

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université D<sup>r</sup>. Tahar Moulay SAIDA

Faculté de Technologie

Département de génie des procédés



جامعة د الطاهر مولاي سعيدة

كلية التكنولوجيا

قسم : هندسة الطرائق

## **MEMOIRE DE FIN D'ETUDE**

***Pour l'obtention du diplôme Master***

**Génie des Procédés**

***Option: Génie des Procédés des Matériaux***

**Présenté par :**

**M<sup>elle</sup> SEHMI Zahia & M<sup>elle</sup> RECHACHE Nour El-Houda**

**Elaboration d'un composite organo-bentonite séparable  
magnétiquement pour la dépollution des eaux**

***Soutenu le 19/06//2023***

**Devant le jury :**

**Mr N.GHALI**

**Professeur**

**Université de Saida**

**Président**

**Mr M. OUAZENE**

**Maître de Conférences B**

**Université de Saida**

**Examineur**

**Mr B. GUEZZEN**

**Maître de Conférences A**

**Université de Saida**

**Rapporteur**

***Année Universitaire : 2022-2023***

## ***Remercîments***

Ce travail a été réalisé à l'université "Dr. Tahar Moulay " de Saida au laboratoire PFE de génie des procédés.

On remercie Dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

Nous tenons à exprimer toutes nos reconnaissance à Notre Directeur de mémoire Monsieur Dr.**Guezzen Brahim**, Maître de conférence A, nous le remercie pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité durant notre préparation de ce mémoire. Merci docteur

Nos remerciements vont aussi à Mr **Ghali Noureddine** et Mr **Ouazene Mokhtar** d'avoir accepté de juger notre travail de mémoire.

Nous adressons nos sincères remerciements à Mr **Boudou Farouk** et Mm **Lahreche Saadia** et M<sup>elle</sup> **Djelouli Zohra** pour leur aide pratique et leur soutien moral et leurs encouragements.

Enfin, merci aussi à tous nos collègues et nos amis de laboratoire qui se reconnaîtront ici, nous leurs exprime également nos profonde sympathie et nous leur souhaite beaucoup de réussite.

*.A tous et à toutes,  
nos vœux de bonne santé  
à la mesure de votre grande et noble mission*

***Zahia Sehmi & Nour Elhouda Rechache***

# Dédicace

*A moi-même*

*A mes parents beaucoup plus*

*Mes frères et mes sœurs*

*Mes amis*

*Tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin*

*J'exprime ma gratitude...*

*....Zahia Sehmi*

## **Dédicace**

*Je dédie cet humble travail à l'homme qui m'a  
apporté un soutien moral et matériel et la source  
de ma joie et de mon bonheur*

*La personne qui s'est toujours sacrifiée pour me  
voir la villa la plus réussie de ma carrière  
académique, mon Père Dieu préserve.*

*La lumière de mes jours, la source de mes efforts,  
la flamme de mon cœur, ma vie et mon  
bonheur, et à tous mes frères et sœurs, et à ma  
chère mère qui est aux personnes que j'ai aimées  
et à mes amis Baghdad, Zahia, Zahira et  
Chaimaa*

*Je dédie ce travail, qui leur fait grand plaisir  
d'abord de les conseiller, de les aider et de les  
encourager.*

*Aux personnes qui m'ont toujours aidé et  
encouragé, qui étaient toujours à mes côtés, qui  
m'accompagnaient durant ma carrière senior,  
mes gentils amis.*

*....Nour Elhouda Rechache*

## *Abréviations*

**B-Na** : bentonite sodique

**B-DTAB** : bentonite intercalé 100%

**DTAB** : Bromure Dodécyl Triméthyle Ammonium

**FeB-DTAB** : Nanoparticules magnétique bentonite

**RC** : Rouge Congo

**IR** : Spectroscopie infrarouge

**CEC**: capacité d'échange cationique

**q<sub>e</sub>**: quantité d'adsorbât par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

**q<sub>t</sub>** : quantité d'adsorbât par gramme d'adsorbant à un temps t (mg/g)

**K<sub>1</sub>** : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min<sup>-1</sup>)

**K<sub>2</sub>** : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo deuxième ordre (g.min/mg)

**C<sub>0</sub>** : Concentration initiale de l'adsorbât

**C<sub>e</sub>** : Concentration à l'équilibre de l'adsorbât

**R<sup>2</sup>** : coefficient de corrélation

**R**: Constante des gaz parfaits (8,314 J/K.mole)

**T** : Température (°K)

**λ** : longueur d'onde (nm)

## Liste des figures

Figure	Titre	Page
I-1	Diagramme schématique de la structure de montmorillonite	4
I-2	Nanoparticules magnétique	10
I-3	Phénomène d'adsorption	11
I-4	Les types d'adsorption	12
I-5	Isothermes d'adsorption	17
I-6	Structures chimiques de quelques colorants	25
I-7	Représentation schématique des effets des effluents de l'industrie textile sur l'environnement	26
II-1	Bentonite sodique (B-Na)	29
II-2	Bentonite intercalée (B-DTAB)	30
II-3	Synthèse de la nanoparticule magnétique (FeB-DTAB)	31
II-4	Domaine spectral du visible	32
II-5	Complémentarité des couleurs	33
III-1	Spectre FT-IR des différents matériaux argileux	37
III-2	Détermination de $\lambda_{\max}$ du colorant	39
III-3	Courbe d'étalonnage du colorant	40
III-4	Effet du temps de contact sur les rendements d'adsorption du RC par Na-B et FeB-DTAB à différentes concentrations initiales du colorant	41
III-5	Effet du temps de contact sur les capacités d'adsorption du RC par Na-B et FeB-DTAB à différentes concentrations initiales du colorant	42
III-6	Régression non-linéaire des modèles cinétiques (Pseudo-premier ordre et Pseudo-second ordre) de l'adsorption du RC par Na-B et FeB-DTAB à différentes concentrations initiales du colorant	44
III-7	Régression linéaire du modèle cinétique du pseudo-premier ordre de l'adsorption du RC par Na-B et FeB-DTAB à différentes concentrations initiales du colorant	47

III-8	Régression linéaire du modèle cinétique du pseudo-second ordre de l'adsorption du RC par Na-B et FeB-DTAB à différentes concentrations initiales du colorant	48
III-9	Effet du pH <sub>i</sub> sur le rendement d'élimination du RC par FeB-DTAB	49
III-10	Effet de rapport solide/solution sur le rendement d'adsorption du RC par les matériaux Na-B et FeB-DTAB	50
III-11	Effet de la concentration initiale sur l'efficacité d'adsorption et la capacité d'adsorption du RC par FeB-DTAB	51
III-12	Régression non-linéaire des modèles d'isotherme (Freundlich, Langmuir et Temkin) de l'adsorption du Rouge Congo par FeB-DTAB	53
III-13	L'ajustement linéaire à la loi de Freundlich	54
III-14	L'ajustement linéaire à la loi de Langmuir	55
III-15	L'ajustement linéaire à la loi de Temkin	56

