



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie macromoléculaire

Par :

Mlle BELKADI Hadjer

Mlle BENABDALLAH Feryal

Sur le thème

Préparation et caractérisation d'un composite acrylamide/bentonite activé: application à la rétention des métaux et/ou des colorants

Soutenu publiquement le 24 juin 2025 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr BOUSSAID Abdelhak	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr BOURAS Brahim	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur
Mr BENABADJI Kamel Ismet	Professeur	Université de Tlemcen	Encadrant

Année Universitaire : 2025 ~ 2026

Remerciements

Nous remercions Dieu pour la volonté et la connaissance qu'il nous a permis pour accomplir ce travail.

Le présent travail a été réalisé au laboratoire d'application des électrolytes et des polyélectrolytes Organiques (LAEPO) de l'Université ABOU BAKR-BELKAID Tlemcen. Nous tenons tout d'abord à exprimer notre profonde gratitude envers le Directeur, Monsieur le Professeur **BOURAS Brahim**

Nous tenons à témoigner notre profonde reconnaissance à l'ensemble des enseignants du département de chimie et plus particulièrement de la filière chimie macromoléculaire « **Mrs. B. BOURAS, K.I. BENABADJI et T. HOCINE** » pour leurs engagements, leurs consciences et leurs soutiens.

Nous exprimons nos profondes reconnaissances à celui qui a dirigé ce travail, à celui qui été patient et nous a aidé par ses encouragements et n'a pas cessé une seconde à nous donner ses conseils à monsieur **BENABADJI Kamel Ismet**, Professeur à l'université de Tlemcen, qu'il accepte nos remerciements pour l'aide bienveillante qu'il nous a fait bénéficier.

C'est un agréable devoir d'exprimer notre plus sincères reconnaissances à monsieur **BOUSSAID Abdelhak**, Professeur à l'université de Tlemcen, d'avoir accepté la présidence du jury de ce mémoire. Qu'il trouve ici l'expression de nos profonds respects.

Nous tenons à remercier très sincèrement monsieur **BOURAS Brahim**, Professeur à l'Université de Tlemcen pour l'honneur qu'il nous a fait d'accepter avec diligence de juger ce travail.

Un grand merci à **Mr BOURAS Oussama, doctorant au laboratoire** pour son aide, son soutien, ses conseils et ses orientations.

Nous adressons nos remerciements les plus sincères à toute l'équipe au laboratoire (LAEPO) de l'université de Tlemcen et les doctorants **BELAID Abdelaali, KAHOUADJI Chaima**, et à l'ingénieur du laboratoire, **Mme BOUAYAD Souhila**.

Finalement, nous disons à nos amis et nos collègues merci pour tous ces moments simples qui sont devenus inoubliables grâce à vous.

Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail, comme preuve de respect, de
gratitude et de reconnaissance :*

*A mon modèle dans la vie et mon soutien, à la personne qui
m'a appris que la patience est la clé du succès. mon
cher père, que Dieu le protège.*

*À celle dont le sourire est mon but et sous ses pieds est mon
paradis ma chère maman, que Dieu la sauve.*

Aux fleurs de ma vie, mes chères sœurs : Khadidja et Meriem

À mon chère frère Fodil

À mon cher oncle HOCINE Tayeb pour son soutien et ses conseils.

*À mon cher oncle HOCINE Adalkader et À ma chère tante HOCINE
Karima et à toute la famille HOCINE*

*Sans oublier ma binôme Hadjer pour son soutien moral, sa patience et sa
compréhension tout au long de ce projet.*

Je dédie ce travail

A l'homme, mon précieux offre de Dieu, qui doit ma vie, ma réussite et

tout mon respect, mon cher père.

A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à

mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse

mon adorable mère

A ma chère sœur : Rayhana

A mes chers frères : Mohamed El- Amine et Ismail

A mes adorables neveux : Siradj Eddine et Barae

A mon beau frere: Yassine

Un grand merci à ma voisine "Khadija" et ma deuxième maman

A mon oncle Rabah et à sa femme Fatna

Et à toutes mes amies : Amira, Chaima, Wafaa.

Sans oublier mon binôme Feryal pour son soutien moral, sa patience et sa

Compréhension tout au long de ce projet.

Hadjer

SOMMAIRE :

Introduction générale	1
-----------------------------	---

CHAPITRE I SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Partie 1 Les argiles

I.1.1. Généralités sur les argiles	4
I.1.2. Classification des argiles.....	4
I.1.3. La bentonite	5
I.1.3.1. Origine de bentonite.....	5
I.1.3.2. Définition de la bentonite.....	5
I.1.3.3. Structure de la bentonite	5
I.1.3.4. Les types de bentonites.....	6
I.1.4. Les propriétés de la bentonite	6
I.1.4.1. La capacité d'échange cationique (CEC).....	6
I.1.4.2. La surface spécifique.....	7
I.1.4.3. Les propriétés de gonflement.	7

Partie 2 Rappels sur les polyacrylamides

I.2.1. Le monomère acrylamide	8
I.2.2. Le polyacrylamide	8
I.2.3. La polymérisation radicalaire	9
I.2.4. La polymérisation adiabatique.....	10
I.2.4.1. Définition d'un processus adiabatique :	10
I.2.4.2. Utilisation de la technique adiabatique dans la polymérisation :	10
I.2.5. Les matériaux composites	11
I.2.5.1. Définitions.....	11
I.2.5.2. La polymérisation in-situ	12
I.2.5.3. Mélange à l'état fondu	12
I.2.5.4. Mélange en solution.....	13

Partie 3 Les colorants

I.3.1. Définition	14
I.3.2. Application de colorant cristal violet	14
I.3.3. Toxicité de colorant cristal violet	15

Partie 4 Théorie d'adsorption

I.4.1. Définition de l'adsorption	16
I.4.2. Les types d'adsorption	16

I.4.3. Mécanisme d'adsorption.....	17
I.4.4. La cinétique d'adsorption	18
I.4.5. Classification des isothermes d'adsorption.....	19
I.4.6. Etude thermodynamique	21
I.4.7. Modélisation des isothermes d'adsorption	21
I.4.8. Les paramètres influencent l'adsorption	22

CHAPITRE II MATERIELS ET METHODES

II.1. Matériels	23
II.1.1. Petit matériels	23
II.1.2. Produits utilisés.....	23
II.1.3. Appareillage	23
II.2. Méthodes	26
II.2.1. Préparation de l'adsorbant	26
II.2.2. Adsorption du colorant CV.....	27

CHAPITRE III RESULTATS ET DISCCUSIONS

III.1. Synthèse et caractérisation	29
III. 1.1. Analyse Infrarouge	29
III.1.2. Analyse par Diffraction des rayons X (DRX)	30
III.1.3. Analyse Thermogravimétrique.....	31
III.2. Adsorption du colorant cristal violet par le composite AM/BA	32
III.2.1. Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale.....	32
III.2.2 Vérification de la loi de Beer-Lambert	32
III.2.3 Étude du comportement du colorant CV en fonction du pH.....	34
III.2.4 Etude de l'adsorption du colorant violet cristallisé.....	35
a. Détermination de point isoelectrique	35
b. Effet de l'ajout de l'adsorbant sur le pH des solutions de colorant.....	36
c. Effet du pH de la solution de colorant sur la capacité d'adsorption	37
d. Cinétiques d'adsorption du colorant cristal violet par le composite AM/BA	38
✚ Influence du temps de contact sur l'adsorption du colorant	38
✚ Détermination des constantes de vitesse	39
e. Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption	41
f. Effet de la concentration initiale en colorant sur l'adsorption	42
✚ Isotherme d'adsorption	42
✚ Détermination des constantes.....	43

g. Effet de la température	44
➤ Analyse infrarouge après l'adsorption.....	46
❖ Mécanisme proposé	48
Conclusion générale	49
Références bibliographique	51
Résumé.	

Liste des symboles

BA: bentonite activé

AM : acrylamide

AM/BA: le composite acrylamide-bentonite activé

CV : colorant cristal violet

HCl: acide chlorhydrique

KCl: Chlorure de potassium

NaOH: hydroxyde de sodium

UV: Ultra-violet- Visible

IR: Infrarouge

pHPZC: pH de point de charge nulle

A: Absorbance

λ : longueur d'onde (nm)

ϵ : Constante d'extinction molaire ($L \cdot cm^{-1} \cdot mol^{-1}$)

q_t : Les quantités de colorant adsorbé aux temps t (mg/g)

q_e : Les quantités de colorant adsorbé à l'équilibre (mg/g)

C_0 : concentration de la solution du colorant initiale ($mg \cdot L^{-1}$)

C_e : concentrations de la solution du colorant à l'équilibre ($mg \cdot L^{-1}$)

C_t : Concentration de la solution du colorant après fixation au temps t ($mg \cdot L^{-1}$)

R^2 : coefficient de corrélation

K_1 : constante de vitesse d'adsorption pour le model pseudo premier ordre (min^{-1})

K_2 : constante de vitesse d'adsorption pour le modèle pseudo deuxième ordre ($g \cdot min/mg$)

k_{id1}, k_{id2} : constantes de vitesse de diffusion intra-particulaire ($mg/g \cdot mn^{1/2}$)

T: Température (K)

ΔH : variation de l'Enthalpie (J/mol)

ΔS : variation de l'Entropie (J/mol. K)

ΔG : variation de l'enthalpie libre (J/mol)

R: constante des gaz parfaits ($8,314 J/mol \cdot K$)

K: constante de Langmuir

K_F : constate de Freundlich

ΔQ : variation d'énergie d'adsorption (en $J \cdot mol^{-1}$)

K_T : Constante d'équilibre correspondant à l'énergie de liaison maximale ($L \cdot mg^{-1}$)

R_L : paramètre d'équilibre

Liste des figures

Figure I.1: Les types d'argiles.

Figure I.2: Structure de la bentonite.

Figure I.3: Les types de bentonite.

Figure I.4: Les minéraux argileux montrant la capacité d'échange cationique.

Figure I.5: Mécanisme de gonflement de la bentonite.

Figure I.6: Structure du monomère d'acrylamide.

Figure I.7: Structure du polyacrylamide.

Figure I.8 : Mécanisme réactionnel de la polymérisation radicalaire.

Figure I.9: Schéma d'un réacteur adiabatique.

Figure I.10: Schéma de différents types de composites.

Figure I.11: Structure de nanocomposites polyacrylamide-argile par polymérisation in-situ.

Figure I.12: Elaboration de nanocomposites par voie directe en fusion.

Figure I.13: Elaboration de nanocomposites par voie direct en solution

Figure I.14 : Schéma des applications de CV

Figure I.15: Phénomène de physisorption et chimisorption.

Figure I.16: Mécanisme d'adsorption.

Figure II.1: Diffractomètre de rayon X (DRX) de type RIGAKU ULTIMA- IV(LAEP0).

Figure II.2: Spectromètre utilisés dans nôtres étude FTIR/NIR Agilent Carry 600 Séries FTIR.

Figure II.3: Spectromètre Ultraviolet –Visible (UV) OPTIZEN 2120.

Figure II.4: Appareil TA-Q600 couplé DSC/ATG .

Figure III.1: Spectre Infra-rouge de (BA), de l'acrylamide (AM) et du composite AM/BA.

Figure III.2: Diffractogrammes de BA et AM/BA

Figure III.3 : La polymérisation d'acrylamide entre les feuillets de bentonite.

Figure III.4 : Thermogrammes ATG et DTG de BA, PAM et du composite AM/BA.

Figure III.5: Spectre visible du colorant CV à différentes concentrations (pH=7,8).

Figure III.6: Courbe d'étalonnage du colorant CV (pH=7,8 et $\lambda_{max}=590$).

Figure III.7: Spectres visible de CV à différents pH (C = 20 mg/L).

Figure III.8: Détermination de pH_{PCZ} pour AM/BA ([KCl] = 0.1N, V= 50 mL, m_{AM/BA} = 50 mg.)

Figure III.9: Effet du pH sur la capacité d'adsorption du colorant CV (dose de l'adsorbant = 25 mg, [CV] = 20 mg/L et v = 40 mL, t = 180 min, T = 295,15 K).

Figure III.10 : Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption du colorant CV (dose de l'adsorbant=25 mg, [CV] = 20 mg/L et V= 40 mL, pH = 7,8, T = 295,15 K)

Figure III.11 : Modèle cinétique de pseudo premier ordre et pseudo-deuxième ordre pour la l'adsorption de CV (dose de l'adsorbant = 25mg, [CV] = 20 mg/L et V= 40 mL, pH = 7,8, T=295,15 K).

Figure III.12 : Modèle cinétique de Diffusion intra - particulaire pour l'adsorption de CV (dose de l'adsorbant = 25mg, [CV] = 20 mg/L, V = 40 mL, pH = 7,8, et T = 295,15 K).

Figure III.13 : Effet de la masse de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption et sur le pourcentage d'adsorption du colorant de CV ([CV] = 20 mg/L, V = 40 mL, Ph = 7,8, temps = 60 min et T = 295,15 K).

Figure III.14.a : Effet de la concentration initiale en colorant sur la capacité d'adsorption et sur le pourcentage d'adsorption du colorant CV et le modèle de Freundlich (dose de l'adsorbant = 20 mg, V = 40 mL, pH = 7,8, temps = 60 min et T=295,15 K).

Figure III.14.b : Le modèle de Freundlich (dose de l'adsorbant = 20 mg, V = 40 mL, pH = 7,8, temps = 60 min et T=295,15 K).

Figure III.15: Linéarisation de l'isotherme d'adsorption du colorant CV sur AM/BA selon les modèles de Langmuir et de Temkin (dose de l'adsorbant=20mg, [CV] = 20 mg/L et V = 40 mL, pH = 7,8, temps = 60 min, T = 295,15 K).

Figure III.16: Effet de la température sur la quantité adsorbée du colorant CV (dose de l'adsorbant = 20 mg, [CV] = 20 mg/L et V = 40 mL, pH = 7,8, temps = 60 min).

Figure III.17: Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du colorant CV sur la AM/BA (dose de l'adsorbant = 20 mg, [CV] = 20 mg/L et V = 40 mL, pH = 7,8, temps = 60 min).

Figure III.18: Spectre Infra-rouge du composite AM/BA avant et après l'adsorption du colorant CV.

Liste des tableaux

Tableau 1: les principales caractéristiques physico-chimiques du cristal violet .

Tableau 2: Principales bandes d'absorption des matériaux préparés.

Tableau 3: résultats d'analyse DRX.

Tableau 4: Pourcentage en poids de AM, BA et AM/BA.

Tableau 5 : représente la variation de l'absorbance en fonction de la concentration a $\lambda_{max}=590$ nm.

Tableau 6 : pH avant et après l'ajout de l'adsorbant

Tableau 7: Constantes du pseudo premier ordre et pseudo second ordre. Dose de l'adsorbant = 25mg, [CV] = 20 mg/L, V = 40 mL, pH = 7,8, T = 295,15 K.

Tableau 8: Constantes du modèle cinétique de la diffusion intra-particulaire.

Tableau 9: Coefficients de Freundlich, de Langmuir et de Temkin pour l'adsorption du colorant CV, (volume de la solution = 40 mL, masse d'adsorbant = 20 mg, temps = 60 min, T = 295,15 K).

Tableau 10: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant CV sur la AM/BA (dose de l'adsorbant = 20mg, [CV] = 20 mg/L et V = 40 mL, pH = 7,8, temps = 60 min).

Tableau 11: Tableau comparatif de l'efficacité du composite préparé par rapport à d'autres d'adsorbants.

Introduction générale

L'eau est l'une des substances les plus importantes et efficaces dans la vie humaine et celle des autres êtres vivants. Elle est utilisée dans diverses industries et est exposée à divers produits chimiques et peut donc être contaminée. Au cours des dernières décennies, la pollution de l'eau est devenue une menace sérieuse pour le système environnemental, par conséquent, il est nécessaire de réduire les polluants des eaux usées industrielles avant leur rejet dans l'environnement [1]. Les eaux usées industrielles contiennent généralement plusieurs substances organiques et toxiques qui peuvent être nocives pour la vie humaine et aquatique [2]. Les colorants sont les premiers contaminants connus dans les effluents industriels. Diverses industries telles que la transformation alimentaire, le papier, les cosmétiques, le cuir, les textiles, l'impression et les produits pharmaceutiques rejettent de grandes quantités d'eaux usées contenant des colorants pollués par des composés toxiques dans l'environnement [3, 4]. Chaque année, on estime que 50 000 tonnes de colorants organiques sont éliminées dans le monde [5].

L'industrie utilise des colorants cationiques, anioniques et non ioniques [6]. Le colorant violet cristal (CV), un colorant cationique de haute intensité, est utilisé dans les produits pharmaceutiques, le papier, les textiles et les encres d'impression [7]. Il est toxique et peut perturber la photosynthèse, provoquant des maladies comme l'insuffisance respiratoire, l'irritation des yeux et le cancer. Par conséquent, il est crucial d'éliminer le colorant CV des eaux usées.

Plusieurs techniques physiques, chimiques et biologiques telles que l'ozonation et l'oxydation [8], la coagulation/floculation [9], la dégradation sonochimique, la dégradation électrochimique, la séparation membranaire [10] ainsi que les procédés biologiques [11] ont été mises en œuvre pour le traitement des eaux usées chargées de colorants. Toutefois, la plupart de ces approches traditionnelles montrent leurs limites pour un traitement efficace et simple, de plus, elles sont onéreuses.

L'adsorption est une méthode de séparation très efficace, elle est actuellement considérée comme la plus utilisée pour le traitement des eaux usées en termes de: coût initial, de simplicité de conception, d'élimination efficace des colorants toxiques des solutions aqueuses et de facilité d'utilisation. De nombreux adsorbants ont été testés pour réduire les concentrations en colorants dans les solutions aqueuses, tels que le charbon actif [12, 13], les zéolites [14], les biosorbants [15, 16] et les minéraux argileux [17, 18].

L'emploi de matériaux argileux comme substituts d'adsorbants dans le traitement des eaux résiduaires présente plusieurs bénéfices grâce à leur faible coût, leur abondance, et leur grande capacité d'échange d'ions pour les polluants chargés. Il y a une grande variété de matériaux

argileux, cependant la bentonite devrait posséder le plus grand pouvoir d'adsorption [19]. En raison de leurs caractéristiques colloïdales et de leurs couches à charge négative, leur potentiel d'adsorption pour les cations et les molécules organiques est considérable [20]. Dernièrement, l'étude des produits argileux sous forme de bentonites modifiées a suscité un grand intérêt en raison de leurs capacités intéressantes de sorption. Elles peuvent être intercalées pour adsorber des composés organiques [21].

Le développement progressif de la polymérisation adiabatique de l'acrylamide a été réalisé pour optimiser les caractéristiques des polymères qui en découlent. Cette approche autorise la polymérisation des solutions d'acrylamide concentrées et la production de polyacrylamides à poids moléculaire élevé [22]. Cependant, il est toujours crucial d'optimiser cette technique et cette réaction. Notre recherche se concentre sur l'amélioration de certains paramètres tels que le temps de polymérisation, les rendements en polymères et la simplification du montage de la réaction de polymérisation.

Le présent travail a pour objectif de préparer, un composite à base de bentonite sodique et d'acrylamide appelé (AM/BA). Le matériau est ensuite caractérisé en utilisant différentes techniques d'analyse (DRX, IR et ATG) dans le but d'identifier les différentes propriétés de ce type de matériaux.

Le composite acrylamide/bentonite sodique (AM/BA), a été testé en tant que matériau adsorbant pour l'élimination du colorant cristal violet à partir de solutions aqueuses. On considère cette approche comme une solution idéale pour remplacer les méthodes coûteuses actuelles d'élimination des colorants présents dans les eaux résiduaires provenant de l'industrie textile. Les caractéristiques de la bentonite brute ont été modifiées par sodification.

Notre étude sur l'adsorption du colorant cristal violet ont été menées en variant plusieurs paramètres, comme le pH, la durée de contact, la quantité d'adsorbant, la concentration initiale en colorant et la température. Des modèles de pseudo-premier ordre, de pseudo-second ordre et de diffusion intra-particules ont été utilisés pour tester les données cinétiques d'adsorption. Les modèles isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin ont été utilisés pour analyser les isothermes d'adsorption.

Ce mémoire est structuré en trois chapitres:

Le Chapitre I de ce travail est consacré à une synthèse bibliographique sur les matériaux argileux.

- Une description de la synthèse du polyacrylamide et des principes de la polymérisation adiabatique de l'acrylamide.

- Une étude bibliographique sur les colorants.
- Une description théorique de la théorie d'adsorption.

Le Chapitre II expose l'intégralité des équipements utilisés et les procédures mises en œuvre au cours de ce travail.

Le Chapitre III est dédié à la discussion des résultats obtenus.

Une conclusion générale présente un résumé des résultats obtenus.

CHAPITRE I SYNTHÈSE
BIBLIOGRAPHIQUE

I.1.1. Généralités sur les argiles

On appelle «argile» une matière naturelle principalement constituée de minéraux à particules très fines. Ces minéraux sont habituellement plastiques lorsqu'ils contiennent une quantité suffisante d'eau et ils se solidifient une fois secs ou cuits. Bien que les argiles contiennent souvent des phyllosilicates, elles peuvent aussi inclure d'autres éléments qui contribuent à leur caractère plastique et à leur durcissement. Ils peuvent également comporter des phases associées, telles que des substances organiques ou des matériaux qui n'encouragent pas la plasticité [23].

L'argile se forme suite à la dégradation des roches sédimentaires. Cela implique une décomposition physique et mécanique, suivie d'une conversion chimique. Ces modifications sont essentiellement dues aux fluctuations de température et, plus particulièrement, à l'eau qui contribue à fragmenter la roche en particules extrêmement fines. La variété des argiles est attribuée aux diverses conditions dans lesquelles ce processus de dégradation a lieu [24, 25].

L'argile qui fait l'objet de ce travail est connue sous le nom de « bentonite ».

I.1.2. Classification des argiles

On distingue plusieurs types d'argiles, la classification la plus courante s'appuie sur l'épaisseur et la structure du feuillet. Ainsi, quatre groupes sont identifiés.

