarades de la promo de chimie analytique, spécialement Ghizlen, Mellissa, Hayet, Rania, Hadjer... Merci pour tous les beaux souvenirs que nous avons partagés, les fous rires, les moments de stress avant les examens, les travaux en groupe et tout ce qui a fait de ces années une belle aventure.

A toutes les personnes qui m'ont soutenu, aidé ou encouragé, de près ou de loin, durant mon parcours.

Chaimaa

Table de matière

Introduction générale	2
I Chapitre I : Partie Théorique	4
I.1 ADSORPTIONS	5
I.1.1 Introductions :	5
I.1.2 Définitions :	5
I.1.3 Les types d'adsorptions :	5
I.1.3.1 Physisorption :	5
I.1.3.2 Chimisorption :	5
I.1.4 Mécanisme d'adsorptions :	6
I.1.5 Facteurs de l'adsorptions :	7
I.1.5.1 La température :	7
I.1.5.2 La nature de l'adsorbant :	7
I.1.5.3 La nature de l'adsorbat :	8
I.1.5.4 Le pH du milieu :	8
I.1.5.5 concentrations:	8
I.1.6 Cinétique d'adsorption :	8
I.1.6.1 Modèle cinétique du pseudo premier ordre :	9
I.1.6.2 Modèle cinétique du pseudo second-ordre :	9
I.1.6.3 Modèle de diffusion intra-particulaire :	10
I.1.6.4 Modèle d'Elovich :	10
I.1.7 Les isothermes d'absorption :	10
I.1.7.1 Classification de Giles :	11
I.1.8 MODELES D'ISOTHERMES :	12
I.1.8.1 Model de Langmuir :	12
I.1.8.2 Le modèle de Freundlich	13
I.1.8.3 Model de sips :	13
I.1.8.4 Modèle De Temkin :	14
I.1.9 Thermodynamiques d'adsorption :	14
I.2 LES ARGILES	16
I.2.1 Définitions des argiles :	16
I.2.2 Composition des l'argiles :	16
I.2.3 La structure des argiles :	16
I.2.4 Classification des argiles :	18
I.2.4.1 Minéraux à structure 1 :1	18
I.2.4.2 Minéraux à structure 2 :1	18
I.2.4.3 Minéraux en structure 2 :1 :1	18
I.2.4.4 Minéraux avec une structure en fibres (type 2 :1 inversée) :	18
I.2.4.5 Minéraux amorphes :	19
I.2.5 La bentonite :	19
I.2.5.1 Définition et propriétés de la bentonite :	19
I.2.5.2 Les différents types de la bentonite :	20

I.2.5.2.1 Bentonite naturelle :	20
I.2.5.2.2 Bentonite activée :	20
I.2.5.3 Structure de la bentonite	21
I.2.5.3.1 Le feuillet :	21
I.2.5.3.2 La particule :	21
I.2.5.3.3 Les agrégats :	21
I.2.5.4 Application de la bentonite	22
I.2.5.4.1 Adsorbant naturel pour les colorants textiles	22
I.2.5.4.2 Industrie pharmaceutique et médicale	22
I.2.5.4.3 Détoxification	22
I.2.5.4.4 Cosmétique :	22
I.2.5.4.5 Industrie agroalimentaire :	22
I.3 LES COLORANTS	23
I.3.1 Introductions sur les colorants :	23
I.3.2 Définition des colorants :	23
I.3.3 Structure des colorants :	23
I.3.4 Classifications des colorants	24
I.3.4.1 Classifications technologiques	24
I.3.4.2 Classifications techniques	24
I.3.4.2.1 Colorants naturels	24
I.3.4.2.2 Les colorants synthétiques	24
I.3.4.3 Classification chimique	25
I.3.4.3.1 Les colorants azoïques	25
I.3.4.3.2 Les colorants anthraquinoniques	25
I.3.4.3.3 Les phtalocyanines :	25
I.3.4.3.4 Les colorants triphénylméthane :	26
I.3.5 Utilisation et application des colorants :	26
I.3.6 Toxicité des colorants :	27
I.3.6.1 Toxicité sur la santé humaine :	27
I.3.6.2 Toxicité sur la faune aquatique et terrestre :	27
II CHAPITRE II : Partie Expérimentale	29
II.1 Introduction :	30
II.2 Matériels utilisés	30
II.2.1 Produit chimiques utilisés	30
II.2.2 Verreries utilisées	30
II.2.3 Appareils utilisés :	31
II.3 Composants du système adsorbant-adsorbat	32
II.3.1 Les colorants étudiés	32
II.3.1.1 Vert malachite	32
II.3.1.2 Dianix Navy CC	33
II.3.2 L'adsorbant de base : la bentonite montmorillonite K10	34
II.3.3 L'agent de modification : Dendrimère Boltron H20	35
II.3.4 Synthèse de l'adsorbant intercalé	36
II.3.4.1 Prétraitement de la bentonite	36
II.3.4.2 Intercalation de la montmorillonite-K10 au dendrimère Boltron H20	36

II.4 Préparation des solutions	37
II.4.1 Préparation de la solution mère de vert malachite	37
II.4.2 Préparation de solution mère du Dianix Navy CC	38
II.4.3 Procédé de l'adsorption	38
II.5 Optimisation des procédés	38
II.5.1 Effet de temps d'agitation	38
II.5.2 Effet de la concentration	38
II.5.3 Effet de la masse de l'adsorbant	39
II.5.4 Effet de pH	39
II.5.5 Effet de température	39
II.6 Méthode d'analyse	39
III CHAPITRE III : RESULTATS & DISCUSSION	41
III.1 Introduction	42
III.2 Caractérisations de l'adsorbant	42
III.2.1 Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (IRTF)	42
III.2.2 Le point de charge zéro (pH pzc)	43
III.3 Etude de l'adsorption des colorants VM et DNCC sur une bentonite intercalée	44
III.3.1 Détermination du temps d'équilibre	44
III.3.2 Etude cinétique :	46
III.3.2.1 Modèle cinétique du pseudo 1^{er} ordre :	47
III.3.2.2 Modèle de pseudo second ordre :	48
III.3.2.3 Modèle de diffusion intra-particulaire :	50
III.3.2.4 Model d'Elovitch :	51
III.3.3 Etude paramétrique	54
III.3.3.1 Effet de pH	54
III.3.3.2 Effet de concentration en colorant :	57
III.3.3.2.1 Modélisation de l'isotherme d'adsorption :	59
III.3.3.3 Effet de masse :	67
III.3.3.4 Effet de température :	69
III.3.4 L'étude thermodynamiques	70
Conclusion générale :	75
References	76

Liste des figures

Figure I.1 : Différence adsorption chimique ou physique	6
Figure I.2 : Mécanisme d'adsorption	7
Figure I.3 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al	11
Figure I.4 : Structure d'un phyllosilicate 2/1.	16
Figure I.5: Schéma de la structure générale d'une argile	17
Figure I.6: Représentations d'un tétraèdre (1) et d'un octaèdre (3), types de l'agencement de tétraèdres et octaèdres respectivement en couches tétraédrique (2) et octaédrique (4).....	18
Figure I.7: Structure de l'argile montmorillonite	20
Figure I.8 : l'organisation multi-échelle de la montmorillonite	22
Figure I.9: Les colorants anthraquinoniques	25
Figure I.10 : Les phtalocyanines	26
Figure I.11: Les colorants triphénylméthane.....	26
Figure I.12: Sources des effluents de colorants et leurs impacts sur l'environnement et la santé	28
Figure II.1: Instruments de laboratoire utilisés	31
Figure II.2 : Appareils et instruments de mesure	32
Figure II.3: Colorant Vert de Malachite	32
Figure II.4 : Colorant Dianix Navy CC	33
Figure II.5 : La bentonite montmorillonite K10	34
Figure II.6 : La structure de Dendrimère Boltorn™ H20	36
Figure II.7: Bentonite modifiée avec dendrimère Boltron H20.....	37
Figure II.8: Représentation générale de l'imprégnation de bentonite Bt-D (a) avec des nanomolécules dendritiques de type Boltron de deuxième, troisième et quatrième générations	37
Figure II.9: Diagramme illustrant le fonctionnement du spectrophotomètre UV-visible, monofaisceau.....	40
Figure III.1: Spectres FTIR du dendrimer Boltron H20 (a), Bentonite (b) et bentonite + dendrimer (c).	42
Figure III.2: Point de charge nulle.....	43
Figure III.3: Cinétique d'adsorption de VM par la BtD	45
Figure III.4: Cinétique d'adsorption de Dianix Navy CC par la BtD.....	46
Figure III.5 : Modèle cinétique « pseudo-premier-ordre » appliqué à l'adsorption colorant VM par la BtD.....	47
Figure III.6: Modèle cinétique « pseudo-premier-ordre » appliqué à l'adsorption de colorant Dianix Navy CC par la BtD.	48
Figure III.7 : Modèle cinétique « pseudo-second-ordre » appliqué à l'adsorption colorant VM par la BtD	49
Figure III.8 : Modèle cinétique « pseudo-second-ordre appliqué à l'adsorption de colorant Dianix Navy CC par la BtD..	49
Figure III.9 : Modèle cinétique de diffusion intra particulaire appliqué à l'adsorption colorant VM par la BtD.....	50
Figure III.10 : Modèle cinétique de diffusion intra particulaire appliqué à l'adsorption de colorant Dianix Navy CC par la BtD.	51
Figure III.11 : Application du modèle d'Elovich à la cinétique d'adsorption de colorant VM	52

Figure III.12 : Application du modèle d'Elovich à la cinétique d'adsorption de colorant Dianix Navy CC par la BtD	52
Figure III.13 : Effet de pH sur l'adsorptions de VM par la BtD	55
Figure III.14 : Effet de pH sur l'adsorptions de Dianix Navy CC par la BtD.....	56
Figure III.15 : Influence de la concentration initiale de VM par la BtD	57
Figure III.16 : Influence de la concentration initiale de colorant Dianix Navy CC par la BtD	57
Figure III.17 : Isotherme de Langmuir pour l'extraction de VM par la BtD.	60
Figure III.18 : Isotherme de Langmuir pour l'extraction de colorant Dianix Navy CC par la BtD	60
Figure III.19 : Isotherme de Freundlich pour l'extraction de VM par la BtD.....	61
Figure III.20 : Isotherme de Freundlich pour l'extraction de colorant Dianix Navy CC par la BtD.	62
Figure III.21 : Isotherme de Sips pour l'extraction de VM par le BtD.	63
Figure III.22 : Isotherme de Sips pour l'adsorption de colorant Dianix Navy CC par la BtD.	63
Figure III.23 : Isotherme de Temkin pour l'extraction de VM par le BtD.	64
Figure III.24 : Isotherme de Temkin pour l'adsorption de colorant Dianix Navy CC de par la BtD	65
Figure III.25 : Influence de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption de VM par la BtD.....	67
Figure III.26 : Influence de la masse sur l'adsorption de Dianix Navy CC, par la BtD.....	68
Figure III.27 : Influence de la température de l'adsorbant sur l'adsorption de VM.....	69
Figure III.28 : Influence de la température sur l'adsorption de Dianix Navy CC	70
Figure III.29 : Représentation de $\ln(K_d)$ en fonction de la température ($1/T$)	71
Figure III.30 : Représentation de $\ln(K_d)$ en fonction de la température ($1/T$)	72

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Critères de distinction entre l'absorption physique et l'adsorptions chimique	6
Tableau I.2: Effet du facteur de séparation sur le type d'adsorption	13
Tableau I.3 : Principaux groupes chromophores et auxochromes	24
Tableau II.1 : Propriétés physico-chimiques et caractéristiques des réactifs utilisés	32
Tableau II.2 : La principale caractéristique physico-chimique du vert malachite.....	34
Tableau II.3: la principale caractéristique physico-chimique du Dianix Navy CC	35
Tableau II.4 : la principale caractéristique physico-chimique de la bentonite montmorillonite K10	36
Tableau II.5: la principale caractéristique physico-chimique du endrimère Boltorn™ H20.....	
Tableau III.1: Paramètres cinétiques relatifs à l'adsorption du VM par la Bt.....	54
Tableau III.2 : Paramètres cinétiques concernant l'adsorption du Dianix Navy CC par la Bt modifiée.....	53
Tableau III.4 : : Les paramètres des isothermes de Langmuir, Freundlich, D-R, Temkin et Sips. pour l'adsorption de colorant Dianix Navy CC de DyStar par la BNT	66
Tableau III.5 : Les paramètres des isothermes de Langmuir, Freundlich, D-R, Temkin et Sips. pour l'adsorption de colorant VM par la BNT	67
Tableau III.6: Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption du VM par la Bn modifier	72
Tableau III.7 : Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption du dianix par la Bn modifier	73

Abréviations

VM : Vert Malachite.

DCNN : Dianix Navy CC

CC : Compatible Component

BtD : La bentonite intercalée par le dendrimère

T : Température en kelvin.

tpm : Tour par minutes.

Φ : Vitesse d'agitation.

pH : Potentiel d'Hydrogène.

t : Temps.

C : Concentration de la solution étudiée.

C₀ : Concentration initiale de colorant dans la phase aqueuse.

C_e : Concentration de colorant dans la phase aqueuse à l'équilibre.

q : Capacité de sorption.

q_e : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de masse de l'adsorbant.

q_m : Quantité maximum de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorbant.

q_t : Quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'instant t.

R% : Rendement d'extraction.

PHpzc : Point de charge zéro.

IRTF : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

M : Masse molaire.

M : Masse de biosorbant.

V : Volume de la solution aqueuse.

[VM]₀ : concentration initiale de colorant vert malachite dans la solution aqueuse (mg/g)

[Dianix Navy CC]₀ : concentration initiale de colorant Dianix Navy CC dans la solution aqueuse (mg/g)

λ : Bande d'adsorption.

K, K₁, K₂, K₃ : Constantes de vitesse.

k_a : La constante de la diffusion intra particule de Weber

α : le taux initial d'adsorption.

β : Constante liée à la surface externe et à l'énergie d'adsorption.

K_L : Constante d'équilibre de Langmuir.

K_F et n : Constantes de Freundlich.

K_S et n : Constantes de Sips.

K_d : le coefficient de distribution

ΔH° : l'enthalpie standard

ΔS° : l'entropie standard

ΔG° : l'enthalpie libre standard

R : est la constante du gaz (J/mol/K).

Introductions

Générale

Introduction générale

La pollution des eaux par les rejets industriels représente un problème environnemental majeur à l'échelle mondiale. Parmi les polluants préoccupants, on trouve les colorants synthétiques, largement employés dans des secteurs tels que le textile, l'imprimerie, la cosmétique et l'alimentation. Ces composés, souvent avec des structures moléculaires complexes, se dégradent difficilement dans la nature. Ainsi, ils restent longtemps dans l'environnement, changent l'apparence des eaux, réduisent la pénétration de la lumière, et peuvent être toxiques pour la vie aquatique et la santé humaine.

Pour éliminer les colorants, plusieurs méthodes d'extraction sont employées. Celles-ci consistent à transférer le polluant d'une phase (l'eau contaminée) vers une autre phase. Parmi elles, on trouve l'extraction liquide-liquide, où le colorant passe dans un solvant non miscible à l'eau, et l'extraction sur phase solide (SPE), une technique d'extraction liquide-solide. L'adsorption est elle-même un processus fondamental d'extraction liquide-solide, où le colorant se fixe sur la surface d'un matériau solide. Elle est appréciée car elle est simple, peut être très efficace, et ne coûte pas trop cher, surtout si on utilise des matériaux naturels qu'on trouve facilement.

Les argiles, comme la bentonite qui contient beaucoup de montmorillonite, sont très étudiées pour cette tâche d'adsorption, parce qu'elles ont une grande surface pour accrocher les polluants, peuvent échanger certaines particules (les cations), et sont faciles à trouver. Toutefois, pour les rendre encore meilleures et plus spécifiques à certains polluants, on cherche souvent à modifier leur structure et leurs propriétés de surface. Une idée nouvelle est d'insérer des molécules organiques, comme les dendrimères, entre les couches de la bentonite (c'est l'intercalation). Cela permet de créer des matériaux adsorbants "hybrides" (un mélange) qui fonctionnent mieux. Ces dendrimères, avec leur forme spéciale en 3D pleine de branches et leurs nombreux "points d'accroche" (groupements fonctionnels), peuvent vraiment changer la façon dont la bentonite est faite : ses pores (petits trous), sa surface d'accroche, et les types d'endroits où les polluants peuvent se fixer.

Les colorants sont des composés organiques qui donnent de la couleur, classés principalement selon leur charge ionique : cationiques (positifs), anioniques (négatifs), ou non-ioniques (neutres, comme les colorants dispersés). Notre étude se concentre sur deux exemples : le vert malachite oxalate, un colorant cationique utilisé dans le textile, et le Dianix Navy CC, un colorant dispersé typique pour les fibres synthétiques. Tous deux sont des polluants

industriels préoccupants, et l'étude de leur adsorption permet d'évaluer l'efficacité de notre matériau face à des molécules aux propriétés distinctes.

L'objectif de notre étude est de développer et d'évaluer un adsorbant innovant, à base de bentonite modifiée par des dendrimères, pour l'élimination efficace des colorants industriels, vert malachite oxalate et Dianix Navy CC, présents dans les effluents aqueux. Cette approche propose de valoriser une argile naturelle, la bentonite, en améliorant significativement ses capacités d'adsorption par intercalation de dendrimères, offrant une alternative aux traitements conventionnels. L'étude de la cinétique et de l'influence de la température sur ce système vise à déterminer les mécanismes d'adsorption et les interactions entre les colorants et la bentonite modifiée. Ces travaux visent à apporter une contribution à la dépollution des effluents industriels colorés et à la protection des ressources en eau. Cette mémoire s'inscrit donc dans la recherche de solutions adsorbantes efficaces et durables pour le traitement des eaux contaminées par les colorants. Ce manuscrit se compose de trois parties :

- ✓ Le premier chapitre, intitulé "Partie bibliographique", établit les bases théoriques nécessaires, en explorant les principes fondamentaux de l'adsorption, les caractéristiques des argiles (notamment la bentonite) et les propriétés des colorants ciblés.
- ✓ Le second chapitre, "Partie expérimentale", décrit en détail les matériaux, les produits chimiques et les appareils utilisés, ainsi que les protocoles mis en œuvre pour la modification de la bentonite, la conduite des essais d'adsorption et la caractérisation des composants.
- ✓ Le troisième chapitre, "Résultats et Discussions", présente et analyse les résultats obtenus concernant la caractérisation de l'adsorbant modifié et l'étude de l'influence des paramètres opératoires sur l'élimination des colorants, en fournissant une interprétation détaillée des observations.

Cette mémoire se conclut par une conclusion générale qui synthétise les principaux résultats et propose des perspectives pour des travaux futurs.

Chapitre I : Partie Théorique

I.1 ADSORPTIONS

I.1.1 Introductions

De nos jours, la méthode de séparation par adsorption est l'une des méthodes plus cruciales [1], notamment parmi les techniques qui ne reposent pas sur l'équilibre vapeur-liquide.

Elle trouve une application étendue dans la séparation et la purification des gaz et liquides dans divers secteurs, allant de l'industrie pétrolière, pétrochimique et chimique, aux utilisations environnementales et pharmaceutiques [1].

Kayser a été le premier à utiliser le terme adsorption en 1881, afin de distinguer entre la condensation d'un gaz à la surface et l'adsorption de ce dernier, un processus au cours duquel les molécules gazeuses s'introduisent dans le solide [2].

I.1.2 Définitions

L'adsorption est le processus par lequel les molécules de solutés (présentes dans une phase liquide ou gazeuse) se fixent à la surface d'une matière solide grâce à des liaisons de type Van der Waals ou chimique. L'adsorption se produit jusqu'à ce qu'un état d'équilibre correspondant à une concentration spécifique du soluté.

I.1.3 Les types d'adsorptions

I.1.3.1 Physisorption

C'est une adsorption de nature physique, qui a lieu lorsque les forces retenant l'adsorbat sur une couche mono ou multimoléculaire à la surface de l'adsorbant sont du même type que les forces de Van der Waals [3].

I.1.3.2 Chimisorption

Il s'agit d'une adsorption de type chimique, qui entraîne des forces de liaison chimique (qui dépassent clairement les forces de Van der Waals) impliquant le partage ou le transfert d'électrons [3]. Il en résulte donc des ruptures et des formations de liaisons chimiques à la surface entre les réactifs et les sites actifs de l'adsorbant.

Il est possible de réaliser l'adsorption physique sous forme de monocouche ou de multicouches, tandis que l'adsorption chimique ne se matérialise que par une seule couche. Car La superposition de plusieurs couches moléculaires est empêchée par la formation de liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant [4].

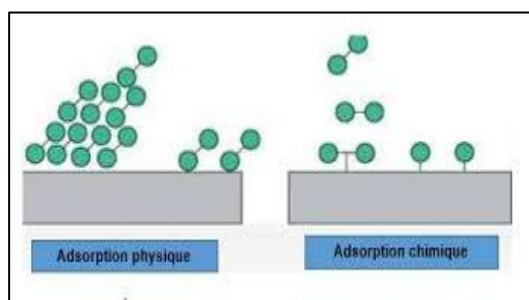


Figure I.1 : Différence adsorption chimique ou physique [4].

Tableau I.1 : Critères de distinction entre l'absorption physique et l'adsorptions chimique [5].

Critères de distinction	Adsorption physique	Adsorption chimique
Nature des interactions	Forces de Van der Waals	Liaisons chimiques (liaisons covalentes ou ioniques)
Chaleur d'adsorption	Faible énergie d'interaction (généralement inférieure à 40 kJ/mol)	Énergie d'interaction élevée, souvent entre 80 et 200 kJ/mol
Température	Se produit à basse température	Favorisée par des températures élevées
Pression	Accroît l'adsorption	Peu influencée par la pression
Cinétique	Processus généralement rapide	Cinétique plus lente en raison de la formation de liaisons chimiques
Nature de la couche adsorbée	Peut former des multicouches	Formation d'une seule couche (monocouche)
Énergie d'activation	Faible ou nulle	Énergie d'activation élevée requise
Désorption	Facilement réversible, souvent q par simple variation de température ou de pression	Nécessite des conditions particulières (température, solvant, réaction chimique...)

I.1.4 Mécanisme d'adsorptions

L'adsorption se déroule généralement en quatre étapes principales. La figure 2 présente un matériau adsorbant, en soulignant les différentes zones où peuvent se déplacer les molécules organiques ou inorganiques qui pourraient interagir avec la surface solide [6].

La diffusion se fait dans la phase liquide externe : le soluté se déplace du volume de la solution jusqu'à la zone proche de la surface de l'adsorbant.

Le soluté se propage à travers le film liquide extragranulaire : il traverse le film stagnant entourant les particules pour atteindre leur surface.

Le soluté entre dans la matrice poreuse de l'adsorbant par diffusion intragranulaire, se déplaçant de la surface externe aux sites actifs internes.

Une fois qu'il est en contact avec les sites d'adsorption, le soluté se fixe de manière stable, Une fois qu'elle est absorbée, la molécule reste immobile [7].

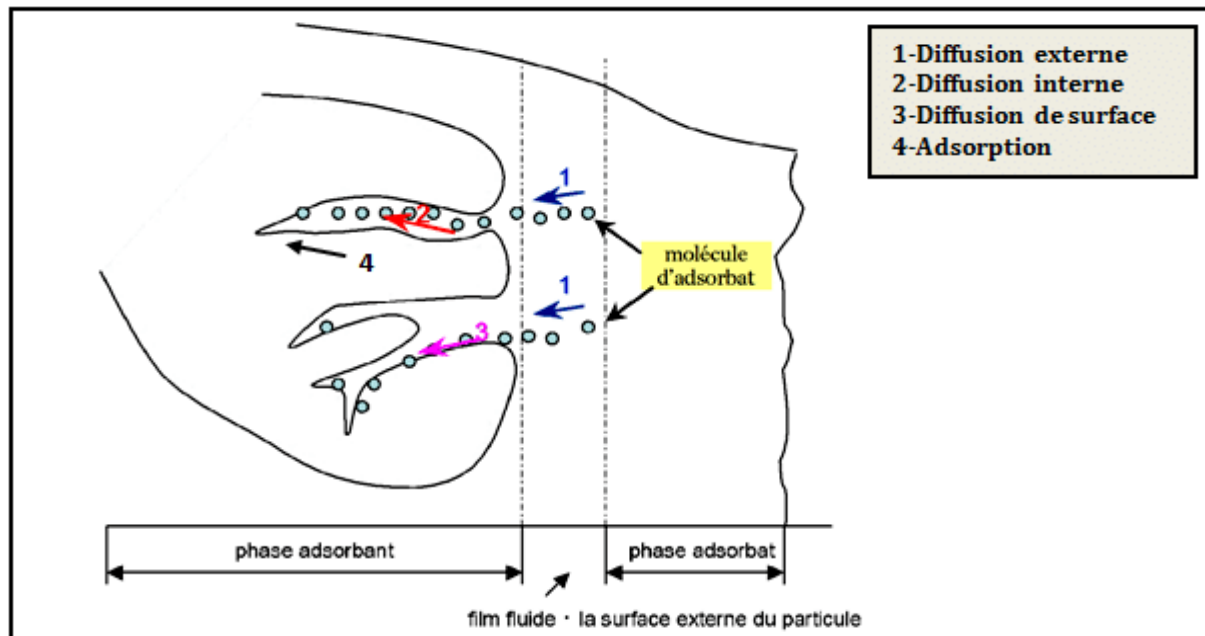


Figure I.2 : Mécanisme d'adsorption [7].