## Liste des Tableaux

Tableau	Titre	Page
I-1	Exemples et performances de la bentonite naturelle et modifiée pour l'adsorption du nickel et de l'argent	9
I-2	Les principaux groupes chromophores et auxochromes	22
I-3	Principales caractéristiques physico- chimique du RC	27
II-1	Récapitulatif des réactifs utilisés	28
III-1	Etalonnage du Rouge Congo	39
III-2	Paramètres et fonctions d'erreurs utilisant les modèles cinétiques non-linéaires pour la sorption de RC par Na-B et FeB-DTAB à différentes concentrations initiales du colorant	45
III-3	Paramètres et fonctions d'erreurs utilisant les modèles cinétiques linéaires pour la sorption de RC par Na-B et FeB-DTAB à différentes concentrations initiales du colorant	46
III-4	Paramètres d'adsorption des isothermes utilisant la regression linéaire et nonlinéaire	56

## *Tables des matières*

---

Liste des Figures.....	I
Liste des Tableaux.....	II
Introduction générale.....	1

### **Chapitre I Etude Bibliographique**

I-1. Bentonite.....	3
I.1.1 Présentation de la bentonite.....	3
I.1.2 Principales applications.....	4
I.1.3 Modification de la bentonite.....	5
I.1.3.1 Bentonites pontées par des oxycations.....	5
I.1.3.2 Bentonites modifiées par des polymères.....	6
I.1.3.3 Bentonites modifiées avec des tensioactifs cationiques.....	6
I.1.3.4 Activation acide.....	7
I.1.3.5 Traitement thermique.....	8
I.1.3.6 Nanoparticules magnétique.....	9
I.2 Adsorption.....	11
I.2.1 Introduction.....	11
I.2.2 Définition de l'adsorption.....	11
I.2.3 Types d'adsorption.....	12
I.2.3.1 Adsorption physique.....	12
I.2.3.2 Adsorption chimique.....	12
I.2.4 Les différentes étapes de l'adsorption.....	12
I.2.5 Effet des différents facteurs influençant l'adsorption.....	13
I.2.5.1 La surface spécifique.....	13
I.2.5.2 Le pH.....	13
I.2.5.3 La concentration.....	13
I.2.5.4 La vitesse d'adsorption.....	13
I.2.5.5 La nature de l'adsorbant.....	14
I.2.5.6 La nature de l'adsorbat.....	14
I.2.5.7 La température.....	14
I.2.6 Isothermes d'adsorption.....	14
I.2.6.1 Capacité d'adsorption.....	14

## *Tables des matières*

---

I.2.6.2 Modélisation des cinétiques d'adsorption .....	15
I.2.6.2.1 Modèle cinétique de pseudo-premier ordre.....	15
I.2.6.2.2 Modèle cinétique de pseudo-second ordre.....	15
I.2.6.3 Isothermes d'adsorption .....	16
I.2.6.4 Classification des isothermes d'adsorption .....	16
I.2.6.5 Modélisation de l'adsorption .....	18
I.2.6.5.1 Modèle de Freundlich .....	18
I.2.6.5.2 Modèle de Langmuir .....	19
I.2.6.5.3 Modèle de Temkin.....	20
I.3 Les colorants.....	21
I.3.1 Historique des colorants.....	21
I.3.2 Définition des colorants.....	21
I.3.3 Domaines d'utilisation des colorants .....	22
I.3.4 Rôle des colorants.....	22
I.3.5 Classification des colorants.....	23
I.3.5.1 Classification technologique ou (appellation usuelle) .....	23
I.3.5.2 Classification technique.....	23
I.3.5.2.1 Les colorants naturels.....	23
I.3.5.2.2 Les colorants synthétiques.....	23
I.3.5.3 Classification chimique.....	24
I.3.5.4 Classification tinctoriale.....	24
I.3.6 Toxicité des colorants.....	25
I.3.7 Impact des colorants sur l'environnement et la santé.....	26
I.3.8 Présentation de Rouge Congo (RC) .....	26

### ***Chapitre II Etude expérimentale***

II Réactifs et appareils utilisés .....	28
II.1 Réactifs utilisés.....	28
II.2 Appareils et instruments utilisés.....	28
II.1 Préparation des échantillons argileux.....	29
II.1.1 Obtention de la bentonite sodique.....	29
II.1.2 Préparation de la bentonite modifiée par un sel d'ammonium.....	29

## *Tables des matières*

---

II.1.3 Préparation d'un matériau argileux modifié par nano-oxyde de fer magnétique....	30
II.2 Caractérisations.....	31
II.2.1 Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IR).....	31
II.3 Etude de l'adsorption du Rouge Congo par le matériau argileux magnétique (FeB-DTAB).....	31
II.3.1 Expérience d'adsorption.....	31
II.3.2 Procédure de dosage.....	32
II.3.2.1 Spectroscopie d'absorption UV-Visible.....	32
II.3.2.2 Détermination de $\lambda_{\max}$ .....	33
II.3.2.3 Etablissement de la courbe d'étalonnage .....	33
II.3.3 Etude paramétrique d'adsorption .....	34
II.3.3.1 Effet du temps de contact adsorbant-adsorbat et de la concentration initiale du RC : Etude cinétique.....	34
II.3.3.2 Effet du rapport solide/solution (m/v) .....	34
II.3.3.3 Effet de pH initial de la solution.....	34
II.3.3.4 Effet de la concentration initiale du rouge Congo.....	34
II.3.4 Evaluation.....	34
II.3.5 Analyse de la fonction d'erreur.....	35
II.3.5.1 Coefficient de détermination ( $R^2$ ).....	35
II.3.5.2 Test du Chi carré ( $\chi^2$ ).....	36

### **Chapitre III Résultats et Discussions**

III. Introduction .....	37
III.1 Caractérisations des échantillons argileux par infra rouge.....	37
III.2 Etude de la sorption du colorant Rouge Congo.....	38
III.2.1 Détermination de $\lambda_{\max}$ du RC et établissement de la courbe d'étalonnage.....	38
III.2.1.1 Détermination de $\lambda_{\max}$ de RC.....	38
III.2.1.2 Courbe d'étalonnage.....	39
III.2.2 Cinétique d'adsorption.....	40
III.2.2.1 Effet du temps de contact et de la concentration initiale du RC sur l'efficacité d'adsorption.....	40

## *Tables des matières*

---

III.2.2.2 Modalisation de la cinétique d'adsorption du RC.....	43
III.2.2.2.1 Régression non-linéaire.....	43
III.2.2.2.2 Régression linéaire.....	45
III.2.3 Etude paramétrique.....	49
III.2.3.1 Effet du pH initial de la phase aqueuse.....	49
III.2.3.2 Effet du rapport solide/solution.....	49
III.2.3.3 Effet de la concentration initiale du RC.....	51
III.2.3.4 Etude de l'isotherme d'adsorption .....	52
III.2.3.4.1 Régression non-linéaire.....	53
III.2.3.4.2 Régression linéaire.....	54
Conclusion générale.....	58
Références bibliographiques.....	60
Annexe	
Résumé	