- ❖ Les minéraux de type 1/1 (ou T-O)
- ❖ Les minéraux de type 2/1 (ou T-O-T)
- ❖ Les minéraux de type 2/1/1 (ou T-O-T-O)

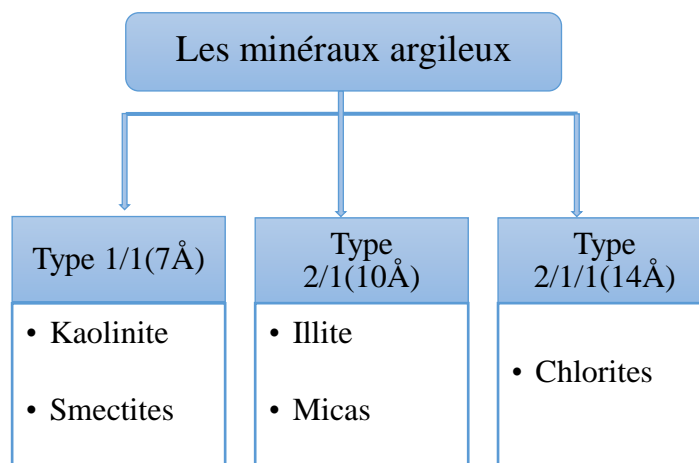


Figure I.1: Les types d'argiles.

- ❖ Les minéraux interstratifiés: les minéraux interstratifiés se distinguent par l'agencement vertical de plusieurs types de couches ou feuillets superposés. Ce n'est pas simplement un mélange physique de différents composés, mais plutôt d'un minéral à part entière.
- ❖ L'interstratification est causée par:

- Des liaisons solides à l'intérieur des feuillets individuels, mais faibles entre eux.
- La disposition presque identique de tous les feuillets, avec l'oxygène pointant vers l'extérieur.

I.1.3. La bentonite

I.1.3.1. Origine de la bentonite

La bentonite est une argile qui se forme grâce à la dévitrification in situ des cendres volcaniques ou par altération physique et chimique. Elle a été découverte aux alentours de Fort Benton, dans le Wyoming (Montana, États-Unis), vers 1890, ce qui a conduit à l'attribution de son nom [26].

I.1.3.2. Définition de la bentonite

La bentonite est un matériau argileux naturel principalement constitué de smectites, à l'instar de la montmorillonite, ainsi que de minéraux secondaires comme le quartz, la calcite et le mica. Ses nombreuses applications sont le résultat de ses propriétés physico-chimiques essentielles, telles que sa surface, sa composition, sa plasticité, sa structure et sa capacité à absorber et échanger des cations. Ces attributs sont bénéfiques dans différents secteurs tels que le bâtiment, la pétrochimie, l'industrie pharmaceutique, l'agriculture et les produits de beauté [26].

I.1.3.3. La structure de la bentonite

La bentonite est un type d'argile qui se compose principalement de montmorillonite, qui possède une structure cristalline essentielle faite de silice (tétraèdre) contenant des atomes d'oxygène aux sommets et du silicium (Si) au centre, ainsi que d'alumine (octaèdre) renfermant des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles (OH-) aux sommets, laisse aussi les centres pris par des ions tels que Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} . Une seule feuille de montmorillonite a une structure en couches 2:1, avec des cations échangeables et de l'eau associée dans l'espace intercalé. Dans l'alumine, des ions de faible valence tels que le magnésium, le fer et le zinc ont la capacité de remplacer l'aluminium, alors que dans la silice, le silicium peut également être substitué par ces mêmes ions [27].

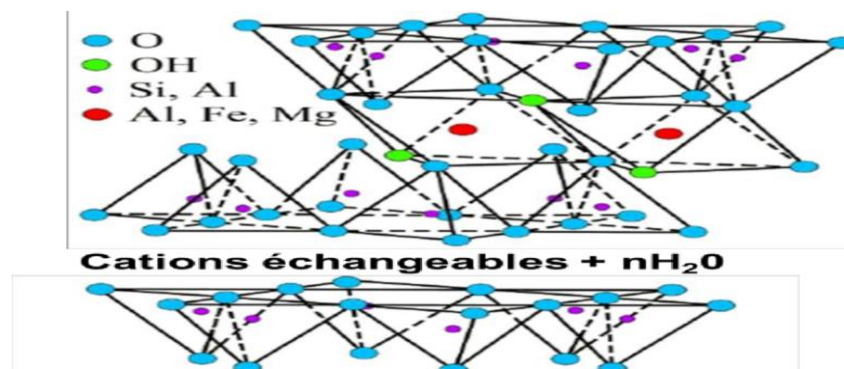


Figure I.2: Structure de la bentonite.

I.1.3.4. Les types de bentonite

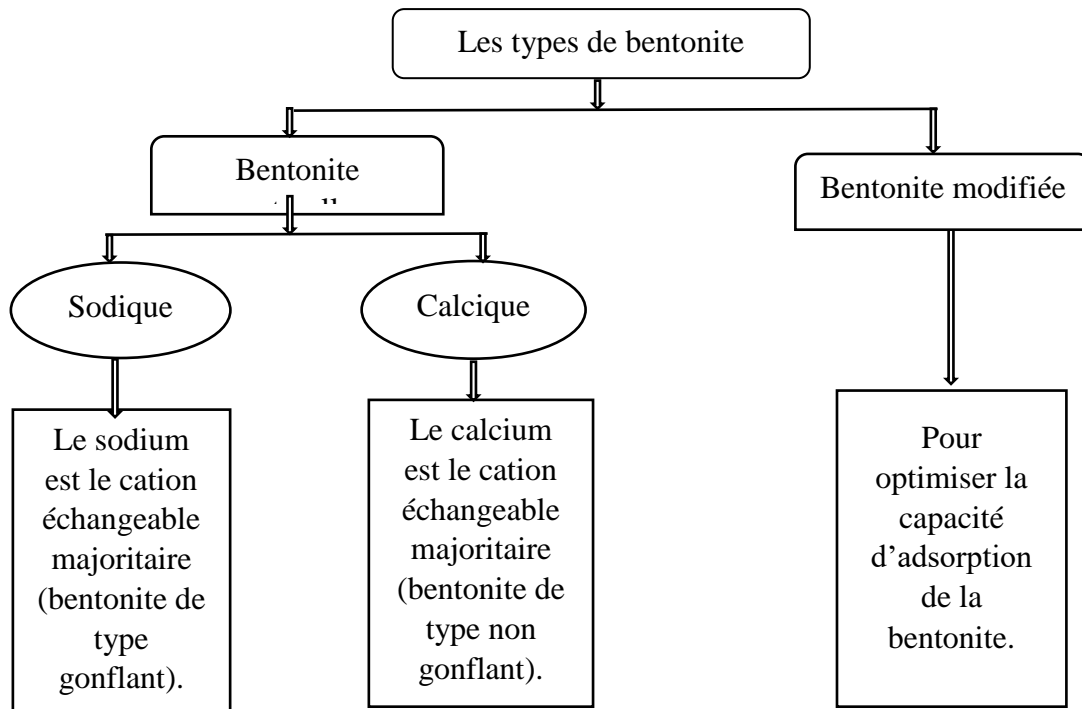


Figure I.3: Les types de bentonite.

I.1.4. Les propriétés de la bentonite

I.1.4.1. La capacité d'échange cationique (CEC): elle quantifie le nombre de cations potentiellement échangeables dans un échantillon donné. Elle est exprimée en milliéquivalents pour chaque 100 grammes de minéral déshydraté ou d'argile calcinée. L'évaluation de la CEC est basée sur le remplacement des cations présents dans un échantillon d'argile dispersé dans l'eau [28].

Deux principales raisons expliquent l'existence d'une capacité d'échange ionique au sein des argiles, l'une provenant de l'intérieur et l'autre de l'extérieur.

- La présence de substitutions isomorphiques (CEC interne): Le processus principal d'échange pour une montmorillonite est la substitution des ions Al^{3+} par Mg^{2+} au sein de la couche octaédrique.

Concernant cette argile, l'écart entre les sites négatifs localisés dans la couche octaédrique et le cation échangeable positionné à la surface du feuillet est tel que les forces d'attraction restent minimales. Il est aussi envisageable de remplacer le silicium par l'aluminium dans la couche tétraédrique [29].

- Les effets de frontière (CEC externe): Sur les limites d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en configuration tétraédrique d'une part, et de l'aluminium et de l'oxygène en configuration octaédrique d'autre part, restent non saturées. Afin de rétablir ces valences, des

molécules d'eau subissent une hydrolyse et des groupes silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) émergents. Selon le pH, ils peuvent absorber ou libérer des protons. Ces derniers peuvent être substitués par d'autres cations; le nombre et la nature des charges en bordure de feuillet seront directement associés au pH [30].

La montmorillonite est caractérisée par une capacité d'échange cationique (CEC) supérieure par rapport aux autres phyllosilicates, son CEC fluctue entre 80 et 150 meq/100 g.

Un niveau de CEC supérieur suggère généralement une présence accrue d'argile et de matière organique dans le sol. Les sols avec un CEC élevé tendent à avoir une capacité de retenue d'eau plus importante que ceux ayant un faible CEC.

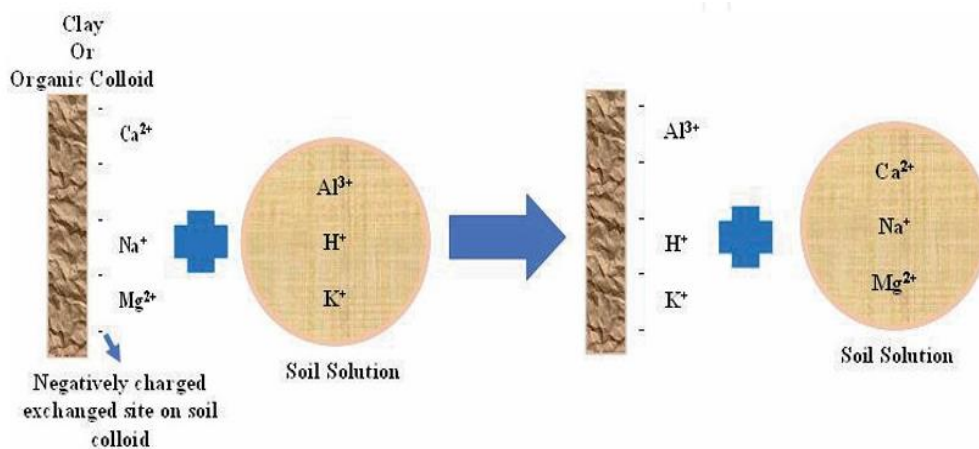


Figure I.4: Les minéraux argileux montrant la capacité d'échange cationique.

1.1.4.2. La surface spécifique :

La Surface Spécifique (SSA) fait référence à la surface des particules solaires, exprimée en masse ou en volume. Les agrégats ont une surface étendue qui entraîne une interaction forte avec les polluants aquatiques et une réactivité significative. La surface spécifique est influencée par la taille et la forme des particules, les minéraux expansibles ayant une surface beaucoup plus grande (jusqu'à 810 m²/g) comparativement aux non-expansibles qui ont une surface moindre [31].

1.1.4.3. Propriétés de gonflement:

Les minéraux argileux possèdent la capacité d'adsorber l'eau sur leur surface, provoquant ainsi leur dilatation et une augmentation de leur volume. Cette eau s'infiltré entre les différentes couches de leur structure, un phénomène qui est accentué par les forces d'hydratation. Les argiles expansibles sont particulièrement sensibles aux variations de l'humidité, entraînant des changements notables de leur volume. Ces argiles sont constituées de couches tétraédriques de SiO₄ et octaédriques d'Al(OH)₃, liées par des atomes d'oxygène et formant une couche centrale qui renferme des cations libres et échangeables, ainsi que des molécules d'eau. Au cours de ce

processus de gonflement, l'hydratation des surfaces des minéraux d'argile chargés négativement est essentielle [31].

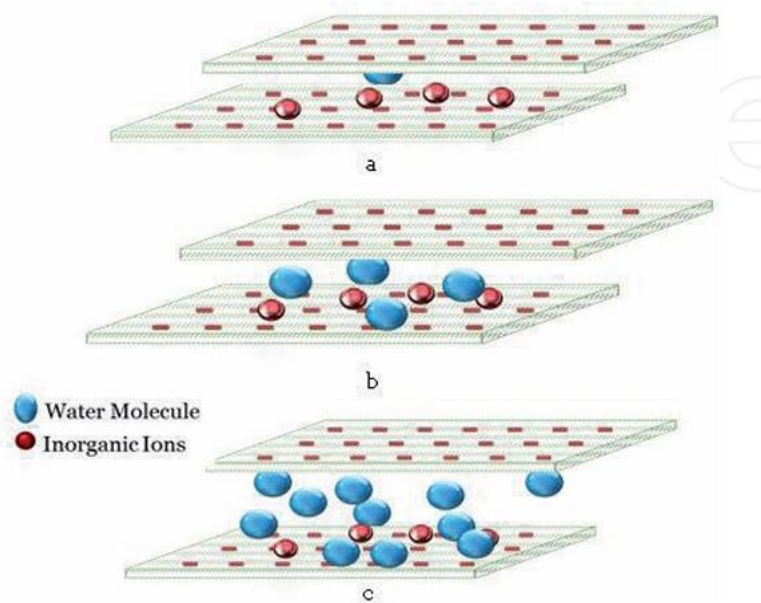


Figure I.5: mécanisme de gonflement de la bentonite.

I.2.1. Le monomère acrylamide

L'acrylamide, un cristal incolore solide, est obtenu par la saponification partielle de l'acrylonitrile. Il se dissout facilement dans l'eau et les alcools, et peut être recristallisé à partir du benzène. Elle conserve sa stabilité sur une longue période en l'absence de lumière naturelle [32].

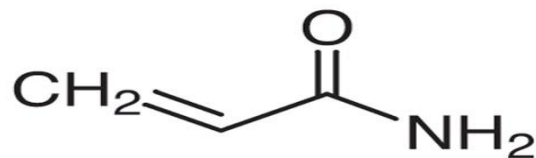


Figure I.6: Structure du monomère d'acrylamide.

I.2.2. Le polyacrylamide :

Le polyacrylamide est un polymère dont le poids moléculaire peut être modifié, obtenu grâce à la polymérisation des monomères d'acrylamide. Le processus de polymérisation peut entraîner des variations dans les caractéristiques chimiques des polymères en fonction du pH. Dans les systèmes enzymatiques, le polyacrylamide est chimiquement inerte et généralement très stable.

La décomposition du composé produit généralement la formation de petites portions du polymère [33].

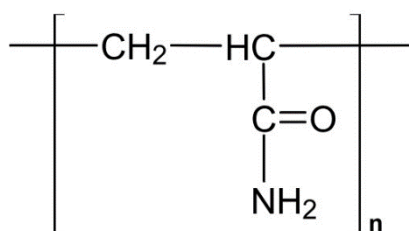


Figure I.7: Structure du polyacrylamide

I.2.3. La Polymérisation radicalaire du polyacrylamide

La polymérisation radicalaire, lancée par des agents d'initiation radicalaux, permet la polymérisation de monomères disposant de doubles liaisons. Contrairement aux amorceurs anioniques ou cationiques qui montrent une forte sélectivité, les radicaux libres sont moins sélectifs.

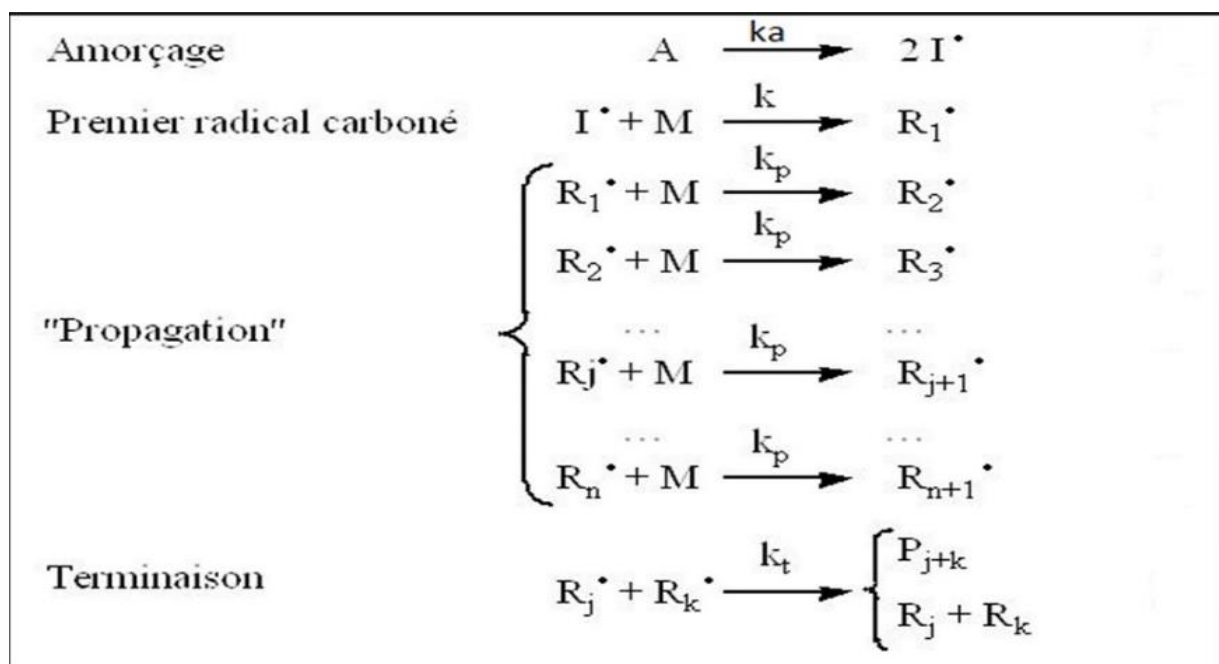


Figure I.8 : Mécanisme réactionnel de la polymérisation radicalaire.

Du fait de leur neutralité, les radicaux n'ont pas besoin de conditions spécifiques pour agir et se stabiliser pendant le processus de diffusion. Un large éventail de remplaçants favorise la stabilisation du radical par résonance. Le processus de polymérisation radicalaire comprend trois étapes essentielles : l'initiation, la propagation et la terminaison.

I.2.4. La Polymérisation adiabatique

I.2.4.1. Définition d'un processus adiabatique

Un processus thermodynamique durant lequel aucune chaleur n'est transférée entre le système impliqué et son environnement est qualifié de processus adiabatique. On peut envisager qu'un processus adiabatique se produit à entropie stable et est réversible pour un gaz idéal. Mathématiquement, on le représente par l'équation $\Delta Q = 0$.

I.2.4.2. Utilisation de la technique adiabatique dans la polymérisation

La technique de polymérisation adiabatique est cruciale pour contrôler les réactions exothermiques et éviter les dangers d'emballement thermique. Les erreurs humaines et le non-respect des consignes de sécurité sont souvent à l'origine des accidents [34], notamment lors de la polymérisation de monomères très réactifs comme l'acrylamide, l'acrylate et le méthacrylate. Cette réaction dégage une chaleur intense et peut entraîner une hausse de pression.

Pour réduire ces risques, il est fortement recommandé d'utiliser un réacteur adiabatique, assurant une séparation thermique du mélange réactionnel. Ce procédé est couramment employé pour la polymérisation de l'acrylamide, favorisant la création de polymères à grande masse moléculaire tout en réduisant les interactions entre molécules et maintenant une faible viscosité.

En fait, cette polymérisation est réalisée dans un réacteur « Dewar », doté d'un thermomètre, d'un courant de gaz inerte et d'un dispositif de mélange. Dans cette étude, la polymérisation in situ a été effectuée au sein d'un réacteur adiabatique.

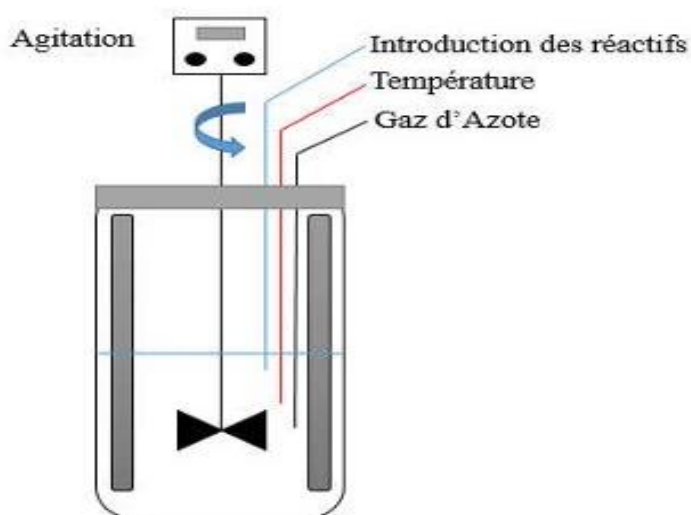


Figure I.9: schéma d'un réacteur adiabatique.

I.2.5. Les matériaux composites:

I.2.5.1. Définition: Un matériau composite est formé d'au moins deux matériaux distincts. L'association de ces éléments donne lieu à un matériau aux performances supérieures, qui allie les caractéristiques de chaque composant. Il s'agit d'un matériau biphasé contenant au moins une phase de dimension nanométrique. Dans l'industrie, on observe un développement notable des nanocomposites à base d'argile et de polymère parmi les diverses variantes existantes.

Selon les éléments employés (silicate en couches, ion organique et matrice polymère) et le processus de production, l'association d'un polymère à une argile en feuille donne lieu à trois types de composites [35].

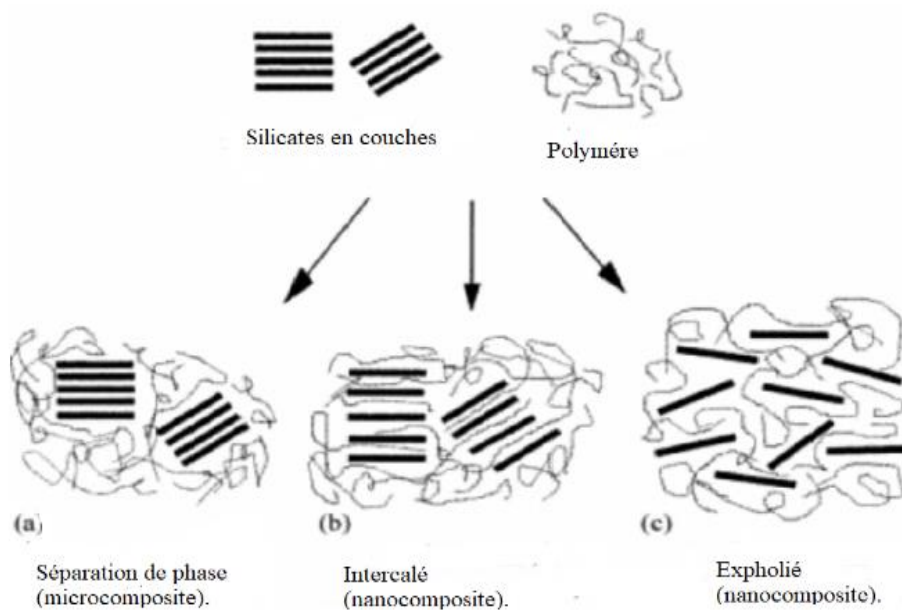


Figure I.10: Schéma de différents types de composites.