I.1.5 Facteurs de l'adsorptions :

Lorsqu'un solide est en interaction avec une solution, chaque composant de cette précédente, à savoir le solvant et le soluté, montre une inclination à s'adsorber sur la surface du solide. On observe donc une compétition apparente entre deux adsorptions qui se font concurrence. L'exemple le plus captivant est celui où l'adsorption du soluté dépasse largement celle du solvant. Ainsi, la quantité adsorbée est influencée par de nombreux paramètres [8], dont les majeurs sont :

I.1.5.1 La température

Elle caractérise les propriétés de l'adsorption et peut aussi affecter le potentiel d'adsorption. En raison de l'exothermicité du processus d'adsorption, son efficacité diminue avec l'augmentation de la température [9]. Il est toujours avantageux de réaliser le processus d'adsorption à la température la plus basse possible, ce qui contribue à améliorer les capacités d'adsorption.

I.1.5.2 La nature de l'adsorbant

En général, l'adsorption d'une substance augmente lorsque la taille des particules de l'adsorbant diminue [10]. Effectivement, cette réduction facilite l'infiltration des composants de

la solution dans les capillaires du matériau solide. Par conséquent, la séparation des particules a un impact direct sur la structure poreuse du matériau et l'évolution de sa surface spécifique. Cependant, si les pores ont une taille inférieure au diamètre des molécules à adsorber, l'adsorption ne peut se produire, même si l'adsorbant a une forte attirance pour ces molécules [11].

I.1.5.3 La nature de l'adsorbat

La compatibilité entre le solide et le soluté est primordiale pour l'efficacité du processus d'adsorption. Généralement, les solides à caractère polaire ont une tendance à adsorber de manière privilégiée des composés polaires, alors que les solides non polaires ont une préférence pour l'adsorption de substances non polaires. De plus, cette préférence pour le substrat a tendance à s'accroître avec la masse moléculaire de l'adsorbat. On note aussi que dans une série homologue, l'adsorption de composés organiques augmente avec la longueur de la chaîne carbonée [12].

I.1.5.4 Le pH du milieu

Pour la plupart des adsorbats, le pH du milieu a un impact notable sur le taux de rétention de l'adsorbant. Effectivement, le pH influence tant la charge de surface de l'adsorbant que la forme chimique (ou les espèces) du contaminant en solution [13,14].

I.1.5.5 concentrations

Pour de faibles concentrations en solution, le processus d'adsorption suit habituellement l'isotherme de Freundlich [15].

I.1.6 Cinétique d'adsorption

La vitesse à laquelle l'équilibre thermodynamique entre le solide adsorbat fixé et celui restant en phase liquide est atteint dépend de la diffusion des composants dans le fluide et au sein de l'adsorbant, ainsi que de la nature des interactions entre eux. L'analyse cinétique de l'adsorption est donc obligatoire pour définir la durée nécessaire à l'atteinte de l'équilibre. Elle facilite aussi la compréhension des processus d'adsorption et des phénomènes de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide [16].

Avant de procéder à l'étude de la cinétique d'adsorption, il est essentiel d'établir le montant adsorbé q_t , qui est quantifié en μmol , μg ou mg de soluté par gramme d'adsorbant. On détermine cette grandeur en utilisant la relation ci-après [17]

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

Avec :

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

m : masse de l'adsorbant (g)

V : volume de l'adsorbat (L)

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

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

I.1.6.1 Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Ce modèle dépend du principe que la vitesse d'adsorption à un moment précis t est proportionnelle à l'écart entre la quantité adsorbée à l'état d'équilibre Q_e et celle adsorbée au moment t (Q_t), en tenant compte du caractère réversible du processus [18]. Le modèle suggéré par Lagergren est donc utilisé pour déterminer la constante de vitesse d'adsorption du pseudo-premier ordre [19].

La formule de la vitesse est exprimée par :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (2)$$

Qui nous donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (3)$$

Avec :

K_1 : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (min^{-1}).

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

q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

T : temps de contact (min)

I.1.6.2 Modèle cinétique du pseudo second-ordre

Le modèle de pseudo-second ordre offre une explication plus précise sur la manière dont un contaminant se fixe à un solide au fil du temps. Il affirme que l'adsorption se produit à travers une interaction chimique, il est illustré par la formule suivante [20].

$$\frac{dq_t}{dq_e} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

D'où :

k_2 Est la constante de vitesse pour une cinétique de pseudo second ordre ($mg.g^{-1}.min^{-1}$).

L'intégration de l'équation précédente donne :

$$\frac{1}{q_t} = \left(\frac{1}{q_e \cdot k_2} \right) \cdot \frac{1}{t} + \frac{1}{q_e} \quad (5)$$

I.1.6.3 Modèle de diffusion intra-particulaire

Le processus d'adsorption est fréquemment expliqué par le modèle de diffusion au sein des particules [21], qui illustre la manière dont les molécules se déplacent à l'intérieur de ces particules adsorbantes.

L'équation linéaire de ce modèle est donnée par :

$$Q_t = K_d \sqrt{t} + C \quad (6)$$

Avec :

K_d : La constante de la diffusion intra particule de Weber en $(mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1/2})$.

Q_t : Quantité adsorbée au temps t $(mg \cdot g^{-1})$.

C : La valeur de l'épaisseur de la couche limite.

t : temps (min) .

I.1.6.4 Modèle d'Elovich

Le modèle d'Elovich est une équation employée pour représenter la dynamique de l'adsorption chimique sur des surfaces hétérogènes [22]. Ce modèle est décrit par l'équation suivante :

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (7)$$

Où :

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

β : constante liée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en $(g \cdot mg^{-1})$

$t = 1/(\alpha + \beta)$: temps de début d'adsorption

I.1.7 Les isothermes d'absorption

Les isothermes d'adsorption illustrent l'équilibre dynamique entre les adsorbats fixés par l'adsorbant et ceux qui demeurent dans la solution à température stable. Cette recherche facilite l'optimisation du fonctionnement d'un système d'adsorption et permet l'examen du mécanisme d'adsorption [23].

I.1.7.1 Classification de Giles

La forme de la courbe isotherme est influencée par le duo adsorbant-adsorbat analysé. D'après Grilles et ses associés, on distingue quatre catégories principales pour les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée [24].

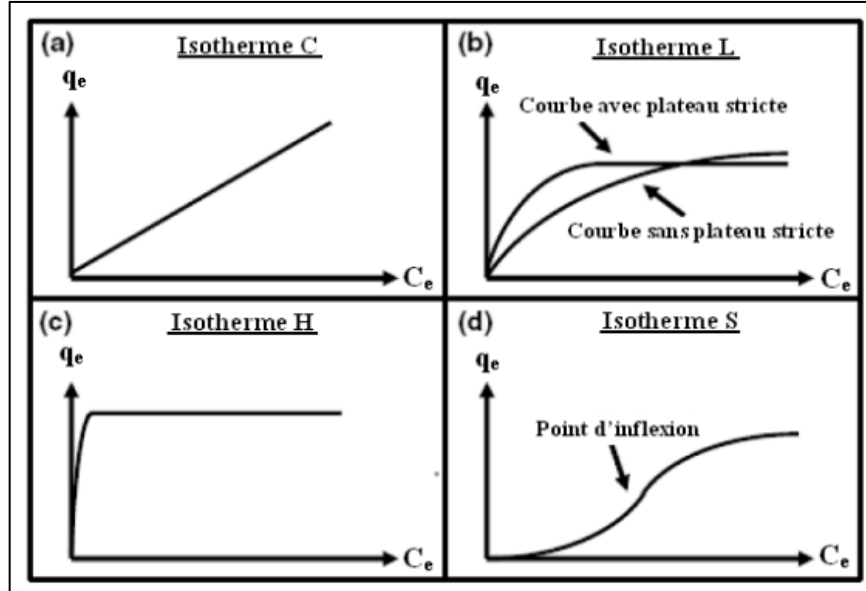


Figure I.3 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al [25].

- **La forme H** : dite de « Haute affinité »

Les courbes de type H se manifestent lorsqu'un soluté est soumis à une chimisorption et que les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du matériau solide sont particulièrement puissantes.

- **La forme L** : dite de « Langmuir »

Les isothermes de type L se manifestent à des concentrations basses lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées et l'adsorption du solvant sont faibles. Les molécules tendent donc à se disposer horizontalement plutôt que verticalement.

- **Classe S** : dite de « Sigmoidal »

Les isothermes de cette catégorie se manifestent à des concentrations faibles lorsque les molécules du soluté s'attachent au solide par un seul groupement, tout en présence d'une adsorption significative du solvant qui, en concurrence avec le soluté, encourage un empilement vertical des molécules.

- **Classe C** : dite de « Constante de partitions »

Les isothermes de cette catégorie montrent une séparation stable jusqu'à un plateau, ce qui laisse entendre que les molécules de soluté, générant de nouveaux points d'adsorption au fil du processus, changent la texture de l'adsorbant en ouvrant des pores qui étaient initialement inaccessibles au solvant [26].

I.1.8 MODELES D'ISOTHERMES

I.1.8.1 Model de Langmuir

Le modèle de Langmuir se base sur un équilibre thermodynamique entre les taux d'adsorption et de désorption, en se fondant sur les suppositions suivantes :

- Tous les sites d'adsorption sur le solide ont une énergie équivalente,
- Chaque site peut recevoir un nombre maximal d'une molécule, ce qui entraîne une adsorption en monocouche.
- Aucune interaction n'est observée entre les molécules adsorbées [27].

On distingue cinq types principaux dans la littérature [28], deux d'entre eux étant les plus fréquemment employés :

Langmuir 1 :
$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{C_e} \cdot \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} \quad (8)$$

Langmuir 2 :
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + C_e \frac{1}{q_m} \quad (9)$$

Avec :

q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre en $mg \cdot g^{-1}$.

q_m : La quantité maximum de substance adsorbée par unité de poids de l'adsorbant en $mg \cdot g^{-1}$.

C_e : La concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre en mgL^{-1} .

K_L : La constante d'équilibre de Langmuir en $L \cdot g^{-1}$.

Le facteur de Langmuir est lié à un rapport sans dimension, connu sous le nom de facteur de séparation ou paramètre d'équilibre (RL) [29], qui est défini comme suit :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_L} \quad (10)$$

C_i : la concentration initiale du colorant en mg/l .

La valeur du facteur de séparation (RL) donne une indication sur le type d'adsorption [29].

Comme le montre le Tableau suivant :

Tableau I.2: Effet du facteur de séparation sur le type d'adsorption [30,31].

Valeur de R_L	Type d'adsorptions
$0 < R_L < 1$	Favorable
$R_L > 1$	Défavorable
$R_L = 1$	Linéaire
$R_L = 0$	Irréversible

I.1.8.2 Le modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich repose sur la répartition du soluté entre la surface de l'adsorbant et la phase liquide lorsqu'un équilibre est atteint. L'équation relie la quantité adsorbée (Q_e) à la concentration de l'adsorbat à l'état d'équilibre d'adsorption (C_e), au facteur K_F qui se rapporte principalement à la capacité maximale, et au paramètre n qui correspond aux coefficients de variation des énergies d'interaction en fonction du taux de recouvrement.

$$Q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (11)$$

Où :

Q_e : représente la quantité d'adsorbat fixée à l'état d'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g).

C_e : La concentration d'adsorption à l'équilibre (mg. L-1)

K_F Et n : représentent les constantes spécifiques de Freundlich pour un adsorbant particulier en relation avec un soluté spécifique.

La vérification de cette équation est réalisée grâce à la transformation linéaire obtenue par passage à l'échelle logarithmique [32].

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (12)$$

I.1.8.3 Model de sips :

L'expression générale du modèle d'isotherme de Sips est une fusion des isothermes de Langmuir et de Freundlich.

$$q_e = \frac{q_m a_s C_e^{\frac{1}{n_s}}}{1 + a_s C_e^{\frac{1}{n_s}}} \quad (13)$$

- q_e : le montant adsorbé à l'état d'équilibre (mg/g).

- q_m : la quantité maximale adsorbée pour constituer une couche monomoléculaire (mg/g).
- C_e : la concentration à l'état d'équilibre, exprimée en mg/L.
- a_s : la constante d'équilibre de Sips (L/mg)^{1/ns}.
- n_s : la constante du modèle Sips.

Ce modèle est conçu pour prédire l'adsorption sur des surfaces hétérogènes, ce qui permet d'éviter la contrainte liée à la hausse de la concentration d'adsorbat généralement associée au modèle de Freundlich [33].

Ainsi, à une concentration d'adsorbat faible, ce modèle se limite au modèle de Freundlich, tandis qu'à une concentration élevée d'adsorbat, il anticipe le modèle de Langmuir (adsorption en monocouche) [34]. Dans le modèle isotherme de Sips, les paramètres sont le pH, qui est influencé par la température et la concentration [34].

Les constantes isothermes varient en fonction de la linéarisation et de la régression non linéaire [35].

I.1.8.4 Modèle De Temkin

Temkin et Pyzhev examinent l'influence des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat sur l'isotherme d'adsorption, proposant que, du fait de ces interactions, la chaleur d'adsorption se réduit linéairement à mesure que le taux de couverture de la surface de l'adsorbant augmente [36], selon cette formule :

$$q_e = \frac{RT}{\Delta Q} \ln K_0 + \frac{RT}{\Delta Q} \ln C_e \quad (14)$$

Avec :

K_0 : constante de Temkin

R : la constante des gaz parfaits (8,314 J.mol⁻¹. K⁻¹).

RT : la variation en énergie d'adsorption (J.mol⁻¹).

K_t : la constante de Temkin (L.mg⁻¹).

I.1.9 Thermodynamiques d'adsorption

Le processus d'adsorption implique un échange thermique, étant soit exothermique (libération de chaleur), soit endothermique (absorption de chaleur). La distinction fondamentale entre la

chimisorption (adsorption chimique) et la physisorption (adsorption physique) réside essentiellement dans la quantité de l'énergie d'adsorption [37].

Les équations (15), (16) et (17) expriment les paramètres thermodynamiques de la réaction d'adsorption à l'équilibre : l'enthalpie libre standard ΔG° , l'enthalpie standard ΔH° et l'entropie standard ΔS° . Le tableau 4 présente les valeurs de ces paramètres.

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad (15)$$

$$\ln k_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (16)$$

Ou K_d est le coefficient de distribution. L'enthalpie Standard ΔH° et l'entropie ΔS° de l'adsorption peuvent être déterminées à partir de l'équation de Van 't Hoff. L'enthalpie libre ΔG° sera déduite de l'équation.

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

I.2 LES ARGILES

I.2.1 Définitions des argiles

Les argiles sont le résultat de la décomposition des roches siliceuses, qui se réalise d'abord par usure physique et mécanique, puis par transformation chimique. Elles proviennent principalement de la modification chimique de certains minéraux présents dans les minéraux d'origine. Les argiles, ayant une provenance géologique secondaire, se sont constituées par la décomposition des roches ignées (volcaniques) suite à des processus d'érosion et d'altération chimique provoqués par les éléments de l'atmosphère. À l'heure actuelle, le terme argile n'a pas de définition unique et universelle. Le terme argile recouvre deux aspects, l'un lié à la dimension des particules (2 μm), et l'autre à la composition minéralogique. On désigne souvent ces silicates d'alumine hydratés à structure en couches sous le nom de phyllosilicates.

I.2.2 Composition des l'argiles

L'argile est principalement composée de phyllosilicates (aussi appelés silicates en feuillets), de silice (qu'elle soit colloïdale ou sous forme de quartz), ainsi que d'oxy-hydroxydes de fer et d'aluminium. Elle peut aussi inclure des carbonates d'argile, des oxydes métalliques et d'autres cristaux minéraux secondaires [38]. L'argile est principalement constituée de minéraux argileux dont la dimension est généralement inférieure à 2 μm . Cette caractéristique confère à l'argile ses propriétés distinctives, comme la plasticité et la faculté d'échange ionique [39].

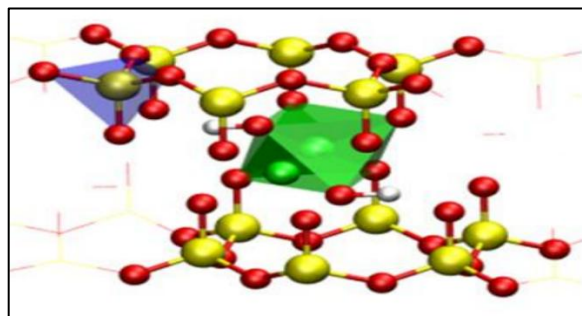


Figure I.4 : Structure d'un phyllosilicate 2/1 [39].

I.2.3 La structure des argiles

La configuration en feuillets des argiles leur procure des caractéristiques particulières, y compris la flexibilité et l'imperméabilité. C'est l'arrangement des particules argileuses à l'intérieur des feuillets qui détermine la famille d'une argile. Selon une de leurs définitions, les argiles sont des phyllosilicates, indiquant qu'elles constituent des composés silicatés et se présentent sous la forme de couches (phyllon, qui signifie feuille en grec).

Ils sont constitués essentiellement d'atomes de silicium (Si), d'oxygène (O), d'hydrogène (H), d'aluminium (Al), de magnésium (Mg) et parfois de fer (Fe) [40]. À quatre, les atomes d'oxygène s'unissent autour d'un atome de silicium pour constituer une structure pyramidale (tétraèdre), tandis qu'ils se regroupent par six autour d'un atome d'aluminium (ou de magnésium, en présence de certains oxygènes), formant ainsi un octaèdre. Un motif composé de six tétraèdres et trois octaèdres se répète pour former des strates. Ces dernières sont connectées entre elles par le biais d'atomes d'oxygène et forment des couches [41]. Le type et les caractéristiques d'un feuillet sont principalement déterminés par le motif formé par la superposition de couches de tétraèdres et d'octaèdres, ainsi que par les possibles échanges d'éléments chimiques avec l'environnement. L'assemblage des couches conduit à la formation de particules argileuses élémentaires. Dans une particule, les propriétés de l'agencement des couches et sa composition chimique influencent son comportement à grande échelle. Ces divers éléments influencent sa capacité à recevoir ou transférer des composés chimiques, de l'eau ou certaines molécules organiques [42].

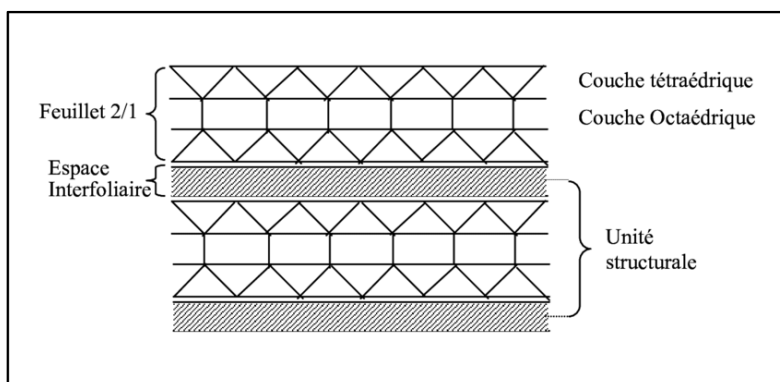


Figure I.5: Schéma de la structure générale d'une argile [43].

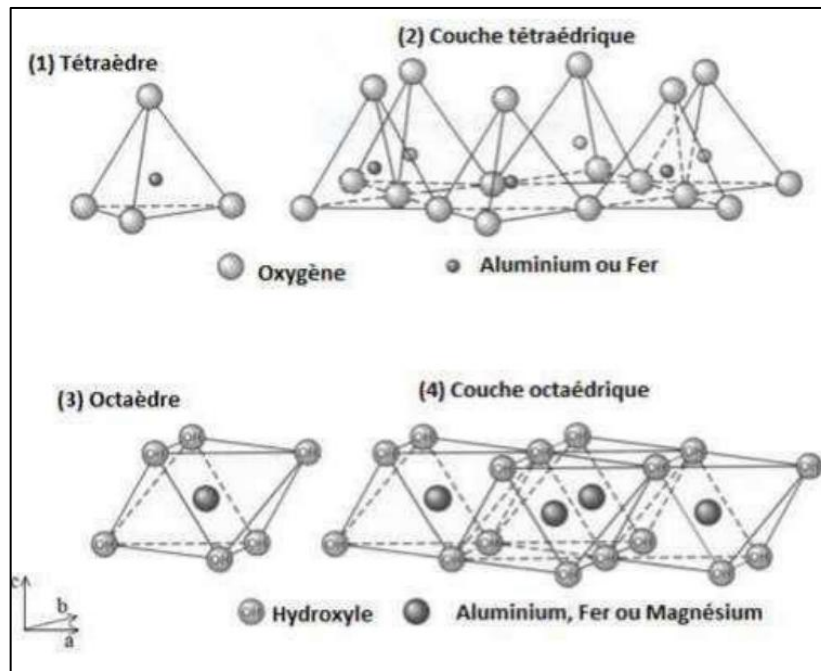


Figure 1.6: Représentations d'un tétraèdre (1) et d'un octaèdre (3), types de l'agencement de tétraèdres et octaèdres respectivement en couches tétraédrique (2) et octaédrique (4) [44].

I.2.4 Classification des argiles

I.2.4.1 Minéraux à structure 1 :1

- Groupe de la kaolinite : Ce groupe englobe la kaolinite, la dickite et la nacrite, toutes trois marquées par un espacement basal typique d'environ 7 Å.

I.2.4.2 Minéraux à structure 2 :1

– Classe des smectites : Comprend la montmorillonite (sous forme de Na ou Ca), la beidellite et la nontronite. Caractéristique majeure : ces minéraux ont une remarquable capacité à se dilater au contact de l'eau, avec un espacement basal qui peut monter jusqu'à 17 Å suite à la glycolisation [45]. La vermiculite, dérivée de l'altération des micas, montre une expansion modérée. En ce qui concerne l'illite, elle présente une structure comparable à celle de la muscovite, cependant elle ne gonfle pas ; son espacement basal demeure stable autour de 10 Å [45].

I.2.4.3 Minéraux en structure 2 :1 :1

– Groupe des chlorites : Ils sont identifiables par la présence d'un feuillet d'hydroxyde interfoliaire, offrant une excellente stabilité thermique (un pic spécifique en DRX à 14 Å).

I.2.4.4 Minéraux avec une structure en fibres (type 2 :1 inversée)

Ce groupe renferme la palygorskite (aussi connue sous le nom d'attapulgite) et la sépiolite, dont la structure en bandes leur offre une remarquable durabilité face aux environnements salins [46].

I.2.4.5 Minéraux amorphes

L'allophane est un aluminosilicate sans cristallinité, identifiable par sa structure sphérique. [46].

I.2.5 La bentonite :

I.2.5.1 Définition et propriétés de la bentonite

La bentonite, également connue sous le nom de montmorillonite, est une argile naturelle appartenant au groupe des smectites.

Elle est majoritairement composée de montmorillonite, un type de phyllosilicate 2 : 1 argileux, dont la structure cristalline se compose de deux couches tétraédriques à base de silice entourant une couche octaédrique d'alumine.

Cette structure stratifiée de la bentonite lui confère une charge négative constante, qui est équilibrée par l'existence de cations échangeables comme le Na^+ ou le Ca^{2+} . Ces attributs structurels sont la source de ses remarquables propriétés d'adsorption, largement utilisées dans le secteur de la fabrication de matériaux composites [47].

En outre, l'insertion de composés organiques tels que le CTAB (bromure de cetyltriméthylammonium) dans la structure de la bentonite peut améliorer son efficacité pour l'adsorption ultrarapide des colorants anioniques, en modifiant tant ses propriétés de surface que sa manière d'interagir avec les polluants [48].

La bentonite, avec sa surface spécifique élevée, sa stabilité chimique et mécanique, et son grand pouvoir de gonflement [49], possède des caractéristiques qui la rendent particulièrement efficace pour l'adsorption des polluants lors du traitement des eaux usées [49].

Grâce à son aptitude à l'échange cationique, elle peut interagir avec les ions en milieu aqueux, ce qui accentue son efficacité comme adsorbant [50].

En somme, son accessibilité naturelle, son coût modique et la présence de zones d'adsorption facilement accessibles — situées dans les inters feuillets, sur les bords et à la surface externe — expliquent l'augmentation de son utilisation dans les processus de séparation et d'épuration des eaux [51].

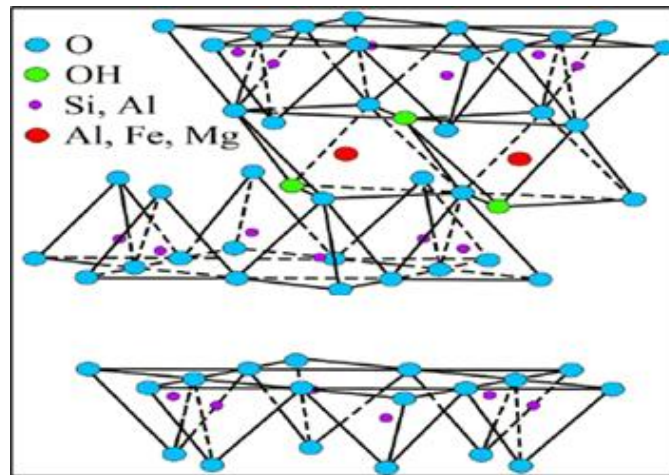


Figure I.7: Structure de l'argile montmorillonite [51].

I.2.5.2 Les différents types de la bentonite

La bentonite, qui se décline en plusieurs sortes, est un minéral polyvalent, principalement sous forme naturelle et activée.