# **Introduction générale**

## ***Introduction générale***

La pollution de l'eau due au développement des activités industrielles est considérée comme l'un des problèmes les plus importants au monde, notamment dans les pays en développement. Les eaux usées provenant de nombreuses industries telles que l'agroalimentaire, le cuir, le papier, les plastiques, les cosmétiques et le textile sont des sources significatives de pollution par les colorants. Le rejet d'eaux usées contenant des colorants dans les plans d'eau en raison de leurs propriétés toxiques peut avoir des conséquences néfastes sur les organismes vivants ainsi que sur les êtres humains. En général, les colorants industriels ont une nature synthétique caractérisée par des structures moléculaires aromatiques complexes [1, 2]. La plupart des colorants synthétiques sont toxiques, cancérigènes et mutagènes. Ils sont également presque stables face à la plupart des dégradations chimiques et biologiques. Par conséquent, il est nécessaire d'éliminer ces colorants avant de les rejeter dans les plans d'eau. Le rouge Congo est un colorant anionique utilisé dans l'industrie textile et les analyses en laboratoire. Il peut provoquer une sensibilisation de la peau et des yeux ainsi qu'une irritation des voies pharyngées ou digestives.

Plusieurs méthodes physiques, chimiques et microbiennes telles que l'oxydation avancée, les technologies membranaires, la coagulation-floculation, la dégradation biologique, l'oxydation chimique, les techniques électrochimiques et l'adsorption ont été utilisées pour éliminer les colorants des eaux usées de teinture. Parmi ces méthodes, le processus d'adsorption est largement utilisé pour éliminer les polluants organiques. Cette méthode est efficace grâce à son efficacité élevée. Le charbon actif, en raison de sa simplicité, de sa grande surface et de sa capacité d'adsorption élevée, a été largement étudié comme sorbant pour éliminer les polluants organiques et inorganiques de l'eau. Cependant, les principaux inconvénients de ce sorbant sont son coût élevé et sa difficulté à être régénéré. En plus du charbon actif, l'utilisation d'autres sorbants non conventionnels tels que les fibres de tronc de banane, les graines de durian, l'annona squamosa [5], le galactomyces geotrichum, l'eichornia crassipes [6], le kaolin [7], le feldspath [8] et la poudre d'écorce d'arbre [9] a été rapportée pour éliminer le rouge de méthyle de la solution aqueuse. De nos jours, l'intérêt se porte sur l'utilisation de sorbants à faible coût pour capter les colorants des solutions aqueuses.

L'argile qui fait l'objet de ce travail est connue sous le nom de "bentonite". Elle désigne généralement une poudre minérale constituée essentiellement de la montmorillonite. Dans le but de valoriser les matériaux naturels et d'améliorer leurs propriétés adsorbants, les bentonites peuvent aussi acquérir d'autres propriétés par différentes modifications qui peuvent être par voie chimique, physique et/ou thermique. Dans ce contexte, l'étude a porté sur l'élaboration et la caractérisation d'un matériau argileux magnétique et leur application à l'élimination d'un colorant anionique. Le matériau au quel nous sommes intéressés est une nanoparticule hybride possédant à la fois des propriétés magnétique et des propriétés adsorbants permettant d'éliminer des polluants présents dans les eaux.

Notre objectif est de développer un matériau originale qui pourrait être intégré dans une filière de traitement des eaux en mettant à profit l'aspect magnétique des particules pour leur extraction du milieu à dépolluer.

Dans ce travail, des nanoparticules de bentonite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  avec une excellente propriété magnétique, après modification par un tensioactif, ont été utilisées comme adsorbant pour éliminer le rouge Congo en solution aqueuse. Ce colorant anionique a été sélectionné comme polluant modèle pour examiner la capacité d'adsorption en raison de sa grande importance dans le traitement de l'eau.

Ce travail est structuré en trois chapitres :

Le premier est généralité sur la bentonite, Le phénomène d'adsorption et les colorants.

Le deuxième, présente l'ensemble des méthodes expérimentales ainsi que le matériel utilisé dans ce travail.

Le troisième est consacré à la présentation et la discussion des différents résultats obtenus.

# Chapitre I

*Etudes bibliographiques*

## I-1. Bentonite

### I.1.1 Présentation de la bentonite

La bentonite est une argile colloïdale découverte aux Etats Unis en 1888 à Fort Bentonite dans le Wyoming [10,11]. C'est une catégorie d'argile friable que l'on retrouve dans les cendres volcaniques, par exemple. Sa teinte dépend des composés minéraux et impuretés qui lui sont étroitement associés.

Les bentonites sont majoritairement composées de montmorillonite  $(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_n$  (Figure I-1) [12-16] dans lesquelles les charges négatives sont électriquement équilibrées par des charges égales de cations échangeables ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{Na}^+$ ) situés principalement entre les couches silicates. Ces cations ne font pas partie de la structure et gardent une certaine mobilité. C'est la présence de la montmorillonite qui explique la capacité de rétention d'eau de la bentonite qui est un type de smectite particulièrement gonflant.

Il existe deux types de bentonite : la bentonite à base de sodium, qui a un pouvoir de dispersion élevé en eau douce, et la bentonite à base de calcium (calcique), composée d'agrégats plus grands et d'une microstructure plus agrégée.

La bentonite possède des propriétés remarquables telles que : une capacité d'échange cationique élevée, des particules de petite taille (comparé aux autres minéraux argileux tels que l'illite ou la kaolinite), une faible perméabilité causée par l'adsorption de molécules d'eau dans les interfeuilletts et à la surface des feuilletts, une grande surface spécifique et une excellente stabilité physique et chimique [17,18].

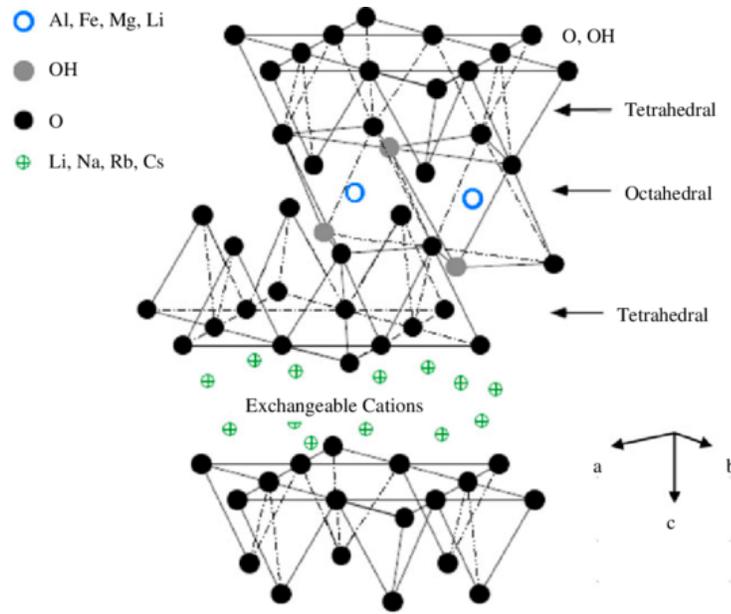


Figure I-1 : Diagramme schématique de la structure de montmorillonite.