Quand le polymère ne se glisse pas entre les couches de silicate, un composite à phases distinctes se crée (Fig. 10a), présentant des caractéristiques comparables aux microcomposites classiques.

Au-delà de cette classification, on dénote l'existence de deux sortes de nanocomposites: La structure en couches alternées (Fig. 10b), qui voit l'intégration d'une ou plusieurs chaînes polymères entre les strates de silicate, donne naissance à une morphologie multicouche mêlant couches polymères et inorganiques.

La structure exfoliée ou délaminée (Fig. 10c), où les couches de silicate sont uniformément dispersées dans la matrice polymère [35].

I.2.5.2. La polymérisation in-situ

La polymérisation in situ est une méthode de préparation de nanocomposites polymères qui se déroule "dans le mélange de polymérisation" et est utilisée pour développer des nanocomposites polymères à partir de nanoparticules. Dans cette technique, l'argile est dispersée dans un monomère, ce qui permet au monomère de pénétrer dans les galeries de l'argile et la polymérisation a lieu entre les couches d'argile. Cette méthode est privilégiée pour obtenir une structure exfoliée, car elle offre la possibilité de choisir un tensioactif et une technique de polymérisation appropriés afin d'obtenir une meilleure dispersion de l'argile dans la matrice polymère. La polymérisation radicalaire, qui peut être réalisée en vrac, en solution ou en suspension, peut être utilisée. Le choix du tensioactif est important, car il doit être réactif afin de pouvoir réagir avec le monomère et se fixer correctement au polymère. Le tensioactif doit également contenir des groupes volumineux, tels que de longues chaînes alkyles ou des structures tétraédriques, qui augmentent l'espacement intercalaire [36].

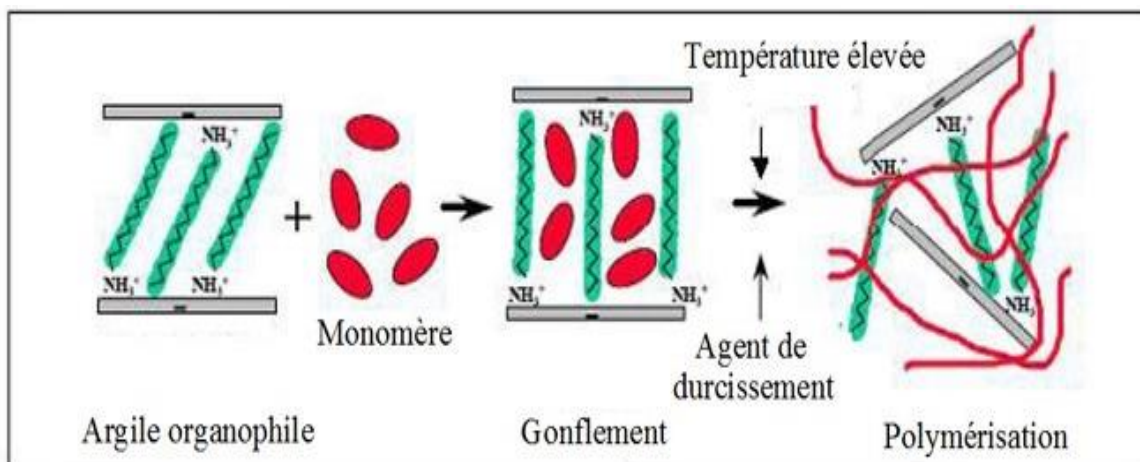


Figure I.11: Structure de nanocomposites polyacrylamide-argile par polymérisation in-situ.

I.2.5.3. Mélange à l'état fondu: le processus privilégié pour la fabrication de nanocomposites polymères est l'association d'une matrice polymère solide avec de l'argile, qu'elle soit traitée ou non. Une correspondance idéale entre la matrice polymère et la surface de l'argile favorise la pénétration des chaînes polymères dans l'espace interfoliaire, générant ainsi un nanocomposite susceptible d'être intercalé ou exfolié. Cette méthode permet l'utilisation de techniques traditionnelles de polymérisation sans solvant. Dans le processus d'intercalation, les paramètres thermodynamiques tels que les entropies et les enthalpies jouent un rôle crucial. Il est possible d'augmenter l'énergie du mélange en intensifiant le nombre et la quantité d'interactions positives entre le polymère et la surface tout en diminuant les interactions négatives[37].

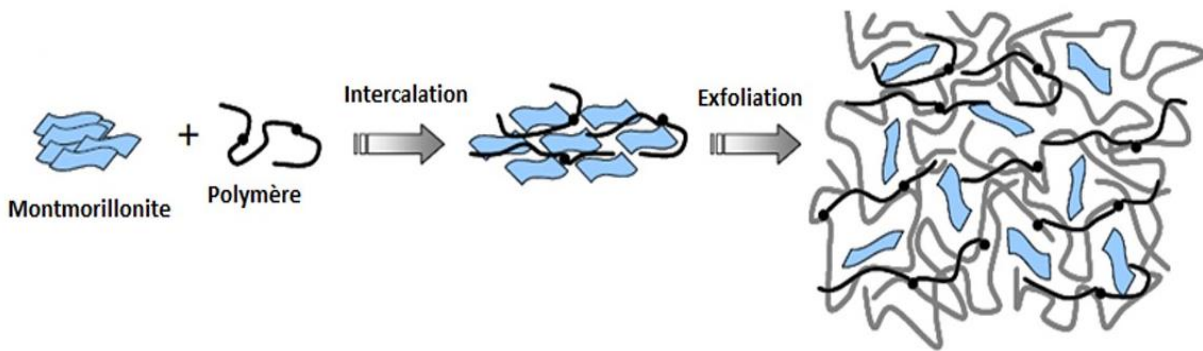


Figure I.12: Elaboration de nanocomposites par voie directe en fusion

1.2.5.4. Mélange en solution:

On utilise un solvant pour dissoudre le polymère, permettant ainsi l'exfoliation des fibres d'argile en mono-couches. Le polymère se dépose sur les surfaces stratifiées, et lorsque le solvant s'évanouit ou que le mélange précipite, les surfaces abrasent le polymère pour créer des nanocomposites [37].

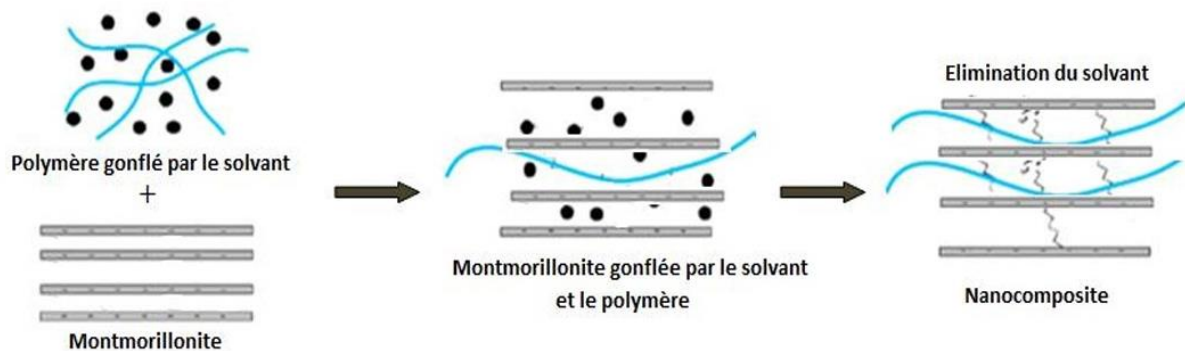
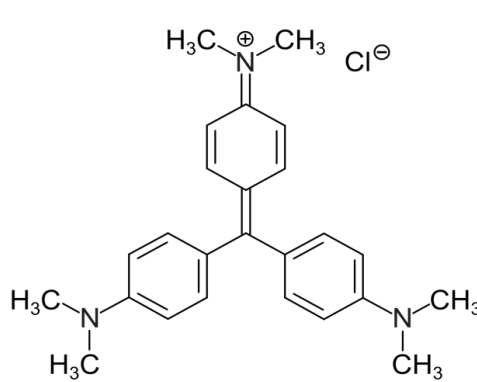


Figure I.13: Elaboration de nanocomposites par voie direct en solution

I.3.1. Définition:

Le cristal violet (CV) également connu sous le nom de violet de méthyle 10B, hexaméthyl pararosaniline chlorure, ou violet de gentiane [37], est un sel de chlorure organique et azoïque de nature cationique, appartenant au groupe des triphénylméthanés [38].

Tableau 1: les principales caractéristiques physico-chimiques du cristal violet

Dénomination	Cristal violet
Famille	Colorant basique
Formule brute	$C_{25}H_{30}N_3 Cl$
Structure	
Masse molaire (g/mol)	407,97
Point de fusion (°C)	215
Pureté (%)	≥ 90
λ_{max} (nm)	590
pH	7,8

I.3.2. Application de colorant cristal violet

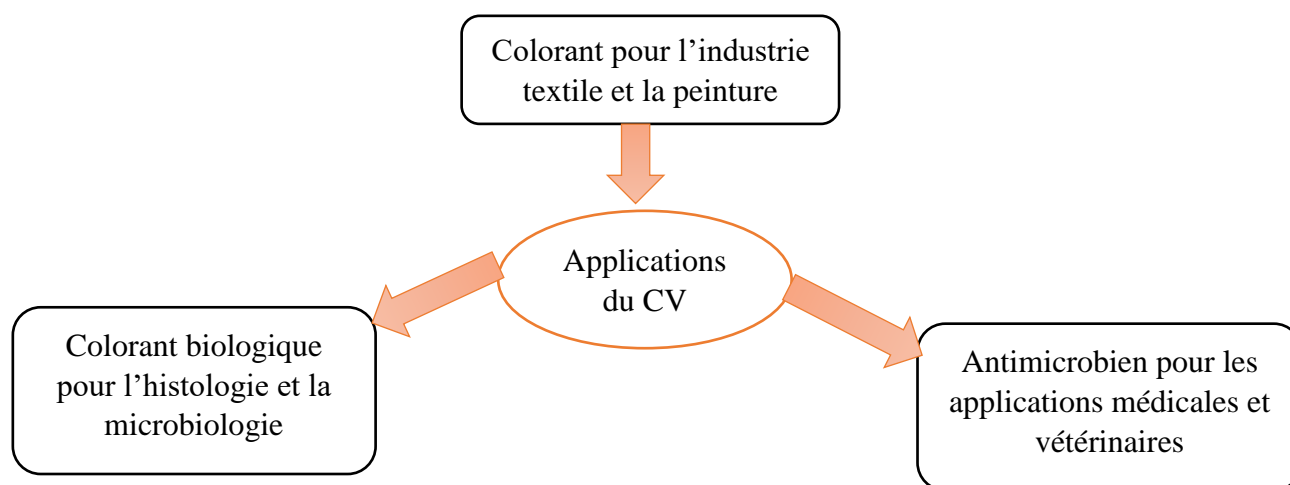


Figure I.14 : Schéma des applications de CV.

I.3.3. Toxicité de colorant cristal violet:

Malgré l'utilité du CV, le colorant agit comme un poison mitotique, un puissant cancérigène et un puissant clastogène qui favorise la croissance des tumeurs chez certaines espèces de poissons, confirmant ses impacts négatifs sur l'environnement et la santé humaine [3]. Par exemple, le CV présente un niveau de toxicité orale (DL50) de 1,2 g/kg pour les souris et de 1,0 g/kg pour les rats [3]. Pour les humains, le CV peut provoquer des irritations cutanées, des irritations du tube digestif et, dans des cas extrêmes, des défaillances respiratoires et rénales [39].

I.4.1. Définition de l'adsorption:

L'adsorption est un processus d'interaction entre deux phases différentes, conduisant à la création d'une couche d'interface résultant de l'adhésion d'un substrat, qui peut être une substance gazeuse, liquide ou solide, à la surface d'un sorbant ou adsorbant [40], qui est généralement un solide ou un liquide. Ce phénomène, perçu comme un processus de surface, se fonde sur deux types d'interactions: physiques ou chimiques. Habituellement réversible, il peut être suivi d'un processus inverse, connu sous le nom de désorption.

L'adsorption peut avoir lieu dans différents systèmes, comme le liquide-gaz, le liquide-liquide, le solide-liquide ou le solide-gaz [41].

I.4.2. Les types d'adsorption

Il existe deux catégories

- *Physisorption*: également connue sous le nom d'adsorption physique, il s'agit d'un phénomène réversible, rapide qui entraîne la création de plusieurs couches : la première est déterminée par les interactions entre l'adsorbate et l'adsorbant, tandis que les couches suivantes sont liées aux interactions entre les adsorbats eux-mêmes.

La liaison entre le substrat et l'adsorbant est une force de Van der Waals de faible intensité correspondant à des énergies faibles, généralement comprises entre 2 et 10 KCal/mol. Il n'y a aucun changement dans la structure chimique du substrat ni de l'adsorbant [41].

- *Chimisorption* : également appelée adsorption chimique, est un processus spécifique, lent et irréversible. Cela entraîne un changement des molécules adsorbées et aboutit à la création d'une monocouche. Dans ce genre d'adsorption, seules les molécules qui sont directement reliées au solide par une liaison chimique forte, comme la covalente, sont impliquées. Ce phénomène s'accompagne d'une fluctuation significative de l'énergie d'activation. Dans l'adsorption, l'énergie d'adsorption y est considérablement plus haute qu'en comparaison à l'adsorption physique, avec des valeurs allant de 40 à 200 KJ/mol [42].

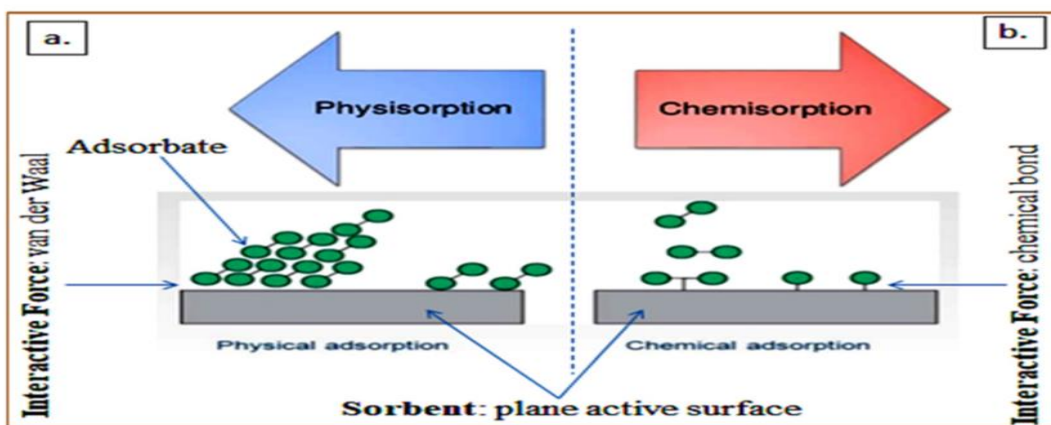


Figure I.15: phénomène de physisorption et chimisorption.

I.4.3. Mécanisme d'adsorption:

- 1-diffusion externe (correspond au transfert du soluté).
- 2-diffusion interne (dans les pores).
- 3-diffusion de surface.

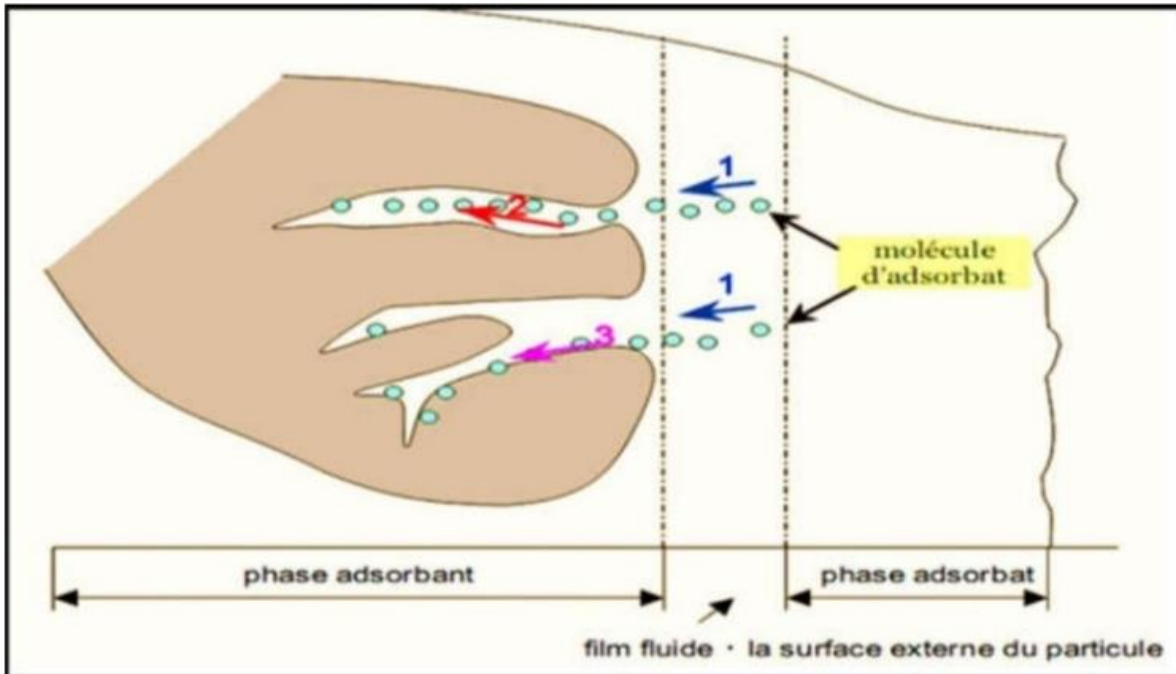


Figure I.16: Mécanisme d'adsorption.

• **Calcul des quantités adsorbées :**

La quantité de soluté adsorbée est calculée à l'aide de l'équation

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

q : quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant (mg. g⁻¹)

C₀: concentration initiale (mg. L⁻¹)

C_e : concentrations à l'équilibre (mg. L⁻¹)

V : volume de l'adsorbat (L)

m : masse de l'adsorbant (g)

Calcul de taux d'adsorption

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

P% : Le taux de fixation du polluant sur le matériau.

C₀ : Concentration initiale (mg/L).

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

I.4.4. La cinétique d'adsorption

L'étude de la cinétique d'adsorption examine la quantité d'adsorbant en relation avec le temps. Elle offre des détails sur la rapidité de réaction et le processus de sorption, englobant le transfert de masse, la diffusion et les réactions qui ont lieu à la surface de l'adsorbant. Le modèle pseudo-premier ordre de Lagergren et le modèle pseudo-second ordre font partie des modèles cinétiques les plus fréquemment employés pour expliquer ce procédé [43].

- Pseudo 1 er ordre

$$\boxed{\text{Ln } (q_e - q_t) = \text{Ln } q_e - k_1 \times t} \quad (3)$$

k_1 : est la constante de vitesse d'adsorption pour l'adsorption du premier ordre.

q_t : est la quantité de substrat adsorbée à l'instant t (mg/g).

q_e : est la quantité de substrat adsorbée à saturation (mg/g).

Les valeurs de k_1 et $\text{Ln } q_e$ peut être obtenue à partir de la pente et de l'intercept respectivement du tracé linéaire de $\text{Ln } (q_e - q_t)$ en fonction de t . La comparaison des valeurs de q_e obtenues à partir des interceptions des tracés avec celles obtenues expérimentalement prouve que le processus d'adsorption est une réaction cinétique du premier ordre.

- Pseudo 2ème ordre

$$\boxed{\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \frac{1}{q_e} \times t} \quad (4)$$

k_2 : est la constante de vitesse d'adsorption pour l'adsorption du second ordre (mg/g/min).

q_t : est la quantité de substrat adsorbée (mg/g) à l'instant t .

q_e : est la quantité de substrat adsorbée à saturation (mg/g).

Les valeurs de q_e et k_2 sont calculées en traçant $\frac{t}{q}$ en fonction de t , donne une ligne droite, les valeurs expérimentales de q_e étant comparées à la valeur calculée [41].

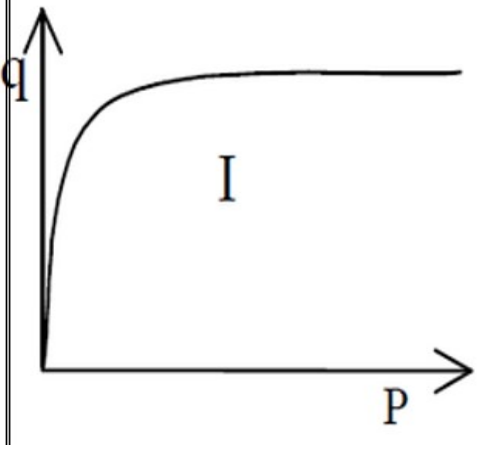
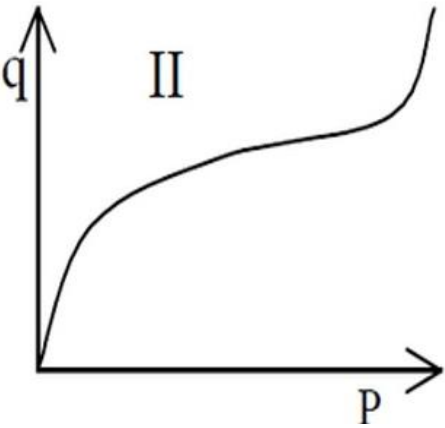
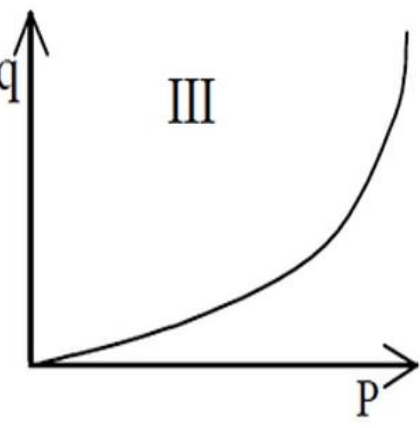
- Modèle cinétique de diffusion intra particulaire :

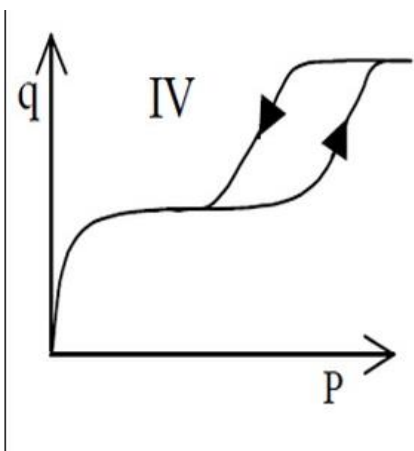
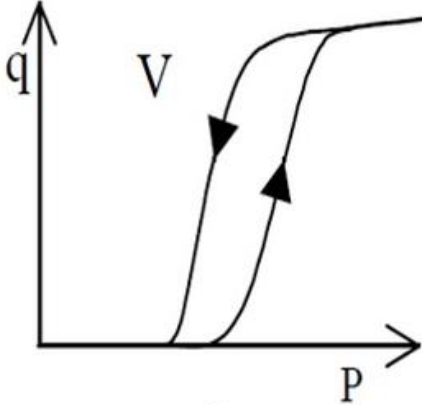
Dans de nombreux procédés d'adsorption, la phase de diffusion à travers les particules est fréquemment l'étape déterminante. On peut souligner l'éventualité d'une diffusion intra-particulaire en se basant sur le modèle tiré de la théorie de Weber et Morris.

$$\boxed{q_t = k_{id} \times t^{1/2} + C} \quad (5)$$

I.4.5. Classification des isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la répartition graphique de la quantité de gaz adsorbée en fonction de pression.