I.2.5.2.1 Bentonite naturelle

Bentonite sodique : Bentonite Na : Ce genre de bentonite intègre des ions sodium en tant que cation majeur dans l'espace interfoliaire [52]. Elle est appréciée pour ses remarquables capacités de gonflement et son indice de colloïdalité élevé, ce qui la rend appropriée pour une variété d'applications, y compris l'imperméabilisation et les fluides de forage. Bentonite Ca (Mg) : Ce genre renferme des ions calcium et magnésium qui agissent en tant que cations principaux entre les feuillets. Ses caractéristiques de gonflement et son indice colloïdal sont habituellement moins élevés que ceux de la bentonite Na [52].

I.2.5.2.2 Bentonite activée

Afin d'améliorer les capacités absorbantes des bentonites calciques, celles-ci sont généralement traitées avec du carbonate de sodium, avant d'être séchées et broyées. Ce processus aboutit à la création de bentonites activées, dont les performances peuvent être équivalentes, voire supérieures, à celles des bentonites sodiques [53]. Cependant, ces matériaux altérés, aussi appelés bentonites permutées, démontrent généralement une stabilité éphémère, variant de 3 à 18 mois. L'efficacité de ceux-ci dépend de divers facteurs, y compris la technique d'activation employée et les teneurs en magnésium, calcium et sodium. Elles existent en poudre ou en granulés (sphériques ou cylindriques), présentant des couleurs allant du blanc pour les plus pures au gris, beige ou vert [53].

I.2.5.3 Structure de la bentonite

Les montmorillonites se caractérisent par leur capacité à manifester divers niveaux d'organisation.

I.2.5.3.1 Le feuillet

Les feuillets représentent les éléments structuraux fondamentaux qui déterminent la nature minéralogique, l'identité du type d'argile, les caractéristiques physico-chimiques ainsi que le comportement macroscopique [54]. Le feuillet est la superposition horizontale progressive dans les axes X et Y pour la demi-maille. Il se présente sous la forme d'un disque ou d'une plaquette, avec des dimensions approximatives de cent à mille nanomètres en longueur et de dix angströms en épaisseur. Ces plaquettes sont particulièrement flexibles, surtout lorsqu'elles sont en contact avec l'eau, ce qui les rend déformables [54].

I.2.5.3.2 La particule

Il est possible que plusieurs cristaux se regroupent pour constituer une particule. L'agglutination de feuillets s'effectue grâce à des forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets. Pour une particule primaire, l'épaisseur est approximativement de 8 à 10 nanomètres presque constante, c'est-à-dire que lorsque la montmorillonite est gonflée, l'espace interfoliaire s'accroît et le nombre de feuillets dans une particule diminue [55].

I.2.5.3.3 Les agrégats

Le mot « agrégat » fait référence aux argiles en état de poudre. Il décrit une collection de petites particules qui ont une forme approximativement rectangulaire, appelées « particules primaires ». Ces particules, qui sont pointées dans divers sens, sont connectées les unes aux autres grâce à des forces électrostatiques ou par le biais de dépôts d'hydroxydes ou de substances organiques [56]. Les agrégats possèdent une taille qui fluctue entre 0,1 et 10 microns.

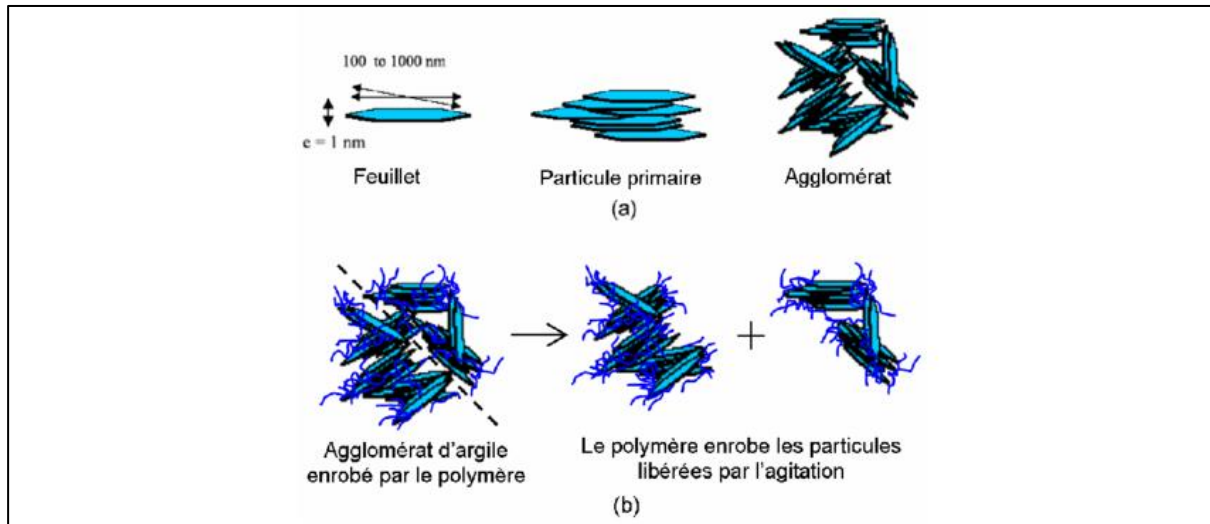


Figure I.8 : l'organisation multi-échelle de la montmorillonite [56].

I.2.5.4 Application de la bentonite

I.2.5.4.1 Adsorbant naturel pour les colorants textiles

Employée pour la suppression des colorants cationiques et anioniques présents dans les eaux résiduaires provenant des processus de coloration [57].

I.2.5.4.2 Industrie pharmaceutique et médicale

Gestion des diarrhées infectieuses aiguës : élaboration de médicaments tels que le Smecta (argile smectique, composée de montmorillonite) [58].

I.2.5.4.3 Détoxification

Absorption de substances toxiques telles que l'aflatoxine B1, les métaux lourds (As, Cd, Pb, Ni, Cr, etc.), les virus (comme le rotavirus et le coronavirus bovin), ainsi que les composés nitroaromatiques [59].

I.2.5.4.4 Cosmétique

Masques purifiants et traitements dermatologiques, grâce à sa capacité d'absorption [60].

I.2.5.4.5 Industrie agroalimentaire

Élimination des contaminants de l'eau potable : adsorption du fluorure et des anions non désirés. [61].

I.3 LES COLORANTS

I.3.1 Introductions sur les colorants

L'emploi fréquent de colorants dans divers secteurs industriels (textiles, tannerie, impression, etc.) entraîne une dégradation de l'environnement. Ces produits, qui circulent dans les eaux usées, représentent une menace considérable pour les écosystèmes aquatiques ; ils sont donc catégorisés comme des polluants de premier ordre [62]. Ces secteurs optent pour l'emploi de colorants artificiels en fonction de divers critères tels que la résistance à l'usure, la stabilité des couleurs au photokalyptique, la résistance aux oxydants chimiques, notamment ceux présents dans les détergents, et la pérennité face aux assauts microbiennes ; dans le but d'améliorer la qualité et la longévité de leurs produits. Ces propriétés durables des teintures synthétiques compliquent leur biodégradabilité dans l'environnement et posent d'importants risques pour la santé humaine ainsi que pour l'écosystème aquatique. Il existe diverses catégories de colorants organiques synthétiques selon la composition de leurs structures chimiques : azoïques, indigoïdes, xanthènes, triphénylméthane [62].

I.3.2 Définition des colorants

Un colorant est une substance ayant deux caractéristiques distinctes, indépendantes l'une de l'autre : la couleur et la capacité à se fixer sur un support comme un tissu [63]. Cette caractéristique de la couleur et de la capacité, découlant d'une attraction spécifique entre le pigment et la fibre, est à la base des problèmes ressentis lors des traitements [64].

I.3.3 Structure des colorants

La structure chimique a une grande influence sur les propriétés colorantes des composés organiques insaturés et aromatiques utilisées comme teintures.

Les pigments sont définis par leur aptitude à capter les radiations lumineuses dans le spectre visible (300 à 750 nm). Le passage de la lumière blanche à la lumière colorée, soit par réflexion sur un objet, soit par transmission ou diffusion, est le résultat de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes connus sous le nom de chromophores. Le chromogène est la molécule qui donne sa couleur [65]. Plus le groupe chromophore a de facilité à céder un électron, plus la couleur sera prononcée.

De ce fait, le groupe chromophore est la partie qui confère la couleur au composé. Le déplacement de l'absorption vers les longueurs d'onde plus élevées dans le spectre visible est attribué, au sein de la molécule colorante, à l'association de groupes auxochromes avec des groupes chromophores. Par conséquent, la couleur gagne en intensité ou subit une modification. Ainsi, le groupement auxochrome constitue la partie qui agit sur l'intensité de la couleur et il fixe le colorant de manière efficace sur le substrat [65]. Le colorant contient également un

groupe solubilisant pour augmenter sa capacité à se dissoudre, ce qui permet son application dans un environnement aqueux. [65]

Dans le tableau, les groupes chromophores et auxochromes majeurs sont disposés selon leur intensité décroissante.

Tableau I.3 : Principaux groupes chromophores et auxochromes [66].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NH ₂)
Carbonyle (>C=O)	Amine secondaire (-NHR)
Nitro (-NO ₂)	Amine tertiaire (-NR ₂)
Nitroso (-N=O)	Hydroxy (-OH)
Thiocarbonyle (>C=S)	Alkoxy (-OR)
Vinyl (-CH=CH-)	Donneur d'électrons (-Cl)

I.3.4 Classifications des colorants

La plupart des colorants couramment utilisés sont classés selon l'Index des Couleurs, qui répertorie une grande partie des colorants disponibles sur le marché [67]. Deux systèmes de classification complémentaires existent : l'un est basé, en fonction de l'utilisation et de l'application du colorant, l'autre est basé sur la structure chimique (numéro du Couleur index) [67].

I.3.4.1 Classifications technologiques

La classification technologique offre à l'utilisateur des informations sur la façon d'appliquer le colorant, ses applications potentielles, ainsi que ses caractéristiques telles que la solubilité et l'affinité. Trois éléments composent cette classification :

- L'appellation générale de la classe d'application.
- La teinte.
- L'indice numérique de l'inscription ou « index de couleur »

I.3.4.2 Classifications techniques

I.3.4.2.1 Colorants naturels

On les trouve couramment, principalement dans les végétaux (bois, racines, graines, fleurs et fruits) ainsi que dans les micro-organismes et les organismes animaux [68]. On obtient les colorants naturels à partir d'éléments naturels en utilisant des méthodes élémentaires telles que le réchauffement ou la mouture.

I.3.4.2.2 Les colorants synthétiques

Aujourd'hui, les colorants synthétiques dominent le marché en raison de leur capacité à être précisément adaptés à diverses applications. Grâce à leur synthèse relativement aisée, leur

production rapide et la diversité de couleurs qu'ils offrent par rapport aux colorants naturels, leur utilisation est en constante augmentation dans les secteurs de la coloration et du textile [68].

I.3.4.3 Classification chimique

I.3.4.3.1 Les colorants azoïques

Il s'agit de composés aromatiques qui contiennent des groupes $-N=N-$. Il s'agit de colorants organiques de synthèse employés dans différents secteurs, y compris le domaine du textile et l'industrie pharmaceutique [69].

I.3.4.3.2 Les colorants anthraquinoniques

Ces molécules sont reconnues comme les plus anciens pigments identifiés et constituent aujourd'hui le second ensemble de pigments les plus employés dans l'industrie du textile, après les colorants azoïques [70].

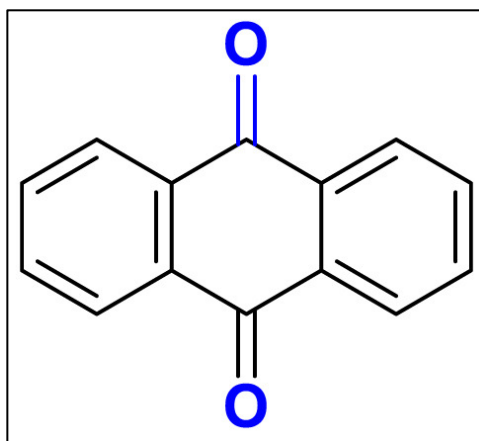


Figure I.9: Les colorants anthraquinoniques [71].

I.3.4.3.3 Les phtalocyanines

C'est des colorants la plus significative, et le phtalocyanine de cuivre demeure le colorant le plus commercialisé. Les phtalocyanines sont couramment employées en tant que pigments de couleur bleue et verte dans les peintures pour automobiles et les encres d'impression, de même qu'en tant que colorants bleu/cyan pour les textiles et le papier [72].

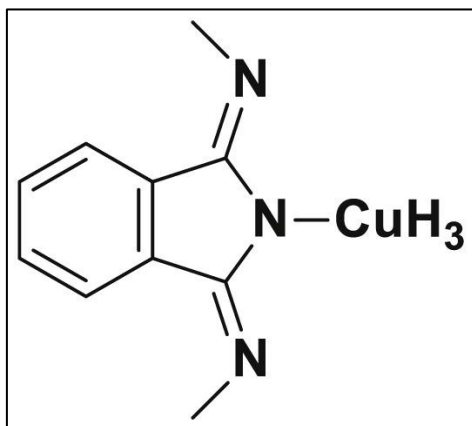


Figure I.10 : Les phtalocyanines [72].

I.3.4.3.4 Les colorants triphénylméthane

Ce groupe de colorants artificiels comportant des chaînes principales de triphénylméthane, couramment employés dans les secteurs de la coloration, de l'agroalimentaire et de l'aquaculture [73].

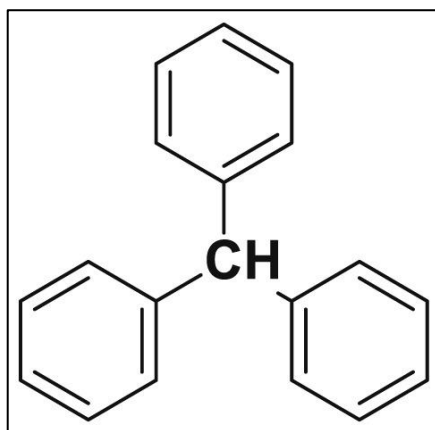


Figure I.11: Les colorants triphénylméthane [73].

I.3.5 Utilisation et application des colorants

Les principaux secteurs d'utilisation des colorants comprennent :

- Dans l'industrie du cuir, de la fourrure, ainsi que dans le domaine textile pour les vêtements, la décoration et même dans un contexte médical...
- Dans le secteur des plastiques (pigments).
- Dans le domaine de la construction : peintures (pigments).
- Dans le secteur pharmaceutique (colorants).
- Dans le domaine des cosmétiques.
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).
- Dans de nombreux secteurs utilisés pour la production de carburants et d'huiles.
- Dans le secteur de l'impression (encre, papier) [74].

I.3.6 Toxicité des colorants

I.3.6.1 Toxicité sur la santé humaine

La littérature a décrit que les colorants aminés sont fréquemment responsables des irritations cutanées et des dermites. Colorants issus de la série du triphénylméthane [75].

Il est à noter, colorants azoïques, anthraquinoniques et certains colorants appartenant au groupe des naphthalènes causent de l'asthme occasionnel et principalement des dermites eczémateuses.

Les colorants synthétiques contenant des amines sont associés à des dangers cancérogènes, à l'apparition de tumeurs urinaires et plus particulièrement, à des tumeurs bénignes et malignes de la vessie [76].

D'autres études ont démontré que la tartrazine provoque diverses réactions indésirables chez certains individus, telles que le prurit, l'œdème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite. Les colorants azoïques sont également impliqués dans l'apparition de lépatomes chez l'être humain [77].

I.3.6.2 Toxicité sur la faune aquatique et terrestre

Les colorants, en particulier celles destinées aux textiles, constituent un danger sérieux pour les écosystèmes aquatiques : elles polluent les plans d'eau, réduisent les niveaux d'oxygène et perturbent la faune marine [78]. Plusieurs teintures artificielles renferment des composants nocifs, y compris des métaux lourds tels que le chrome, le plomb et le cadmium, qui présentent un danger pour les êtres aquatiques. Ces substances polluantes subsistent dans l'environnement, ternissant la pureté de l'eau et entravant la photosynthèse des plantes d'eau et du phytoplancton, qui sont indispensables pour conserver l'équilibre écologique [78].

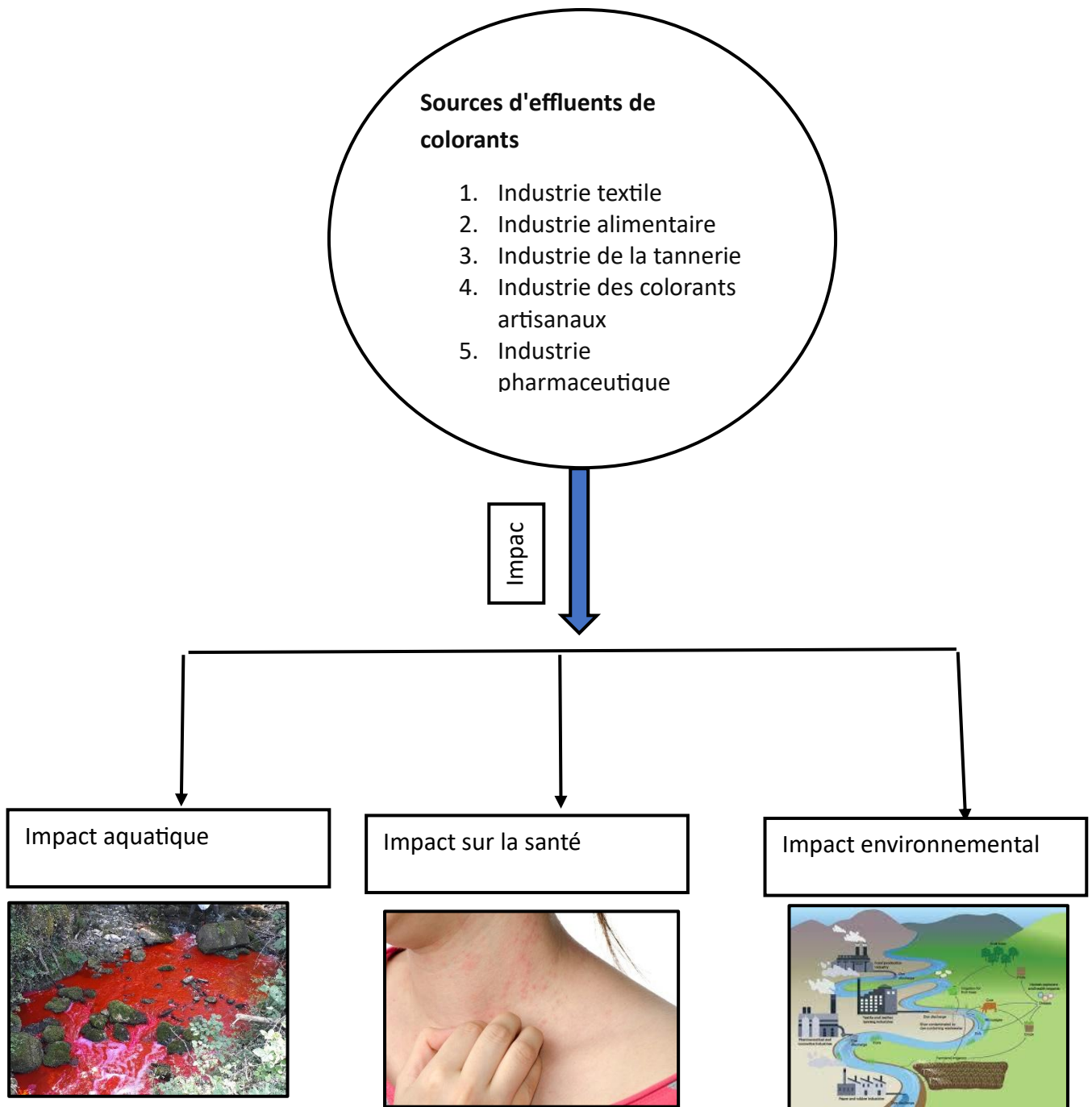


Figure I.12: Sources des effluents de colorants et leurs impacts sur l'environnement et la santé.

Chapitre II : Partie Expérimentale

I.4 Introduction

Ce chapitre est dédié à l'explication de toutes les expérimentations menées et des techniques d'analyse utilisées. L'objet d'étude porte sur l'adsorption de différents colorants (Vert malachite et Dianix Navy CC) sur une bentonite modifiée par intercalation. La technique d'extraction utilisée est l'extraction liquide – solide. Le vert malachite et le Dianix Navy CC en phase aqueuse est ainsi analysé par spectrophotométrie UV/Visible.

L'application de la bentonite dans l'adsorption du colorant. Plusieurs tests d'extraction ont été réalisés afin d'examiner les paramètres opérationnels suivants :

- Effet du temps d'agitation,
- Effet du pH initial de la phase aqueuse,
- Effet de la concentration.
- Effet de la masse de l'adsorbant.
- Effet de la température.

I.5 Matériels utilisés

I.5.1 Produits chimiques utilisés

Tableau II.1 : Propriétés physico-chimiques et caractéristiques des réactifs utilisés.

Produits utilisés	Degré de pureté	Fournisseur
Acétone (C ₃ H ₆ O)	(95–97 %)	Sigma-Aldrich
Dendrimère Boltorn™ H ₂₀	(95 %)	Perstorp
Vert de Malachite	99,99%	Emperor
Le colorant Dianix Navy CC	96%	Dy Star
Bentonite commerciale de type montmorillonite K10	/	Sigma-Aldrich
Ethanol	99%	Sigma-Aldrich

I.5.2 Verreries utilisées

La verrerie de laboratoire utilisée inclut des erlenmeyers, des béchers, des pipettes de 20ml, des fioles jaugées de différents volumes (20, 25, 50, et 250 mL) et des entonnoirs, des tubes à essai, de micro pipette.



Béchers



Erlenmeyer



Fiole jaugé



Eprouvette



Pipette



Micropipette

Figure II.1: Instruments de laboratoire utilisés.

I.5.3 Appareils utilisés

- pH-mètre (Adwa)
- Balance analytique électronique (OHAU)
- Plaque chauffante agitatrice (Yellow Line)
- Agitateur mécanique (Haler)
- Centrifugeuse (Caution Ultra 8TL)
- Spectrophotomètre UV-VISIBLE



Un agitateur mécanique



Centrifugeuse



Une balance analytique



Spectrophotomètre UV-VISIBLE



pH-mètre

Figure II.2 : Appareils et instruments de mesure.

I.6 Composants du système adsorbant-adsorbat

I.6.1 Les colorants étudiés

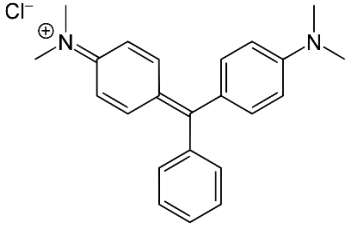
I.6.1.1 Vert malachite

Le vert malachite oxalate est un colorant synthétique appartenant à la famille des triphénylméthanes. Il s'agit d'un colorant cationique (ou basique), également connu sous le nom de vert basique 4, largement utilisé dans l'industrie textile pour la teinture de fibres comme la soie, la laine et le coton (souvent avec un mordant), ainsi que dans la papeterie. Le tableau ci-dessous résume les principales caractéristiques physico-chimiques de ce colorant.



Figure II.3: Colorant Vert de Malachite.

Tableau II.2 : La principale caractéristique physico-chimique du vert malachite.

Caractéristiques	Résultats
Structure	
Solubilité dans l'eau	Très solubles
Odeur	Inodore
Masse Molaire	364,911 g/mol
Aspect	Forme cristallin
Point de fusion	150–153 °C
Caractère	Colorant cationique

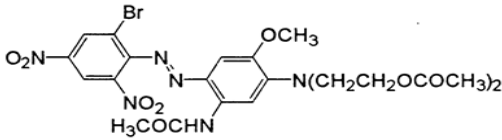
I.6.1.2 Dianix Navy CC

Le Dianix Navy CC est un colorant synthétique, dont le nom commercial "Dianix" suggère fortement qu'il appartient à la classe des colorants dispersés. Ces colorants sont typiquement non ioniques et peu solubles dans l'eau, conçus spécifiquement pour la teinture de fibres hydrophobes telles que le polyester, le nylon et l'acétate, pour lesquelles les colorants ioniques ne sont pas adaptés. Le tableau ci-dessous résume les principales caractéristiques physico-chimiques de ce colorant.



Figure II.4 : Colorant Dianix Navy CC.

Tableau II.3 : La principale caractéristique physico-chimique du Dianix Navy CC.

Type de colorant	Dispersé (non ionique)
Structure	
Masse Molaire	625,3803 g/mol
Couleur	Bleu marine foncé
Stabilité	Bonne stabilité thermique
Applications	Teinture du polyester

I.6.2 L'adsorbant de base : la bentonite montmorillonite K10

La montmorillonite est un minéral argileux appartenant au groupe des smectites et constitue le composant essentiel de la bentonite. Elle se caractérise par une structure en feuillets (phyllosilicate) dont l'espace interfoliaire est capable de s'expandre et d'accueillir des cations échangeables et des molécules d'eau. Le tableau ci-dessous résume les principales caractéristiques physico-chimiques de cet adsorbant.

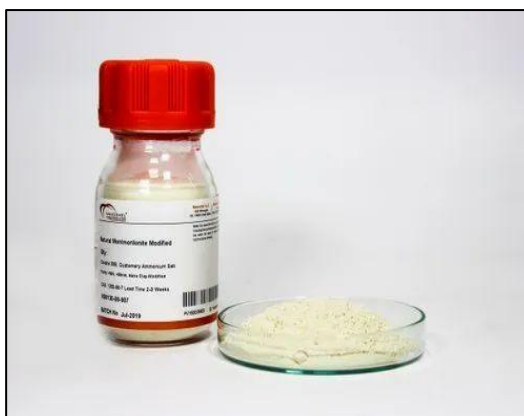
**Figure II.5 :** La bentonite montmorillonite K10.