### I.1.2 Principales applications

Les bentonites ont de nombreuses applications dans des domaines très variés : forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes, etc. La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage [11,12].

L'application de la bentonite dans le domaine géotechnique est très courante dans le monde. Plusieurs auteurs ont montré que la bentonite présentait des propriétés physicochimiques adaptées à une utilisation dans le confinement des déchets radioactifs.

Récemment, l'utilisation de la bentonite pour l'adsorption ou l'élimination des éléments métalliques dans les effluents a fait l'objet d'études en raison de ses nombreux avantages économiques.

La bentonite remplace l'utilisation de matériaux d'adsorption coûteux, tels que le charbon actif, en raison de sa disponibilité, de son coût relativement bas et de sa grande capacité d'adsorption vis-à-vis des métaux.

### **I.1.3 Modification de la bentonite**

De nombreuses bentonites naturelles ont montré leur excellent potentiel pour l'élimination des éléments métalliques sans aucune modification (**Tableau I-1**), mais il a été montré dans de nombreuses études que leurs capacités d'élimination peuvent être améliorées grâce à certaines modifications.

La modification de la bentonite permet d'élargir ses domaines d'application. La composition chimique des minéraux argileux varie en fonction de leur origine, influençant la charge des couches, la capacité d'échange cationique, la capacité d'adsorption et la morphologie. Ces facteurs jouent un rôle important dans la modification des bentonites naturelles.

Le terme d'activation fait référence aux traitements chimiques et physiques employés pour améliorer les capacités d'adsorption des bentonites. Il existe différentes méthodes pour la modification de la bentonite, telles que le pontage [19], l'ajout de polymère [20], le traitement avec un tensioactif cationique [21], l'activation acide [22] et le traitement thermique [23].

L'objectif de ces modifications est d'améliorer les propriétés physico-chimiques, la capacité d'adsorption et d'exploiter les propriétés exceptionnelles de ce matériau à l'échelle industrielle.

#### **I.1.3.1 Bentonites pontées par des oxycations**

Les bentonites pontées sont préparées en intercalant des polyoxycations volumineux, à base d'aluminium ou de zirconium, par exemple, dans des bentonites naturelles. La calcination à des températures élevées conduit à transformer les polyoxycations intercalés en piliers d'oxyde rigides produisant des bentonites pontées. Les bentonites pontées ont une structure très poreuse. Manohar et al. ont étudié l'adsorption de l'ion cobalt (II) sur la bentonite pontée par de l'aluminium en fonction du pH [19].

Les résultats montrent que l'adsorption de cet ion à des pH compris entre 2 et 6 est passée de 5,0 % à 99,8 % et de 3,0 % à 87,0 % à une concentration initiale de cobalt (II) de 10 et 25 mg/L, respectivement. Ainsi les auteurs ont montré que l'adsorption du cobalt (II) atteint une valeur maximale autour du pH 6,0 et ne change pas considérablement pour des valeurs de pH plus élevées. En effet, l'augmentation du pH diminue la compétition entre les protons et les ions métalliques pour les sites de surface et ceci entraîne une adsorption accrue des ions métalliques par l'adsorbant.

### **I.1.3.2 Bentonites modifiées par des polymères**

Les propriétés d'adsorption des argiles peuvent être améliorées par l'incorporation de polymères dans les espaces inter-couche. Les bentonites modifiées par des polymères sont généralement formées par adsorption physique ou greffage chimique. Leurs propriétés dépendent largement de la technique de modification. L'adsorption physique améliore les propriétés physiques et chimiques de la bentonite mais n'affecte pas sa structure. Toutefois, l'inconvénient de cette méthode est que la liaison entre la bentonite et les polymères adsorbés n'est pas très forte. La modification des argiles par une méthode d'échange d'ions utilisant des ions polymériques d'ammonium quaternaire est moins coûteuse que le greffage chimique [24].

Le polyacrylamide est le polymère le plus largement utilisé pour modifier la bentonite par adsorption. Ainsi Zhao et al. ont modifié une bentonite par du polyacrylamide pour l'adsorption du cuivre [25]. Les résultats montrent que l'adsorption des ions cuivre (II) par cette bentonite modifiée était plus efficace en comparaison avec la bentonite naturelle. La bentonite modifiée a montré une capacité d'adsorption plus élevée avec un maximum de 33 mg/g à pH 6,2 et de 20 mg/g à pH 5,0 pour l'adsorption du cuivre (II), alors que pour la bentonite naturelle, la capacité maximale était de 29 mg/g à pH 6,2 et de 11 mg/g à pH 5,0 pour le même élément. Cette variation dans la capacité d'adsorption entre les bentonites naturelle et modifiée a été expliquée par les interactions supplémentaires entre les ions cuivre (II) et le polyacrylamide à la surface de la bentonite modifiée. Mansri et al. ont étudié l'élimination du chrome (VI) par une bentonite modifiée par du poly(4-vinylpyridinium) [26]. Ils ont examiné l'effet du pH initial en le faisant varier entre 1 et 11. Ils ont montré que l'élimination des ions chrome par la bentonite brute apparaissait très faible par rapport à celle observée avec la bentonite modifiée dans toute la gamme de pH testée avec une capacité d'adsorption maximale du chrome (45,2 mg/g) obtenue à pH égal à 1.

### **I.1.3.3 Bentonites modifiées avec des tensioactifs cationiques**

Les tensioactifs cationiques tels que les sels d'ammonium quaternaire de la forme  $(\text{CH}_3)_3\text{NR}^+$  (où R est un groupement alkyle) [27] sont couramment utilisés pour la formulation des bentonites organiques. La préparation des bentonites organophiles à partir de tensioactifs cationiques met en jeu un échange de cations avec la bentonite et des interactions hydrophobes entre les chaînes alkyles du tensioactif. Lorsque la concentration des tensioactifs cationiques est faible, seul l'échange d'ions a lieu en formant une monocouche. La formation de bicouche a lieu

lorsque la concentration des tensioactifs cationiques augmente à mesure que les interactions de van der Waals deviennent importantes entre les chaînes hydrocarbonées. Tohdee et al. ont étudié l'adsorption de l'ion cuivre (II) et du zinc (II) sur la bentonite modifiée par le chlorure de cétalkonium (chlorure de benzylhexadécyltriméthylammonium) [28]. Les résultats montrent que les capacités d'adsorption maximales étaient de 50,76 et 35,21 mg/g pour le cuivre (II) et le zinc (II), respectivement, comparées à 19,76 et 15,46 mg/g pour la bentonite naturelle. Ceci a été attribué à l'effet du traitement par tensioactif cationique de la bentonite en modifiant les groupes fonctionnels de la bentonite naturelle et en augmentant à la fois la capacité d'adsorption et l'affinité cationique de la bentonite.