	<p>Isotherme de type I :</p> <p>L'isotherme de type I est l'unique isotherme qui correspond à la formation d'une monocouche adsorbé physiquement ou chimiquement sur des solides microporeux (le diamètre inférieur à 2nm) [44].</p>
	<p>Isotherme de type II :</p> <p>C'est une isotherme très fréquente quand l'adsorption se fait sur des solides nanoporeux ou macroporeux (le diamètre supérieur à 50nm). L'isotherme de ce type correspond à la formation du multicouche lorsque la surface est presque entièrement recouverte par le monocouche [44].</p>
	<p>Isotherme de type III :</p> <p>C'est une isotherme qui ramène au centre ; il est obtenu lorsque l'adsorption se fait sur les solides non poreux ou macroporeux avec la chaleur d'adsorption presque nulle.</p> <p>L'isotherme de ce type correspond à la formation de multicouches du début de l'adsorption (c'est-à-dire avant que la surface ne soit entièrement recouverte par le monocouche), c'est-à-dire que la surface de solide n'est pas homogène [44].</p>

	<p style="text-align: center;">Isotherme de type IV</p> <p>C'est une isotherme très très fréquente recentrée, elle est obtenue quand l'adsorption se fait sur les solides mésoporeux (le diamètre des pores de 2 à 50 nm).</p> <p>L'isotherme de ce type correspond à la formation de multicouches lorsque la surface est presque entièrement recouverte de monocouche. Cependant, il existe une boucle d'hystérésis, qui se forme à une pression élevée où la courbe d'adsorption n'est pas superposable avec la courbe de désorption [44].</p>
	<p style="text-align: center;">Isotherme de type V :</p> <p>C'est une isotherme Raman recentrée i, il est obtenu que l'adsorption ce fait sur les solides mésoporeux avec une chaleur d'adsorption presque nulle.</p> <p>L'isotherme de ce type s'apparente à l'isotherme de type qui Correspond à la formation de multicouche au début de l'adsorption [44].</p>

I.4.6. Etude thermodynamique

Le processus d'adsorption peut être soit endothermique, soit exothermique, en fonction du matériau qui adsorbe et des molécules qui sont adsorbées.

Les équations suivantes ont été utilisées pour déterminer les paramètres thermodynamiques comme l'enthalpie libre standard ΔG° , l'enthalpie standard ΔH° et l'entropie standard ΔS° [45].

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad (6)$$

(6)

$$\Delta G^\circ = -RT \times \ln K_d \quad (7)$$

(7)

$$\ln K_d = \left(\frac{\Delta S^\circ}{R}\right) - \left(\frac{\Delta H^\circ}{R}\right) \frac{1}{T} \quad (8)$$

(8)

I.4.7. Modélisation des isothermes d'adsorption

i. Modèle de Freundlich:

L'équation de Freundlich illustre l'équilibre d'adsorption entre un soluté et la surface d'un adsorbant. Elle est formulée comme suit :

$$q_e = K_F \times C_e^{\frac{1}{n}}$$

(9)

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F$$

(10)

Où :

q_e est la quantité de colorant adsorbé à l'équilibre (mg/g).

C_e : est la concentration d'équilibre de l'adsorbat.

n et K_F : sont les constantes de Freundlich, n donne une indication de la faveur du processus d'adsorption et K_F est la capacité d'adsorption de l'adsorbant.

On peut déterminer les constantes de Freundlich (k et n) graphiquement, on trace $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ et $1/n$ est la pente.

ii. Modèle de Langmuir:

Cette théorie repose sur 2 hypothèses fondamentales.

Hypothèse 01 :

L'adsorption se produit sur des sites d'adsorption déterminés. On considère quand chaque site d'adsorption peut fixer une seule molécule de gaz (ou un seul atome). On considère de plus que la surface solide est énergétiquement uniforme, c'est-à-dire que la surface contient un seul type de site d'adsorption caractérisé par la même chaleur d'adsorption (tous les sites la même chaleur d'adsorption).

Hypothèse 02 :

Les molécules adsorbées n'interagissent pas, c'est-à-dire que la solidité du lien d'une molécule donnée avec un site d'adsorption donné n'est conditionnée que par la nature de la molécule et de la nature du site, elle ne dépend pas de la présence ou de l'absence de molécules sur les sites voisins.

Le modèle de Langmuir s'applique à l'adsorption d'une seule couche de molécules du soluté sur la surface de l'adsorbant lorsque l'équilibre est atteint.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m \times K} \left(\frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_m}$$

(11)

On trace $\frac{1}{q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$, on obtient une droite de pente $\frac{1}{q_m \times K}$ et l'ordonnée à l'origine $\frac{1}{q_m}$ ce qui permet de déterminer les paramètres q_m et K .

iii. Modèle de Temkin :

Elle se base sur l'idée que la chaleur d'adsorption change de manière linéaire en fonction du taux de recouvrement. Cette fluctuation pourrait être due à l'hétérogénéité de la surface ou à des interactions latérales entre les molécules qui se sont adsorbées.

Voici sa forme linéaire :

$$q_e = A + \ln C_e \quad (12)$$

I.4.8. Les paramètres influencent l'adsorption

L'adsorption d'une substance sur un support peut être influencée par plusieurs paramètres et propriétés, parmi lesquels nous pouvons mentionner : [42]

- La polarité et la polarisabilité des molécules adsorbées.
- La taille de ces molécules.
- Les caractéristiques de leurs groupements fonctionnels.
- Leur pKa.
- Leur capacité à se dissoudre.
- La composition du milieu dans lequel se fait l'adsorption (proportion d'argile, de matière organique, d'eau, température, ...).
- Le pH du milieu.

CHAPITRE II MATERIELS ET METHODES

II.1. Matériels

II.1.1. Petit matériel

- 1- Verrerie de laboratoire: fioles jaugées, béchers, pipettes, tubes à essai, éprouvettes, flacons, cristallisoirs.
- 2- Cuve pour le spectrophotomètre.
- 3- Thermomètre
- 4- Chronomètre.
- 5- Papier filtre.
- 6- Buchner.

II.1.2. Produits utilisés

- 1-Acide chlorhydrique HCl.
- 2- Hydroxyde de sodium (NaOH) (Riedel-de Haen).
- 3- Chlorure de potassium (KCl).
- 4- Acrylamide.
- 5- Persulfate d'ammonium (APS).
- 7- Le Colorant de violet cristallisé (CV).
- 8- La bentonite sodique (BA) obtenue par traitement de bentonite naturelle (BN).

II.1.3. Appareillage :

- 1- Balance de précision, de marque Sartorius, modèle BP211D.
- 2- Centrifugeuse de marque Hettich.
- 3- Agitateur magnétique chauffant de marque Ika, laboratechnik, modèle D79219.
- 4- pH mètre, de marque OHAUS strater 2C.
- 5- Étuve de marque Haier HRDP-modèle 150AB.

➤ **L'analyse par diffraction des rayons X(DRX)**

L'analyse de la structure des substances, permettant l'identification des différentes phases cristallines. Elle est réalisée au sein du laboratoire (LAEPO). La méthode consiste à projeter des rayons X sur le matériau et à évaluer les angles de diffraction qui en résultent. Cette méthode permet d'obtenir des informations quantitatives sur l'arrangement des éléments d'un matériau, ainsi que des données qualitatives nécessaires pour identifier les cristaux et leurs structures.

Le principe de la DRX est basé sur la loi de Bragg:

$$n \lambda = 2 d \sin(\theta) \quad (13)$$

Où

n: Nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction.

λ : Longueur d'onde du rayonnement utilisé (Å).

d : distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller (h, k, l) (Å) et θ est l'angle de diffraction (°).



Figure II.1: Diffractomètre de rayon X (DRX) de type RIGAKU ULTIMA- IV(LAEPO).

➤ La spectroscopie FTIR:

L'approche de spectroscopie FTIR est fréquemment utilisée dans les laboratoires, qu'ils soient publics ou privés, pour examiner la structure de molécules individuelles et déterminer la composition de mélanges moléculaires. Une lumière infrarouge modulée pour inspecter les échantillons. Chaque liaison absorbe de longueur d'onde IR spécifique contribue au spectre global et génère une structure moléculaire particulière.

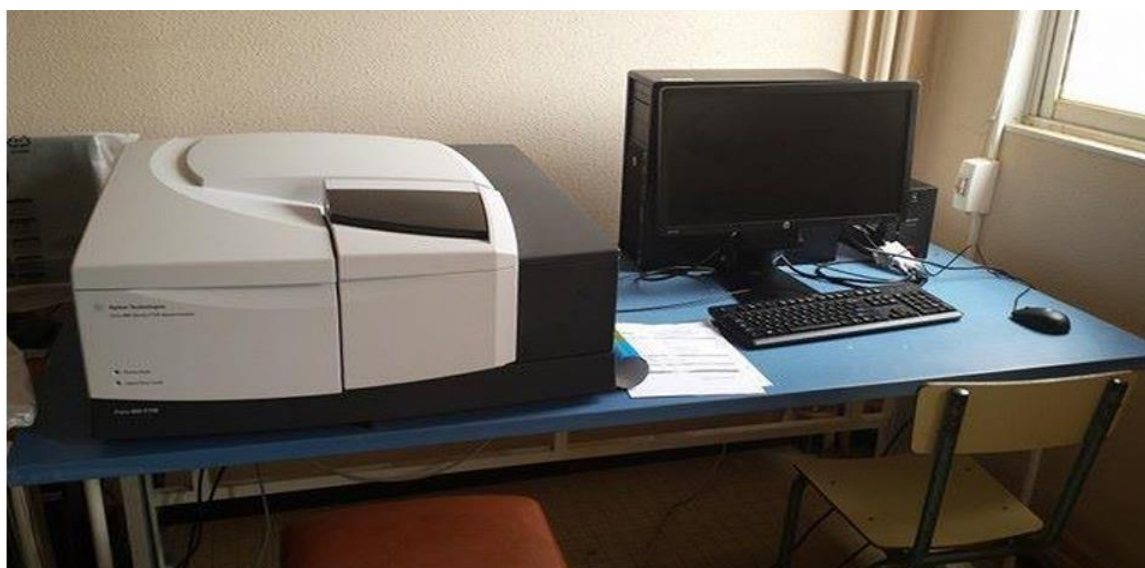


Figure II.2 : Spectromètre utilisés dans nôtres étude FTIR/NIR Agilent Carry 600 Séries FTIR.

La spectrophotométrie UV-Visible :

C'est une méthode d'analyse couramment employée qui est cruciale pour l'examen de la composition, de la structure et des interactions des substances en se basant sur leurs spectres d'absorption. Sa stabilité, sa flexibilité et la simplicité de son entretien font de cet outil un atout majeur dans une variété d'applications industrielles et scientifiques. Cet article explore les trois principales fonctions et applications de la spectrophotométrie UV-Visible, soulignant son importance capitale pour l'analyse quantitative et qualitative, la caractérisation des substances ainsi que pour le déchiffrement de la structure moléculaire.



Figure II.3: Spectromètre Ultraviolet –Visible (UV) OPTIZEN 2120.

➤ L'analyse thermogravimétrie:

L'analyse thermogravimétrique (ATG) mesure le changement de masse d'un échantillon matériel en fonction du temps ou de la température de chauffage (de 20 °C à 1150 °C et à différentes vitesses de chauffe), dans un environnement contrôlé. Les processus analysés incluent la désorption ou des réactions solides-gaz jusqu'à la décomposition, avec l'objectif de déterminer:

L'intervalle de température: de la température ambiante jusqu'à 1150 °C.

Vitesse de chauffe: de 0,01°C/min à 100°C/min

Capacité maximale de la balance: 20 mg.

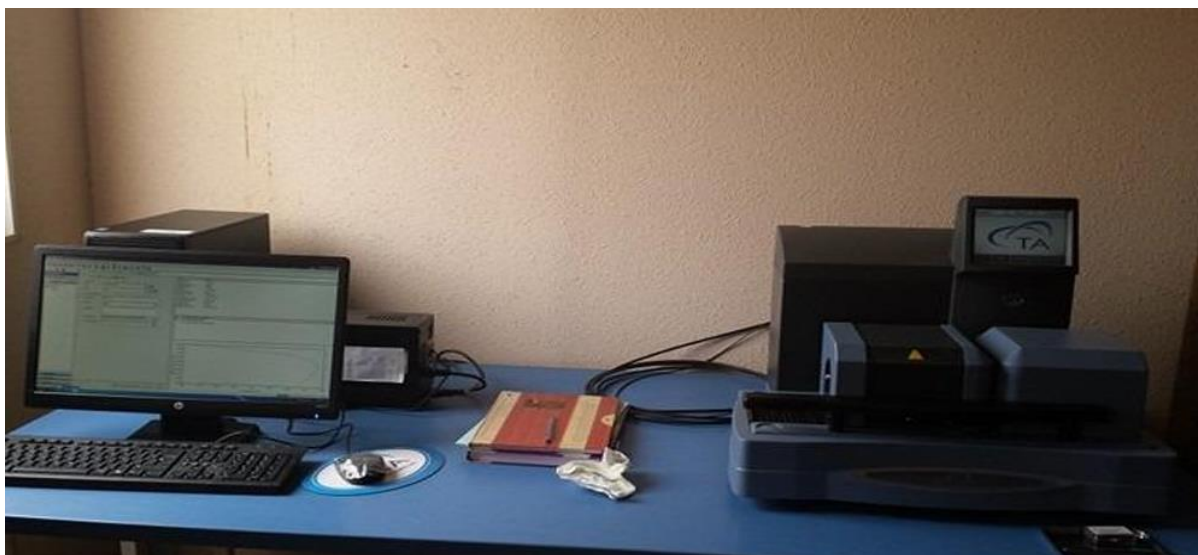


Figure II.4: Appareil TA-Q600 couplé DSC/ATG .

II.2. Méthodes:

II.2.1. Préparation de l'adsorbant:

❖ Purification et activation de la bentonite:

L'argile utilisée dans notre étude est extraite de gisement de Roussel provenant de Maghnia. La bentonite brute a été purifiée dans des conditions de laboratoire. Afin de retirer les impuretés, telles que les carbonates et matière organique, la bentonite a été dispersée dans l'eau bidistillée et la fraction argileuse ($<2 \mu\text{m}$) a été récupérée par sédimentation. La suspension a été par la suite traitée par une solution d'acide chlorhydrique HCl (0,05N) afin de détruire les matières organiques. Pour produire de la bentonite activée, la phase solide a par la suite été saturée en ions sodium dans une solution de chlorure de sodium à 1M. Cette procédure a été réitérée trois fois. Quand la saturation a été obtenue, le solide obtenu a été lavé à plusieurs reprises à l'eau bidistillée pour éliminer le surplus de sel. Le produit final est nommé de la bentonite activée (BA).

Remarque: La bentonite activée était déjà disponible au laboratoire.

❖ Préparation du composite AM/BA:

- Dans un bécher, mélanger 2g de bentonite activée avec 10 mL d'eau distillée par agitation pendant 20 minutes.
- Dans un erlenmeyer, dissoudre 1g d'acrylamide dans 10 ml d'eau distillée et maintenir l'agitation pendant 10 min.

- Dans le réacteur adiabatique (Dewar), ajouter les solutions d'acrylamide et de bentonite activée, et agiter le mélange pendant 2 min afin d'assurer une homogénéité optimale.
- Dans un tube à hémolyse, préparer la solution de persulfate d'ammonium de concentration 0,02 g /mL et la transférer dans le réacteur adiabatique.
- Amorcer la réaction de polymérisation par chauffage à l'aide d'un fer à souder.
- La polymérisation débute à partir d'une température de 60°C. À ce stade, il faut enlever le fer à souder et fermer hermétiquement le réacteur. Le processus de polymérisation se déroule sur une durée approximative de 10 min, durant laquelle la température augmente jusqu'à atteindre 85°C en raison de l'exothermicité de la réaction.
- Le gel formé est découpé et séché à 70 °C puis broyé pour obtenir un produit fin.

II.2.2. Adsorption du colorant CV

❖ Préparation de solution mère de colorant

La solution mère de colorant CV a été préparée par dissolution dans l'eau distillée d'une masse de 0,25 g de colorant dans une fiole jaugée de 25 mL.

❖ Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale

À différentes concentrations

Des solutions de colorant CV de différentes concentrations (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9 et 10 ppm) ont été préparées et analysées en lumière visible pour déterminer la longueur d'onde d'absorption maximale. Le pH des solutions est de 7,8.

À différents pH:

Afin d'étudier l'influence du pH sur la structure du colorant, une série de solutions de colorant de concentration 20 ppm et de différents pH (3,75; 4,48; 6,2; 8,6; 9,27; 10,1) a été préparée. Le pH des solutions a été ajusté par ajouts d'acide chlorhydrique HCl (0,1 M) ou de soude NaOH (0,1 M).

❖ pH de point de charge nulle (pH_{pzc}):

Le point de charge nulle est une caractéristique très importante qui détermine le pH pour lequel la surface de l'adsorbant a une neutralité électrique nette.

Les mesures des pH(s), initial et final des solutions ont été réalisées en utilisant un pH-mètre. 50 mg d'adsorbant est ajouté à 50 mL d'une solution de KCl (0,1 M) à différents pH (de 1,2 à 12). Après 24 h d'agitation, le pH final a été mesuré. Le pH_{pzc} est directement déterminé par le tracé de la courbe représentant ($\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{initial}}$) en fonction du pH initial.

❖ **Influence de l'ajout d'adsorbant sur le pH de solution de colorant:**

Pour voir l'influence de l'ajout du composite sur le pH de solution de colorant, on mélange 25 mg d'adsorbant avec 40 mL d'une solution colorant à une concentration de 20 mg/L à un pH initial de (7,8). Le pH de la solution est mesuré après 180 min d'agitation.

❖ **Influence du pH sur l'adsorption:**

Pour étudier l'effet du pH sur le taux d'adsorption, une série de solutions de colorants a été préparée en ajustant le pH dans un intervalle de 3,8 à 10,4. Un volume de 40 mL de la solution de colorant de pH variable et de concentration 20 ppm ont été agités avec 25 mg d'adsorbant pendant 180 min à température ambiante. La concentration en CV dans le surnageant est ensuite diluée et analysée par spectrophotométrie.

❖ **Cinétique d'absorption du colorant cristal violet:**

Pour déterminer le temps de contact à l'équilibre pour l'élimination du colorant CV, les expériences ont été réalisées à différents intervalles de temps de 2 à 180 min. D'autres conditions expérimentales telles qu'un pH de (7,8), une concentration initiale en colorant de 20 mg/L, un volume de 40 mL de solution et une dose d'adsorbant de 25 mg ont été maintenus constants.

❖ **Effet de la masse d'adsorbant:**

La dose de l'adsorbant est un autre facteur clé qui influence le processus d'adsorption. La capacité d'adsorption a été déterminée en utilisant différentes quantités d'adsorbant allant de 5 mg à 50 mg. Un pH de 7,8, un temps de contact de 180 min et une concentration initiale en colorant de 20 mg/L ont été utilisés pour suivre les expériences de l'effet de la masse sur le taux d'adsorption.

❖ **Effet de la concentration initiale du colorant sur l'adsorption :**

Des solutions de colorant de concentrations variables (10, 20, 30, 40, 50, 60, 65, 70, 80, 90 et 100, 120, 130, 150 mg/L) ont été préparées pour étudier l'influence de la concentration initiale en colorant sur le taux d'adsorption. Une dose de 20 mg d'adsorbant a été ajoutée à un volume de 40 mL des solutions de colorant de différentes concentrations. L'agitation a été maintenue pendant 60 minutes.

❖ **Effet de la température:**

L'effet de la température sur le taux d'adsorption de colorant a été étudié à (10, 22, 30, 45 et 50 °C). 20 mg d'adsorbant ont été ajoutés à un volume de 40 mL d'une solution colorante de concentration 20 mg/L à un pH initial de (7,8). L'agitation est maintenue pendant 60 min.

Résultats et discussions

III.1. Synthèse et caractérisation

III. 1.1. Analyse Infrarouge avant l'adsorption

Les spectres infra-rouge des matériaux préparés sont représentés sur la figure III.1

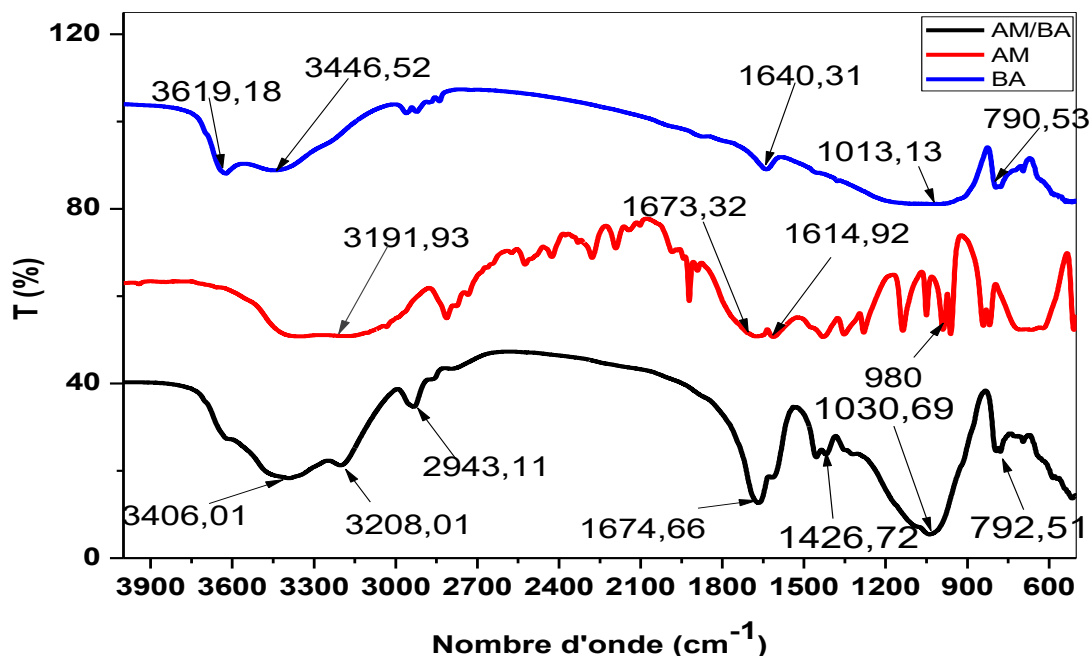


Figure III.1: Spectre Infra-rouge de (BA), de l'acrylamide (AM) et du composite AM/BA.