Tableau II.4 : La principale caractéristique physico-chimique de la bentonite montmorillonite K10.

Aspect	Poudre de couleur blanche ou beige, sans odeur et dépourvue de toxicité.
Solubilité dans l'eau	Insoluble, forme une suspension colloïdale
pH	3 à 4
Surface spécifique	220 à 270 m ² /g
Densité	2,3 à 2,5 g/cm ³
Cation échangeables	Na ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , K ⁺

I.6.3 L'agent de modification : Dendrimère Boltron H20

Les dendrimères sont des macromolécules synthétiques à l'architecture tridimensionnelle hautement ramifiée, régulière et bien définie, possédant de nombreux groupements fonctionnels en surface. Ici, ils sont utilisés comme agents d'intercalation pour s'insérer entre les feuillets de la bentonite, modifiant ainsi sa structure et ses propriétés de surface pour une adsorption plus efficace des colorants. Le tableau ci- dessous résume les principales caractéristiques physico-chimiques de cet agent.

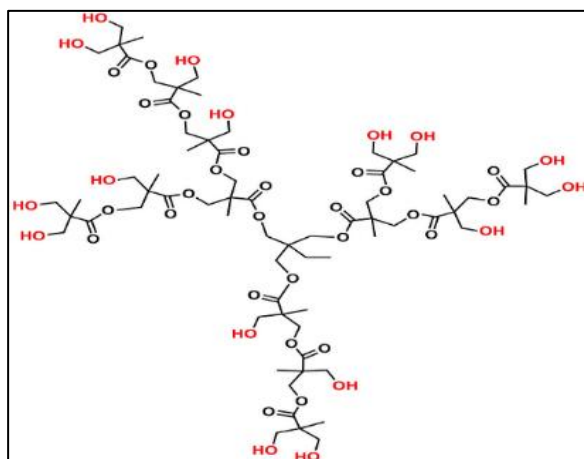
**Figure II.6 :** La structure de Dendrimère Boltorn™ H20.

Tableau II.5 : la principale caractéristique physico-chimique du dendrimère Boltorn™ H20.

Type	Polymère hyperramifié
Groupe terminal	–OH (hydroxyle)
Nombre de groupes terminaux	16
Forme	Poudre blanche
Masse molaire	1 749 g/mol
Solubilité	Solubilité élevée dans l'eau et les solvants polaires.

I.6.4 Synthèse de l'adsorbant intercalé

I.6.4.1 Prétraitement de la bentonite

Une quantité de la bentonite commerciale est introduite dans l'eau distillée, puis on agite le mélange pendant 4 heures à température ambiante, pour éliminer les impuretés solubles, après on va filtrer la suspension pour récupérer la phase solide, on répète le lavage avec l'eau distillée 2 à 3 fois jusqu'à neutralité (ph =7). La bentonite récupérée est ensuite dans un four à 60 °C pendant 12 heures et broyer pour homogénéiser la poudre.

I.6.4.2 Intercalation de la montmorillonite-K10 au dendrimère Boltron H20

On a commencé par mesurer précisément 1,5 g de montmorillonite-K10 sèche et purifiée. Ainsi, on a laissé cette argile s'hydrater dans de l'eau distillée pendant une heure. Parallèlement, on a préparé notre solution de dendrimère en dissolvant 0,33 g de Boltron H₂₀ dans un mélange à parts égales d'eau et d'éthanol, soit 16,44 mL de chaque pour un volume total de 32,88 mL. Si la dissolution du dendrimère s'est avérée difficile, on a pu ajouter quelques gouttes d'acétone pour faciliter le processus.

Une fois l'argile gonflée, on a appliqué la solution de Boltron H₂₀ sur la bentonite. Puis, on a agité magnétiquement le mélange et on l'a chauffé à 40 °C (313 °K) pendant une durée de six heures afin de permettre l'intercalation du dendrimère dans la structure de la bentonite.

Après cette étape, on a laissé le mélange reposer pour que la bentonite se dépose au fond du récipient. Ensuite, on a éliminé délicatement la phase liquide surnageante, en prenant soin de ne pas perdre la bentonite, surtout si la solution est apparue claire et transparente. Pour récupérer la bentonite sous forme solide, on a effectué une centrifugation du résidu. Enfin, on a séché le solide obtenu dans une étuve à 45 °C (318 °K) jusqu'à l'évaporation complète de tous les

solvants. La poudre d'argile modifiée, constituée de montmorillonite-K10 intercalée avec Boltron H₂₀, est alors prête pour nos analyses de caractérisation telles que la spectroscopie FTIR.



Figure II.7: Bentonite modifiée avec dendrimère Boltron H₂₀.

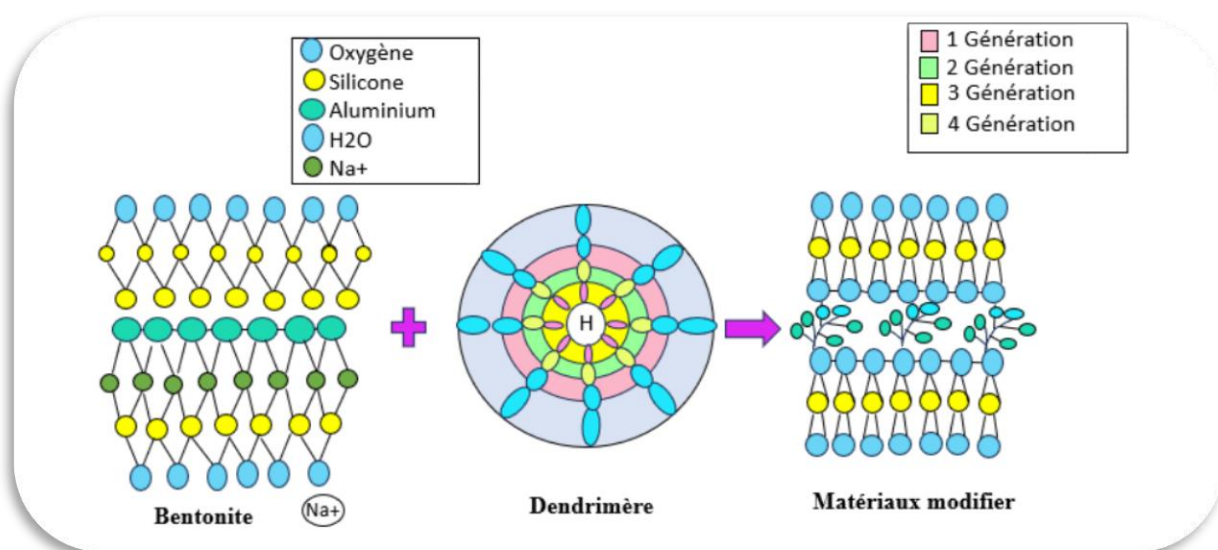


Figure II.8: Représentation générale de l'imprégnation de bentonite Bt-D (a) avec des nanomolécules dendritiques de type Boltron de deuxième, troisième et quatrième génération (b).

I.7 Préparation des solutions

I.7.1 Préparation de la solution mère de vert malachite

On a précisément pesé 0,0125 g de vert malachite à l'aide d'une balance analytique. On introduit ensuite le colorant dans une fiole volumétrique de 250 mL, puis on le dissout dans de l'eau distillée. Après avoir été complètement dissoute, la fiole est remplie d'eau distillée jusqu'à

la marque de mesure et ensuite vigoureusement secouée pour assurer une solution uniforme. La solution obtenue est la solution mère du vert malachite à une concentration de 50 mg/L (ppm).

I.7.2 Préparation de solution mère du Dianix Navy CC

On a préalablement pesé 0,0125 g du colorant Dianix à l'aide d'une balance analytique avant de le transférer dans une fiole volumétrique de 250 mL. Le colorant est mélangé à de l'eau distillée, et une fois complètement dissous, le volume est ajusté jusqu'à la ligne de mesure en utilisant la même eau. La solution est par la suite minutieusement mélangée pour garantir son uniformité. La solution obtenue représente la solution mère du colorant Dianix, à une concentration de 50 mg/L (ppm).

I.7.3 Procédé de l'adsorption

La mise en contact des colorants a été effectuée dans des flacons d'Erlenmeyer, en associant un volume standardisé de solution aqueuse (20 mL) à une quantité spécifique de bentonite modifiée (1 mg). L'agitation du mélange est effectuée pendant une durée adéquate pour parvenir à l'équilibre, dans le cadre de conditions opérationnelles clairement établies. Au terme de l'expérience, les phases solide et liquide sont distinguées par centrifugation, après quoi la concentration restante du colorant dans la phase aqueuse est mesurée via spectrophotométrie UV-Visible.

I.8 Optimisation des procédés

I.8.1 Effet de temps d'agitation

Des fioles d'Erlenmeyer contiennent chacune une quantité identique d'adsorbant (1 mg). Par la suite, chaque fiole est accompagnée de 20 mL d'une solution contenant le colorant à adsorber. Les systèmes sont exposés à une agitation mécanique à 250tpm, pendant une période qui peut aller de 2 à 120 minutes, selon l'essai effectué. Suite à l'agitation, les phases solide et liquide sont distinctes, et la phase liquide est examinée via spectrophotométrie UV-Visible pour évaluer la concentration résiduelle du colorant.

I.8.2 Effet de la concentration

On place 1 mg d'adsorbant dans des flacons d'Erlenmeyer qui contiennent chacun 20 mL de solution colorante à diverses concentrations initiales, allant de 5 à 50 ppm. Le mélange est par la suite exposé à un brassage mécanique à 250 tpm jusqu'à ce que l'équilibre d'adsorption soit atteint. Une fois les phases solide et liquide séparées, la phase liquide est examinée à l'aide de spectrophotométrie UV-Visible pour déterminer la concentration du colorant restant.

I.8.3 Effet de la masse de l'adsorbant

On introduit des quantités variables d'adsorbant, allant de 1 mg à 30 mg, dans des flacons Erlenmeyer qui contiennent chacun 20 mL de solution colorante. Les mélanges sont secoués mécaniquement à une vitesse de 250 tours par minute jusqu'à ce que l'équilibre d'adsorption soit atteint. Suite à la séparation des phases solide et liquide, la teneur résiduelle en colorant dans la phase aqueuse est évaluée par spectrophotométrie UV-Visible.

I.8.4 Effet de pH

On introduit 1 mg d'adsorbant dans des fioles Erlenmeyer qui contiennent 20 mL de solution de colorant en phase aqueuse, le pH ayant été ajusté à diverses valeurs (de 3 à 12) grâce à l'utilisation de solutions d'acide chlorhydrique (HCl) ou d'hydroxyde de sodium (NaOH). Les mélanges sont soumis à un brassage mécanique à 250 tpm jusqu'à l'établissement de l'équilibre d'adsorption. Une fois les phases solide et liquide séparées, la concentration restante en colorant est évaluée à l'aide de la spectrophotométrie UV-Visible.

I.8.5 Effet de température

Des fioles d'Erlenmeyer contenant chacune une quantité identique d'adsorbant (1 mg) ont été mises en contact avec 20 mL d'une solution de colorant à concentration initiale connue. Ces systèmes ont ensuite été soumis à une agitation mécanique à 250 tpm et incubés à différentes températures contrôlées, à savoir 10, 20, 30, 40, 50 et 60 °C. L'agitation a été maintenue pour chaque température pendant une durée préalablement déterminée comme étant suffisante pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Après ce temps passé à la température choisie, les phases solide et liquide ont été séparées, et la phase liquide a été examinée par spectrophotométrie UV-Visible pour évaluer la concentration résiduelle du colorant.

I.9 Méthode d'analyse

La spectroscopie ultraviolet-visible, également appelée spectrométrie ultraviolet-visible, est une méthode de spectroscopie qui utilise les photons ayant des longueurs d'onde allant de 200 nm à 400 nm dans le domaine de l'ultraviolet et de 400 nm à 750 nm dans le domaine du visible. Les transitions électroniques peuvent affecter les molécules, les ions ou les complexes. La plupart du temps, les substrats examinés se présentent sous forme de solution. Le spectre électronique établit une liaison entre l'intensité de la lumière absorbée et la longueur d'onde. Il est exprimé en termes d'absorbance ou de coefficient d'extinction molaire. Cette technique vient en complément de la spectroscopie de fluorescence, qui évalue la lumière émise lors du passage d'un état excité vers l'état fondamental, tandis que l'absorption se réfère à la transition de l'état fondamental vers l'état excité.

Selon la loi de Beer-Lambert, l'absorbance d'une solution est directement liée à sa concentration et à l'épaisseur de l'échantillon. On peut donc recourir à la spectroscopie UV-visible pour établir cette concentration. Cette détermination s'effectue soit à partir d'une courbe de calibration, soit lorsque le coefficient d'extinction molaire est déjà connu. Cette méthode est employée de manière quantitative pour évaluer la concentration d'une entité chimique dans une solution, en s'appuyant sur la loi de Beer-Lambert.

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \epsilon lc \quad (18)$$

I/I_0 : représente la transmittance de la solution (sans dimension).

A : représente l'absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ .

ϵ : représente le coefficient d'extinction molaire (en $l.mol^{-1}.cm^{-1}$). Cela dépend de la longueur d'onde, de la composition chimique de l'entité et de la température.

l : représente la distance optique parcourue dans la solution, elle équivaut à l'épaisseur de la cuvette employée (en cm).

C : désigne la concentration molaire de la solution, exprimée en moles par litre ($mol.l^{-1}$). Pour un gaz, C peut être représenté sous forme de volume inverse (unités de longueur à la puissance trois inversée, cm^{-3}) [73].

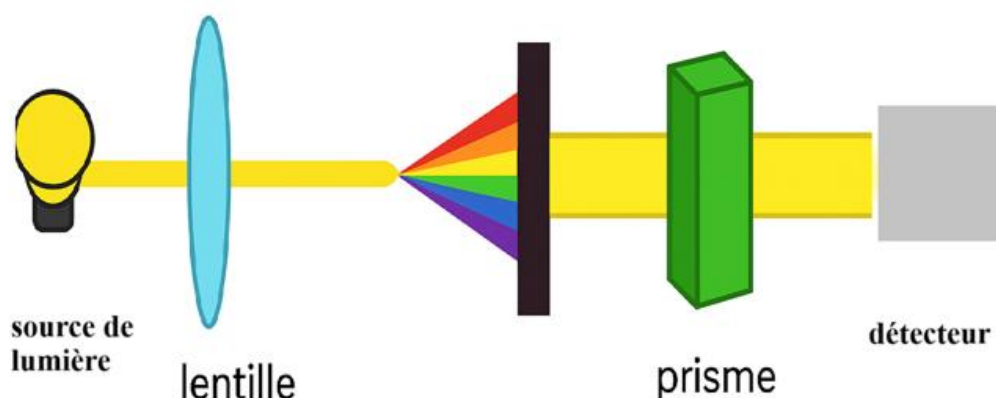


Figure II.9: Diagramme illustrant le fonctionnement du spectrophotomètre UV-visible, monofaisceau [73].

Chapitre II : Résultats & Discussions

I.10 Introduction

Notre étude se concentre sur l'adsorption de deux colorants : la Verte Malachite (VM) et le Dianix Navy CC (DNCC) sur une bentonite modifiée par intercalation. Différents paramètres ont été étudiés tels que l'effet du temps, le pH, la concentration initiale des deux colorants (VM et DNCC) la vitesse d'agitation ainsi que la température. On a adopté une analyse par spectrophotométrie UV/Visible pour le suivi les concentrations des deux colorants avant et après adsorption.

I.11 Caractérisations de l'adsorbant

I.11.1 Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est un outil d'analyse essentiel dans plusieurs disciplines scientifiques, permettant une étude exhaustive des structures moléculaires et des groupes fonctionnels de divers composé [81].

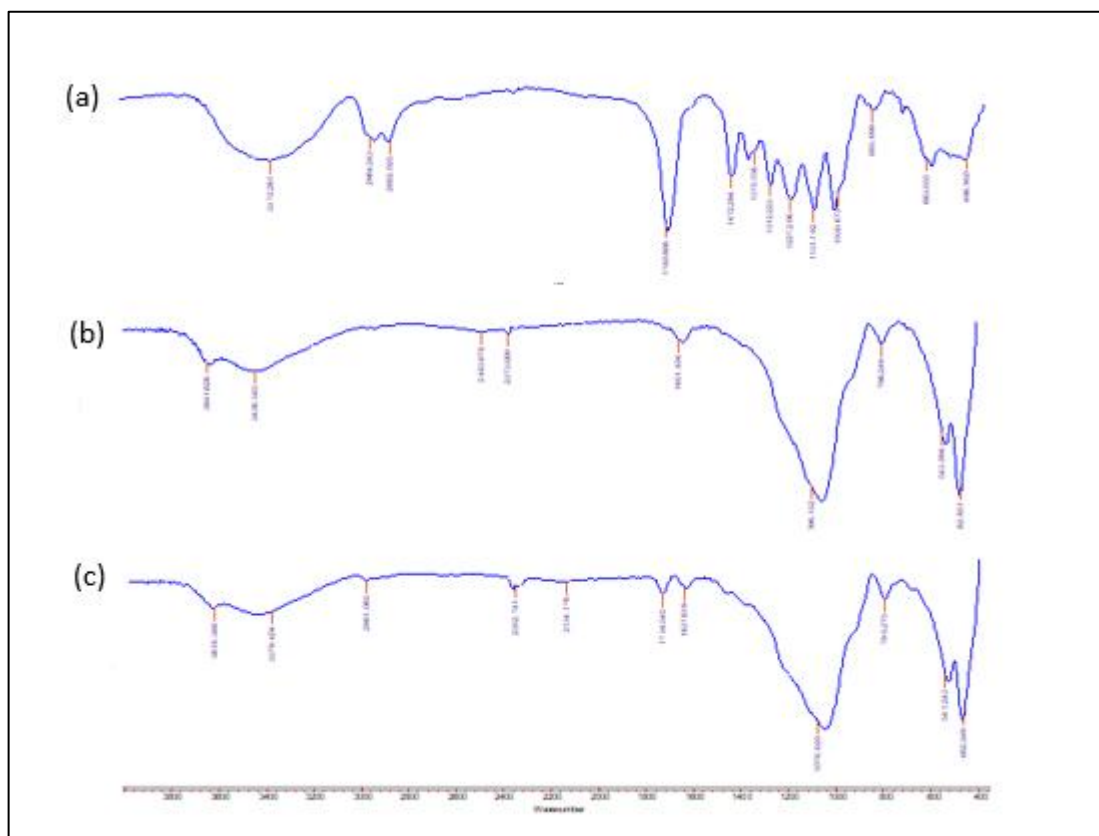


Figure III.1: Spectres IRTF du dendrimère Boltron H20 (a), Bentonite (b) et bentonite + dendrimère (c) [81].

Les spectres infrarouges des trois échantillons sont représentés dans la figure 22.

Le spectre du dendrimère Boltron H₂₀ met en évidence une bande très large et intense centrée autour de 3416 cm⁻¹, correspondant aux vibrations d'élongation (*stretching*) des

groupements hydroxyles –OH, typiques des composés polyols. La présence de bandes à 2924 et 2854 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation asymétriques et symétriques des groupements méthylène ($-\text{CH}_2-$). Les bandes observées à 1105 et 1046 cm^{-1} sont associées aux vibrations d'élongation des liaisons C–O–C et C–O, confirmant la nature poly éthylénique du dendrimère. Les bandes en dessous de 700 cm^{-1} peuvent être attribuées aux modes de vibration du squelette moléculaire.

Le spectre de la bentonite seule montre des bandes caractéristiques des argiles de type smectite. On observe notamment des bandes étroites dans la région 3700–3600 cm^{-1} , en particulier à 3646 et 3444 cm^{-1} , correspondant aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyles structuraux (Si–OH, Al–OH). La bande intense à 1046 cm^{-1} est due au mode stretching du réseau Si–O, caractéristique du squelette silicaté. Les bandes à 694 et 469 cm^{-1} correspondent aux vibrations de déformation du réseau Si–O–Al et Si–O–Mg [88].

Après intercalation du dendrimère Boltron H₂₀ dans la bentonite, plusieurs modifications spectrales significatives sont observées. Tout d'abord, de nouvelles bandes apparaissent à 2924 et 2854 cm^{-1} , correspondant aux vibrations d'élongation asymétriques et symétriques des liaisons C–H, indiquant l'introduction de chaînes organiques (groupes méthylène) du dendrimère dans la structure argileuse. Ces bandes sont absentes dans la bentonite seule, ce qui confirme l'intercalation du polymère. Les bandes caractéristiques de la bentonite (notamment à 1046, 694 et 469 cm^{-1}) sont conservées, bien que légèrement modifiées en intensité et en forme, ce qui traduit une interaction entre les feuillets d'argile et le dendrimère sans destruction de la structure minérale.

I.11.2 Le point de charge zéro (pH pzc)

La détermination du pH_{pzc} d'un adsorbant revêt une grande importance pour les recherches sur l'adsorption. Il s'agit du pH auquel les charges électriques positives et négatives présentes à la surface de l'adsorbant sont en équilibre, résultant de l'adsorption de H_3O^+ et OH^- . Lorsque le pH est inférieur au pH_{pzc}, la surface de l'adsorbant possède une charge positive, tandis qu'à des valeurs supérieures au pH_{pzc}, elle présente une charge négative [80].

Dans des erlenmeyers, 20 mL d'une solution de NaCl à 0,1 M sont mélangés avec 1 mg d'adsorbant. Le pH initial de chaque solution est ajusté entre 1 et 11 à l'aide de solutions de HCl 0,1 M ou de NaOH 0,1 M. Après 24 heures d'agitation, le pH final est mesuré. Le point de charge nulle (pH_{pzc}) correspond au pH initial pour lequel la différence entre le pH final et le pH initial est nulle, c'est-à-dire lorsque la courbe représentant (pH final – pH initial) en fonction du pH initial coupe l'axe des abscisses. À ce point, la surface de l'adsorbant ne porte

globalement aucune charge nette, ce qui signifie qu'elle a une charge nulle, N'est ni globalement positive ni négative.

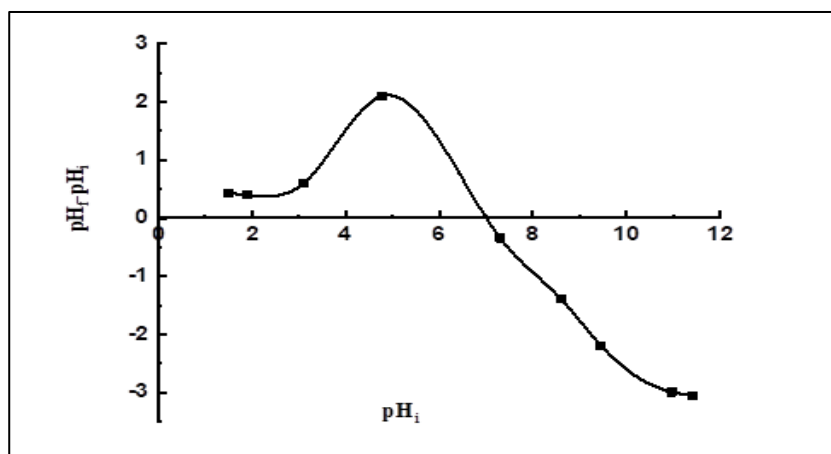


Figure III.2: Point de charge nulle.

Les résultats de la Figure 23 montrent que le pH à la charge nulle (pH_{pzc}) de notre bentonite intercalée est d'environ 6,8, cela signifie que la surface est neutre à ce niveau de pH. A des valeurs de pH inférieur à 6,8, la surface de la bentonite tend à avoir une charge positive, alors qu'au-delà de 6,8, elle prend généralement une charge négative.

I.12 Etude de l'adsorption des colorants VM et DNCC sur une bentonite intercalée

I.12.1 Détermination du temps d'équilibre

Pour déterminer les temps d'équilibre, des volumes de 20 ml sont prélevés de la solution de concentration initial (10 mg/l) pour le vert malachite (VM) et Dianix Navy CC (DNCC) ont été mélangé avec des masses de 1 mg du matériau B₁D sous une température ambiante (20 C°), avec un pH constant (pH = 6,8). L'ensemble est agité mécaniquement à différents temps allant de 2 minutes à 120 minutes sous une agitation de 250 tpm. La séparation de la phase solide et liquide est effectuée par la centrifugation (Ultra-8TL), à une vitesse d'agitation de 600 tpm pendant 5 minutes. Les concentrations finales ont été déterminées par le spectrophotomètre UV-VIS à $\lambda = 620$ nm pour VM et $\lambda = 640$ nm pour le DNCC. Les résultats obtenus sont représentés graphiquement (Rendement d'extraction (R%) et de la capacité d'adsorption (q) sur les Figures 24 et 25.