Dans cette étude notre argile a été modifiée par un tensioactif de Bromure (1-Dodécyl)triméthylammonium qui est utilisé comme surfactant, comme émulsifiant de caoutchouc et d'asphalte et comme agent antistatique de fibres synthétiques. Il agit comme un surfactant ionique et utile dans la préparation des nanoparticules d'or avec le dodécylsulfate de sodium. Il est également utilisé comme décapants pour peinture et stabilisateurs moussants. Il est utilisé pour préparer le bromure de dodécyltriméthylammonium. En utilisant la conductimètre, les mesures de densité et la diffusion de neutrons à petit angle, il est utilisé pour étudier la formation de micelles dans le mélange eau-diméthylsulfoxyde. De plus, il s'agit d'une substance biochimique utile pour la recherche en protéomique [29].

#### **I.1.3.4 Activation acide**

L'activation acide des bentonites se fait normalement en le traitant par HCl ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Le coût de production de ces bentonites activées à l'acide est faible. L'activation acide des argiles modifie leurs propriétés physiques, telles que la surface spécifique et le volume moyen des pores [30]. Elle peut également modifier leurs propriétés chimiques telles que la capacité d'échange cationique et l'acidité de surface des argiles améliorant ainsi leurs performances d'adsorption. Reyad et al. ont montré que la bentonite traitée avec de l'acide chlorhydrique, suivi d'un traitement supplémentaire à la soude, présentait la plus grande capacité d'échange de cations et pouvait être utilisée pour éliminer le cobalt et le zinc en solution aqueuse [31]. Assameur et Boufatit ont rapporté l'élimination du cobalt (II) par la bentonite activée par l'acide chlorhydrique [32]. Les résultats montrent que l'élimination du cobalt (II) a augmenté progressivement dans les solutions acides dans la gamme de pH de 1 à 5 (90% d'élimination à ce pH), puis devient constante dans la

gamme de pH de 5 à 9. Ils ont indiqué qu'à des valeurs de pH faibles, la présence des ions  $H_3O^+$  sur la surface de la bentonite pourrait entraver, par des forces répulsives, l'accès des ions métalliques aux groupes fonctionnels de surface. Al-Shahrani a étudié l'élimination du nickel (II) par la bentonite activée par l'acide sulfurique [33]. Il a été observé qu'une variation du pH de 2 à 9 se traduit par une augmentation de l'adsorption du nickel (II) de 70 à 100% au bout de 40 min.

#### **I.1.3.5 Traitement thermique**

L'activation thermique de la bentonite est un traitement physique qui implique la calcination des bentonites à haute température (400-1000 °C). Le changement de structure et de composition lors du traitement thermique dépend de la taille initiale des particules et du régime de chauffage.

Initialement, à l'étape de la déshydratation (100-250 °C), l'eau adsorbée et les impuretés attachées aux particules d'argile sont éliminées. Il en résulte une perte de poids des particules d'argile et une augmentation de la surface spécifique, donnant accès à plus de sites d'adsorption. Un chauffage supplémentaire correspond à la déshydroxylation (400-700 °C). Si le chauffage se poursuit au-delà de la déshydroxylation, la structure de l'argile et les groupes fonctionnels de surface sont modifiés. La rupture des liaisons au sein de la structure argileuse a lieu, entraînant l'effondrement de la structure et la réduction de la surface spécifique.

Aytas et al. ont étudié l'adsorption de l'ion uranium (VI) sur la bentonite activée thermiquement [34]. La modification de la bentonite est réalisée par simple chauffage de 100 à 500 °C pendant 1h. Les propriétés d'adsorption des bentonites changent lorsque les échantillons sont calcinés à 350–500 °C. Les résultats ont montré que la bentonite thermiquement activée à 400 °C est beaucoup plus efficace pour l'adsorption de l'ion uranium (VI) que les autres bentonites activées. Vieira et al. ont examiné l'adsorption du nickel (II) par la bentonite calcinée de 500 °C pendant 24 h. Ils ont montré que la capacité d'adsorption maximale du nickel (1,9 mg/g) est obtenue à pH égale à 5,3. Banat et al. ont étudié l'adsorption du nickel et du cuivre dans un système binaire sur la bentonite thermiquement activée à 850 °C [35]. Ils ont montré que l'adsorption du cuivre n'a pas été affectée par la présence du nickel alors que l'adsorption du nickel a été légèrement diminuée par la présence du cuivre. Ceci a été expliqué par le fait que l'affinité de la bentonite envers l'ion cuivre est supérieure à celle envers l'ion nickel. Ils ont montré que les meilleurs résultats sont obtenus pour la bentonite calcinée à 500 °C avec une surface spécifique élevée. Freitas et al. ont étudié l'adsorption de l'argent et du cuivre dans un système binaire sur la bentonite, et ont montré

que le matériau présente une capacité d'adsorption plus élevée pour le cuivre que pour l'argent. L'étude thermodynamique a montré que les ions cuivre étaient mieux adsorbés à des températures plus élevées et les ions argent à des températures plus basses avec une capacité d'adsorption maximale de 0,09 mmol/g pour l'argent à 20 °C et 0,11 mmol/g pour le cuivre à 60 °C. Manuella et al. ont examiné l'adsorption de l'argent sur la bentonite calcinée à 500 °C pour les températures de 10, 20, 40 et 60 °C. Les résultats ont montré que l'adsorption était plus grande à 10 °C et la plus faible à 60 °C, mettant en évidence un processus exothermique. Bien que la modification de la bentonite naturelle soit assez largement décrite dans la littérature, l'utilisation de la bentonite activée thermiquement pour l'extraction des métaux dans les effluents complexes a été peu étudiée (**Tableau 01**). Il paraît ainsi intéressant de réaliser une étude détaillée sur l'impact du traitement thermique sur la bentonite sur une large gamme de températures, afin de fournir une compréhension générale sur les propriétés de surface, les capacités de rétention et les mécanismes d'adsorption.

**Tableau I-1** : Exemples et performances de la bentonite naturelle et modifiée pour l'adsorption du nickel et de l'argent

Metal adsorbé	Adsorbant	pH	C <sub>0</sub> (mg/L)	q <sub>max</sub> (mg/g)
Ni	Na-bentonite naturelle	2-9	-	13
	Bentonite naturelle	5	5-250	19.61
	Bentonite calcinée (500 °C)	5.3	3-200	1.91
	Bentonite calcinée (850 °C)	5	0-100	12
	Ca-bentonite naturelle	4	10-150	6.3
	Bentonite activée par H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2-9	20-100	47.6
	Nano-bentonite commerciale	6	10-50	39.1
Ag	Bentonite calcinée (500 °C)	5	0.5-2 mmol/L	0.11 mmol/g
	Bentonite naturelle	6-9	0-10 mg/L	-

### I.1.3.6 Nanoparticules magnétique

Ces dernières années, de nombreux groupes de recherche se sont concentrés sur la préparation et l'application de nanomatériaux magnétiques hybrides (organiques-inorganiques ou inorganiques-inorganiques) dans différents domaines scientifiques, pharmaceutiques et industriels.