Tableau 2: Principales bandes d'absorption des matériaux préparés.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)			Attribution	Nature
BA	AM	AM/ BA		
3446,52-3619,18			O-H (BA)	Étirements [46]
	3191,93		NH ₂ (AM)	Étirements
		3406,01	O-H ou NH ₂	Élongation
		3208,01	N-H ou NH ₂	Vibration
		2943,11	C-H	Vibration
	1673,32		C=O	Vibration [47]
	1614,92		C=C	Vibration [47]
1640,31			O-H	Vibration [46]
		1674,66	C=O	Élongation
		1426,72	C-H	Déformation
1013,13			Si-O	Vibration [46]
	980		C=C-H	Vibration [47]
		1030,69	C-O	Déformation
790,53		792,51	Si-O	Vibration [48]

Conclusion :

Sur le spectre infrarouge du composite, on observe également la présence des bandes attribuées à l'acrylamide en plus de celles de la bentonite activée. Ce résultat indique que l'acrylamide

s'associe à la structure de la bentonite. Seule la bande attribuée aux liaisons C=C disparaît, cela suggère la polymérisation de l'acrylamide au sein de la structure du composite.

III.1.2. Analyse par Diffraction des rayons X (DRX)

La figure III.2 illustre la diffraction des rayons X du composite et de la bentonite activée. Le diffractogramme de la bentonite nous révèle la composition du BA. Le tableau 3 regroupe les composants de la bentonite tels que la montmorillonite, le quartz et autres, ainsi que les pics de diffraction associés :

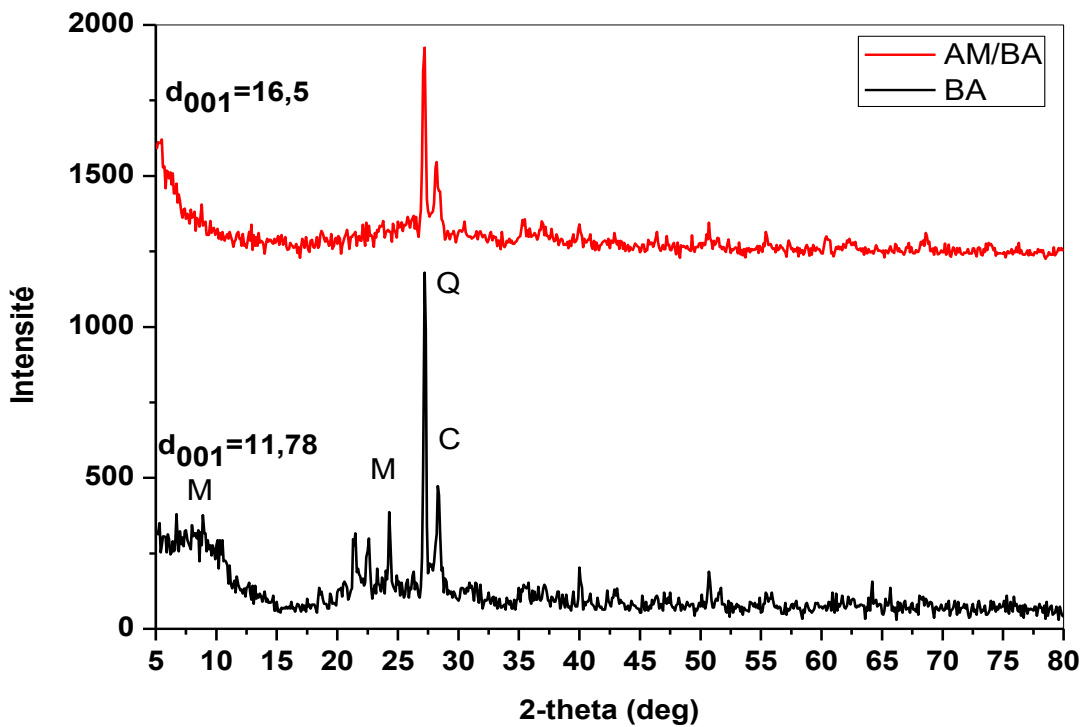


Figure III.2: Diffractogrammes de BA et AM/BA.

Tableau 3: résultats d'analyse DRX [49].

Minéraux argileux	M	Q	C
2θ (°)	7,49	27,25	28,57
d (Å)	11,78	3,26	3,12

La bentonite activée montre un pic à $2\theta = 7,49$ deg qui correspond au plan ($d_{001} = 11,78$ Å). Pour le nanocomposite AM/BA, nous remarquons que le pic de la bentonite est légèrement déplacé vers les angles plus faibles à $2\theta = 5,35^\circ$ qui montre une augmentation de la distance interfoliaire à 16,5 Å. Ce résultat cela signifie qu'il y a bien une intercalation du polyacrylamide au sein des feuillets de la bentonite.

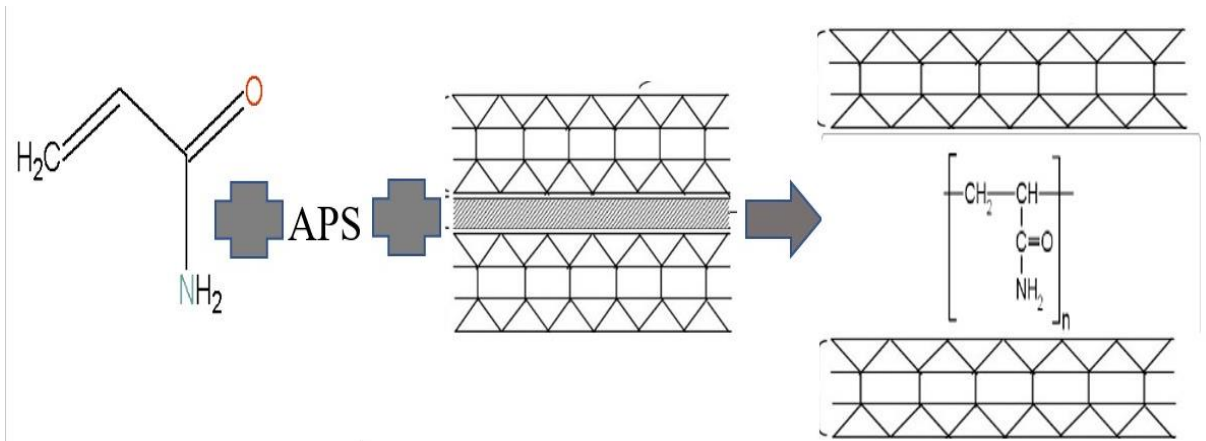


Figure III.3 : La polymérisation d’acrylamide entre les feuillets de bentonite.

III.1.3. Analyse Thermogravimétrique

L’analyse thermogravimétrique (TGA) a été réalisée afin d’examiner la stabilité thermique et la proportion de polymère présente dans la bentonite activée.

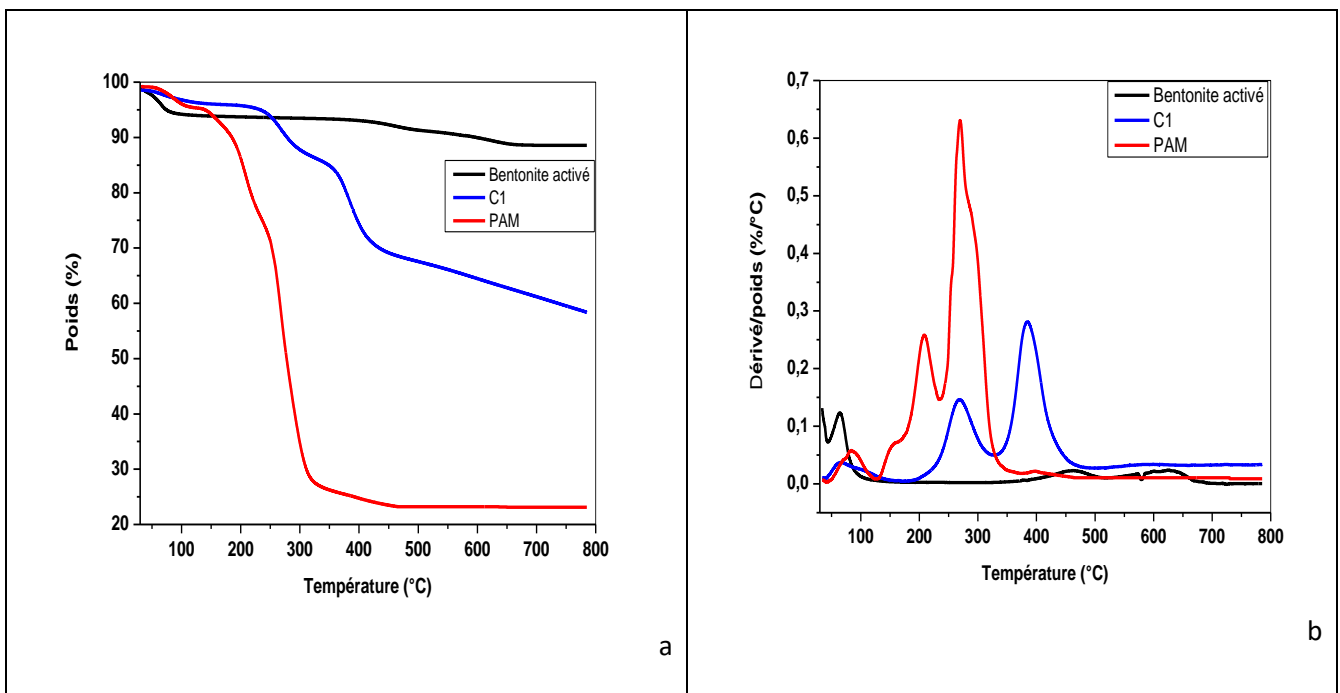


Figure III.4: Thermogrammes ATG (a) et DTG (b) de BA, PAM et de composite AM/BA.

C1: composite AM/BA

Tableau 4: Pourcentage en poids de AM, BA et AM/BA.

	Température (°C)	Pertes de masses (%)	Attribution
BA	42,82-137,17	4,19	Eau physisorbée [50].
	337,87-730,98	4,80	Déshydroxylation des feuillets de la bentonite activée [50].
PAM	40,87-123,11	3,79	Eau physisorbée [51].
	123,11-484,28	72,17	Décomposition thermique du polyacrylamide (rupture des chaînes polymères et disparition des groupes amides) [52].
AM/BA	38,93-163,36	2,54	Eau physisorbée.
	163,36-564,57	30,32	Décomposition du polymère adsorbée par la bentonite activée.

- D'après les résultats donnés sur les thermogrammes, on remarque une amélioration de la stabilité thermique du PAM suite à l'incorporation de la matrice de la bentonite activée. En effet, le seuil de la température de décomposition du PAM s'est déplacé vers des températures plus hautes de 484,28 °C à 564,57 °C.
- On peut évaluer le taux d'intercalation du polymère entre les couches de BA en utilisant la formule suivante:

$$\% \text{ polymère intercalé} = \% \text{ perte totale de masse de composite} - \% \text{ perte de masse de BA.}$$

$$\% \text{ polymère intercalé} = 35,4 \% - 8,99 \% = 26,41 \%$$

III.2. Adsorption du colorant cristal violet par le composite AM/BA

III.2.1. Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale

Dans le cadre de l'étude de l'adsorption du colorant cristal violet par la composite AM/BA, il est nécessaire de déterminer la longueur d'absorption maximale (λ_{max}) des solutions de ce colorant. La figure III.5 illustre les spectres d'absorption des huit solutions du colorant CV à différentes concentrations.

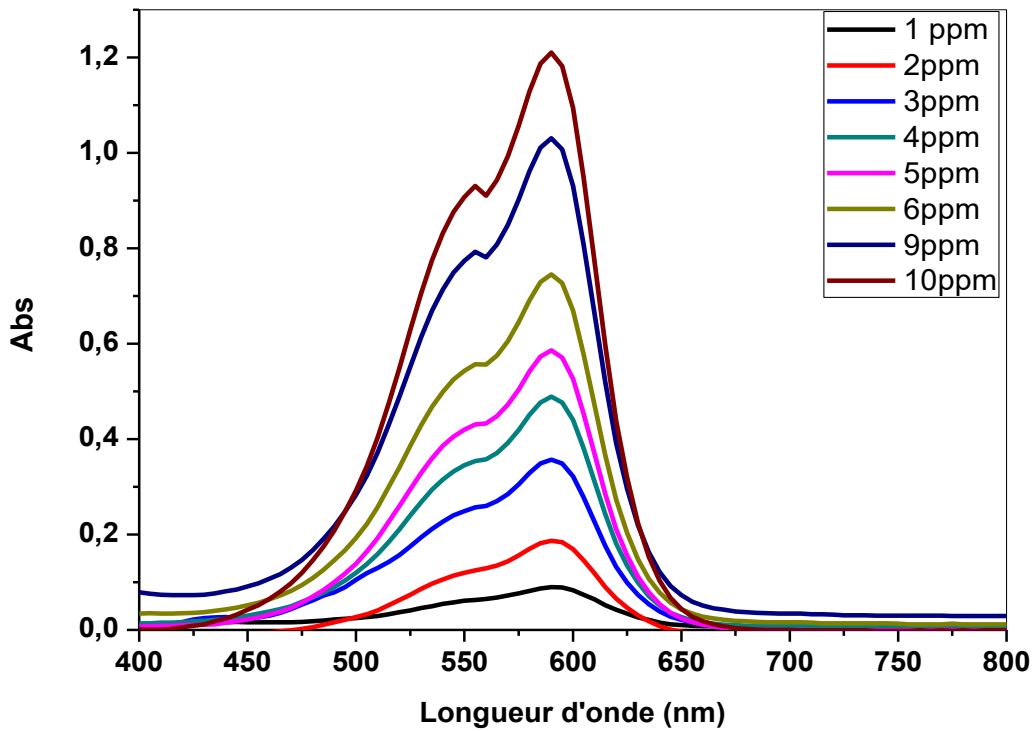


Figure III.5: Spectre visible du colorant CV à différentes concentrations (pH=7,8).

Cette figure montre un maximum d'absorption à $\lambda_{max} = 590 \text{ nm}$.

III.2.2. Vérification de la loi de Beer-Lambert

La courbe d'étalonnage montre la relation entre la concentration des solutions de CV et le coefficient d'extinction molaire. La courbe d'étalonnage a été établie en mesurant le spectre UV-Vis des solutions de CV à différentes concentrations de 1 mg/L à 10 mg/L.

Tableau 5 : représente la variation de l'absorbance en fonction de la concentration a $\lambda_{max}=590 \text{ nm}$.

C(mg/L)	0	1	2	3	4	5	6	7	9	10
Abs	0	0,09	0,187	0,357	0,489	0,586	0,745	0,88	1,031	1,21

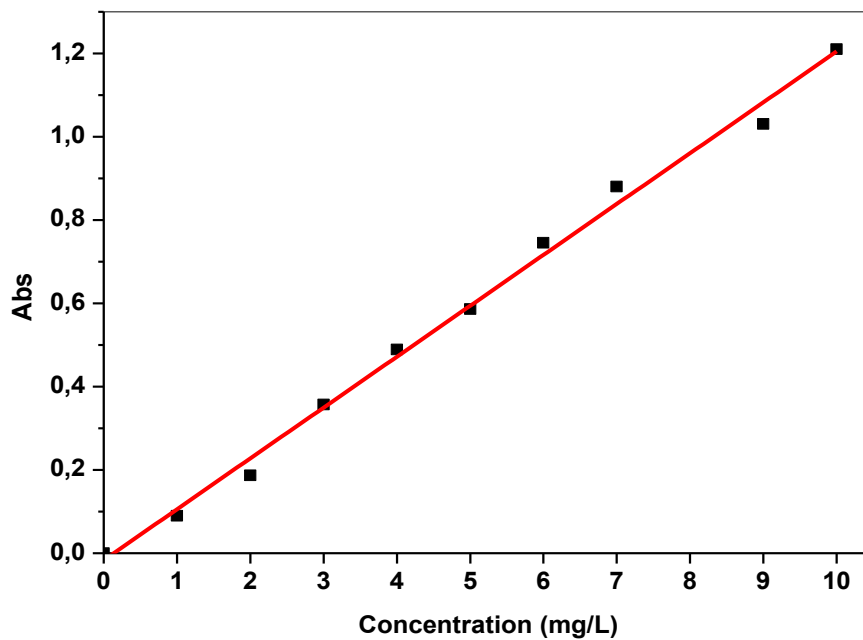


Figure III. 6: Courbe d'étalonnage du colorant CV (pH=7,8 et λ_{max} =590 nm).

- L'équation de la courbe d'étalonnage s'écrit sous la forme suivante: [53]

$$Y = 0,12215 \cdot C - 0,01662 \quad (14)$$

Avec un coefficient de régression $R^2 = 0.99478$.

Par analogie on a : $\varepsilon = 49833 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

III.2.3. Étude du comportement du colorant CV en fonction du pH

La figure III.7, présente les spectres visibles d'une solution de colorant à différents pH. On remarque qu'à partir d'un pH de solution de 8,6, il n'y avait aucun déplacement de la longueur d'onde maximale. Ce résultat montre que le colorant présente la même structure au delà de ce pH. Par ailleurs, on remarque que les valeurs d'absorbance observées étaient différentes [54].

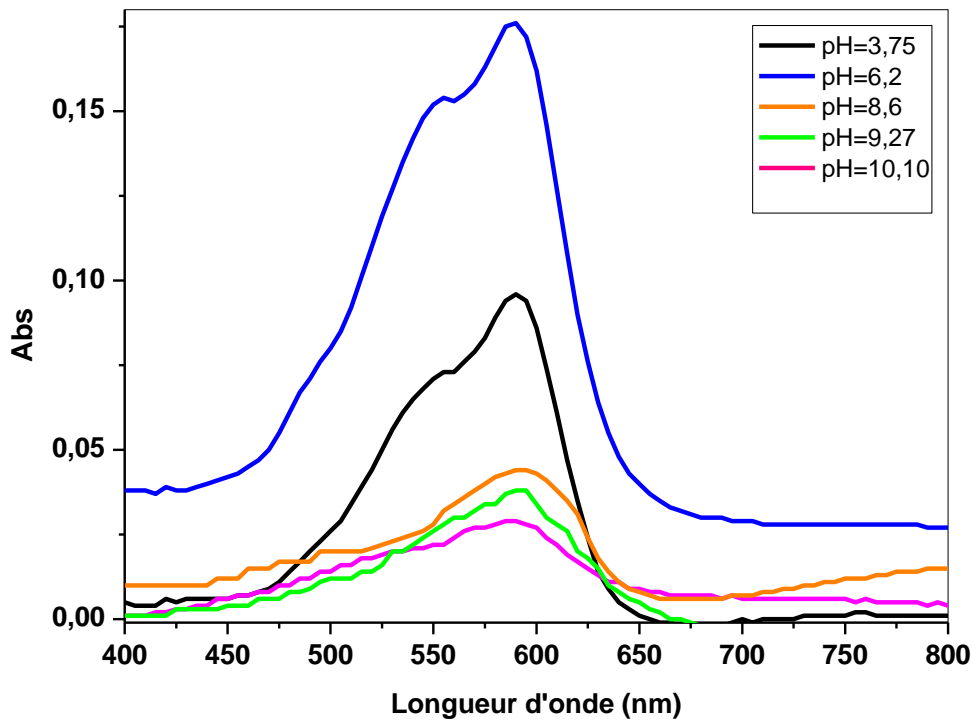


Figure III.7: Spectres visible de CV à différents pH ($C = 20 \text{ mg/L}$).

Dans le domaine du pH de 3,75 à 6,2, on remarque sur les spectres un effet hyperchrome lorsque le pH est inférieur à 8,6 car l'absorbance maximale augmente significativement mais pas de changement de couleur.

- En milieu basique: on peut observer un effet hyperchrome lorsque le $\text{pH} \geq 8,6$ car l'absorbance maximale diminue considérablement, et il n'y a également aucun changement de couleur, ce qui signifie que le coefficient d'absorption ϵ reste constant.

III.2.4 Etude de l'adsorption du colorant violet cristallisé

a. Détermination de point isoelectrique

Le P_{ZC} des échantillons préparés peut être déterminé à partir du graphique de (pH final-pH initial) en fonction du pH initial. Le PZC est le pH où la charge de surface est nulle. La variation de ΔpH est de zéro. D'après la figure III. 8, le $\text{pH}(\text{pzc})$ du composite AM/BA est de 6,9.

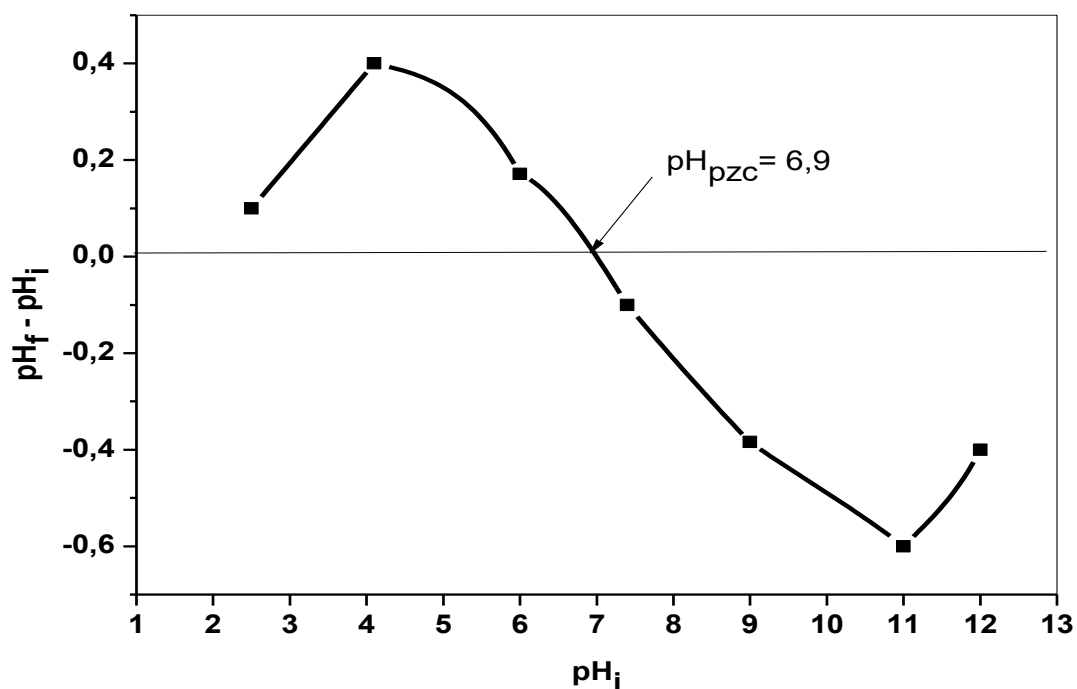


Figure III.8: Détermination de pH_{PCZ} pour AM/BA ([KCl] = 0.1N, V= 50 mL, m_{AM/BA} = 50 mg.)