➤ Cas du colorant Vert Malachite :

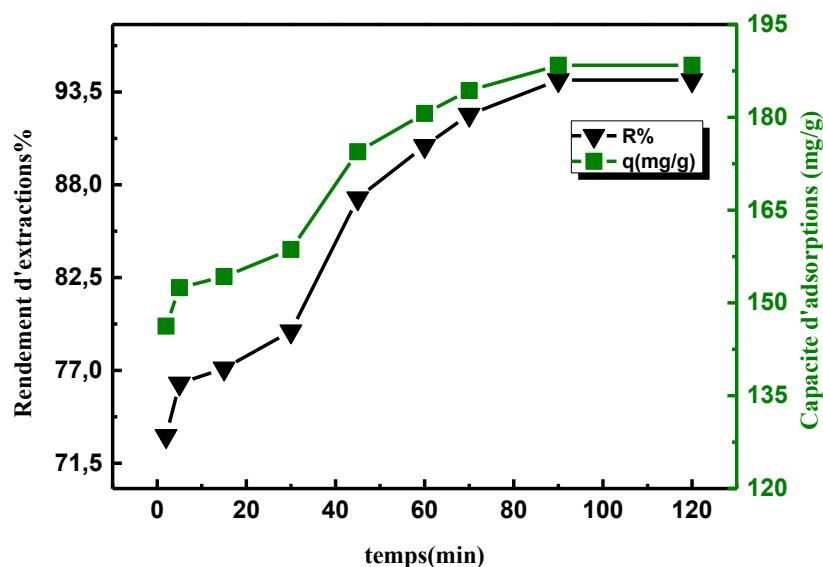


Figure III.3: Cinétique d'adsorption de VM par la BtD, $[VM]_0 = 10\text{mg/L}$, $m = 1\text{mg}$, $V = 20\text{mL}$, $pHi=6.8$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\phi = 250\text{ tpm}$.

De la Figure 24, on remarque que la courbe de la cinétique peut être divisée en trois paliers :

- Le 1^{er} palier, entre 2 et 30 minutes, l'adsorption est très rapide, avec un rendement d'extraction passe de 73,12 % à 79,32 % et une capacité d'adsorption passant de 146,24 à 158,46 mg/g. Dans ce premier palier la cinétique très rapide s'explique principalement par deux facteurs : d'une part, la présence d'un grand nombre de sites actifs disponibles à la surface de la bentonite (BtD) pour fixer les molécules de (VM), et d'autre part, la forte concentration initiale du colorant en solution aqueuse. Ces conditions favorisent une fixation accélérée des molécules de VM sur les sites adsorbants, ce qui entraîne une saturation rapide de la surface du matériau [82].

- Le 2^{ème} palier, entre 30 et 60 minutes, la cinétique d'adsorption ralentit, avec une légère augmentation du rendement d'extraction (passant de 79,32 % à 94,21 %) et de la capacité d'adsorption (évoluant de 158,64 à 188,42 mg/g). Ce ralentissement s'explique par la saturation progressive des sites actifs de la bentonite (BNT) par les molécules de vert de malachite (VM).

- Le 3^{ème} palier, la cinétique se stabilisent et l'équilibre est atteint. Ce comportement peut être expliqué par : La saturation complète des sites actifs du BNT par les molécules du VM, égalité entre le nombre de moles des molécules du colorant qui passe de la phase aqueuse vers la phase solide (adsorption) avec le nombre de moles

du colorant dissous (dissolution) [83]. Dans le cadre de l'optimisation expérimentale, un temps d'agitation de 30 minutes a été appliqué à l'ensemble des extractions du colorant étudié.

➤ **Cas du colorant Dianix Navy CC :**

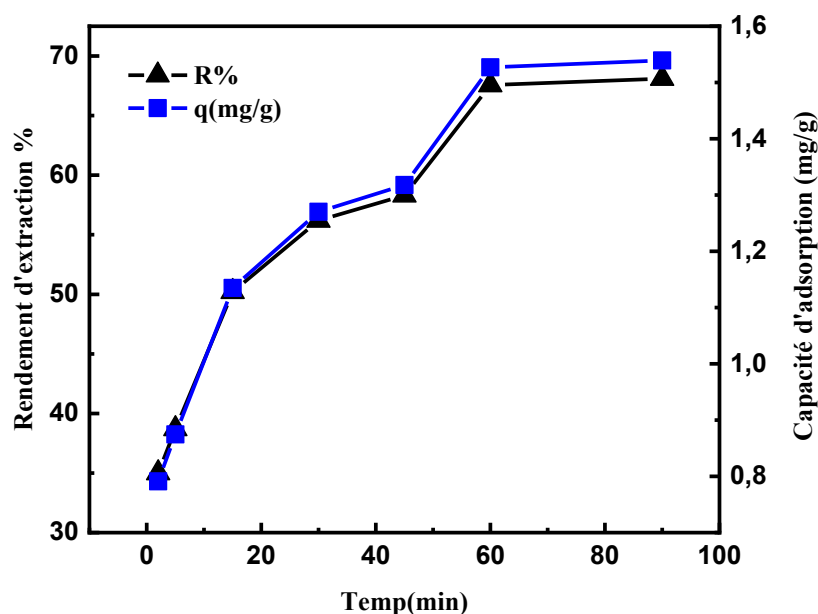


Figure III.4: Cinétique d'adsorption de Dianix Navy CC par la BtD, $[DNCC]_0 = 10\text{mg/L}$, $m = 1\text{ mg}$, $V = 20\text{mL}$, $pH = 5.8$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\phi = 250\text{ tpm}$.

Les résultats de la Figure 30 montrent que le taux d'élimination augmente rapidement pendant les 40 (ou 45) premières minutes, puis augmente plus lentement jusqu'à 60 minutes, moment où il atteint un plateau et reste quasiment constant. Nous montrons aussi que le taux d'élimination maximal du DNCC a été atteint à 60 min avec environ 68%, équivalent à une capacité d'adsorption d'environ 1,48 mg/g (en lisant sur l'axe de droite pour la courbe bleue à 60 minutes). L'augmentation du taux d'élimination dans la première partie pourrait être due au grand nombre de sites actifs sur la surface de la bentonite qui sont occupés par les molécules de colorant. Il devient alors de plus en plus lent pour les molécules du Dianix Navy cc restantes en solution de trouver des sites encore libres jusqu'au temps d'équilibre qui est de 60 min. Ce transfert de masse interne observé dans l'adsorbant est typiquement associé à un phénomène de diffusion se produisant dans ses pores internes [84].

I.12.2 Etude cinétique :

On utilise les modèles cinétiques pour caractériser l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant, ainsi que la cinétique de diffusion des particules à travers l'adsorbant une fois qu'un équilibre thermodynamique est atteint entre la phase liquide et la phase adsorbée. On utilise souvent

plusieurs modèles pour étudier les processus d'adsorption, tels que les cinétiques de pseudo-premier ordre et de pseudo-deuxième ordre, la diffusion interne ainsi que le modèle d'Elovich. Ces méthodes facilitent l'interprétation des données expérimentales dans le but de comprendre la cinétique d'adsorption de VM et Dianix Navy CC par la bentonite modifiée.

I.12.2.1 Modèle cinétique du pseudo 1^{er} ordre :

Ce modèle est exprimé par l'équation :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (2)$$

L'équation du pseudo-premier ordre, sous sa forme linéaire, est décrite par l'équation suivante :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (3)$$

Avec :

K_1 : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (min^{-1}).

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

q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

T : temps de contact (min)

➤ Cas du colorant Vert Malachite :

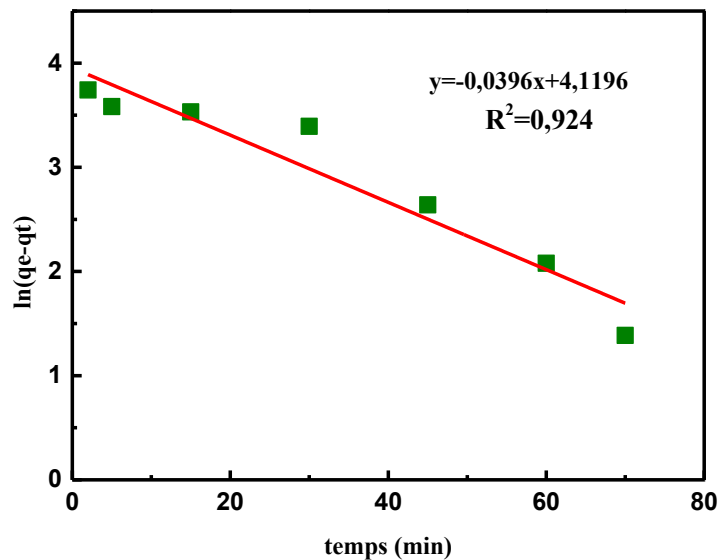


Figure III.5 : Modèle cinétique « pseudo-premier-ordre » appliqué à l'adsorption colorant VM par la BtD, $[VM]_0 = 10\text{mg/L}$, $m = 1\text{mg}$, $V = 20\text{mL}$, $\text{pHi}=6.8$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\phi = 250 \text{ tpm}$.

➤ Cas du colorant Dianix Navy CC :

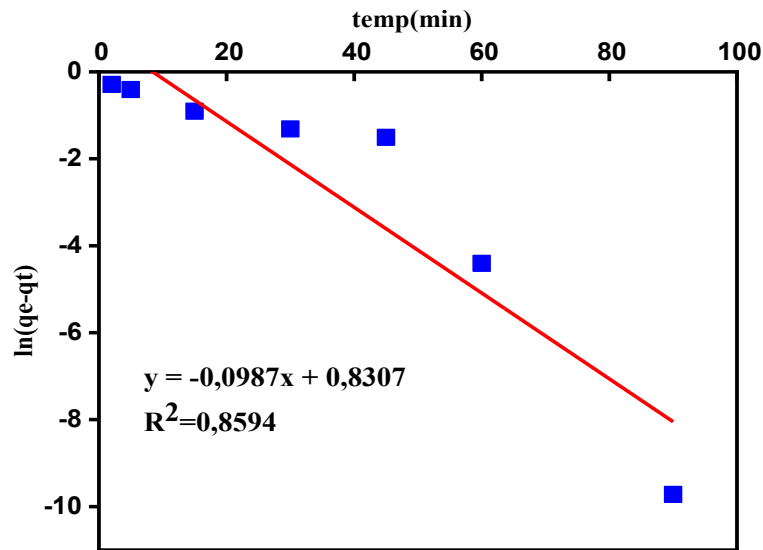


Figure III.6: Modèle cinétique « pseudo-premier-ordre » appliqué à l'adsorption de colorant Dianix Navy CC par la BtD. $[DNCC]_0 = 10 \text{ mg/L}$, $m = 1 \text{ mg}$, $V = 20 \text{ mL}$, $pH = 5.8$, $T = 20^\circ \text{C}$, $\phi = 250 \text{ tpm}$.

I.12.2.2 Modèle de pseudo second ordre :

L'équation du modèle de pseudo-second ordre est donnée par :

$$\frac{dq_t}{dq_e} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

L'équation linéaire est donnée par :

$$\frac{1}{q_t} = \left(\frac{1}{q_e \cdot k_2} \right) \cdot \frac{1}{t} + \frac{1}{q_e} \quad (5)$$

D'où :

k_2 La constante de vitesse pour une cinétique de pseudo second ordre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

q_e La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

q_t La capacité d'adsorption à l'instant (t) (mg/g).

On obtient la constante de vitesse k_2 en traçant la courbe de t/q_e en fonction du temps (t).

➤ Cas du colorant Vert Malachite :

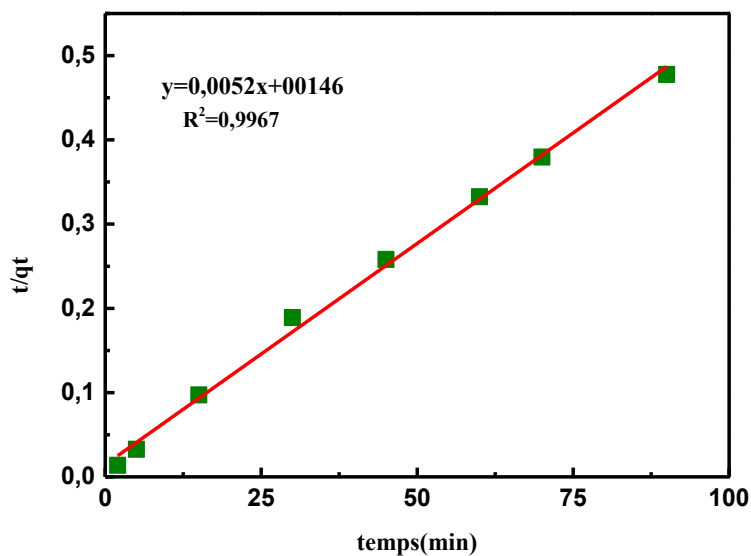


Figure III.7 : Modèle cinétique « pseudo-second-ordre » appliqué à l'adsorption colorant VM par la BtD. $[VM]_0 = 10\text{mg/L}$, $m = 1\text{mg}$, $V = 20\text{mL}$, $pHi=6.8$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\phi = 250\text{ tpm}$.

➤ Cas du colorant Dianix Navy CC :

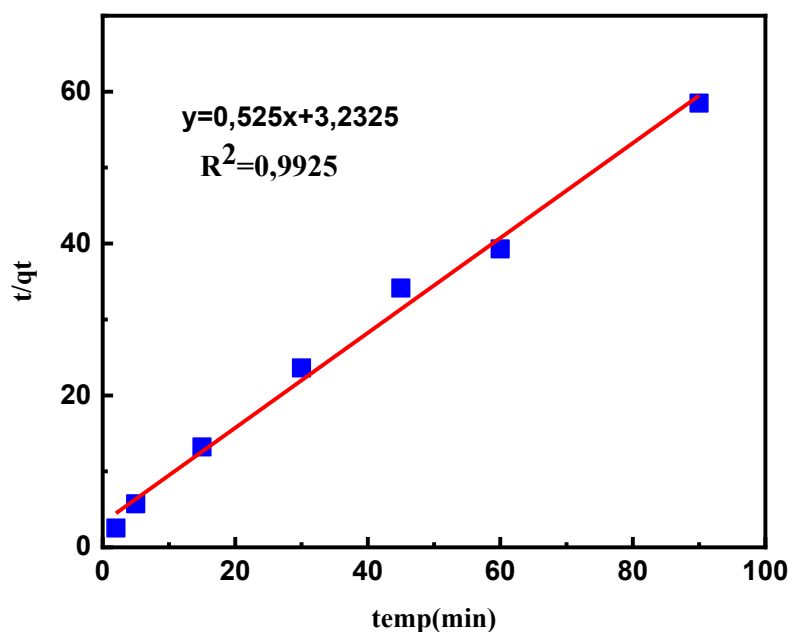


Figure III.8 : Modèle cinétique « pseudo-second-ordre » appliqué à l'adsorption de colorant Dianix Navy CC par la BtD, $[DNCC]_0 = 10\text{mg/L}$, $m=1\text{ mg}$, $V=20\text{mL}$, $pHi=5.8$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\phi = 250\text{ tpm}$.

I.12.2.3 Modèle de diffusion intra-particulaire :

L'application extensive du modèle de diffusion intra-particulaires a permis de décrire le processus de transfert de masse à l'intérieur des particules adsorbants.

L'équation linéaire de ce modèle est donnée par :

$$Q_t = K_d \sqrt{t} + C \quad (6)$$

Avec :

K_d : La constante de la diffusion intra particule de Weber en $(mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1/2})$.

Q_t : Quantité adsorbée au temps t $(mg \cdot g^{-1})$.

C : La valeur de l'épaisseur de la couche limite.

t : temps (min) .

➤ Cas du colorant Vert Malachite :

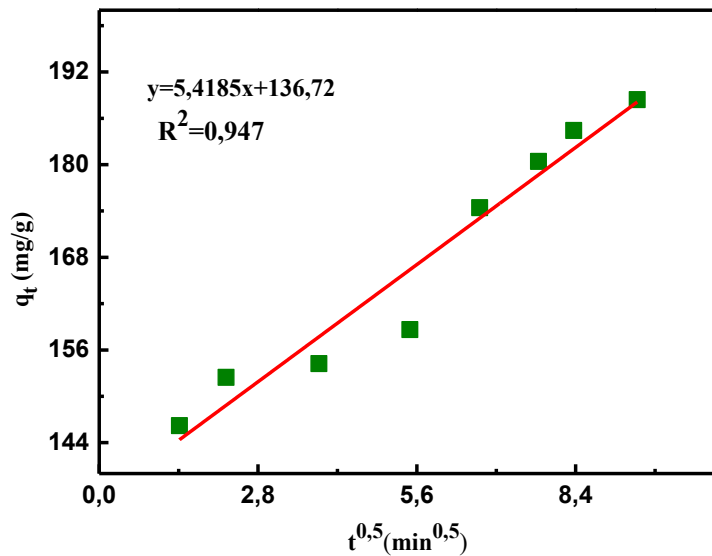


Figure III.9 : Modèle cinétique de diffusion intra particulaire appliqué à l'adsorption colorant VM par la BtD. $[VM]_0 = 10mg/L$, $m = 1mg$, $V = 20mL$, $pHi=6.8$, $T = 20^{\circ}C$, $\phi = 250 tpm$.

➤ Cas du colorant Dianix Navy CC :

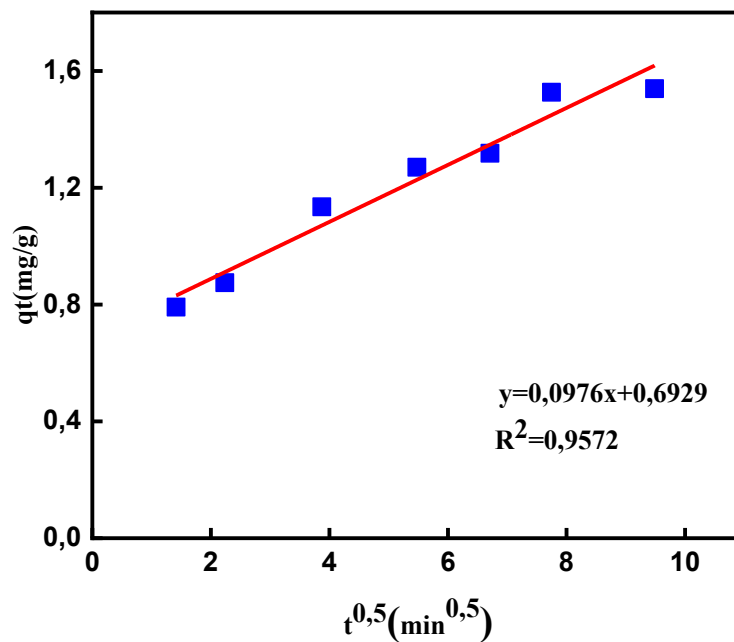


Figure III.10 : Modèle cinétique de diffusion intra particulaire appliqué à l'adsorption de colorant Dianix Navy CC par la BtD, $[DNCC]_0 = 10 \text{ mg/L}$, $m = 1 \text{ mg}$, $V = 20 \text{ mL}$, $pH_i = 5.8$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\phi = 250 \text{ tpm}$.

I.12.2.4 Model d'Elovitch :

Le modèle d'Elovich permet de modéliser l'adsorption chimique sur des surfaces non uniformes.

Il s'exprime par l'équation suivante :

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (7)$$

Où :

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

β : constante liée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en $(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1})$, Avec : $t_0 = \frac{1}{\alpha + \beta}$

L'équation d'Elovich est mise en œuvre par la représentation graphique de la courbe

$Q_t = f(\ln t)$.

➤ Cas du colorant Vert Malachite :

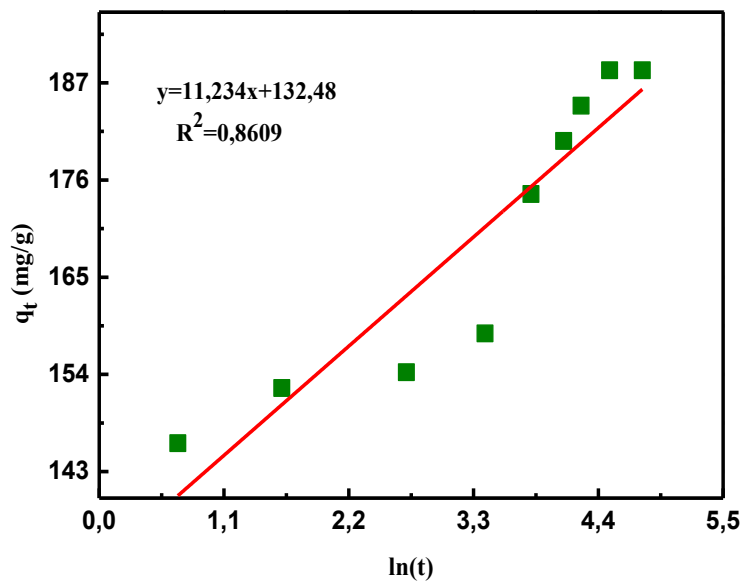


Figure III.11 : Application du modèle d'Elovich à la cinétique d'adsorption de colorant VM, $[VM]_0 = 10\text{mg/L}$, $m = 1\text{mg}$, $V = 20\text{mL}$, $pHi=6.8$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\phi = 250$ tpm.

➤ Cas du colorant Dianix Navy CC :

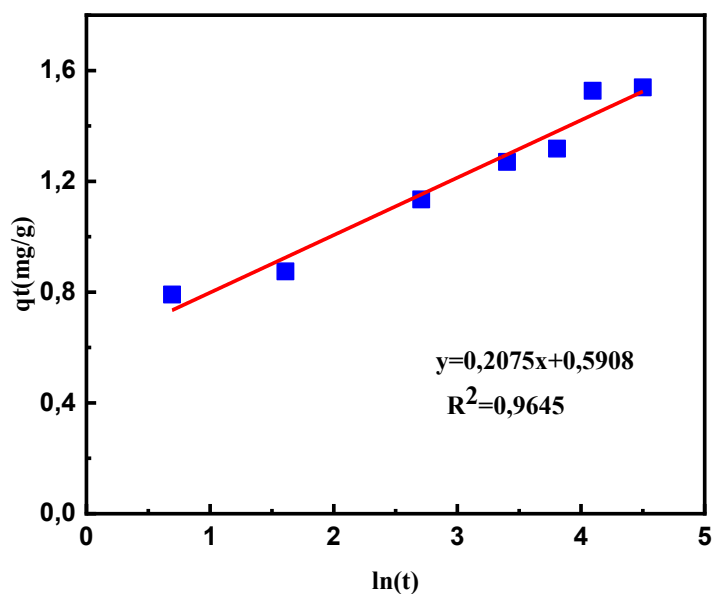


Figure III.12 : Application du modèle d'Elovich à la cinétique d'adsorption de colorant Dianix Navy CC par la BtD, $[DNCC]_0 = 10\text{mg/L}$, $m=1$ mg, $V=20\text{mL}$, $pHi=5.8$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\phi = 250$ tpm.

Les différents résultats des modèles de cinétique sont résumés dans les tableaux suivants :

➤ Cas du colorants Vert malachite

Tableau III.1 : Paramètres cinétiques relatifs à l'adsorption du VM par la BtD.

Pseudo 1 ^{er} Ordre	Pseudo 2 ^{ème} Ordre	Model d'Elovitch	Modèle de Diffusion
$R^2 = 0.927$	$R^2 = 0.9967$	$R^2 = 0.8609$	$R^2 = 0.947$
$K_1 = 0.0323$	$K_2 = 0.00185$	$\alpha = 1.48 \times 10^6$	$K_d = 5.4184$
$Q_{exp} = 188.42 (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$Q_{exp} = 188.42 (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$\beta = 0.08901$	$C = 136.72$
$Q_{cal} = 52.17 (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$Q_{cal} = 192.30 (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$t_0 = 6.75 \times 10^{-7}$	

Ce tableau présente les paramètres cinétiques de l'adsorption du vert malachite sur une bentonite modifiée, ajustés selon différents modèles. Qui sont déterminés à partir des pentes et des ordonnées à l'origine des formes linéaires des équations et ont été évalués sur la base des valeurs du coefficient de régression (R^2).

La valeur R^2 du modèle du pseudo-second ordre est de 0,9967, tandis que les valeurs R^2 pour le modèle du pseudo-premier ordre, le modèle de diffusion et le modèle d'Elovitch étaient respectivement de 0,927, 0,947 et 0,8609.

Le fait que le modèle de pseudo-second ordre présente le coefficient de corrélation (R^2) le plus élevé (0,9967), couplé à une excellente concordance entre la capacité d'adsorption expérimentale à l'équilibre ($Q_{exp} = 188,42 \text{ mg/g}$) et la valeur calculée par ce modèle ($Q_{cal} = 192,30 \text{ mg/g}$), indique une très bonne adéquation entre les données expérimentales et les prédictions du modèle.

Ces résultats confirment donc que la cinétique d'adsorption est régie par le modèle de pseudo-second ordre.

➤ Cas du colorant Dianix Navy CC

Tableau III.2 : Paramètres cinétiques concernant l'adsorption du Dianix Navy CC par la BtD.

Pseudo 1er ordre	Pseudo second ordre	Modèle de diffusion intra-particulaire	Model d'Elovitch
$R^2=0.8594$	$R^2=0.9925$	$R^2=0.9572$	$R^2=0.9645$
$K_1=0.0987$	$K_2=6.1583$	$K_d=0.0976$	$\beta=4.81927$
$Q_{exp}=1,53906$	$Q_{exp}=1,53906$	$C=0.6929$	$\alpha=3.5771$
$Q_{cal}=2.2949 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$Q_{cal}=2.2949 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$		$t_0=0.1191$

D'après les paramètres cinétiques indiqués dans le tableau, obtenus à partir des équations linéaires des divers modèles et jugés en fonction des coefficients de détermination (R^2).

Le modèle pseudo-second ordre démontre le coefficient de corrélation le plus élevé ($R^2 = 0,9925$), alors que les valeurs pour les modèles pseudo-premier ordre, diffusion intra particulaire et d'Elovich sont respectivement 0,8594, 0,9572 et 0,9645.

Le modèle de pseudo-second ordre présente le meilleur coefficient de corrélation $R^2=0,9925$, ce qui suggère que la cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo-second ordre.