Ces matériaux possèdent de nombreuses propriétés uniques, telles que l'inertie chimique, la non-toxicité, la stabilité thermique adéquate, la capacité à être conçus (et fonctionnalisés) pour différentes utilisations, leur caractère respectueux de l'environnement, des ratios élevés surface/volume, une grande efficacité et une séparation aisée à l'aide d'un aimant externe. Certains usages de ces nanomatériaux comprennent la dégradation de polluants organiques, la production de biocarburants, le contrôle de la fonction des enzymes, la bioanalyse [36], leur application dans les supercondensateurs à papier pour le stockage d'énergie, l'imagerie par résonance magnétique (IRM) [37], le stockage et la conversion d'énergie, la délivrance de médicaments, ainsi que la catalyse dans les transformations organiques.

Les nanoparticules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sont des nanoparticules superparamagnétiques qui présentent une forte aimantation de saturation mais une faible aimantation rémanente et une faible coercivité [38,39]. Ces propriétés uniques ont suscité une attention considérable en ce qui concerne l'application de ces nanoparticules dans diverses industries telles que les fluides magnétiques, les dispositifs électroniques, le stockage d'informations et les dispositifs biomédicaux. Cependant, pour que les nanoparticules soient efficaces dans de telles applications, elles doivent présenter des caractéristiques telles qu'une haute stabilité chimique et une excellente dispersion en solution. Malheureusement, les nanoparticules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ont une structure agglomérée qui les rend chimiquement instables. De plus, elles peuvent présenter une énergie de surface élevée, en fonction de la taille des particules à l'échelle nanométrique, et des propriétés de charge de surface faible, indiquant un problème entre les particules qui peut perturber l'équilibre entre l'attraction de van der Waals et les forces répulsives, entraînant des dispersions instables en solution [40,41].



**Figure I-2 :** Nanoparticules magnétique

## I.2 Adsorption

### I.2.1 Introduction

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. Ce phénomène de surface ne doit pas être confondu avec l'absorption, phénomène de profondeur. Il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases mises en jeu : (gaz/liquide), (gaz/solide), (liquide/liquide), (liquide/solide) et (solide/solide). Pour chacun de ces types d'interfaces, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges. Il sera examiné dans cette étude que les phénomènes d'adsorption se rapportant aux interfaces liquide/solide, à savoir donc l'adsorption des liquides, purs ou en mélange, par les solides considérés généralement comme des phases pures [42].

### I.2.2 Définition de l'adsorption

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide. La phase constituée de molécules adsorbées est appelée « **soluté** » ou « **adsorbat** » et le solide est nommé « **adsorbant** ». La surface du solide comprend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau des pores et des cavités à l'intérieur de l'adsorbant [43].

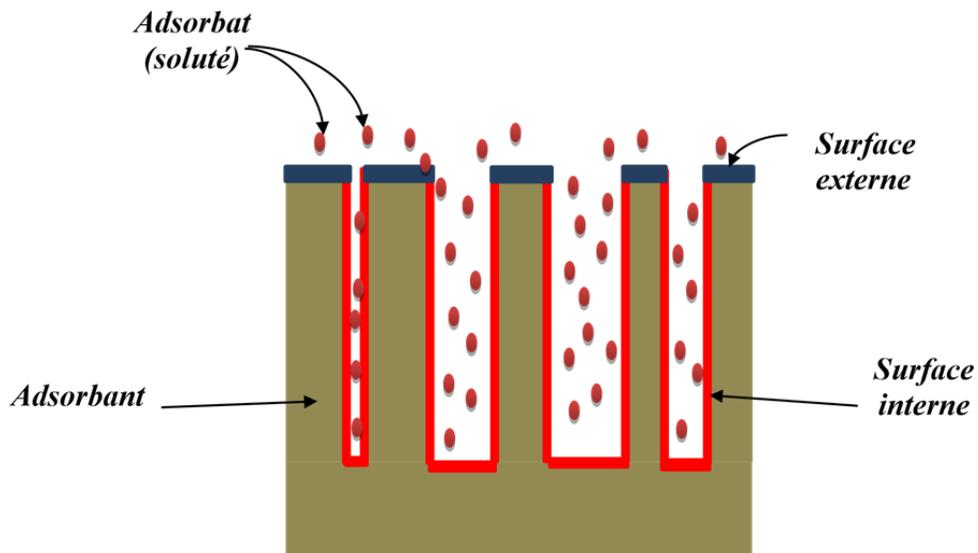


Figure I-3 : Phénomène d'adsorption

### I.2.3 Types d'adsorption

Suivant l'importance des énergies mises en jeu entre l'adsorbant et l'adsorbat, les forces responsables du phénomène d'adsorption peuvent être de nature physique ou chimique, conduisant ainsi à deux types d'adsorption : l'adsorption physique « **physisorption** » et l'adsorption chimique « **chimisorption** ».

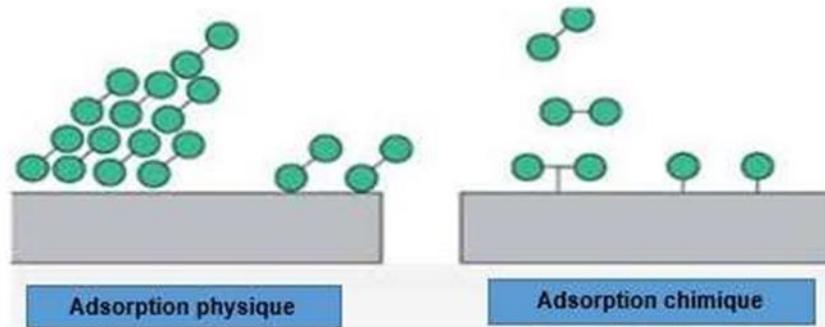


Figure I-4 : Les types d'adsorption

#### I.2.3.1 Adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption met en jeu de très faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces d'attraction de Van der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation, elle est réversible et peu spécifique, L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion.[44]

#### I.2.3.2 Adsorption chimique

Dite chimisorption, est un phénomène irréversible dû à une liaison chimique forte de type covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées. Ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées[45].

### I.2.4 Les différentes étapes de l'adsorption

De façon générale, le phénomène d'adsorption se décompose en plusieurs étapes :

- Diffusion de la molécule d'adsorbat du fluide vers la couche limite.
- Transfert à travers la couche limite (diffusion externe).
- Diffusion dans le volume poreux.

- Adsorption en surface.
- Diffusion de l'adsorbat en surface.
- Conduction thermique dans la particule d'adsorbant due à corrélation de la réaction.
- Conduction thermique dans la couche limite puis dans le fluide

### **I.2.5 Effet des différents facteurs influençant l'adsorption**

La théorie de l'adsorption des liquides par les solides est nettement moins complète que celle de l'adsorption des gaz ou des vapeurs par les solides. Ce qui est dû sans doute à de nombreux facteurs qui rendent l'étude de tels phénomènes difficile à interpréter [46]. Parmi ces facteurs, on peut citer :

#### **I.2.5.1 La surface spécifique**

La surface spécifique, appelée aussi l'aire massique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules, sa connaissance contribue à améliorer le contrôle de la réactivité d'un échantillon lorsque celui-ci sera mis en présence d'autres matériaux, car la vitesse de réaction varie avec l'état de division des matériaux.