$pH < pH_{(PZC)}$	Milieu acide: l'augmentation du pH au-dessus du PZC est due à l'adsorption des ions H ⁺ sur les sites de surface de l'adsorbant, et la surface obtient une charge positive [55].
$pH = pH_{(PZC)}$	L'ajout des H ⁺ ou OH ⁻ n'a aucune influence sur les pH d'équilibre et ils sont égaux, et la surface est électriquement neutre [56].
$pH > pH_{(PZC)}$	Milieu basique: la diminution du pH en dessous du PZC est due à l'adsorption des ions OH ⁻ sur les sites de surface de l'adsorbant, et la surface obtient une charge négative [55].

b. Effet de l'ajout de l'adsorbant sur le pH des solutions de colorant

On évalue le pH avant et après l'interaction de 25 mg d'adsorbant avec 40 mL de la solution colorante CV sur une durée de 3h.

Tableau 6 : pH avant et après l'ajout de l'adsorbant

pH	Adsorbant
pH _i	7,8
pH _f	7,6

L'interaction du composite avec les molécules de colorant n'a aucun effet sur le pH des solutions de colorant.

c. Effet du pH de la solution de colorant sur la capacité d'adsorption

L'un des éléments les plus cruciaux influençant le processus d'adsorption est le pH initial. L'impact du pH initial sur l'adsorption du violet cristal en utilisant l'adsorbant AM/BA est donné sur la figure III.9 [57].

L'effet du pH de la solution sur le taux d'adsorption a été étudié dans un domaine de pH de 3,8 à 10,4. Les résultats ont montré que l'absorption maximale de CV a été observée à un pH de 7,8. Ce comportement peut être expliqué par la variation de la charge de surface du AM/BA. À un pH plus bas, la concentration en ions H^+ dans le système aqueux augmente et la surface de l'adsorbant acquiert une charge positive par absorption d'ions H^+ . Les sites de surface chargés positivement sur l'adsorbant ne favorisent pas l'adsorption du colorant cationique en raison de la répulsion électrostatique, ce qui entraîne une diminution de l'adsorption du colorant. À mesure que le pH du système aqueux augmente, le nombre de sites chargés négativement augmente par absorption d'ions OH^- . La surface du composite AM/BA devient négativement chargée à un pH élevé, une attraction électrostatique significativement élevée s'établit alors entre la surface négativement chargée de l'adsorbant et les cations présentes sur les molécules de colorant, conduisant à un taux d'adsorption maximal [58].

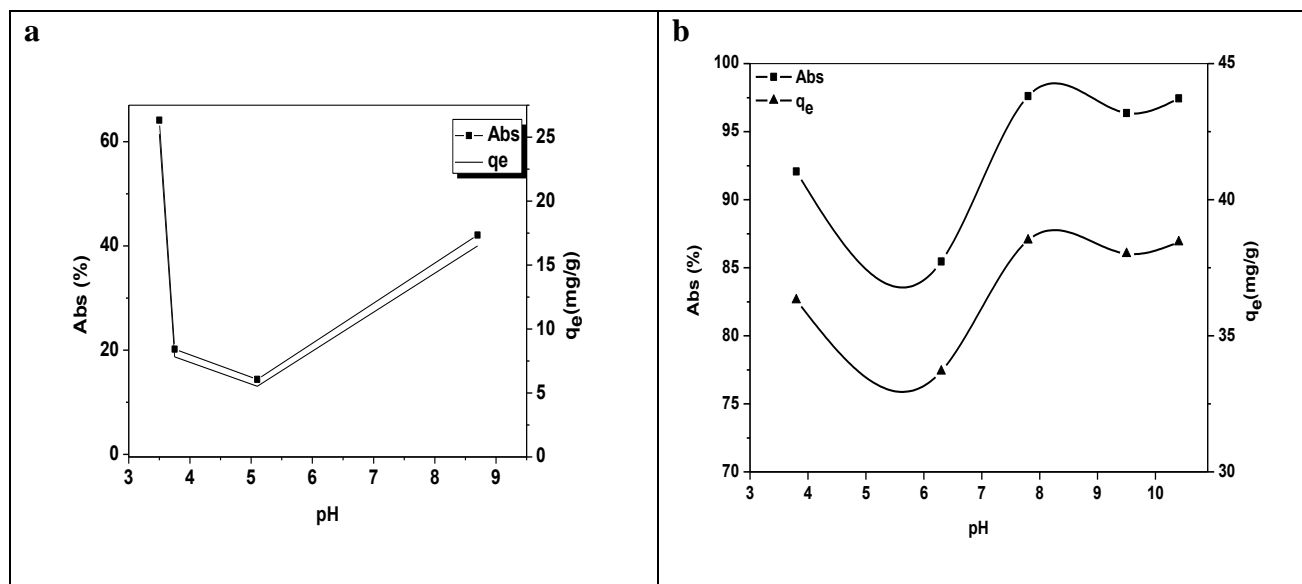


Figure III.9: Effet du pH sur la capacité d'adsorption du colorant CV (dose de l'adsorbant = 25 mg, [CV] = 20 mg/L et v = 40 mL, t = 180 min, T = 295,15 K). (a: bentonite activée b: composite AM/BA)

L'adsorption du colorant (CV) a été étudiée sur la bentonite activée ainsi que sur le composite AM/BA à différents pH. Les résultats obtenus montrent que le composite AM/BA présente une

capacité d'adsorption supérieure, indiquant une amélioration de l'efficacité d'adsorption par rapport à la bentonite activée seule.

d. Cinétiques d'adsorption du colorant cristal violet par le composite AM/BA

🚦 Influence du temps de contact sur l'adsorption du colorant

Le graphique affiche les profils temporels de 2, 10, 20, 30, 60, 120 et 180 min pour l'adsorption des solutions de violet cristal.

Les résultats de l'adsorption du violet cristal sur le composite AM/BA utilisés ont démontré qu'une adsorption à l'équilibre nécessitait 60 min de temps de contact, et qu'un temps de contact supplémentaire de 60 min n'altérerait pas significativement la concentration du colorant. Par conséquent, les valeurs d'équilibre, q_e (mg/g) et C_e (mg/L), sont déterminées en mesurant l'absorption du colorant et la concentration restante du colorant après 60 min.

-Le temp 60min permettant de mener d'autres expériences sur l'adsorption avec d'autres paramètres [57].

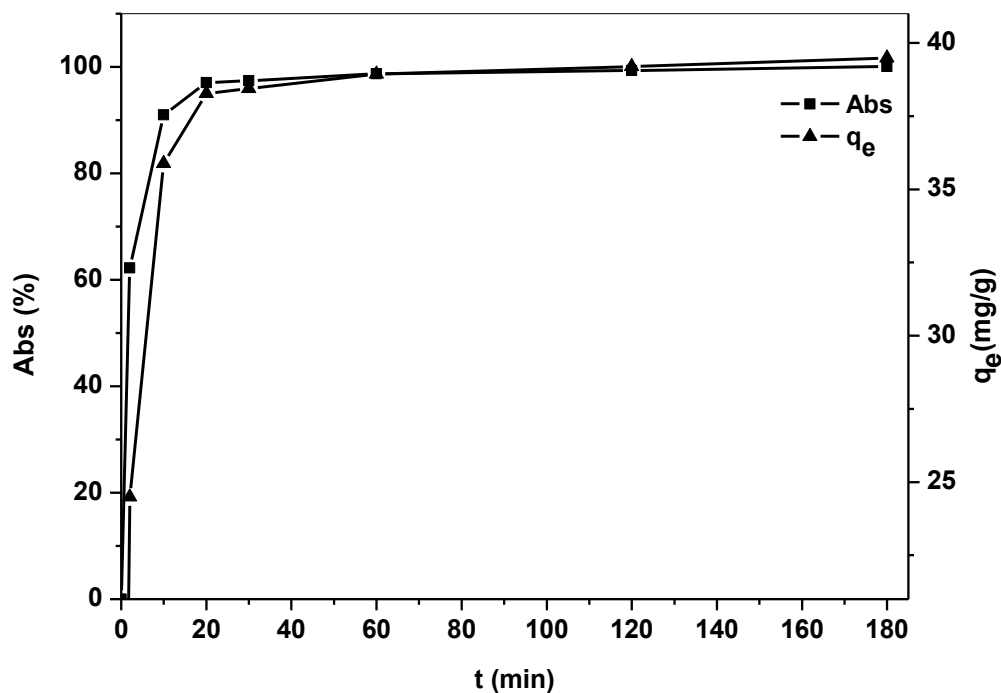


Figure III.10: Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption du colorant CV (dose de l'adsorbant=25 mg, [CV] = 20 mg/L et V= 40 mL, pH = 7,8, T = 295,15 K)

✚ Détermination des constantes de vitesse

Les modèles cinétiques peuvent prédire le taux d'adsorption (k) et la capacité d'adsorption à l'équilibre (q_e), qui jouent un rôle important dans le mécanisme d'adsorption. Trois modèles cinétiques ont été utilisés pour étudier l'adsorption cinétique, le modèle de pseudo-premier ordre de Lagergren, le modèle de pseudo-deuxième ordre et modèle de diffusion intraparticulaire.

- Plusieurs étapes sont impliquées dans le processus d'adsorption, y compris la diffusion du colorant de la phase aqueuse vers la surface de l'adsorbant, et ensuite à l'intérieur des pores de l'adsorbant. L'étape limitante de l'adsorption peut être déterminée en utilisant un modèle de diffusion intraparticulaire, qui a été développé par Weber et Morris [59].

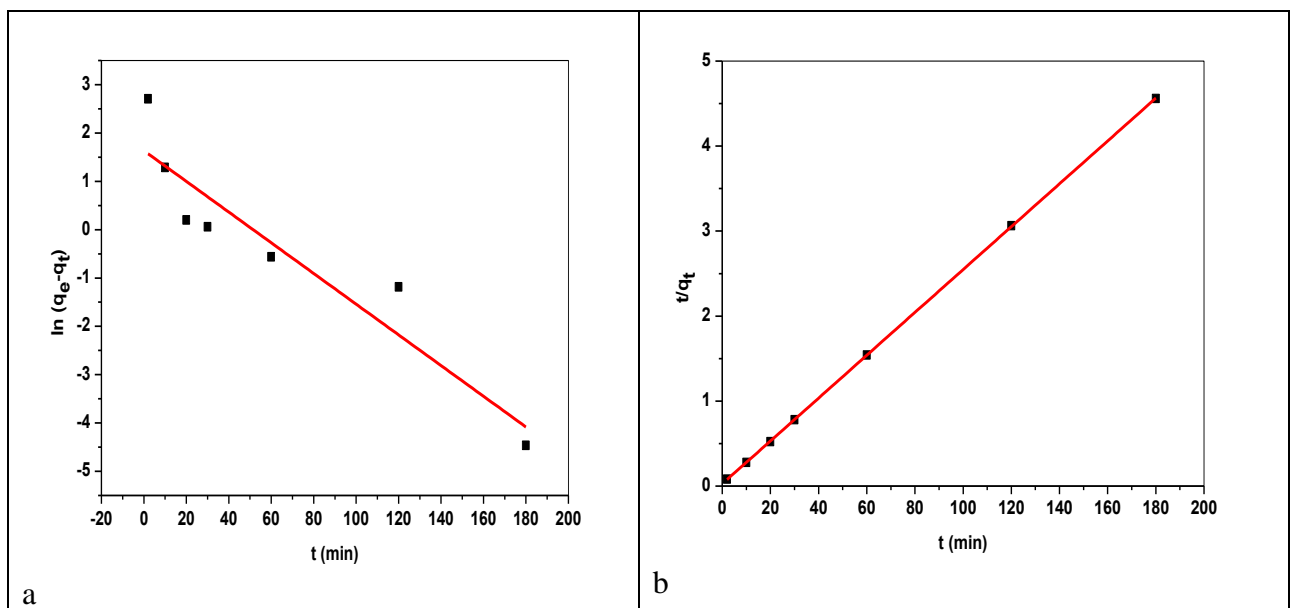


Figure III.11 : Modèle cinétique de pseudo premier ordre (a) et pseudo-deuxième ordre (b) pour la l'adsorption de CV (dose de l'adsorbant = 25mg, [CV] = 20 mg/L et V= 40 mL, pH = 7,8, T=295,15 K.

Tableau 7: Constantes du pseudo premier ordre et pseudo second ordre. Dose de l'adsorbant = 25mg, [CV] = 20 mg/L, V = 40 mL, pH = 7,8, T = 295,15 K.

Modèle de pseudo 1 ^{er} ordre				Modèle de pseudo 2 ^{ème} ordre			
q_{exp} (mg/g)	k_1 (min ⁻¹)	q_e calculé (mg/g)	R^2	q_{exp} (mg/g)	k_2	q_e calculé (mg/g)	R^2
39,5	0,03	5,128	0,8825	39,5	0,0239	39,67	0,9999

D'après les résultats du tableau 7, il est clair que le modèle de pseudo premier ordre n'est pas adéquat pour représenter l'adsorption du colorant CV par le composite. Par contre, il a été montré que la valeur du coefficient de corrélation (R^2) du modèle de pseudo-deuxième ordre

était proche de 1. Ce résultat montre que l'adsorption du CV par le composite AM/BA est bien représentée par ce dernier modèle. De plus, la valeur de la capacité d'adsorption à l'équilibre calculée était significativement plus proche de sa valeur expérimentale. Ces données indiquent que le taux d'adsorption de CV dépend fortement de la quantité de sites d'adsorption actifs disponibles [60, 61].

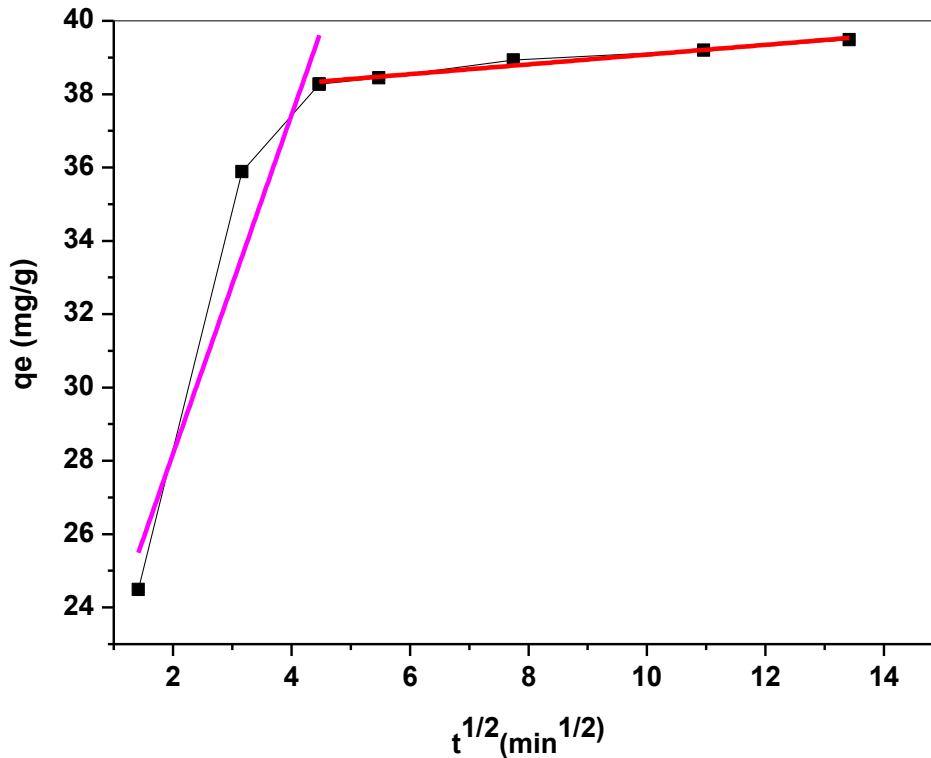


Figure III.12: Modèle cinétique de Diffusion intra - particulaire pour l'adsorption de CV (dose de l'adsorbant = 25mg, [CV] = 20 mg/L, V = 40 mL, pH = 7,8, et T = 295,15 K).

Tableau 8: Constantes du modèle cinétique de la diffusion intra-particulaire.

Diffusion intra – particulaire						
$q_{exp} (\text{mg/g})$	K_{id1}	$C_e (\text{mg/L})$	R^2	K_{id2}	$C_e (\text{mg/L})$	R^2
39,5	4,6174	18,96	0,8492	0,1332	37,75	0,9594

A partir des résultats de la figure III.12, il est clair que la diffusion au sein des particules est souvent négligée dans le processus d'adsorption du CV par le composite AM/BA.

Les points expérimentaux ne se conforment pas aux équations de ce modèle. Les valeurs des coefficients de corrélation ne sont pas élevées et les droites ne passent pas par l'origine [62].

e. Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption

- Le pourcentage d'adsorption de CV à différentes doses d'adsorbant est donné dans la figure 13. Il est montré que le pourcentage d'adsorption de CV augmente avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant (5 mg à 15 mg) et devient constant pour 20 mg de composite.

- L'augmentation du pourcentage d'adsorption avec l'augmentation de la dose d'adsorbant peut être expliquée par la disponibilité des sites actifs de surface de l'adsorbant pour un nombre constant de molécules de colorant.

La capacité d'adsorption (mg/g) diminue de 55,95 à 15,31 mg/g avec l'augmentation de la dose d'adsorbant qui varie de 5 mg à 50 mg. Ceci pourrait être expliqué par l'accumulation des particules d'adsorbant à des doses d'adsorbant plus élevées. De plus, il est supposé que certains sites de surface actifs de l'adsorbant restent inaccessibles pour l'absorption des molécules de colorant [58].

- Le pourcentage d'élimination le plus élevé est observé pour 20 mg d'adsorbant. Nous avons choisi cette masse de 20 mg pour le reste de l'étude [57].

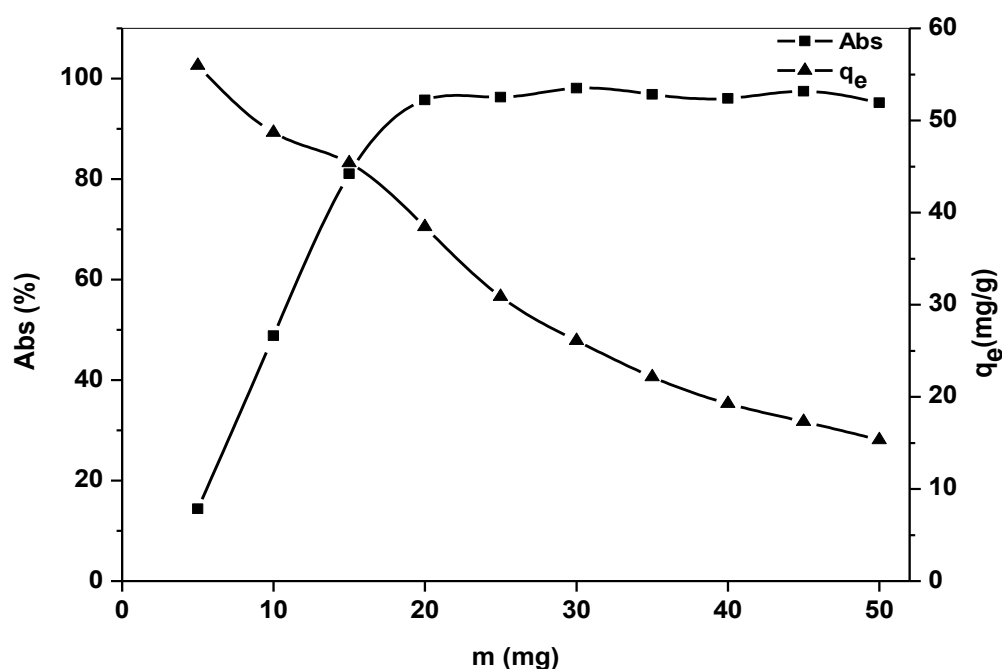


Figure III.13 : Effet de la masse de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption et sur le pourcentage d'adsorption du colorant de CV ([CV] = 20 mg/L, V = 40 mL, pH = 7,8, temps = 60 min et T = 295,15 K).

f. Effet de la concentration initiale en colorant sur l'adsorption

Isotherme d'adsorption

La figure III.14.a présente les résultats de l'étude de l'effet de la concentration initiale en colorant CV sur l'efficacité d'adsorption.

Les résultats montrent qu'en augmentant la concentration initiale en colorant CV, le pourcentage d'adsorption diminue. Ceci peut être expliqué par le fait que le composite AM/BA a suffisamment de sites actifs à de faibles concentrations en colorant. Les sites actifs vacants à la surface de l'adsorbant seront alors saturés en molécules de colorant. La saturation de la surface de l'adsorbant peut se produire lorsque la concentration en colorant augmente. La saturation se produit en raison de la surface limitée de l'adsorbant, ce qui entraîne une diminution de l'efficacité d'élimination du colorant CV. Bien que l'efficacité d'adsorption diminue en augmentant la concentration initiale en colorant, l'efficacité d'adsorption de l'échantillon est assez élevée avec un pourcentage de plus de 70% pour toutes les concentrations initiales en colorant. Ce résultat montre ainsi le pouvoir d'adsorption important des composites du type AM/BA [53].