De plus, la capacité d'adsorption estimée ($Q_{cal} = 2,2949$ mg/g) est légèrement plus élevée que celle obtenue expérimentalement ($Q_{exp} = 1,53906$ mg/g). La ressemblance entre ces deux valeurs ainsi qu'un R^2 élevé confirment l'adéquation de ce modèle.

I.12.3 Etude paramétrique

Pour mettre en évidence l'influence de certains paramètres susceptibles d'affecter le processus d'extraction de différents colorants (Vert malachite et Dianix Navy CC), par la bentonite intercalée, dans le but de déterminer les conditions les plus favorables à cette extraction, une étude paramétrique a été menée.

I.12.3.1 Effet de pH

Le pH affecte l'état de l'analyte et la charge de l'adsorbant, jouant un rôle majeur dans l'adsorption des composés organiques, comme le montrent de nombreuses études [85]. L'étude de l'effet du pH sur l'adsorption du vert malachite (VM) et du colorant Dianix Navy CC ont été effectuées dans des solutions avec différents pH sur une plage de 1 jusqu'au 10. Pour l'ajustement du pH on a utilisé des solutions aqueuses diluée de HCl et de NaOH (0,1 M) et mesuré à l'aide d'un pH mètre (ADWA). Le mélange est agité pendant 30 minutes Pour VM et 60 min pour DNCC, puis séparé et analysé par spectrophotomètre. Les résultats de la variation du taux d'élimination du VM et DNCC en fonction du pH sont représenté dans les Figures 27 et 28.

➤ Cas du colorant Vert Malachite

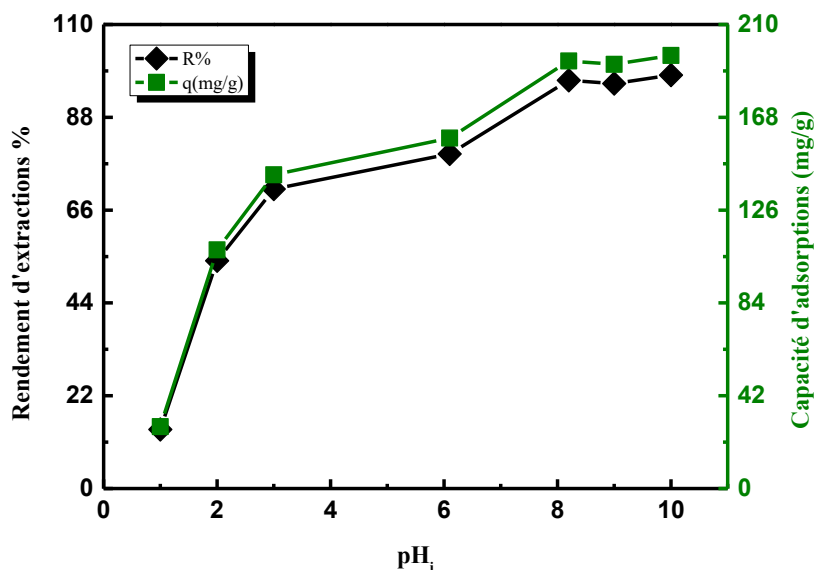


Figure III.13 : Effet de pH sur l'adsorptions de VM par la BtD $[VM]_0 = 10\text{mg/L}$, $m = 1\text{mg}$, $V = 20\text{mL}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\phi = 250\text{ tpm}$.

D'après la courbe, on peut noter que dans des conditions très acides ($\text{pH} \approx 1-2$), le rendement et la capacité d'adsorption se maintiennent à des niveaux très faibles. Lorsque le pH augmente progressivement dans la gamme de 2 à environ 7-8, on observe une amélioration notable et rapide de ces deux paramètres. Pour des valeurs de pH plus élevées, dépassant 8 et allant jusqu'à environ 10,5, le rendement et la capacité d'adsorption atteignent leurs valeurs maximales, se stabilisant sur un plateau avec seulement de légères variations.

L'adsorption du vert malachite (colorant cationique), sur la bentonite modifiée est fortement influencée par le pH initial. En milieu acide ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}=6.8$), la surface positive de l'adsorbant repousse le VM et la compétition avec les ions H^+ limite l'adsorption (faible rendement). Inversement, lorsque le pH augmente au-delà de 6.8, la surface devient négative, favorisant une forte attraction électrostatique avec le colorant cationique. Ceci explique l'augmentation rapide de l'adsorption, suivie d'un plateau maximal ($R\% \approx 99\%$, $q \approx 190\text{ mg/g}$) à pH basique (> 8), confirmant le rôle prédominant des interactions électrostatiques dans ce processus [85].

➤ Cas du colorant Dianix Navy CC :

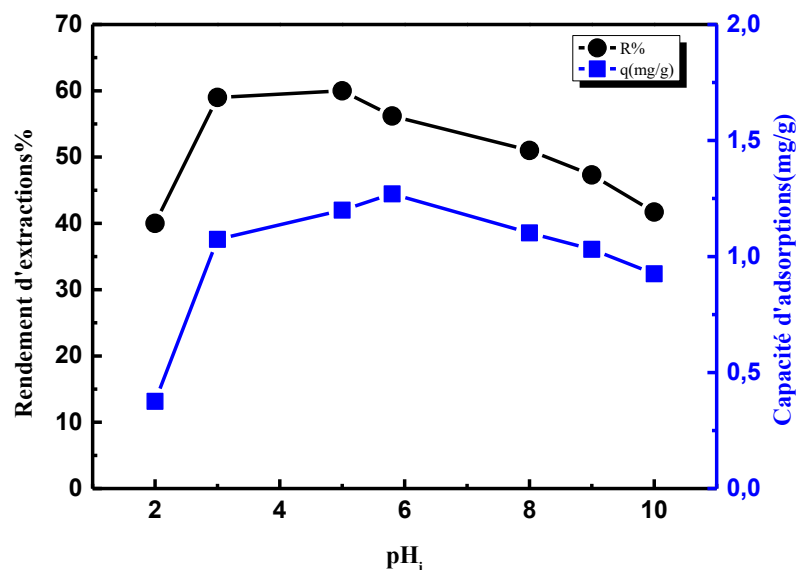


Figure III.14 : Effet de pH sur l'adsorptions de Dianix Navy CC par la BtD, $[DNCC]_0 = 10\text{mg/L}$, $m = 1\text{ mg}$, $V = 20\text{mL}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\phi = 250\text{ tpm}$.

L'étude révèle que l'adsorption est relativement faible à $\text{pH} = 2$, avec un rendement d'environ 40 % et une capacité d'adsorption proche de 0,4 mg/g. Lorsque le pH augmente, passant de 2 à une plage optimale située entre 5 et 6, le rendement et la capacité d'adsorption s'améliorent progressivement. Ainsi, le rendement atteint approximativement 60 % à pH 5, tandis que la capacité d'adsorption culmine à environ 1,15 mg/g à pH 6. Cependant, au-delà de cette zone optimale ($\text{pH} > 6$), on observe une diminution notable et continue des performances d'adsorption. Cette baisse se poursuit jusqu'aux pH les plus élevés, comme le montre le cas de $\text{pH} = 10$, où le rendement chute à environ 42 % et la capacité d'adsorption descend à 0,9 mg/g.

Donc, on peut conclure que :

À pH acide (pH 2), bien que la surface de la bentonite modifiée soit chargée positivement et que le colorant non ionique présente une charge négative en solution [85], l'adsorption reste limitée. La forte concentration en ions H^+ entre en compétition avec le colorant pour les sites d'adsorption, réduisant son piégeage.

L'adsorption est optimale à pH 5-6. Les interactions électrostatiques s'atténuent, mais les groupes hydroxyles (-OH) de la bentonite modifiée forment des liaisons hydrogène efficaces avec le colorant. Des forces secondaires (Van der Waals, interactions hydrophobes) contribuent également [95]

À pH basique ($\text{pH} > 6$), la déprotonation des groupes $-\text{OH}$ en $-\text{O}^-$ altère leur capacité à former des liaisons hydrogène. La surface perd sa charge positive, et les ions OH^- entrent en compétition avec le colorant, diminuant son adsorption.

Ainsi, l'efficacité d'adsorption dépend d'un équilibre entre interactions électrostatiques (dominantes à pH 2), liaisons hydrogène (optimales à pH 5-6) et compétition ionique (négative à pH > 6).

I.12.3.2 Effet de concentration en colorant :

L'effet de la concentration initiale du VM et DNCC sur la bentonite modifier a été étudié en faisant varier la concentration initiale en colorant du VM et DNCC dans la plage de 5 à 50 mg/L, tandis que les autres paramètres étaient maintenus constants (temps de contact : 30 min, pH = 5.8 pour le Dianix Navy CC, et pH=6.8 pour le VM, vitesse d'agitation : 250 tpm, température : 20 °C), les résultats représentés sur la Figure 36 et 37 ci-dessous.

➤ Cas du colorant Vert Malachite :

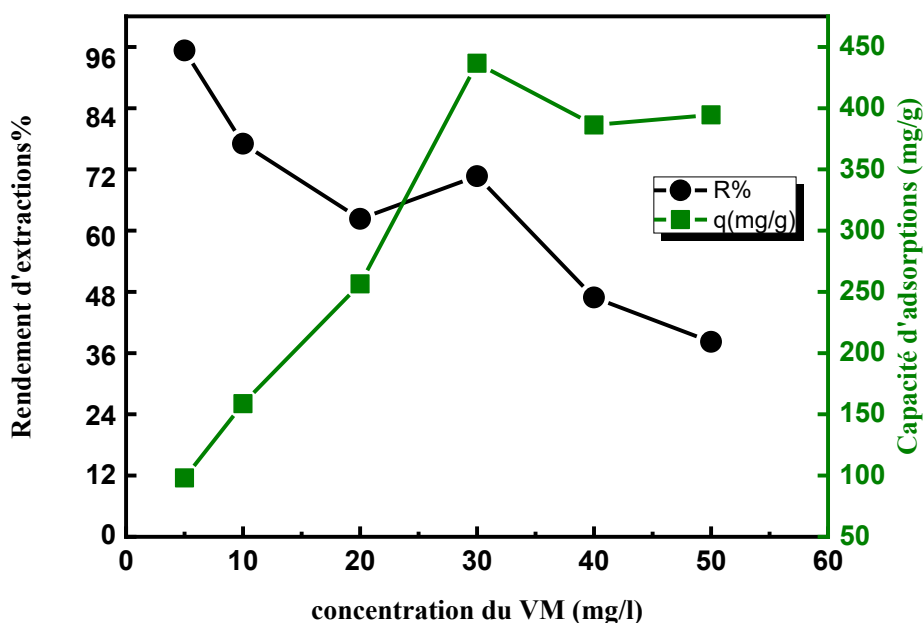


Figure III.14 : Influence de la concentration initiale de VM par la BtD, $m = 1\text{mg}$, $V = 20\text{mL}$, $\text{pHi}=6.8$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\phi = 250\text{ tpm}$.

Au début du processus, le taux d'adsorption atteint 98,11% grâce à l'abondance des sites actifs sur la bentonite modifiée. Cependant, la capacité d'adsorption reste faible (98,07 mg/g) en raison de la faible quantité de colorant disponible.

À faible concentration (5-20 mg/L), la capacité d'adsorption augmente progressivement pour atteindre 256,53 mg/g. Cette croissance montre une utilisation optimale des sites actifs disponibles.

Entre 20-30 mg/L, on observe une nette augmentation de la capacité d'adsorption (jusqu'à 436,65 mg/g). Le rendement augmente modérément, indiquant l'établissement d'un équilibre adsorption-désorption plus stable.

À fortes concentrations (40-50 mg/L), la capacité d'adsorption atteint 394,54 mg/g tandis que le rendement chute à 39,32%, signant la saturation complète des sites actifs. Toute augmentation supplémentaire de concentration ne provoque plus d'adsorption significative.

➤ **Cas du colorant Dianix Navy CC :**

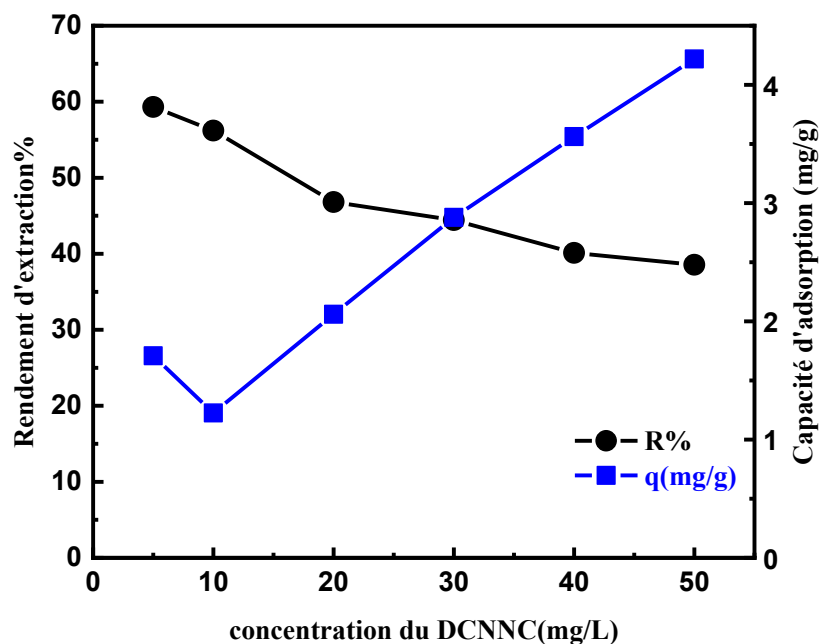


Figure III.15 : Influence de la concentration initiale de colorant Dianix Navy CC par la BtD.
 $m=1$ mg, $V=20$ mL, $pHi=5.8$, $T = 20^{\circ}C$, $\phi = 250$ tpm.

Lorsque la concentration augmente de 5 à 50 mg/L, le pourcentage de rétention (R%) diminue graduellement, passant de 60 % à environ 38 %. Cette diminution s'explique simplement : à faible concentration, les sites actifs de la bentonite sont suffisamment nombreux pour capturer les molécules colorantes mais à mesure que la concentration augmente ces sites deviennent saturés, il n'y a pas suffisamment de place pour retenir toutes les molécules présentes, ce qui entraîne une réduction en pourcentage de l'efficacité d'adsorption.

Cependant, on observe que la quantité de colorant adsorbée par gramme de bentonite (q , exprimée en mg/g) augmente progressivement avec l'augmentation de la concentration du colorant, passant de 2,2 à 4,3 mg/g même si, l'efficacité relative ($R\%$) diminue. En effet, à des concentrations plus élevées, une grande quantité de molécules de colorant se trouvent en solution, ce qui provoque une adsorption améliorée jusqu'à atteindre la capacité maximale de la bentonite (4.3 mg/g).

I.12.3.2.1 Modélisation de l'isotherme d'adsorption :

Les courbes d'adsorption sont essentielles pour identifier le processus d'adsorption et pour mesurer la capacité d'adsorption des colorants sur l'adsorbant. Pour déterminer le modèle qui représente notre système, nous avons expérimenté avec les modèles suivants : Langmuir, Le modèle de Freundlich et celui de Temkin et le modèle de Sips.

I.12.3.2.1.1 L'isotherme de Langmuir :

L'isotherme de Langmuir est exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + C_e \frac{1}{q_m} \quad (9)$$

q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre en ($mg \cdot g^{-1}$).

q_m : La quantité maximum de substance adsorbée par unité de poids de l'adsorbant en $mg \cdot g^{-1}$.

C_e : La concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre en mgL^{-1} .

K_L : La constante d'équilibre de Langmuir en $L \cdot g^{-1}$.

La valeur maximale d'adsorption q_m et les constants K_L sont calculées graphiquement en représentant le rapport C_e/q_e en fonction de C_e .

La valeur maximale d'adsorption q_m et les constants K_L sont calculées graphiquement en représentant le rapport C_e/q_e en fonction de C_e .

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_L} \quad (10)$$

C_i : la concentration initiale du colorant en mg/l

La modélisation des résultats expérimentaux par l'équation de Langmuir I est présentée sur les figures 38 et 39.

➤ Cas du colorant Vert Malachite :

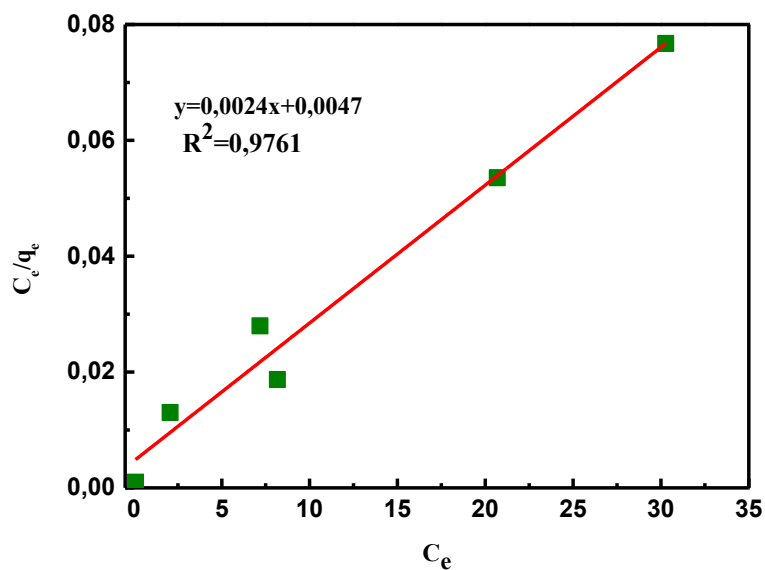


Figure III.16 : Isotherme de Langmuir pour l'extraction de VM par la BtD. $m = 1\text{mg}$, $V = 20\text{mL}$, $pHi=6.8$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\phi = 250\text{ tpm}$.

➤ Cas du colorant Dianix Navy CC :

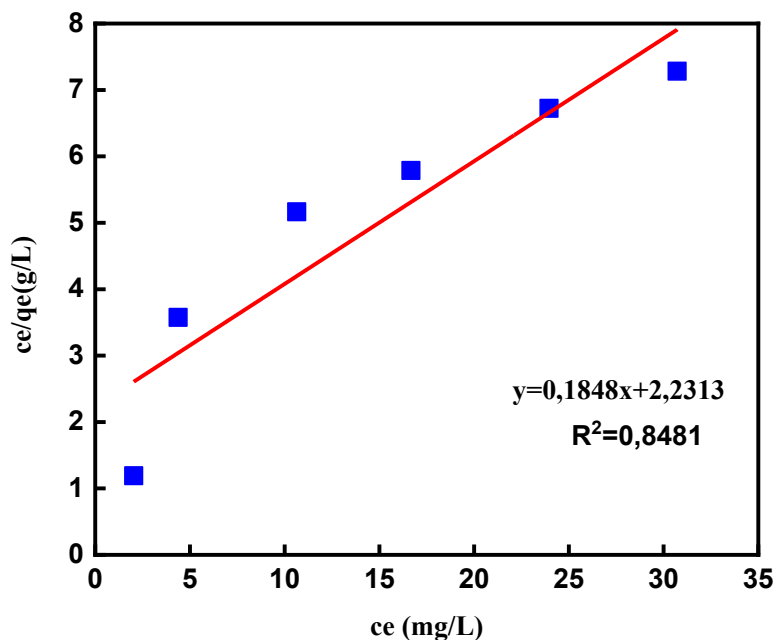


Figure III.17 : Isotherme de Langmuir pour l'extraction de colorant Dianix Navy CC par la Bt modifiée. $m=1\text{ mg}$, $V=20\text{mL}$, $pHi=5.8$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\phi = 250\text{ tpm}$.

I.12.3.2.1.2 L'isotherme de Freundlich :

La forme linéaire de l'isotherme de Freundlich est donnée par l'équation suivante

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (11)$$

Q_e représente la quantité d'adsorbat fixée à l'état d'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g).

C_e La concentration d'adsorption à l'équilibre (mg. L⁻¹)

K_F Et n représentent les constantes spécifiques de Freundlich pour un adsorbant particulier en relation avec un soluté spécifique.

Les figures 40 et 41 illustrent l'application de l'équation linéaire de Freundlich aux données expérimentales.

➤ Cas du colorant Vert Malachite :

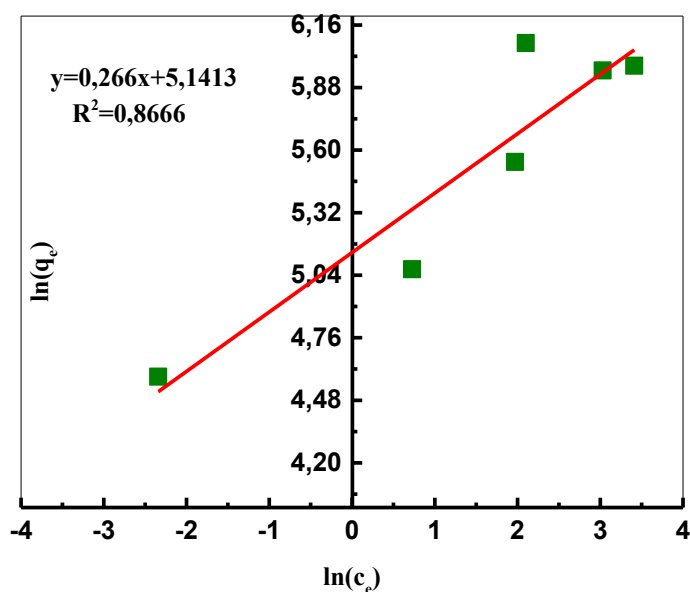


Figure III.18 : Isotherme de Freundlich pour l'extraction de VM par la BtD. $m = 1\text{mg}$, $V = 20\text{mL}$, $pHi=6.8$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\phi = 250\text{ tpm}$.

➤ Cas du colorant Dianix Navy CC :

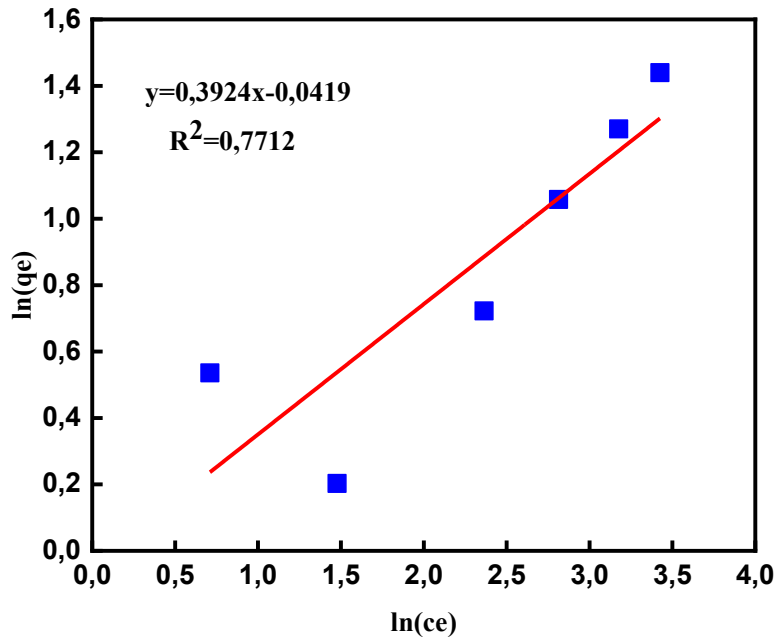


Figure III.19 : Isotherme de Freundlich pour l'extraction de colorant Dianix Navy CC par la B_tD $m=1$ mg, $V=20$ mL, $pHi=5.8$, $T = 20^{\circ}C$, $\phi = 250$ tpm.

I.12.3.2.1.3 Modèle de Sips :

Le modèle Sips, qui se compose de trois paramètres, est le plus approprié pour l'adsorption en monocouche. Il est capable de décrire des systèmes qui sont homogènes ou hétérogènes.

L'équation linéaire du modèle isotherme de Sips est donnée par l'équation

$$\ln\left(\frac{q_t}{q_e - q_t}\right) = \ln K_s + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (13)$$

Avec : $1/n$: Il s'agit de l'exposant du modèle Sips.

K_s : La constante de Sips, exprimée en L.mg⁻¹

On détermine graphiquement les constantes K_s et n .

L'application de l'équations linéaire du modèle isotherme de Sips est représenté sur les figures

➤ Cas du colorant Vert Malachite :

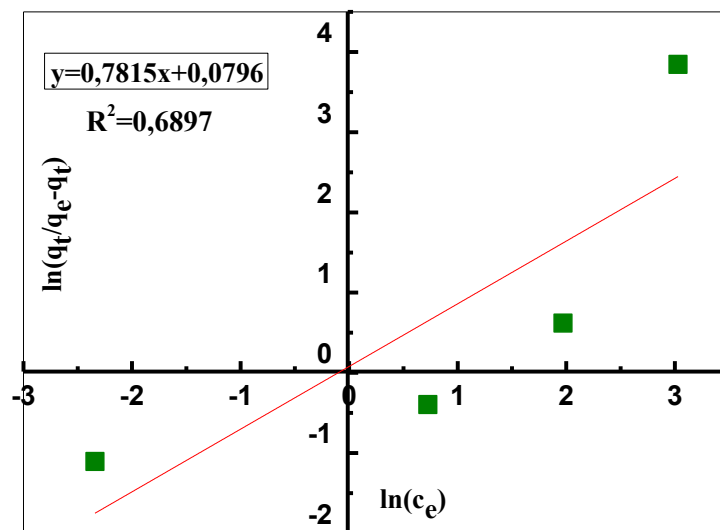


Figure III.20 : Isotherme de Sips pour l'extraction de VM par la BtD, $m = 1\text{mg}$, $V = 20\text{mL}$, $pHi=6.8$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\phi = 250\text{ tpm}$.