#### **I.2.5.2 Le pH**

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides.

#### **I.2.5.3 La concentration**

Pour les faibles concentrations dissoutes, on observe en général que le taux d'adsorption obéit à la loi de Freundlich.

#### **I.2.5.4 La vitesse d'adsorption**

L'adsorption physique en phase liquide est beaucoup moins rapide. La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité par chauffage, on croit la vitesse. C'est une des raisons pour lesquelles on effectue à température élevée la décoloration de solution par les adsorbants solides.

### I.2.5.5 La nature de l'adsorbant

Etant donné que les substances à adsorber doivent se mouvoir dans un solvant plus ou moins visqueux, l'adsorbant travaillant en phase liquide, a en général des caractéristiques différentes de celles des adsorbants utilisés en phase gazeuse.

### I.2.5.6 La nature de l'adsorbat

Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat sont déterminantes et jouent un rôle primordial lors de son adsorption sur une surface solide de l'adsorbant. La structure moléculaire est l'un des principaux paramètres qui influence la rétention des adsorbats. Plus la structure moléculaire est volumique plus sa rétention par certaines phases solides est difficile.

### I.2.5.7 La température

L'adsorption est un processus exothermique et son déroulement doit être favorisé par l'abaissement de la température avec quelques cas très rares d'endothermicité ont été reportés.

## I.2.6 Isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la variation  $q_{eq} = f(C_{eq})$  de la quantité adsorbée sur un solide A L'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre du composé adsorbable à une température Donnée. La quantité adsorbée à l'équilibre peut s'exprimer dans différentes unités ; on utilise Principalement dans le cas d'adsorption en phase aqueuse le mg/g.

### I.2.6.1 Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau ..., etc.) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules le constituant.... etc.)[47]. Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante :

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

Où :

$q_e$  : capacité d'adsorption du support (mg/g).

$C_0$  : concentration initiale du substrat (mg/L) à  $t=0$ .

$C_{eq}$  : concentration à l'équilibre (mg/L).

V : volume de la solution(L).

m : masse du support (g).

### I.2.6.2 Modélisation des cinétiques d'adsorption

Pour étudier la cinétique d'adsorption, on détermine la capacité de fixation ( $q_t$ ) en fonction du temps. L'équilibre d'adsorption est pratiquement atteint après un certain temps de contact adsorbant-adsorbat. La constante de vitesse est déduite à partir du modèle établi par Lagergen[48].

Ce modèle mathématique a été choisi d'une part pour sa simplicité et d'autre part par son application dans le domaine d'adsorption des composés organiques sur différents adsorbants.

#### I.2.6.2.1 Modèle cinétique de pseudo-premier ordre

Lorsque l'adsorption est précédée par une diffusion à travers une couche limite, la cinétique suit l'équation de vitesse de pseudo-premier ordre ayant pour forme [49] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2)$$

Après intégration entre  $t = 0$  et  $t$ , d'une part, et  $q_t = 0$  et  $q_t$ , l'équation (2) devient :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2.303}\right) t \quad (3)$$

#### I.2.6.2.2 Modèle cinétique de pseudo-second ordre

Selon Putra et al., [50], le modèle de pseudo-second ordre est un modèle cinétique couramment utilisé dont la forme générale est donnée par :

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

Après intégration entre  $t = 0$  et  $t$ , d'une part, et  $q_t = 0$  et  $q_t$ , on obtient la forme linéaire :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad (5)$$

Avec :

$q_e$  : quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

$q_t$  : quantité d'adsorbât par gramme d'adsorbant à un temps  $t$  (mg/g).

$K_1$ : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

$K_2$  : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo deuxième ordre ( $\text{g}\cdot\text{min}/\text{mg}$ )  $t$ : temps de contact (min).

Il a été possible aussi d'estimer la grandeur de la vitesse initiale d'adsorption  $h$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

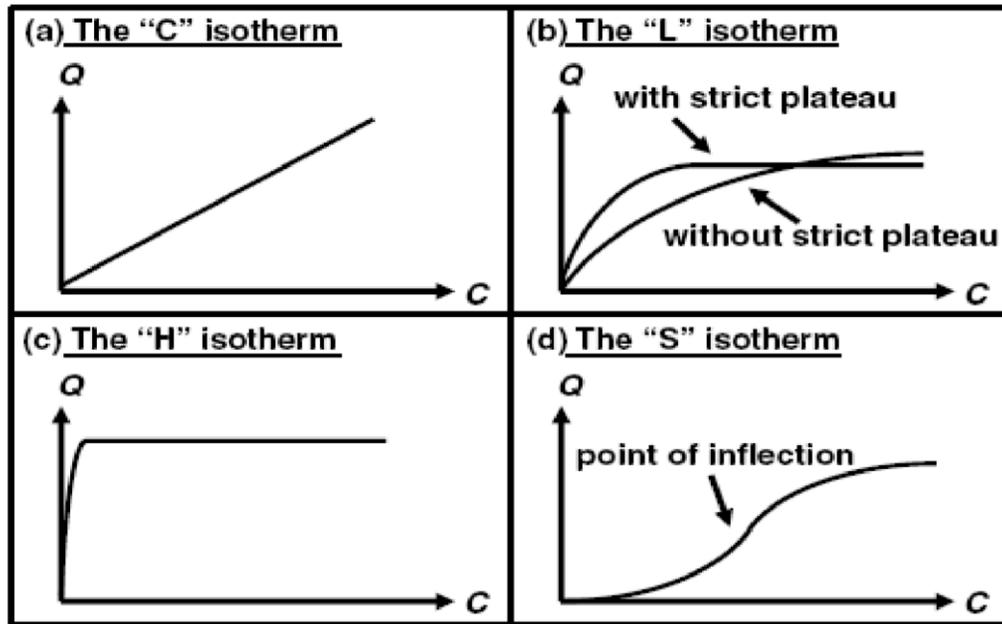
$$h = k_2 q_e^2 \quad (6)$$

### I.2.6.3 Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbat ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

### I.2.6.4 Classification des isothermes d'adsorption

Lorsqu'un adsorbant et un adsorbat sont mis en contact, un équilibre thermodynamique s'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes dans la phase liquide. L'isotherme d'équilibre d'adsorption est la courbe caractéristique, à une température donnée, de la quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration en phase liquide. L'allure de cette courbe permet d'émettre des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu : adsorption en monocouche ou multicouches, interactions entre molécules adsorbées ou non et de nombreux modèles ont été développés afin de les représenter. Des Auteurs (1974) [51] ont proposé les modèles d'adsorption dans lesquels quatre types particuliers sont utilisés. Ils correspondent aux formes principales d'isothermes généralement observées qui sont représentées dans la **Figure I-6**.



**Figure I-5 :** Isothermes d'adsorption

Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions, entre l'adsorbat et l'adsorbant, dont les plus importantes sont les suivantes [52]:

- La forme de l'isotherme.
- L'existence de paliers sur les isothermes.
- Le type d'adsorption (mono ou poly-moléculaire).
- L'orientation des molécules adsorbées.