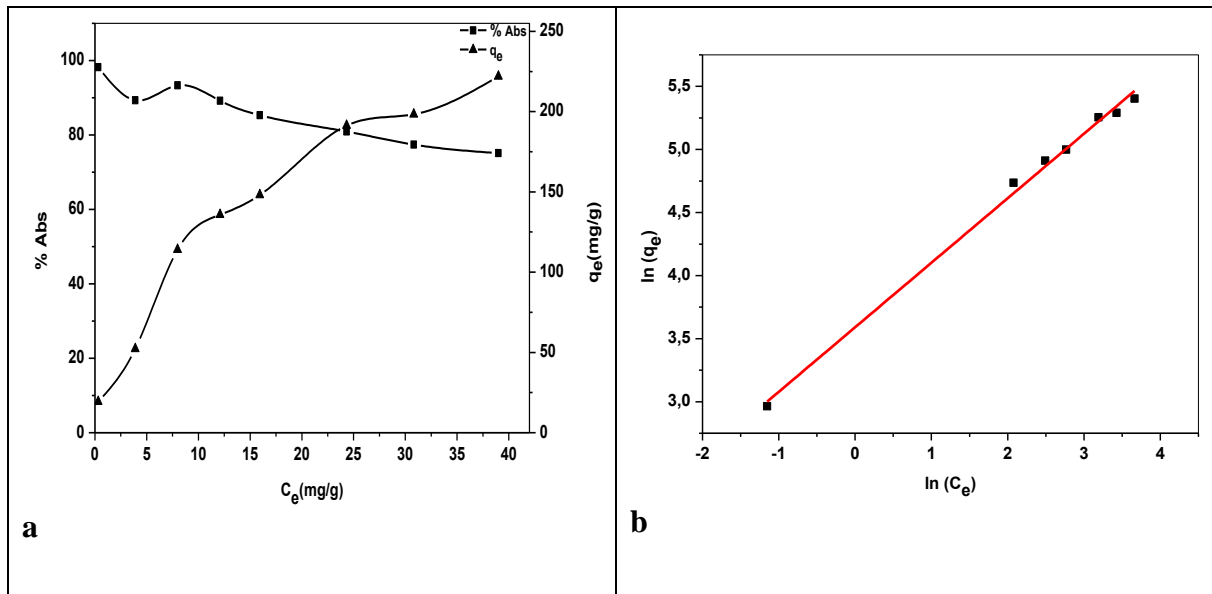


Figure III.14: a. Effet de la concentration initiale en colorant sur la capacité d'adsorption et sur le pourcentage d'adsorption du colorant CV.

b. Le modèle de Freundlich (dose de l'adsorbant = 20 mg, V = 40 mL, pH = 7,8, temps = 60 min et T=295,15 K).

- La figure III.14.a: montre une isotherme d'adsorption de type L selon la classification de Gilles et al. Ce type d'isotherme démontre de la forte efficacité d'adsorption très élevée.

✚ Détermination des constantes

Dans cette étude, les modèles d'isothermes de Langmuir, Freundlich et de Temkin ont été utilisés pour étudier le comportement à l'équilibre du processus d'adsorption de CV par le composite AM/BA.

L'isotherme de Langmuir est un modèle basée sur l'hypothèse que l'adsorption en monocouche se produit sur des sites actifs homogènes dans la structure de l'adsorbant, tandis que le modèle de Freundlich est basé sur l'hypothèse que l'adsorption se produit sur des surfaces hétérogènes et non uniformes, Selon le modèle de Temkin, lors du processus d'adsorption en phase gazeuse, la chaleur d'adsorption liée aux interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant diminue de manière linéaire avec l'augmentation du taux de recouvrement [59, 63].

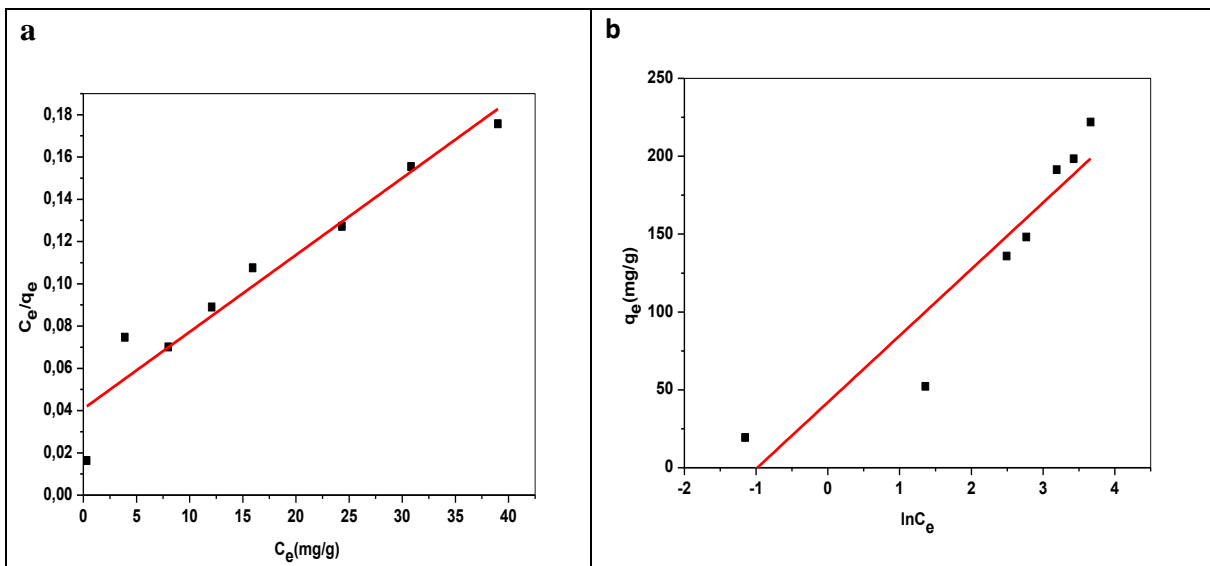


Figure III.15: Linéarisation de l'isotherme d'adsorption du colorant CV sur AM/BA selon les modèles de Langmuir (a) et de Temkin (b) (dose de l'adsorbant=20mg, [CV] = 20 mg/L et V = 40 mL, pH = 7,8, temps = 60 min, T = 295,15 K).

Tableau 9: Coefficients de Freundlich, de Langmuir et de Temkin pour l'adsorption du colorant CV, (volume de la solution = 40 mL, masse d'adsorbant = 20 mg, temps = 60 min, T = 295,15 K).

	Langmuir				Freundlich			Temkin		
	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R_L	R^2	K_F (L/g)	n	R^2	K_T	B_T (mg/g)	R^2
AM/BA	247,52	0,0891	0,5288	0,9341	36,24	1,9549	0,9957	2,67	42,72	0,8823

- $0 < R_L < 1$: montre que l'adsorption des molécules de colorant sur l'adsorbant AM/BA est favorable.

- $n > 1$: cela confirme que l'adsorption est favorable.
- D'après le tableau 9, on peut observer que le coefficient de corrélation du modèle de Freundlich pour le colorant du CV est supérieur à celui du modèle de Langmuir et de Temkin. Ce résultat montre que le modèle de Freundlich est le plus adapté pour représenter le processus d'adsorption de colorant CV par le composite AM/BA.

g. Effet de la température

La température joue un rôle clé dans le processus d'adsorption car elle influence la mobilité et la solubilité des molécules de colorant en solution aqueuse ainsi que les propriétés de surface de l'adsorbant.

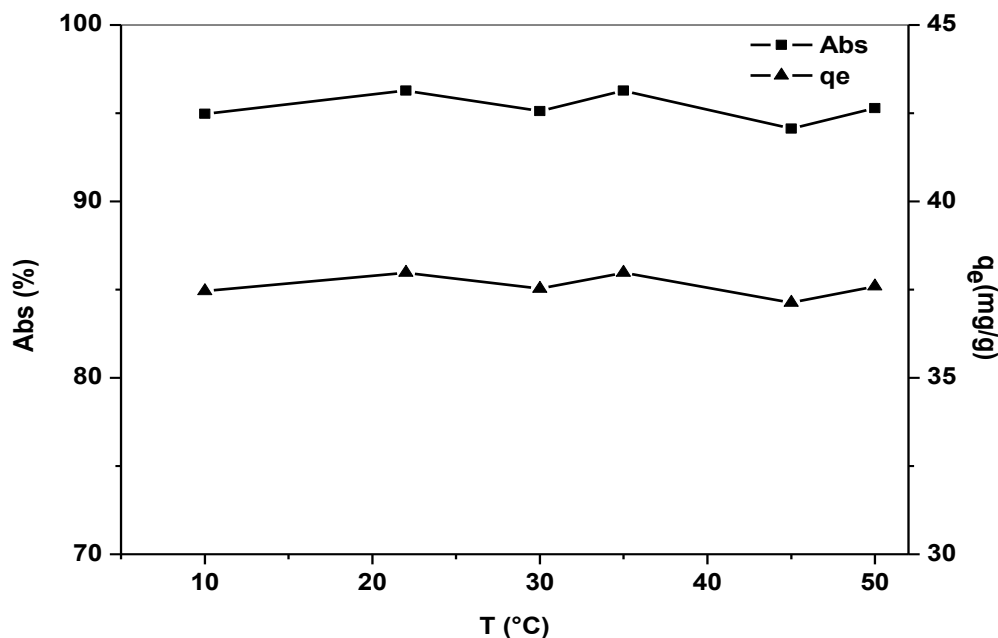


Figure III.16: Effet de la température sur la quantité adsorbée du colorant CV (dose de l'adsorbant = 20 mg, [CV] = 20 mg/L et V = 40 mL, pH = 7,8, temps = 60 min).

- On remarque qu'il n'y a pas d'effet notable de la température sur le processus d'adsorption.

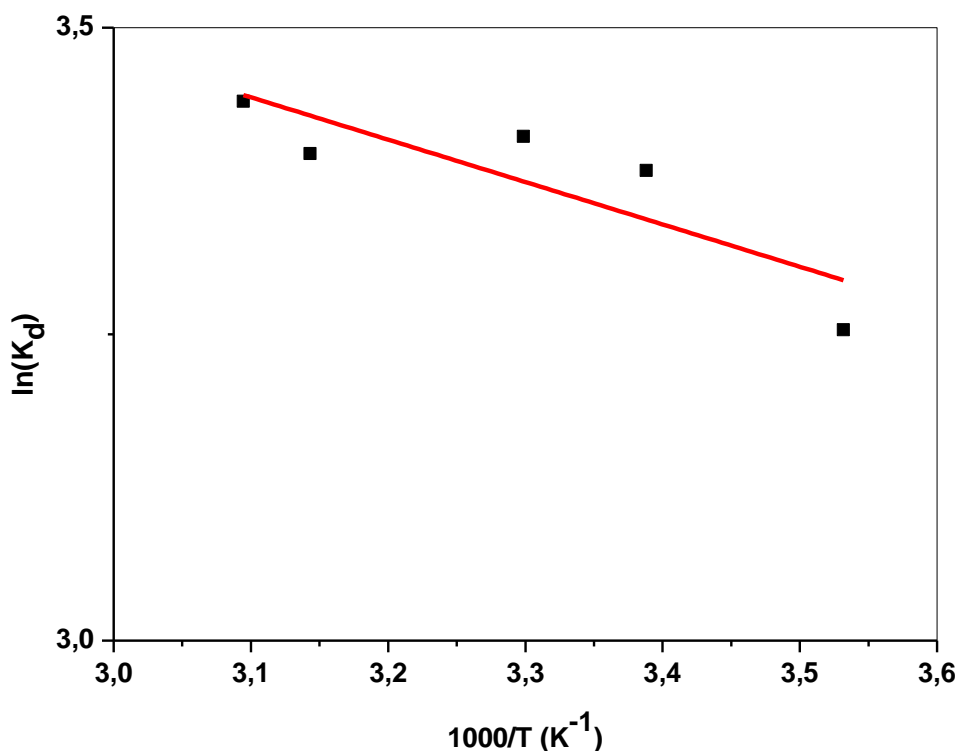


Figure III.17: Détermination des enthalpies et des entropies de l’adsorption du colorant CV sur la AM/BA (dose de l’adsorbant = 20 mg, [CV] = 20 mg/L et V = 40 mL, pH = 7,8, temps = 60 min).

Tableau 10: Paramètres thermodynamiques de l’adsorption du colorant CV sur la AM/BA (dose de l’adsorbant = 20mg, [CV] = 20 mg/L et V = 40 mL, pH = 7,8, temps = 60 min).

T(K)	$-\Delta G$ [kJ·mol ⁻¹]	ΔH [kJ·mol ⁻¹]	ΔS [J·mol ⁻¹ K ⁻¹]
283,15	7,6591	2,8724	37,5327
295,15	8,3027		
303,15	8,5979		
318,15	8,9863		
323,15	9,2418		

La valeur positive de ΔS montre un aspect aléatoire du processus d'adsorption à l'interface solide/solution.

Le processus d'adsorption est endothermique puisque la valeur de ΔH est positive. Une valeur de la chaleur inférieure à 40 kJ/mole indique qu'il s'agit d'une adsorption de type physique.

Les valeurs de ΔG deviennent de plus en plus négatives pour les températures de 283,15 à 323,15 K, ce qui montre que le processus est spontané [64].

❖ Dans le but de comparer l'efficacité du composite préparé par rapport à d'autres types d'adsorbants, le tableau 11 montre une étude comparative de l'adsorption du colorant CV.

Tableau 11: Tableau comparatif de l'efficacité du composite préparé par rapport à d'autres d'adsorbants.

Adsorbant	q_{\max} (mg/g)	Référence
Charbon actif de bois de citronnier.	23,64	[63]
Nanocomposite magnétique charbon actif/ Fe_3O_4 .	35,31	[63]
Le carton	78,125	[54]
Nanoparticules de charbon actif de fer d'Albizia Procera synthétisées (AP-Fe-Ac Nps)	240	[57]
Poudre de tige de <i>Trifolium repens</i>	125	[65]
Composite AM/BA	247,52	La présente étude

➤ Analyse Infrarouge après l'adsorption de CV

L'analyse des spectres infrarouges (IR) du composite acrylamide/bentonite activé avant et après l'adsorption du colorant cristal violet permet de comprendre les interactions entre le colorant et le matériau adsorbant. Cette comparaison repose sur l'identification des pics caractéristiques et sur l'observation de leurs déplacements ou variations après l'adsorption du colorant.

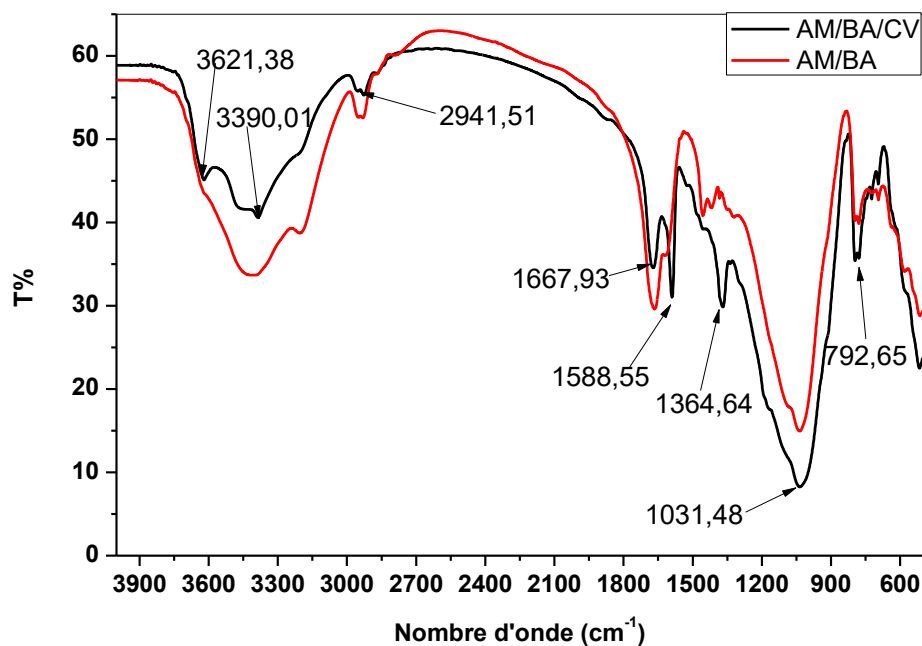


Figure III.18: Spectre Infra-rouge du composite AM/BA avant et après l'adsorption.

Après l'adsorption du colorant cristal violet, le spectre IR montre la présence de pics caractéristiques du composite acrylamide/bentonite activé, mais avec un léger déplacement de certaines bandes. Ce résultat prouve l'existence d'interactions entre les molécules de colorant et la structure du composite. Les nouvelles bandes caractéristiques sont:

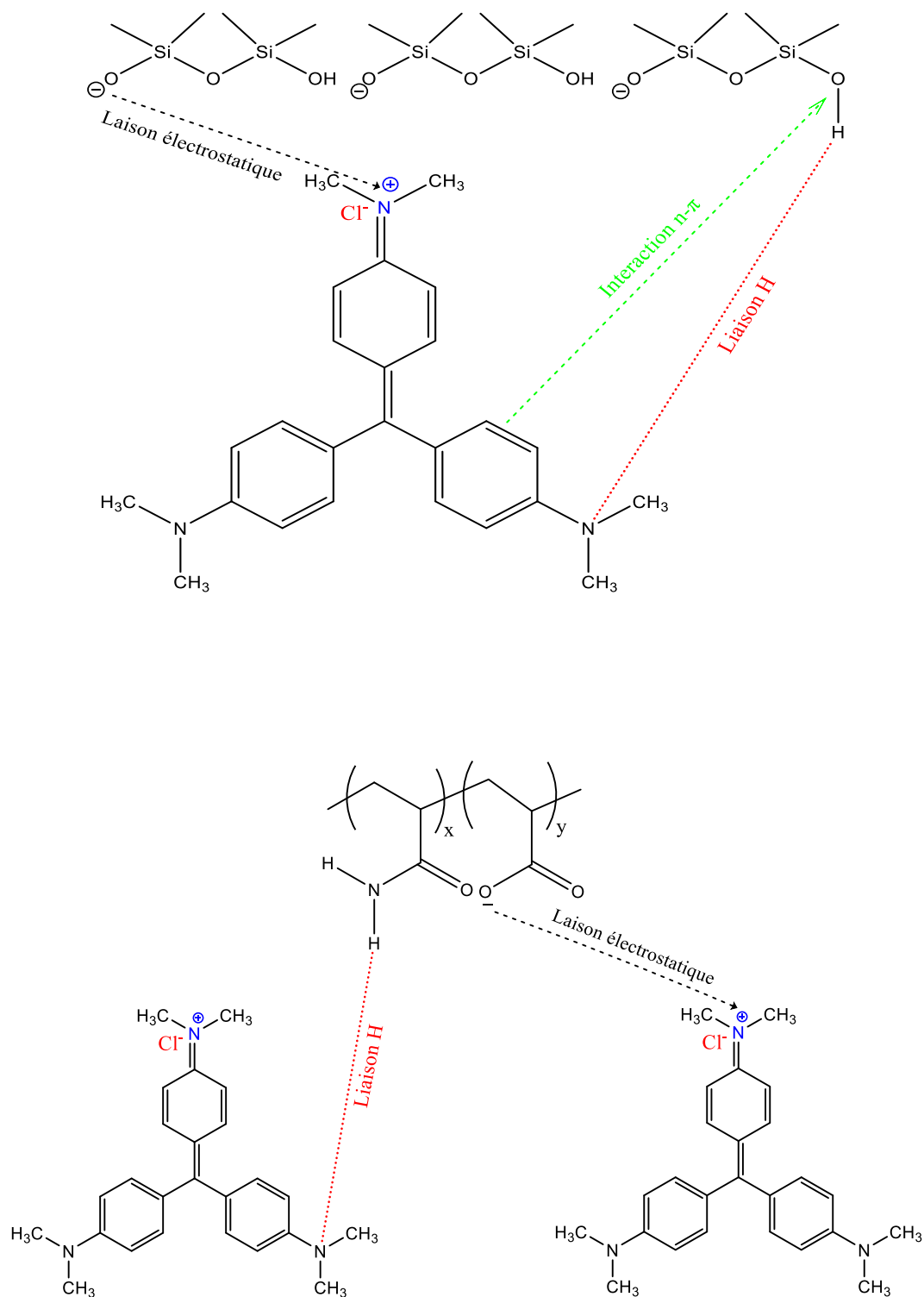
- **3621,38 cm⁻¹** Bande large de vibration associée à l'élongation des groupes **-OH** ou **-NH₂**. Le léger déplacement vers des fréquences plus élevées par rapport à la bande avant adsorption (3406,01cm⁻¹) pourrait être le signe d'une interaction du cristal violet avec ces groupes.
- **3390,01 cm⁻¹** Vibration de l'élongation des groupes **-NH** ou **-NH₂**, déplacée par rapport à la bande avant adsorption (3208,01cm⁻¹). Cela suggère une interaction entre les groupes amines du composite et les groupes fonctionnels du cristal violet.
- **2941,51 cm⁻¹** La bande de vibration **C-H** reste similaire à celle avant l'adsorption (2943.11 cm⁻¹), mais son intensité peut légèrement varier en fonction de l'adsorption du colorant.
- **1667,93 cm⁻¹** Bande d'élongation **C=O**, légèrement décalée vers des fréquences plus élevées par rapport à la bande avant adsorption (1674,66 cm⁻¹), indiquant une interaction du cristal violet avec les groupes amides de l'acrylamide.
- **1588,55 cm⁻¹** Nouvelle bande de déformation **C=C** ou **C=N**, caractéristique de la présence du colorant cristal violet et de ses cycles aromatiques.
- **1364,64 cm⁻¹** Bande de déformation **C-H**, similaire à celle avant adsorption (1426,72 cm⁻¹), mais avec une légère modification due à l'interaction avec le colorant.
- **1031,48 cm⁻¹** Bande de déformation **C-O**, similaire à celle avant adsorption (1030,69 cm⁻¹), indiquant que la structure du composite n'a pas été modifiée de manière significative après l'adsorption.
- **792,65 cm⁻¹** Bande large, légèrement décalée par rapport à la bande avant adsorption (792,51 cm⁻¹), associée aux vibrations **Si-O** de la bentonite, suggérant une interaction entre le cristal violet et la bentonite.

Conclusion

L'analyse comparative des spectres IR du composite acrylamide/bentonite activé avant et après l'adsorption du colorant cristal violet montre clairement que le colorant interagit avec les groupes fonctionnels du composite. Les déplacements des bandes et l'apparition de nouvelles bandes spécifiques aux groupes fonctionnels du cristal violet, tels que les cycles aromatiques et les groupements **C=N**, confirment l'adsorption du colorant sur le composite. Ces résultats sont

essentiels pour mieux comprendre les mécanismes d'adsorption et les interactions chimiques entre le cristal violet et le composite acrylamide/bentonite activé.

❖ On propose le mécanisme d'adsorption suivant



Conclusion générale

L'objectif primordial de cette recherche est la synthèse et la caractérisation d'un nouveau matériau composite à base d'argile, ainsi que son utilisation pour l'élimination du colorant cristal violet.