➤ Cas du colorant Dianix Navy CC :

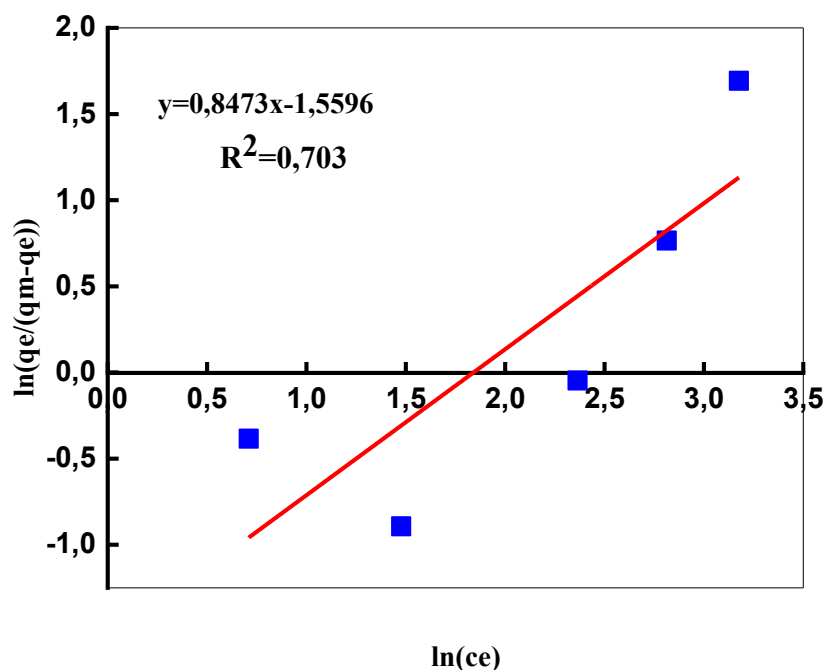


Figure III.21 : Isotherme de Sips pour l'adsorption de colorant Dianix Navy CC par la BtD $m=1\text{ mg}$, $V=20\text{mL}$, $pHi=5.8$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\phi = 250\text{ tpm}$.

I.12.3.2.1.4 Isotherme de Temkin :

L'équation linéaire de Temkin est donnée par la relation suivante :

$$q_e = B_1 \ln k_T + B_1 \ln C_e \quad (14)$$

La constante B_1 est liée à la chaleur d'adsorption et déterminée graphiquement.

L'application de l'équation linéarisée de Temkin aux résultats expérimentaux est représentée sur les figures 44 et 45.

➤ **Cas du colorant Vert Malachite :**

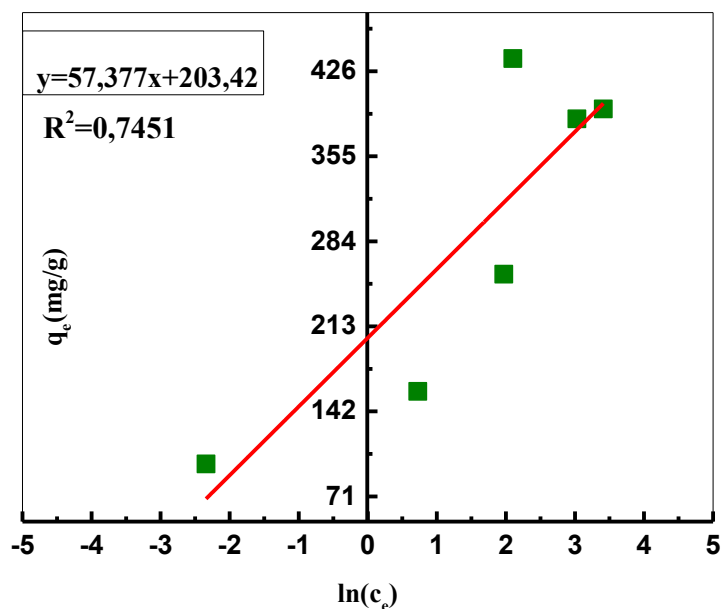


Figure III.22 : Isotherme de Temkin pour l'extraction de VM par le BtD. $m = 1\text{mg}$, $V = 20\text{mL}$, $pH = 6.8$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\phi = 250\text{ tpm}$.

➤ Cas du colorant Dianix Navy CC :

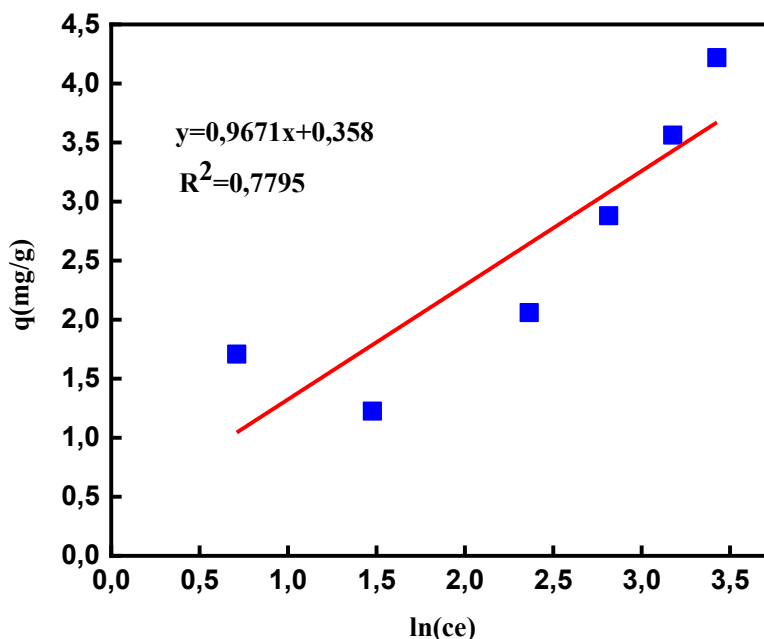


Figure III.23 : Isotherme de Temkin pour l'adsorption de colorant Dianix Navy CC de par la B₁D. $m=1$ mg, $V=20$ mL, $pH_i=5.8$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\phi = 250$ tpm.

Les paramètres des isothermes de Langmuir, Freundlich, D-R, Temkin et Sips des deux colorants sont représentés dans les tableaux suivantes :

➤ Cas du colorant Vert Malachite :

Tableau III.4 : Les paramètres des isothermes de Langmuir, Freundlich, D-R, Temkin et Sips. Pour l'adsorption de colorant VM par la B₁D

Langmuir	Freundlich	Sips	Temkin
$R^2=0.9761$	$R^2=0.8666$	$R^2=0.703$	$R^2=0.7451$
$Q_m=416.6660(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$n_F=3.75593$	$n=1.2795$	$B_1=57.377$
$K_L(=1.9583(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}))$	$K_F=170.9378(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_s=1.0828(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_T=34.6501(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$

Les mécanismes d'adsorption et les interactions entre l'adsorbant (bentonite) et l'adsorbat (colorant vert malachite) peuvent être décrits par les modèles d'isothermes Langmuir, Freundlich, Sips et Temkin.

Les résultats ont révélé que le modèle de Langmuir ($R^2 = 0.9761$) était plus adapté à l'adsorption. Ce coefficient de corrélation assez important indique une excellente concordance des données, suggérant que l'adsorption se produit probablement sous forme de monocouche sur

une surface plutôt uniforme. L'estimation de la capacité maximale d'adsorption ($Q_m = 416,67$ mg/g) est particulièrement élevée, indiquant ainsi la forte affinité de la bentonite pour le colorant VM. Cette constatation est confirmée par la constante de Langmuir ($K_L = 1,9583$ L/mg), qui indique que les interactions entre le colorant et les sites actifs de l'argile possèdent une certaine importance.

Le modèle de Freundlich offre un ajustement acceptable, même s'il est légèrement moins convaincant ($R^2 = 0,8666$). Sa constante de capacité ($K_F = 170,94$ mg/g) et le paramètre $n = 3,76$ (>1) mettent en évidence une adsorption favorable, suggérant que la surface pourrait avoir un certain degré d'hétérogénéité, mais pas de manière dominante. Le modèle de Langmuir ($R^2 = 0,703$) et le modèle de Temkin ($R^2 = 0,7451$) démontrent clairement leur incompatibilité avec les données expérimentales car ils permettant d'obtenir un mauvais ajustement.

➤ Cas du colorant Dianix Navy CC :

Tableau III.5 : Les paramètres des isothermes de Langmuir, Freundlich, D-R, Temkin et Sips. Pour l'adsorption de colorant Dianix Navy CC par la B₁D.

Langmuir	Freundlich	Sips	Temkin
$R^2=0.8481$	$R^2=0.7712$	$R^2=0.703$	$R^2=0.7795$
$Q_m=5.4112(mg.g^{-1})$	$n_F=2.5484$	$n=1.1802$	$B_1=0.9671$
$K_L=12.0740(L.mg^{-1})$	$K_F=0.95896(mg.g^{-1})$	$K_S=0.2102(mg.g^{-1})$	$K_T=1.4486(mg.g^{-1})$

En se basant sur les coefficients de corrélation R^2 , l'ajustement des données a été effectuée à l'aide des quatre modèles isothermes mentionnés précédemment.

Le modèle de Langmuir présente le meilleur ajustement ($R^2 = 0.8481$), il montre une bonne corrélation avec les données expérimentales. Ce modèle se base sur l'hypothèse d'une adsorption en monocouche sur une surface homogène. La valeur maximale d'adsorption atteinte ($Q_m = 5,41$ mg/g) et la constante $K_L = 12,07$ L/mg démontrent une forte attraction entre le colorant et les sites actifs de la bentonite. Bien que le modèle de Freundlich soit favorable pour les surfaces hétérogènes, offre ici un ajustement un peu plus faible ($R^2 = 0,7712$). Cependant, le chiffre de $n = 2,54$ reste acceptable car il suggère une adsorption favorable. Ceci indique qu'il y a une certaine variété de sites, mais ce modèle ne semble pas suffisant pour décrire l'ensemble du processus.

Le modèle de Temkin présente un ajustement moins efficace ($R^2 = 0.7795$), tandis que le modèle de Sips, malgré son caractère hybride, ne s'adapte pas idéalement à cette adsorption ($R^2 = 0.703$).

I.12.3.3 Effet de masse :

La figure 46 et 47 montrent l'effet de la masse d'adsorbant sur la capacité d'adsorption de la bentonite vis-à-vis la variation des quantités adsorbées et l'efficacité d'élimination des colorants Vert malachite et Dianix Navy CC. Des expériences ont été réalisées en faisant varier la quantité initiale de l'adsorbant dans la zone : 1 à 15 mg de Bentonite à une température ambiante (20°C) en utilisant un volume total de 20 mL de solution de VM et Dianix Navy CC sous agitation magnétique (250 tr/min), en garde la concentration du colorant constante en solution à 10 mg/L sans ajustement du pH, pendant un temps de contact de 30 min pour VM et 60 min pour DNCC.

➤ Cas du colorant Vert Malachite :

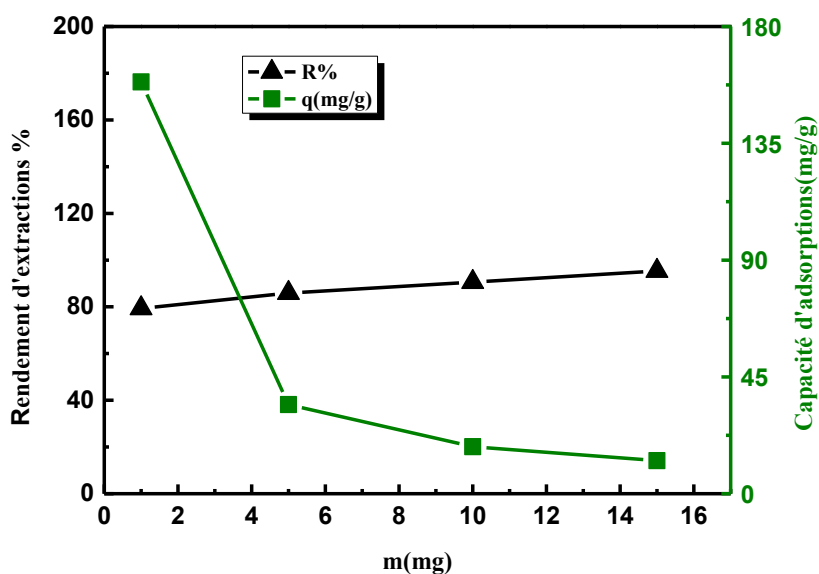


Figure III.24 : Influence de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption de VM, $[VM]_0 = 10\text{mg/L}$,

$$V = 20\text{mL}, pH_i = 6.8, T = 20^\circ\text{C}, \phi = 250\text{ tpm}.$$

On observe que plus on augmente la masse d'adsorbant (de 1 mg à 15 mg), le pourcentage d'adsorption du colorant VM augmente. Ce rendement passe d'environ 80 % à 95 %. Cela s'explique par le fait qu'il y a plus de surface et de sites actifs disponibles pour capter les molécules de colorant.

Inversement au rendement, la capacité d'adsorption (q), qui représente la quantité de colorant adsorbée par unité de masse d'adsorbant, diminue significativement lorsque la masse

de bentonite augmente. Elle chute d'environ 175 mg/g pour 1 mg d'adsorbant à environ 10 mg/g pour 15 mg d'adsorbant.

Quand on utilise peu de bentonite, une petite quantité de bentonite retient beaucoup de colorant, car presque tous les sites d'adsorption sont occupés. C'est pour cela que la valeur de q est élevée.

Mais quand on ajoute plus de bentonite, il y a plus de sites disponibles, alors que la quantité de colorant reste la même. Le colorant se répartit sur toute la bentonite ajoutée, donc chaque portion de bentonite capte moins de colorant, ce qui fait baisser la valeur de q [86].

➤ **Cas du colorant Dianix Navy CC :**

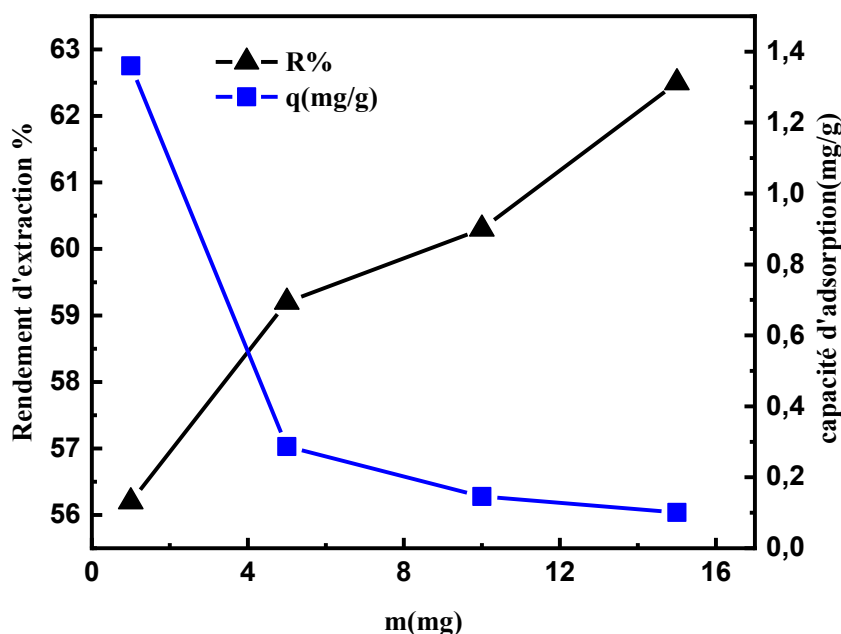


Figure III.25 : Influence de la masse sur l'adsorption de Dianix Navy CC, par la BtD.

$[DNCC]_0 = 10 \text{ mg/L}$, $V = 20 \text{ mL}$, $pH = 5,8$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\phi = 250 \text{ tr/min}$.

On observe que le taux d'élimination du colorant (Rendement d'extraction %) augmente d'environ 56,2 % à environ 62,5 % lorsque la masse de la bentonite augmente de 1 mg à 15 mg. Ceci s'explique par le fait que plus il y a de bentonite, plus il y a de "places" (sites actifs) disponibles à sa surface pour que les molécules de colorant viennent s'y fixer. Inversement, la quantité de colorant adsorbée par milligramme de bentonite (capacité d'adsorption q , en mg/g) diminue fortement lorsque la masse totale de bentonite augmente. Elle passe d'environ 1,35 mg/g (pour 1 mg de bentonite) à seulement environ 0,1 mg/g (pour 15 mg de bentonite). Cette diminution s'explique par le fait que, la concentration de colorant dans la solution restant constante, il n'y a pas suffisamment de molécules de colorant pour saturer tous les nouveaux

sites d'adsorption disponibles lorsque la masse d'adsorbant augmente. Ainsi, lorsque la masse de bentonite est faible (par exemple, 1 mg), la capacité d'adsorption est élevée, car une plus grande proportion des sites actifs disponibles est occupée par les molécules de colorant [86].

I.12.3.4 Effet de température :

L'impact de la température constitue un paramètre clé dans les processus d'adsorption, particulièrement pertinent pour le traitement des effluents textiles qui sont généralement rejetés à des températures élevées. Ce paramètre permet également de caractériser la nature thermodynamique du processus, révélant si celui-ci est exothermique ou endothermique.

Dans le cadre de cette étude, l'influence de la température sur l'adsorption du colorant VM et DNCC a été évaluée sur une plage de 283°C à 333°C. Les résultats obtenues, illustrées dans les figures 48 et 49.

➤ Cas du colorant Vert Malachite :

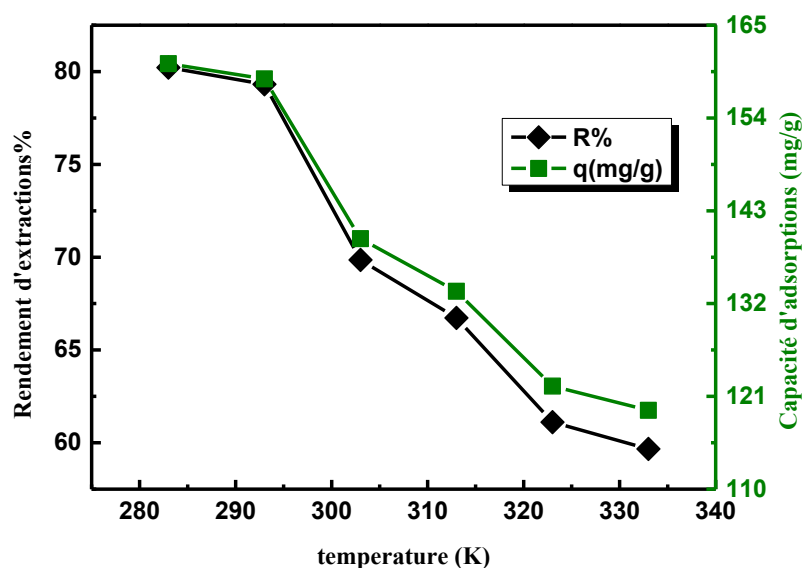


Figure III.26 : Influence de la température de l'adsorbant sur l'adsorption de VM. $[VM]_0 = 10\text{mg/L}$, $m = 1\text{mg}$, $V = 20\text{mL}$, $pHi=6.8$, $\phi = 250\text{ tpm}$.

D'après les figures, on constate que l'adsorption diminue avec l'augmentation de la température. Plus précisément, lorsque la température passe de 283 K à 333 K, l'efficacité d'élimination chute de 80,22 % à 59,67 %, tandis que la capacité d'adsorption diminue de 160,44 mg/g à 119,34 mg/g. Ces résultats confirment que le processus d'adsorption est exothermique : il s'accompagne d'un dégagement de chaleur. Ainsi, lorsque la température augmente, le solide adsorbant (la bentonite) s'échauffe, ce qui perturbe l'adsorption en réduisant l'interaction entre les molécules du colorant et la surface active du matériau. Cela se traduit par une diminution progressive des quantités adsorbées.

➤ Cas du colorant Dianix Navy CC :

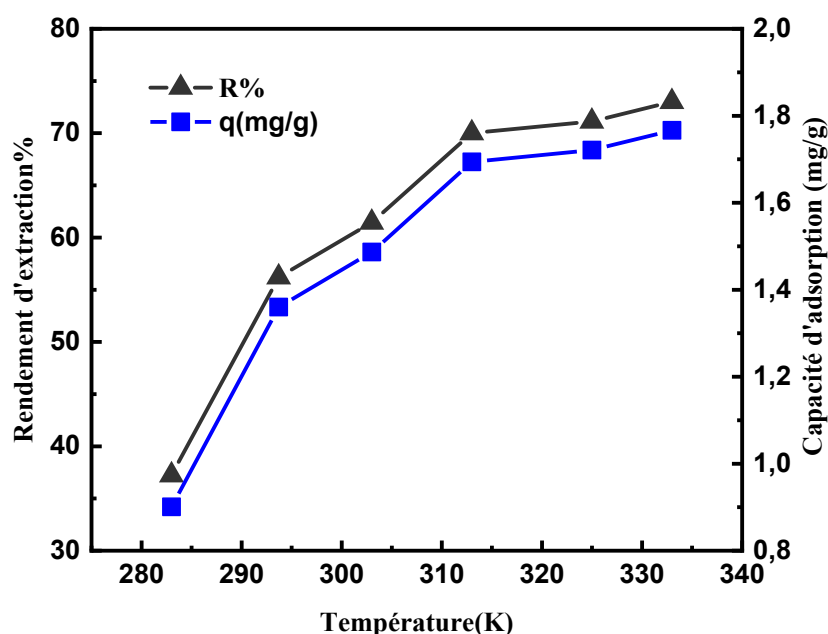


Figure III.27 : Influence de la température sur l'adsorption de Dianix Navy CC [DNCC]₀= 10mg/L, m=1 mg, V=20mL, pH=5.8, $\phi = 250$ tpm.

Le rendement et la capacité d'adsorption augmentent avec l'augmentation de la température. À une température de 10 °C, l'efficacité de l'adsorption du colorant était de 37,22%, tandis qu'à 60 °C, elle a augmenté à 73%, indiquant que l'adsorption est un procédé endothermique [90].

Cela est dû à l'augmentation de la mobilité des molécules et à l'activation d'un plus grand nombre de sites d'adsorption à la surface de la bentonite intercalée. L'élévation de la température favorise ainsi les interactions entre le colorant et l'adsorbant, améliorant l'efficacité du processus d'adsorption [90].

I.12.4 L'étude thermodynamiques

L'adsorption est un processus lié à un échange de chaleur, qui peut être soit exothermique (émission de chaleur) soit endothermique (absorption de chaleur). La différence majeure entre la chimisorption (adsorption chimique) et la physisorption (adsorption physique) est essentiellement basée sur l'énergie d'adsorption [87].

Les équations (15), (16) et (17) expriment les paramètres thermodynamiques de la réaction d'adsorption à l'équilibre : l'enthalpie libre standard ΔG° , l'enthalpie standard ΔH° et l'entropie standard ΔS° . Le tableau 4 présente les valeurs de ces paramètres.

$$\blacksquare \quad K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad (15)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (16)$$

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

Où

- R : est la constante du gaz (8,314 J/mol/K).
- T : est la température absolue (K°).
- K_d : le coefficient de distribution, il est calculé par l'équation :
- Q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).
- C_e : la concentration de polluant restante dans la solution à l'équilibre (mg/L).

Les valeurs de l'enthalpie et de l'entropie ont été calculées à partir du graphique linéaire représentant la variation de $\ln(K_d)$ en fonction de $(1/T)$.

➤ Cas du colorant Vert Malachite

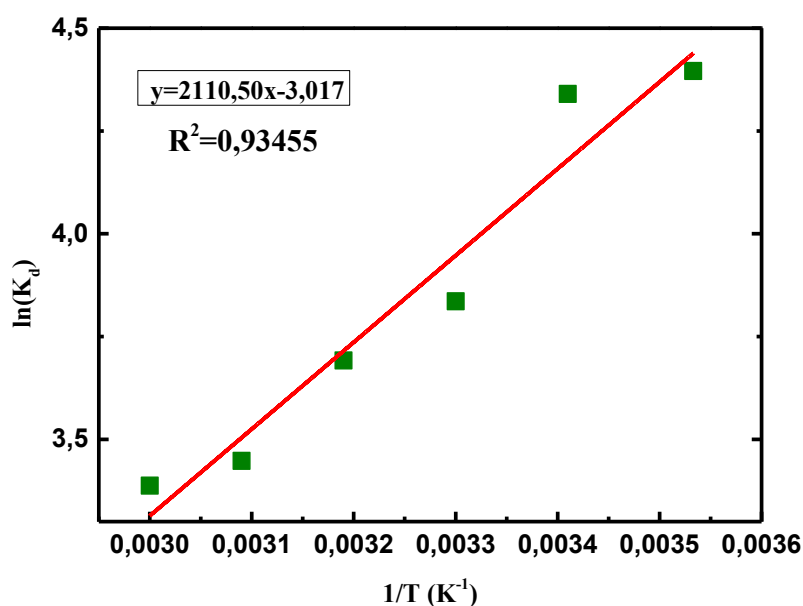


Figure III.28 : Représentation de $\ln(K_d)$ en fonction de la température ($1/T$). $[VM]_0 = 10\text{mg/L}$, $m = 1\text{mg}$, $V = 20\text{mL}$, $pHi=6.8$, $\phi = 250\text{ tpm}$.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 12 :

Tableau III.6 : Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption du VM par la B₇D modifiée.