Nous avons mené cette recherche en différentes phases:

- La préparation du composite à partir de la bentonite sodique, du monomère d'acrylamide et d'APS en tant que initiateur est réalisée dans des conditions de synthèse adiabatiques.
- La Caractérisation de composite par FTIR, ATG et DRX.
- Les études de l'influence de différents paramètres tels que le pH de la solution de colorant, la durée de contact, la concentration initiale en colorant et la température sur l'efficacité de l'adsorption.
- Les résultats de la caractérisation du matériau ont montré que :
- L'analyse FTIR indique une transformation des réactifs de départ par l'apparition de nouvelles bandes d'absorption relatives à la présence simultanée de l'acrylamide et de la bentonite sodique dans la même structure.
- L'analyse par ATG montre une meilleure stabilité thermique du polymère lorsque ce dernier est adsorbé sur la bentonite sodique. Ce résultat montre l'effet de l'argile sur la structure du composite.
- L'analyse DRX indique une augmentation de la distance interfoliaire de 11,78 Å à 16,5 Å après la formation du composite. Ce résultat montre que le monomère AM polymérise et s'intercale dans les feuillets de l'argile d'où l'appellation polymérisation in situ.
- Le point de charge zéro pHpzc indique que la surface du composite AM/BA est chargée positivement en milieu acide et négativement en milieu basique.
- Les résultats des tests d'adsorption ont montré que:
 - 60 minutes est le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption.
 - Une quantité de 20 mg d'adsorbant est suffisante pour assurer une efficacité optimale de l'adsorption.
- Le profil d'adsorption a été déterminé pour des concentrations initiales en colorant allant de 10 à 150 ppm, ce qui nous a permis d'évaluer la quantité maximale et le modèle d'isotherme adapté au processus d'adsorption. L'adsorption suit une courbe isotherme de type L.
- Le modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre et le modèle d'isotherme de Freundlich décrivent mieux les données expérimentales.

Conclusion générale

- La température n'affecte pas le processus d'adsorption. Les valeurs d'énergie libre déterminées montrent que l'adsorption est de nature physique (physisorption).

Les résultats obtenus indiquent que le composite AM/BA, qui est un adsorbant de faible coût, respectueux de l'environnement, ayant une grande capacité comparé à d'autres adsorbants, pourrait être considéré comme une solution efficace pour l'adsorption du colorant violet cristal à partir de solutions aqueuses.

Références bibliographiques

- [1] V. G. Suhas, "Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review", *Journal of Environmental Management*, vol. 90, no. 8, pp. 2313-2342, 2009.
- [2] S.R. Shirsath, A.P. Patil, B.A. Bhanvase, S.H. Sonawane, "*Ultrasonically prepared poly(acrylamide)-kaolin composite hydrogel for removal of crystal violet dye from wastewater*", *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 3, no. 2, pp. 1152-1162, 2015.
- [3] K.T. Kubra, M.S. Salman, H. Znad, M.N. Hasan, "*Efficient encapsulation of toxic dye from wastewater using biodegradable polymeric adsorbent*", *J. Mol. Liq.*, vol. 329, pp. 115541, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115541>, 2021.
- [4] R. Foroutan, S.J. Peighamardoust, Z. Esvandi, H. Khatooni, B. Ramavandi, "*Evaluation of two cationic dyes removal from aqueous environments using CNT/MgO/CuFe₂O₄ magnetic composite powder: A comparative study*", *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 2, pp. 104752, 2021.
- [5] G.K. Cheruiyot, W.C. Wanyonyi, J.J. Kiplimo, E.N. Maina, "*Adsorption of toxic crystal violet dye using coffee husks: Equilibrium, kinetics and thermodynamics study*", *Sci. African*, vol. 5, pp. e00116, <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2019.e00116>, 2019.
- [6] S. Peighamardoust, O. Aghamohammadi-Bavil, R. Foroutan, N. Arsalani, "*Removal of malachite green using carboxymethyl cellulose-g-polyacrylamide/montmorillonite nanocomposite hydrogel*", *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 159, pp. 1122-1131, 2020.
- [7] S. Pashaei-Fakhri, S. Peighamardoust, R. Foroutan, N. Arsalani, B. Ramavandi, "*Crystal violet dye sorption over acrylamide/graphene oxide bonded sodium alginate nanocomposite hydrogel*", *Chemosphere*, vol. 270, pp. 129419, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129419>, 2121
- [8] M. Abdi, M. Balagabri, H. Karimi, H. Hossini, S.O. Rastegar, "*Degradation of crystal violet (CV) from aqueous solutions using ozone, peroxone, electroperoxone, and electrolysis processes: a comparison study*", *Applied Water Science*, vol. 10, no. 7, pp. 168, <https://doi.org/10.1007/s13201-020-01252-w2020>.
- [9] E. Vidya Vijay, M. Jerold, M.S. Ramya Sankar, S. Lakshmanan, V. Sivasubramanian, "*Electrocoagulation using commercial grade aluminium electrode for the removal of crystal violet from aqueous solution*", *Water Science and Technology*, vol. 79, no. 4, pp. 597-606, 2019.

- [10] F. Guzman-Duque, C. Pétrier, C. Pulgarin, G. Peñuela, R.A. Torres-Palma, "Effects of sonochemical parameters and inorganic ions during the sonochemical degradation of crystal violet in water", *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 18, no. 1, pp. 440-446, 2011.
- [11] S. Popli, U.D. Patel, "Destruction of azo dyes by anaerobic-aerobic sequential biological treatment: a review", *International Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 12, no. 1, pp. 405-420, 2015.
- [12] K. Zare, V.K. Gupta, O. Moradi, A.S.H. Makhlof, M. Sillanpää, M.N. Nadagouda, H. Sadegh, R. Shahryari-Ghoshekandi, A. Pal, Z.-J. Wang, I. Tyagi, M. Kazemi, "A comparative study on the basis of adsorption capacity between CNTs and activated carbon as adsorbents for removal of noxious synthetic dyes: a review", *Journal of Nanostructure in Chemistry*, vol. 5, no. 2, pp. 227-236, 2015.
- [13] J.X. Zhang, L.L. Ou, "Kinetic, isotherm and thermodynamic studies of the adsorption of crystal violet by activated carbon from peanut shells", *Water Science and Technology*, vol. 67, no. 4, pp. 737-744, 2013.
- [14] S. Saepurahman, G.P. Singaravel, R. Hashaikeh, "Fabrication of electrospun LTL zeolite fibers and their application for dye removal", *Journal of Materials Science*, vol. 51, pp. 1133-1141, 2016.
- [15] G.B. Kankılıç, A.Ü. Metin, İ. Tüzün, "Phragmites australis: An alternative biosorbent for basic dye removal", *Ecological Engineering*, vol. 86, pp. 85-94, 2016.
- [16] J. Georgin, B. Marques, E. Peres, D. Allasia, G. Dotto, "Biosorption of cationic dyes by Pará chestnut husk (*Bertholletia excelsa*)", *Water Science and Technology*, vol. 77, no. 6, pp. 1612-1621, 2018.
- [17] O. Sakin, M.A. Hussein, B.H.M. Hussein, A. Mgaidi, "Adsorption thermodynamics of cationic dyes (methylene blue and crystal violet) to a natural clay mineral from aqueous solution between 293.15 and 323.15 K", *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 11, no. 5, pp. 615-623, 2018.
- [18] J.L. Marco-Brown, L. Guz, M.S. Olivelli, B. Schampera, R.M. Torres Sánchez, G. Curutchet, R. Candal, "New insights on crystal violet dye adsorption on montmorillonite: Kinetics and surface complexes studies", *Chemical Engineering Journal*, vol. 333, pp. 495-504, 2018.

- [19] I. Chaari, M. Medhioub, F. Jamoussi, "Use of clay to remove heavy metals from Jebel Chakir landfill leachate", *Journal of Applied Sciences in Environmental Sanitation*, vol. 6, no. 2, pp. 143-148, 2011.
- [20] G. Lagaly, F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly, "Chapter 5 - Colloid Clay Science", *Handbook of Clay Science: Developments in Clay Science*, vol. 1, pp. 141-245, 2006.
- [21] A. Mansri, B. Soraya, "New hydrophobic hybrid inorganic and organic particles based on poly(*n*-hexadecyl-4-vinylpyridinium bromide) adsorption on micron-sized bentonite", *Desalination and Water Treatment*, vol. 54, no. 2, pp. 405-411, 2015.
- [22] P. Huang, L. Ye, "In situ polymerization of cationic polyacrylamide/montmorillonite composites and its flocculation characteristics", *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, vol. 29, no. 1, pp. 58-73, 2014.
- [23] S. Guggenheim, R. Martin, "Definition of Clay and Clay Mineral: Joint Report of the AIPEA Nomenclature and CMS Nomenclature Committees", *Clays and Clay Minerals*, vol. 43, no. 2, pp. 255-256, 1995.
- [24] K. Bhattacharyya, S. Sen Gupta, "Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review", *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 140, pp. 114-131, 2008.
- [25] B. Rotenberg, M. Rotenberg, "Modélisation multi-échelles du comportement de l'eau et des ions dans les argiles", thèse de doctorat, l'université Pierre et Marie Curie-PARIS 6, pp. 3-256, 2007.
- [26] M. Chokri, O. Azougagh, I. El Bojaddayni, I. Jalafi, Y. El Ouardi, I. Jilal, M. Ahari, A. Salhi, A. El Idrissi, A. Bendahhou, M. Abou-Salama, S. El Barkany, "Progress in Bentonite Clay Modification and Enhancing Properties to Industrial Applications: A Review," *Materials Chemistry and Physics*, pp.1-2, article 130486, [ama a, Soufian El Barkany https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2025.130486](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2025.130486), 2025.
- [27] Q. Cui, B. Chen, "Review of polymer-amended bentonite: Categories, mechanism, modification processes and application in barriers for isolating contaminants", *Applied Clay Science*, vol. 235, pp. 106869, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2023.106869>, 2023.
- [28] G. Burrafato, F. Miano, "Determination of the Cation Exchange Capacity of Clays by Surface Tension Measurements", *Clay Minerals*, vol. 28, pp. 475-481, 1993.
- [29] N. Jozja, E. Jozja, "Étude de matériaux argileux albanais. Caractérisation 'multi-échelle' d'une bentonite magnésienne", Thèse, Université d'Orléans, 2003.

- [30] N. Kumari, C. Mohan, "*Basics of Clay Minerals and Their Characteristic Properties*", pp. 15-19. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.97672>.
- [31] W. Kulicke, R. Kniewske, J. Klein, "*Preparation, Characterization, Solution Properties, and Rheological Behaviour of Polyacrylamide*", *Progress in Polymer Science*, vol. 8, pp. 373-468, 1982.
- [32] F. Report, S. Assessment, "*Final Report on the Safety Assessment of Polyacrylamide*", *Journal of the American College of Toxicology*, vol. 10, no. 1, pp. 193-204, 1991.
- [33] P. Nolan, J. Barton, "*Some Lessons from Thermal-Runaway Incidents*", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 14, pp. 238-239, 1987.
- [34] M. Alexandre, P. Dubois, "*Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials*", *Materials Science and Engineering*, vol. 28, pp. 1-63, 2000.
- [35] A. Panwar, V. Choudhary, "*Review: Polystyrene/Clay Nanocomposites*", *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, vol. 30, no. 5, pp. 446-459, 2011.
- [36] C. Benbayer, "*Nanocomposites à base d'argile et de surfactants polymérisables (surfmers) : synthèse et propriétés*", Thèse, Universités Nice Sophia Antipolis et Oran 1, pp. 41-43, 2014.
- [37] S. Sifat, E. Shin, A. Schevon, H. Ramos, A. Pophali, H.-J. Jung, G. Halada, Y. Meng, N. Olynik, D.J. Sprouster, et al., "*Photocatalytic Degradation of Crystal Violet (CV) Dye over Metal Oxide (MOx) Catalysts*", *Catalysts*, vol. 14, no. 6, pp. 377-390, 2024.
- [38] M. Zahmatkesh Anbarani, S. Nourbakhsh, A. Toolabi, Z. Bonyadi, "*Biodegradation of crystal violet dye by Saccharomyces cerevisiae in aqueous medium*", *Heliyon*, vol. 9, pp. e19460, 2023.
- [39] S. Mani, R.N. Bharagava, "*Exposure to Crystal Violet, Its Toxic, Genotoxic and Carcinogenic Effects on Environment and Its Degradation and Detoxification for Environmental Safety*", *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 237, pp. 71-104, 2016.
- [40] A. Dąbrowski, "*Adsorption-from theory to practice*", *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 93, pp. 135-224, 2001.
- [41] M. Alaqrbeh, "*Adsorption Phenomena: Definition, Mechanisms, and Adsorption Types: Short Review*", *RHAZES: Green and Applied Chemistry*, vol. 13, ISSN: 2605-6895, pp. 43-46, 2021.

- [42] N. Boualla, A. Benziane, *"Étude expérimentale sur l'élimination des nitrates par adsorption sur des argiles activées et non activées de la sebkha d'Oran,"* Afrique Science, vol. 7, no. 2, pp. 59-60, 2011.
- [43] S. Iftekhar, D. Ramasamy, V. Srivastava, M. Asif, M. Sillanpää, *"Understanding the factors affecting the adsorption of Lanthanum using different adsorbents: A critical review",* Chemosphere, vol. 204, pp. 413-430, 2018.
- [44] K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *"Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity",* Pure & Applied Chemistry, vol. 57, no. 4, pp. 613, 1985.
- [45] A. Aarfane, A. Salhi, M. El Krati, S. Tahiri, M. Monkade, E. Lhadi, M. Bensitel, *"Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers",* Journal of Materials and Environmental Science, vol. 5, no. 6, pp. 1927-1939, 2014.
- [46] S. Merad-Boudia, K.I. Benabadji, B. Bouras, *"Graphene Oxide/Activated Clay/Gelatin Composites: Synthesis, Characterization and Properties",* Physical Chemistry Research, vol. 10, no. 1, pp. 143-150, 2022.
- [47] L. Feng, H. Yang, *"pH-sensitive polymeric particles as smart carriers for rebar inhibitors delivery in alkaline condition",* Journal of Applied Polymer Science, vol. 135, no. 37, pp. 45886, 2018.
- [48] J. Liu, M. Yanzhi, Z. Yuze, *"Effect of Phosphoric Acid on the Properties of Sodium Bentonite and Its Mechanism",* Molecules, vol. 30, no. 843, pp. 1-17, 2025.
- [49] F. Batana, Z., *"Caractérisation d'une bentonite brute et traitée",* 1ère Journée sur les Technologies Innovantes pour l'Accès à l'Eau et l'Electricité en Algérie, 2019.
- [50] Z. Baouch, K.I. Benabadji, *"Adsorption of Different Dyes from Aqueous Solutions Using Organo-clay Composites",* Phys. Chem. Res., vol. 8, no. 4, pp. 767-787, 2020.
- [51] X. Zou, I. Zhang, *"Preparation and Characterization of Polyacrylamide / Sodium Alginate Microspheres and Its Adsorption of MB Dye",* Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, pp.1-34, 2018.
- [52] S. Moulay, N. Bensacia, F. Garin, I. Fehete, A. Boos, *"Synthesis of polyacrylamide-bound hydroquinone via a homolytic pathway: Application to the removal of heavy metals",* Comptes Rendus Chimie, pp. 1-11, 2014.

- [53] L. H. Phuc, N. Q. Hien, B. T. Hoa, N. N. T. My, T. T. K. Ngan, B. X. Vuong, "Adsorption of crystal violet dye by biochar made from coffee ground", E3S Web of Conferences, vol. 626, no. 03001, pp.1-5, 2025.
- [54] A. Kant, P. Gaijon, U. Nadeem, "Adsorption Equilibrium and Kinetics of Crystal Violet Dye from Aqueous Media onto Waste Material", Chemical Science Review and Letters, vol. 3, no. 11, pp. 1-13, 2014.
- [55] J. Sarma, S. Rajkhowa, S. Das, "Synthesis of White Silica From "Joha Rice Husk" (A Special Rice Variety of Assam, India), Characterization and Determination of Its Point of Zero Charge (pH pZC) ", Journal of Chemistry, vol. 2024, no. 5542855, pp.1-9, 2024.
- [56] M. Kragović, M. Stojmenović, J. Petrović, J. Loredo, S. Pašalić, A. Nedeljković, I. Ristović, "Influence of Alginate Encapsulation on Point of Zero Charge (pHpzc) and Thermodynamic Properties of the Natural and Fe(III) - Modified Zeolite", Procedia Manufacturing, vol. 32, no. , pp. 286-293, 2019.
- [57] K. Sreekar, B. S. M. S. Prathap, Y. S. Thikkada, K. Vyshnavi, P. S. Kedarnath, M. V, "Sustainable Removal of Crystal Violet Dye Using Synthesized Albizia Procera-Iron Activated Carbon Nanoparticles (AP-Fe-Ac Nps): Kinetics, Isotherms and Thermodynamics", E3S Web of Conferences, vol. 552, no. 01061, pp.1-16, 2024.
- [58] R. Kumar, R. Ahmad, "Biosorption of Crystal Violet from Aqueous Solution onto Treated Ginger Waste (TGW)", Desalination, Vol. 265, pp. 112-118, 2011.
- [59] J. Chang, J. Ma, Q. Ma, D. Zhang, N. Qiao, M. Hu, H. Ma, "Adsorption of methylene blue onto Fe₃O₄/activated montmorillonite nanocomposite", Applied Clay Science, vol. 119, pp. 132-140, 2016.
- [60] H. Wei, J. Sun, B. Zhang, R. Liu, "Comparative Study of Cationic Dye Adsorption Using Industrial Latex Sludge with Sulfonate and Pyrolysis Treatment", Sustainability, vol. 12, no. 23, pp. 10048, 2020.
- [61] A. Ussalah, A. Boukerroui, A. Aichour, B. Djellouli, "Cationic and anionic dyes removal by low-cost hybrid alginate/natural bentonite composite beads: Adsorption and reusability studies", Int. J. Biol. Macromol., vol. 124, pp. 854-862, 2019.
- [62] R. Moffo Fosso, "Étude de l'adsorption des colorants par la pouzzolane en milieu aqueux: cas du cristal violet", Mémoire de D.I.P.E.S. II, Université de Yaoundé I, École Normale Supérieure, Département de Chimie, 2016.
- [63] R. Foroutan, S. J. Peighambardoust, S. H. Peighambardoust, M. Pateiro, J. M. Lorenzo, "Adsorption of Crystal Violet Dye Using Activated Carbon of Lemon Wood and Activated

Carbon/Fe₃O₄ Magnetic Nanocomposite from Aqueous Solutions: A Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Study", *Molecules*, vol. 26, no. 8, pp. 2241, 2021.

[64] N. Ladjal, S. Terchi, H. Debih, "*Haute efficacité d'adsorption du colorant basique (cristal violet) sur la montmorillonite algérienne*", *St. Cerc. St. CICBIA*, vol. 25, no. 1, pp. 1-18, 2024.

[65] S. Gul, S. Afsar, H. Gul, B. Ali, "*Removal of crystal violet dye from wastewater using low-cost biosorbent Trifolium repens stem powder*", *Journal of the Iranian Chemical Society*, vol.20, pp.2781-2792,2023.

الملخص

في هذا العمل، قمنا بتطوير مادة صديقة للبيئة لتطبيقها في عملية معالجة مياه الصرف الصحي. هذه المادة تتكون من البنتونيت السوداني، الأكريلاميد وAPS، التي تعمل كمنشطات في نظام البلمرة الأديباتيكي. تم تحضير هذا المركب وتوصيفه باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR)، والتحليل الحراري الوزني (TGA)، وتصوير الأشعة السينية (XRD). تمت دراسة خصائص المركب BA/AM كمواد ماصة لصبغة الكريستال البنفسجي. تمت دراسة المعايير المؤثرة على عملية الإزالة (درجة الحموضة، كتلة الممتز، تركيز الصبغة، مدة التلامس ودرجة الحرارة) أيضًا. لقد وُجد أن امتصاص صبغة CV على المركب BA/AM يمكن وصفه بمعادلة الترتيب الثاني الزائف. تم نمذجة بيانات التوازن بواسطة نماذج Freundlich، وLangmuir، وTemkin. نموذج Freundlich يوفر أفضل تعديل لتمثيل امتصاص CV على المركب BA/AM مع $R^2 = 0.999$. بلغت فعالية إزالة الصبغة على المركب 99.4%. وفقًا لهذه الاختبارات، أثبت المركب BA/AM أنه مرشح واعد للإزالة الفعالة للكريستال البنفسجي.

Résumé

Dans ce travail, nous avons développé un matériau écologique à appliquer dans l'opération de traitement des eaux usées. Ce matériau est composé de bentonite sodique, d'acrylamide et d'APS, qui agissent comme amorceurs dans le système de polymérisation adiabatique. Ce composite a été préparé et caractérisé à l'aide de la spectrométrie FTIR, de l'analyse thermogravimétrique (TGA) et de la diffraction des rayons X (XRD). Les propriétés du composite BA/AM en tant qu'adsorbant du colorant cristal violet ont été étudiées. Les paramètres influençant le processus d'élimination (pH, masse de l'adsorbant, concentration de colorant, temps de contact et température) ont également été étudiés. Il a été constaté que l'adsorption du colorant CV sur le composite AM/BA peut être décrite par l'équation du pseudo-deuxième ordre. Les données d'équilibre ont été modélisées par les isothermes de Langmuir, de Freundlich et de Temkin. Le modèle d'isotherme de Freundlich fournit le meilleur ajustement pour représenter l'adsorption de CV sur le composite BA/AM avec un $R^2 = 0,999$. L'efficacité d'élimination du colorant sur le composite a atteint 99,4 %.

Selon ces tests, le composite AM/BA s'est révélé être un candidat prometteur pour l'élimination efficace du cristal violet.

Abstract

In this work, we prepare an eco-friendly material to be applied in the colored water treatment. This material is composed of sodium bentonite, acrylamide, and ammonium persulfate, which act as initiator in the adiabatic polymerization system. This composite was prepared and characterized using FTIR spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA), and X-ray diffraction (XRD). The properties of the AM/BA composite as an adsorbent for the crystal violet dye were studied. The parameters influencing the removal process (pH, adsorbent mass, dye concentration, contact time, and temperature) were also studied. It was found that the adsorption of the CV dye on the AM/BA composite can be described by the pseudo-second-order equation. The equilibrium data were modeled by the Langmuir, Freundlich, and Temkin isotherms. The Freundlich isotherm model provides the best fit to represent the adsorption of CV onto the prepared composite. The dye removal efficiency on the composite reached 99.4%. According to these tests, the AM/BA composite proved to be a promising candidate for the effective removal of crystal violet.