$T(K)$	$\Delta H^\circ (KJ/mol)$	$\Delta S^\circ (J/mol)$	$\Delta G^\circ (KJ/mol)$	R^2
283	-17.5466	-25.083	-10.4481	0.93455
293			-10.1973	
303			-9.9465	
313			-9.6956	
323			-9.4448	
333			-9.1940	

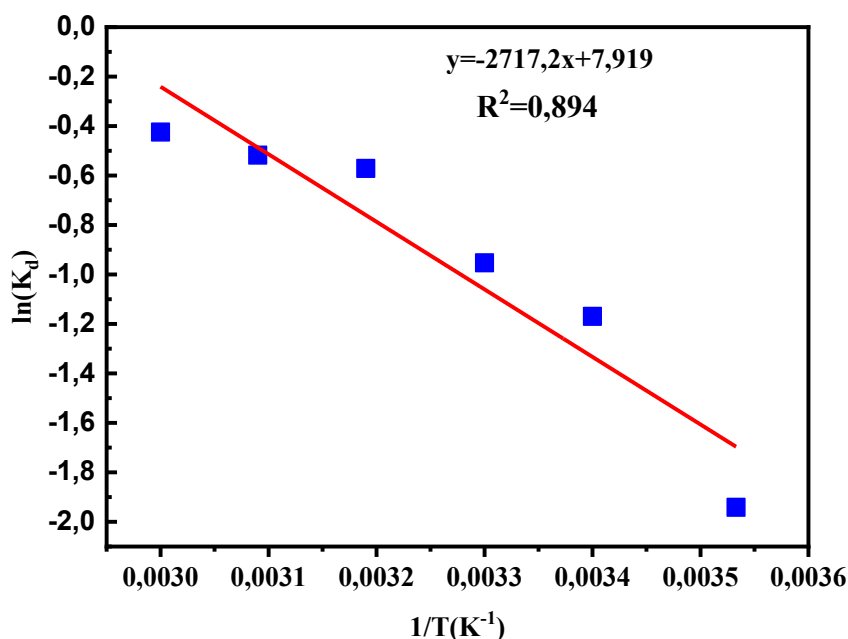
D'après ce tableau sur l'étude thermodynamique de l'adsorption du colorant vert malachite par une bentonite modifiée, on peut conclure que :

Le ΔH° négatif, lui, indique que le processus dégage de la chaleur (**exothermique**).

Et la valeur de ΔS° négatif signifie que les molécules de colorant deviennent **plus ordonnées** (ou moins agitées) une fois qu'elles sont fixées, par rapport à leur état libre initial.

Le ΔG° négatif nous dit que l'adsorption se fait naturellement (**spontané**), toute seule. Cependant, quand la température T monte, ce ΔG° devient moins négatif, ce qui signifie que l'adsorption devient un peu moins facile.

➤ **Cas du colorant Dianix Navy CC :**

**Figure III.29:** Représentation de $\ln(K_d)$ en fonction de la température ($1/T$)

$[DNCC]_0 = 10 \text{ mg/L}$, $m = 1 \text{ mg}$, $V = 20 \text{ mL}$, $pH_i = 5.8$, $\phi = 250 \text{ tpm}$.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 13 :

Tableau III.7 : Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption du dianix par la B₁D modifiée.

$T(K)$	$\Delta H^\circ (KJ/mol)$	$\Delta S^\circ (J/mol)$	$\Delta G^\circ (KJ/mol)$	R^2
283	22.7037	66.11	3.99457	0.894
293			3.33347	
303			2.67237	
313			2.01127	
323			1.35017	
333			0.668907	

D'après ce tableau sur l'étude thermodynamique de l'adsorption du colorant dianix Navy par une bentonite modifiée, on peut conclure que :

Le ΔH° positif, lui, indique que le processus est endothermique, c'est-à-dire qu'il a besoin d'absorber de la chaleur pour se produire

Et pour le ΔS° positif il nous montre qu'il y a une augmentation du désordre global du système lorsque le colorant se fixe et cette augmentation du désordre aide l'adsorption à se faire, surtout lorsque la température T est plus élevée

En effet, Le ΔG° positif nous dit que l'adsorption du colorant Dianix ne se fait pas spontanément dans les conditions testées. Cependant, on voit que ce ΔG° diminue (devient moins positif) quand la température T augmente, ce qui signifie que l'adsorption devient plus favorable. [91]

Conclusion

Conclusion générale

L'étude a démontré l'efficacité de la bentonite modifiée par intercalation pour l'adsorption des colorants Vert Malachite (VM) et Dianix Navy CC (DNCC). Les résultats ont révélé que les mécanismes d'adsorption diffèrent selon le colorant :

- L'étude cinétique de l'adsorption du Vert Malachite (VM) et du Dianix® Navy CC (DNCC) sur la bentonite modifiée montre une phase initiale rapide due à la grande disponibilité des sites actifs, suivie d'un ralentissement progressif à mesure que ces sites se saturent. L'équilibre d'adsorption est atteint en environ 90 minutes pour le Vert Malachite avec un rendement $R = 94.21\%$ et en 60 minutes pour le Dianix Navy CC avec un rendement de $R = 67.56\%$.
- Les deux colorants suivent une cinétique de pseudo-second ordre, avec des coefficients de corrélation élevés ($R^2 = 0,9967$ pour VM et $R^2 = 0,9925$ pour DNCC), confirmant une adsorption chimique dominante.
- Le modèle de Langmuir s'ajuste mieux aux données expérimentales ($R^2 = 0,9761$ pour VM et $R^2 = 0,8481$ pour DNCC), suggérant une adsorption en monocouche sur des sites homogènes. La capacité maximale d'adsorption est nettement supérieure pour le VM (416,67 mg/g) comparé au DNCC (5,41 mg/g), reflétant une affinité plus forte de la bentonite pour le colorant cationique.
- L'adsorption du VM est optimale en milieu basique ($pH > 6,8$) en raison des interactions électrostatiques avec la surface négative de la bentonite, tandis que le DNCC atteint un rendement maximal à pH 5-6, favorisé par les liaisons hydrogène.
- Le processus est exothermique pour le VM ($\Delta H^\circ = -17,55$ kJ/mol) et endothermique pour le DNCC ($\Delta H^\circ = +22,70$ kJ/mol), influençant la spontanéité (ΔG° négatif pour VM, positif pour DNCC) et l'ordre du système (ΔS° négatif pour VM, positif pour DNCC).

Ces résultats soulignent le potentiel de la bentonite modifiée par dendrimère comme un adsorbant efficace pour le traitement des effluents contenant des colorants, avec des performances dépendantes de la nature du colorant et des conditions opératoires.

Références

- [1] Chien, S. H., & Clayton, W. R. (1980). Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils. *Soil Science Society of America Journal*, 44, 265–268.
- [2] Haou, S., Guechi, E. K., Benabdesselam, S., & Hamdaoui, O. (s.d.). Effect of ultrasound on biosorption kinetics of Acid Blue 25 from aqueous media by using cycads palm.
- [3] Koller, E. (s.d.). Aide-mémoire génie chimique (2^e éd., pp. 364–365).
- [4] Senesi, N., Chen, Y., Gerstl, Z., Mingelgrin, U., & Yaron, B. (1989). Interactions of toxic organic chemicals with humic substances. In *Toxic Organic Chemicals in Porous Media* (pp. 37–90). Springer.
- [5] Bezzi, N., & Bouaifel, F. B. (s.d.). *Chimie des surfaces et catalyse* (p. 79).
- [6] Barka, N. (2008). L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté [Thèse de doctorat, Université Ibn Zohr].
- [7] Miraou, A. (2016). Analyse et extraction liquide-solide de polluants inorganiques (Th (IV), Nd (III) et Sm (III)) par des extractants magnétiques [Thèse de doctorat, Université Abou Bekr Belkaid].
- [8] Bougdah, N. (2007). Étude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite [Thèse de magister, Université du 20 Août 55].
- [9] Masmoudi, A. (2002). Étude de l'adsorption des colorants sur argiles naturelles modifiées [Thèse de doctorat, Université de Tlemcen].
- [10] Talidi, A. (s.d.). Étude de l'élimination du chrome et du bleu de méthylène en milieu aqueux par adsorption sur la pyrophyte traitée et non traitée [Thèse].
- [11] Salam, I., & Bandoz, T. J. (2005). Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, 264, 307–312.
- [12] Begane, M. (2000). Élimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption. *Annales de Chimie - Paris*.
- [13] Paul, S., Ray, L., Bera, D., & Chattopadhyay, P. (2006). Bioaccumulation of Pb (II) from aqueous solutions by *Bacillus cereus* M116. *Journal of Hazardous Substance Research*, 5(1), 1.
- [14] Argun, M. E., Dursun, S., Ozdemir, C., & Karatas, M. (2007). Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 141(1), 77–85.
- [15] Gharbi, H. K., & Guentrah, K. (2021). Isothermes d'adsorption d'un polluant de l'industrie textile [Mémoire de master, Université de Mostaganem].
- [16] Mourad, K. (s.d.). Étude de la cinétique et de la thermodynamique d'adsorption de composés phénoliques en mono-solutés et en mélange sur charbon actif. *Laboratoire du Génie des Procédés pour l'Environnement, Université d'Orléans*.
- [17] Sharma, Y. C., & Weng, C. H. (2007). Removal of chromium (VI) from water and wastewater by using riverbed sand: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, 142, 449–454.
- [18] J. Mater. *Journal of Materials and Environmental Science*, 5(6), 1927–1939.

- [19] J. Mater. Journal of Materials and Environmental Science, 5(6), 1927–1939.
- [20] Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451–465.
- [21] Bayo, J. (2012). [Titre manquant]. *Chemical Engineering Journal*, 191, 278–287.
- [22] Wu, F.-C., Tseng, R.-L., & Juang, R.-S. (2009). Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. *Chemical Engineering Journal*, 150(2-3), 366–373.
- [23] Wang, Y., Lin, C., Wang, Z., Chen, Z., Chen, J., Chen, Y., & Fu, J. (2019). Magnetic hollow poly(cyclotriphosphazene-co-4,4'-sulfonyldiphenol)-Fe₃O₄ hybrid nanocapsules for adsorbing Safranin T and catalytic oxidation of 3,3',5,5'-tetramethylbenzidine. *Journal of Colloid and Interface Science*, 556, 278–291.
- [24] Otabbong, E. (1990). Chemistry of Cr in some Swedish soils: Transformation and changes in pH and cation exchange capacity in two soils incubated with potassium chromate. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 21(9-10), 687–703.
- [25] Benaïsa, A. (2017). Optimisation des conditions opératoires de l'extraction de La (III), Cd (II) et Pb (II) par les résines Lewatit TP 207, 214 et 260 [Thèse de doctorat, Université Abou Bekr Belkaid].
- [26] [Identique à [7]].
- [27] Merle, T. (2009). Couplage des procédés d'adsorption et d'ozonation pour l'élimination de molécules bio-récalcitrantes [Thèse de doctorat, INSA Toulouse].
- [28] Benaïsa, A. (2017). Optimisation des conditions opératoires de l'extraction de La (III), Cd (II) et Pb (II) par les résines Lewatit TP 207, 214 et 260 [Thèse de doctorat, Université Abou Bekr Belkaid].
- [29] Koswojo, R., Ultomo, R. P., Ju, Y., Ayucitra, A., Soetaredjo, F., Sunarso, J., & Ismadji, S. (2010). Acid Green 25 removal from wastewater by organo-bentonite from Pacitan. *Applied Clay Science*, 48, 81–86.
- [30] Kannan, N., & Sundaram, M. M. (2001). Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons: A comparative study. *Dyes and Pigments*, 51, 25–40.
- [31] Lian, L., Guo, L., & Guo, C. (2009). Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Ca-bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 161, 126–131.
- [32] Stumm, W., & Morgan, J. J. (1981). *Aquatic Chemistry* (2^e éd.). Wiley-Interscience.
- [33] Travis, C. C., & Etnier, E. L. (1981). A survey of sorption relationships for reactive solutes in soil. *Journal of Environmental Quality*, 10(1), 8–17.
- [34] Elmorsi, T. M. (2011). Equilibrium isotherms and kinetic studies of removal of methylene blue dye by adsorption onto miswak leaves as a natural adsorbent. *Journal of Environmental Protection*, 2(6), 817–827.

- [35] Tóth, J. (1971). State equation of the solid-gas interface layer. *Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae*, 69, 311–317.
- [36] Guesmia, S. (2015). L'adsorption des colorants (bleu de méthylène et chrome III) sur la bentonite [Mémoire de master, Université Mohamed Khider].
- [37] Tizaoui, K. (2019). Élimination des métaux lourds par une argile marneuse : Application aux traitements des lixiviats des déchets urbains « CET de Saf-Saf » [Thèse de doctorat, Université de Tlemcen].
- [38] Murad, E., & Cashion, J. (2004). Clay-sized phyllosilicates. In *Mössbauer Spectroscopy of Environmental Materials and Their Industrial Utilization* (pp. 127–157). Springer.
- [39] Zen, S. (2015). Étude des caractéristiques physicochimiques des argiles de l'Est-Algérien : application à l'adsorption des colorants de tannerie [Thèse de doctorat, Université de Guelma].
- [40] Brown, G. (1989). Structure, crystal chemistry, and origin of the phyllosilicate minerals common in soil clays. In M. B. McBride (Éd.), *Soil Colloids and Their Associations in Aggregates* (pp. 7–38). Springer.
- [41] Brown, G. (1989). Structure, crystal chemistry, and origin of the phyllosilicate minerals common in soil clays. In M. B. McBride (Éd.), *Soil Colloids and Their Associations in Aggregates* (pp. 7–38). Springer.
- [42] Villieras, F., et al. (2009), *Argiles : Histoire d'avenir*, 1re éd., 144 p., Actes Sud.
- [43] Khemakhem, S. (Year). Elaboration de membranes de microfiltration et d'ultrafiltration en céramique à base d'argile tunisienne [Thèse de doctorat, Institution].
- [44] Diatta, M. T. (2016). Matière première argileuse du Sénégal : Caractéristiques et applications aux produits céramiques de grande diffusion [Thèse de doctorat, Université Assane Seck de Ziguinchor et Université de Limoges].
- [45] Gruner, J. W. (1932). The crystal structure of kaolinite. **Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 83*(1-6), 75–88.
- [46] Al-Ani, T., & Sarapää, O. (2008). Clay and clay mineralogy.
- [47] Yildirim, A., & Acay, H. (s.d.). Methylene blue and malachite green dyes adsorption onto *Russula delica*/bentonite/tripolyphosphate. [Journal Title Missing].
- [48] Zhu, Y., Cui, Y., Peng, Y., Dai, R., Chen, H., & Wang, Y. (s.d.). Preparation of CTAB-intercalated bentonite for ultrafast adsorption of anionic dyes and mechanism study. [Journal Title Missing].
- [49] Ahamad, Z., & Nasar, A. (s.d.). Polypyrrole-decorated bentonite magnetic nanocomposite: A green approach for adsorption of anionic methyl orange and cationic crystal violet dyes from contaminated water. [Journal Title Missing].
- [50] Benguella, B., & Yacouta-Nour, A. (s.d.). Élimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin. [Journal Title Missing].
- [51] Belbachir, I., & Makhoukhi, B. (2017). Adsorption of Bezathren dyes onto sodic bentonite from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 75, 105–111.

- [52] Xue, T. L., Ma, S. J., Jiang, L. L., Zhang, X. Y., & Mo, W. (2013). Study on physicochemical properties and application prospect of several typical bentonite. *Applied Mechanics and Materials*, 5(6), 2015–2018.
- [53] Moussaoui, Z. (2012). Intercalation de dendrimères à travers la bentonite sodique [Mémoire de master, Université Abou Bekr Belkaid].
- [54] Rakhimova, N., & Shi, C. (2024). Montmorillonite clays in Portland clinker-reduced, non-clinker cements, and cement composites: A review. *Construction and Building Materials*, 411, 134678.
- [55] Van Olphen, H. (1953). Interlayer forces in bentonite. *Clays and Clay Minerals*, 2(1), 418–438.
- [56] Derafa, G. (s.d.). Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques [Mémoire de magister, Université Setif-1].
- [57] Khalilzadeh Shirazi, E. (s.d.). Investigations on the applicability of bentonite, dolomite and vermicompost as natural adsorbents for the decolorization of textile wastewater.
- [58] Khediri, F., Mrad, A. I., Azzouz, M., Doughi, H., Najjar, T., Mathiex-Fortunet, H., Garnier, P., & Cortot, A. (2011). Efficacy of Diosmectite (Smecta)® in the treatment of acute watery diarrhoea in adults: A multicentre, randomized, double-blind, placebo-controlled, parallel group study. *Gastroenterology Research and Practice*, 2011, 783196.
- [59] Bhattacharyya, K. G., & Gupta, S. S. (2008). Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 140, 114–131.
- [60] Mahmoudi, M., Adib-Hajbaghery, M., & Mashaieghi, M. (2015). Comparing the effects of Bentonite & Calendula on the improvement of infantile diaper dermatitis: A randomized controlled trial. *Indian Journal of Medical Research*, 142, 742–746.
- [61] Thakre, D., Rayalu, S., Kawade, R., Meshram, S., Subrt, J., & Labhsetwar, N. (2010). Magnesium incorporated bentonite clay for defluoridation of drinking water. *Journal of Hazardous Materials*, 180, 122–130.
- [62] Laabd, M., El Jaouhari, A., Chafai, H., Aarab, N., & Albourine, A. (2015). Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monoazoïques sur la polyaniline. [Journal Title Missing].
- [63] Reffas, A. (2010). Étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge Nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café [Thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine].
- [64] Liman, M. L. R., Islam, M. T., Hossain, M. M., Sarker, P., & Dabnath, S. (2020). Coloration of cotton fabric using watermelon extract: Mechanism of dye-fiber bonding and chromophore absorption. *The Journal of The Textile Institute*.
- [65] Bendahma, Y. H. (2019). Étude de la rétention des colorants par des réseaux de polymères acryliques : Application à la dépollution des eaux usées [Thèse de doctorat, Université Abou-Bekr Belkaïd].

- [66] Tafer, R. (2007). Photodégradation directe et induite de micropolluants organiques (cas d'un colorant azoïque) [Thèse de magister, Université Mentouri Constantine].
- [67] Amourache, M. (2019). Étude de l'élimination du bleu de méthylène et de composés organiques toxiques à partir de solutions aqueuses par un biosorbant non conventionnel, *Claviceps purpurea* hébergé par *Elytrigia repens* L. : implications sur la dépollution de l'eau et cas d'études [Thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945 – Guelma].
- [68] Neceri, I. L. (s.d.). Extraction à base de particules magnétiques de polluants organiques et inorganiques.
- [69] Chauhan, V., Gautam, P., & Kanwar, S. S. (2021). Azo dyes: A notorious class of water pollutant, and role of enzymes to decolorize and degrade them. [Book/Journal Title Missing], 20.
- [70] Farias, N. O., Albuquerque, A. F., Santos, A., Almeida, G. C. F., Freeman, H. S., Räisänen, R., & Umbuzeiro, G. A. (2023). Is natural better? An ecotoxicity study of anthraquinone dyes. [Journal Title Missing].
- [71] Berradi, M., Hsissou, R., Khudhair, M., Assouag, M., Cherkaoui, O., El Bachiri, A., & El Harfi, A. (2019). Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs. *Heliyon*, 5(11), e02711.
- [72] Gregory, P. (2000). Industrial applications of phthalocyanines. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 4(4), 432–437.
- [73] Zhang, L., Lu, J., Liu, Q., Guo, Y., Sun, L., Jiang, R., & Song, X. (s.d.). An organic cage-based adsorbent for removing triphenylmethane dyes based on charge-assisted hydrogen bonding. [Journal Title Missing]
- [74] Habache, N. (2022). Modélisation et optimisation de la dégradation d'un colorant toxique par les procédés d'oxydation chimique : Thermique et catalytique [Thèse de doctorat].
- [75] Abouzaid, A. (2001). Étude de différents traitements des effluents de l'industrie textile [Thèse de doctorat, Université Chouaib Doukkali].
- [76] Desoille, H., Scherrer, J., & Truhaut, R. (1987). Précis de médecine du travail (5^e éd.). Masson.
- [77] Hansser. (1984). Tartrazine on trial. *Food and Chemical Toxicology*, 22, 1019–1026.
- [78] Parida, V. K., Singh, N., Priyadarshini, M., Kumari, P., Datta, D., & Tambi, A. (2025). Insights into the synthetic dye contamination in textile wastewater: Impacts on aquatic ecosystems and human health, and eco-friendly remediation strategies for environmental sustainability. [Journal Title Missing].
- [79] Hamri, S. (2013). Étude thermophysique de la diffusion de molécules de bas poids moléculaire dans des réseaux de polymères acryliques [Thèse de doctorat, Université de Bejaia].
- [80] Feddane, S., Oukebdane, K., Didi, M. A., Didi, A., Amara, A., & Larabi, O. (2023). Removal of textile dye Bemacid Red from water using *Casuarina equisetifolia* needles: Kinetic and thermodynamic modeling. *Desalination and Water Treatment*, 289, 248–257.
- [81] Siddique, I. (2024). Exploring functional groups and molecular structures: A comprehensive analysis using FTIR spectroscopy. *SSRN Electronic Journal*.

[82] Al-Sarawy, A., Rasheed, I. G., Hanna, M. A., & Wali, F. K. M. (2005). Removal of some 4-pyrazolone dyes from aqueous solutions by adsorption onto different types of carbon. [Journal Title Missing].

[83] Benabbas, K. (2022). Intensification de la sorption de colorants textiles par la biomasse sèche de lentilles d'eau – Effet de prétraitements chimique et mécanique du biosorbant [Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar].

[84] Hameed, B. H., Din, A. T. M., & Ahmad, A. L. (2007). Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, 141, 819–825.

[85] Ahmadishoar, J., Bahrami, H. S., Movassagh, B., Amirshahi, H. S., & Arami, M. (2017). Removal of disperse blue 56 and disperse red 135 dyes from aqueous dispersions by modified montmorillonite nanoclay. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 23(1), 21–29.

[86] Tizaoui, K. (2019). Élimination des métaux lourds par une argile marneuse : Application aux traitements des lixiviats des déchets urbains « CET de Saf-Saf » [Thèse de doctorat, Université de Tlemcen].

[87] Rezala, H., Romero, A., & Tidjani, N. (2025). Investigating the comparative adsorption of methyl orange and methyl green on commercial bentonite. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 39(4), 643–657.

[88] Madejová, J., & Komadel, P. (2005). Information available from infrared spectra of the fine fractions of bentonites.

[89] Moussavi, G., & Shekoohiyan, S. (2016). The removal of pharmaceuticals from contaminated water and wastewater using zero-valent iron nanoparticles. *Desalination and Water Treatment*, 57(51), 24582–24594.

[90] Bishwas, R. K., Mostofa, S., Alam, M. A., & Jahan, S. A. (2023). Removal of malachite green dye by sodium dodecyl sulfate modified bentonite clay: Kinetics, thermodynamics and isotherm modeling. *Next Nanotechnology*, 3–4, 100021.

[91] Tunali, S., Ozcan, A. S., Ozcan, A., & Gedikbey, T. (2006). Kinetics and equilibrium studies for the adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto calcined-alunite. *Journal of Hazardous Materials*, 135(1–3), 141–148.

Abstrait

Une bentonite modifiée par intercalation d'un dendrimère a été étudiée pour son efficacité à adsorber deux colorants, le vert malachite (VM) et le Dianix Navy CC (DNCC). Le matériau, caractérisé physico-chimiquement, a été soumis à des tests d'adsorption sous différentes conditions. L'étude révèle que le vert malachite s'adsorbe fortement (jusqu'à 416,67 mg/g) grâce à des interactions électrostatiques, un processus jugé spontané et exothermique. En revanche, le Dianix Navy CC, de nature neutre, est retenu par des liaisons hydrogène avec une capacité de 5,41 mg/g, son adsorption étant spontanée mais endothermique. Pour les deux colorants, les modèles cinétiques du pseudo-second ordre et l'isotherme de Langmuir décrivent adéquatement les données expérimentales.

Abstract

This study evaluates a dendrimer-intercalated modified bentonite for the adsorption of two dyes: malachite green (MG) and Dianix Navy CC (DNCC). Following its physicochemical characterization, the influence of various operational parameters was tested. The results indicate strong adsorption of MG (maximum capacity: 416.67 mg/g) due to electrostatic interactions, in a spontaneous and exothermic process. DNCC, being neutral, is adsorbed via hydrogen bonds (maximum capacity: 5.41 mg/g), in a spontaneous and endothermic process. Experimental data for both dyes fit well with the pseudo-second-order kinetic model and the Langmuir isotherm model.

خلاصة

تمت دراسة مادة البنتونيت المعدلة بإقحام مادة dendrimer لمعرفة قدرتها على امتصاص صبغين هما المالاكيت الأخضر (VM) وديانكس نيفي سي سي (DNCC). تم توصيف المادة فيزيائياً وكيميائياً وإخضاعها لاختبارات الامتصاص في ظل ظروف مختلفة. وكشفت الدراسة أن مادة الملكيت الأخضر تمتص بقوة (حتى 416.67 ملغم/غم) بفضل التفاعلات الكهروستاتيكية، وهي عملية تعتبر تلقائية وطاردة للحرارة. أما صبغة Dianix Navy CC ذات الطبيعة المتعادلة، فتم امتصاصها عبر روابط هيدروجينية بقدرة 5.41 ملغم/غم، وكانت العملية تلقائية لكنها ماصة للحرارة. بالنسبة لكلا الصبغين، تصف النماذج الحركية ذات الترتيب الثاني ونموذج لانجموير البيانات التجريبية بشكل كافٍ.