Le tracé des isothermes de type **C** donne une droite passant par l'origine. L'allure du graphe (droite) indique que le rapport entre la concentration résiduelle et adsorbée est le même pour n'importe quelle concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution «  $K_d$  ». Elles concernent les molécules flexibles pouvant pénétrer moins dans les pores pour déplacer le solvant.

L'isotherme de type **L** « Langmuir » indique l'adsorption à plat de molécules bi-fonctionnelles. Le rapport entre la concentration résiduelle en solution et celle adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, elle donne ainsi une courbe concave.

Cette courbe suggère une saturation progressive de l'adsorbant.

L'isotherme de type **H** est un cas particulier de l'isotherme de type L, où la pente initiale est très élevée. Ce cas spécial est différent des autres cas parce que le soluté montre parfois une affinité élevée vis-à-vis de l'adsorbant.

Pour Isotherme de type **S**, la courbe est sigmoïdale et présente un point d'inflexion, ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins de deux mécanismes opposés. Les composés organiques non polaires sont un cas typique, ils ont une faible affinité pour les argiles, mais dès qu'une surface d'argile est couverte par ces composés d'autres molécules organiques sont adsorbées plus facilement [53].

### **I.2.6.5 Modélisation de l'adsorption**

L'isotherme décrit la relation existant à l'équilibre pour une température donnée, entre la concentration de l'adsorbat dans la phase liquide et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant. Plusieurs théories ont été proposées pour décrire ces isothermes. Les isothermes les plus connus sont ceux de Langmuir et Freundlich.

#### **I.2.6.5.1 Modèle de Freundlich**

Les données d'adsorption obtenues à partir des isothermes sont analysées par le modèle de Freundlich. Ce dernier a développé une équation empirique pour décrire l'isotherme d'adsorption [54]. Sa théorie est basée sur le fait que la surface hétérogène de l'adsorbant est constituée de différents sites d'adsorption, l'adsorption dans chaque site suit le modèle de Langmuir. Freundlich a démontré que le rapport entre la quantité de soluté adsorbée sur une masse de l'adsorbant et la concentration de soluté en solution n'est pas constant pour différentes concentrations.

L'isotherme d'adsorption de Freundlich est donnée par l'équation suivante :

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (7)$$

Où :

$q_e$  : la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant.

$C_e$  : concentration du soluté en solution à l'équilibre.

$K_F$  (L/g) et  $n$  (sans dimension) étant deux constantes.

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de  $1/n$  et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur le solide. Selon la valeur de  $1/n$ , diffèrent les allures des isothermes qui ont été définies auparavant ; ainsi on distingue :

- $1/n = 1$  l'isotherme linéaire de type C.
- $1/n > 1$  l'isotherme concave de type S.
- $1/n < 1$  l'isotherme convexe de type L.
- $1/n \ll 1$  l'isotherme de type H.

Plus  $1/n$  est important plus le soluté a de l'affinité pour l'adsorbant.

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (8) en  $\ln q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  permettent de déterminer  $K_F$  et  $n$ .

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (8)$$

#### I.2.6.5.2 Modèle de Langmuir

L'équation du modèle de Langmuir [55] initialement obtenus des études cinétiques est basée sur l'hypothèse que la surface de l'adsorbant est constituée d'un nombre définie de sites d'adsorption homogènes ayant la même énergie d'adsorption. Chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule de substrat, de la même manière que les autres sites et qu'il n'a ya pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Le modèle d'adsorption de Langmuir sert à déterminer la capacité maximale d'adsorption, lorsqu'elle n'est pas atteinte durant l'expérience. Elle est basée sur l'hypothèse physique suivante : la capacité d'adsorption maximale atteinte est traduite par une monocouche d'adsorption et que l'énergie d'adsorption est distribuée de façon homogène sur toute la surface de l'adsorbant.

L'équation de Langmuir est donnée par la formule suivante :

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

Avec :

$q_m$  : la capacité d'adsorption à saturation (caractéristique de la formation de la monocouche de molécules adsorbées).

$K_L$  : constante d'équilibre caractéristique d'adsorbant, dépendant des conditions expérimentales.

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (10) en  $1/q_e$  en fonction de  $1/C_e$  permettent de déterminer  $q_m$  et  $K_L$ .

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

### I.2.6.5.3 Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin tient compte du fait que la chaleur d'adsorption de l'ensemble des molécules de la couche de recouvrement diminue linéairement avec le recouvrement en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbat. L'adsorption est donc caractérisée par une Distribution uniforme des énergies de liaison en surface[56]. L'isotherme de Temkin est exprimée sous La forme :

$$q_e = \left( \frac{RT}{b_T} \right) \ln(k_T \cdot C_e) \quad (11)$$

Ou sous la forme linéaire :

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln k_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \quad (12)$$

Avec  $b_T$  (J/mol), la constante de Temkin relative à la chaleur de sorption et  $K_T$  (L/g), la constante d'équilibre d'adsorption correspondant à l'énergie de liaison maximale.

### **I.3 Les colorants**

#### **I.3.1 Historique des colorants**

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19ème siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisées. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, telles que l'alizarine et l'indigo.

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste Anglais William Henry Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela « mauve » (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et il a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé. En conséquence, au début du 20ème siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [57].

#### **I.3.2 Définition des colorants**

On désigne par le terme de colorant toute substance colorée utilisé pour changer la couleur d'un support (textile, papier, aliment...). Un colorant peut être une teinture s'il est soluble dans le milieu qu'il colore ou un pigment s'il est insoluble dans ce milieu.

Les colorants sont des substances d'origine naturelles, animale ou végétale. Depuis que l'industrie des colorants synthétiques était née, les colorants synthétiques se retrouvent dans tous les domaines : les aliments, les cosmétiques, les textiles, les peintures, les médicaments.

D'autre part, un colorant désigne un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il est caractérisé par un assemblage de groupements chromophores, autochromes et des structures aromatiques conjuguées.

Ces groupements possèdent la propriété de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière colorée. Les chromophores sont des groupements d'atome qui portent ou moins une double liaison et ils forment avec le reste de la molécule une séquence conjuguée. Ces groupements sont les responsables de la coloration de la molécule [58].

**Tableau I-2** : Les principaux groupes chromophores et auxochromes

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-NO ou N-OH)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S-)	Groupes donneurs d'électrons

### I.3.3 Domaines d'utilisation des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants [59] :

- Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire),
- décoration, de bâtiment, de transport, textile à usage médicale ... .
- Dans l'industrie des matières plastiques (pigments).
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments).
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants).
- Dans l'industrie des cosmétiques.
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).
- Dans l'imprimerie (encre, papier).

### I.3.4 Rôle des colorants

Les colorants sont des additifs essentiels pour la consommation et sont ainsi utilisés à différents niveaux par l'industrie alimentaire [60] :

- pour redonner l'apparence originale à un aliment.
- pour assurer l'uniformité de la couleur
- pour intensifier la couleur naturelle de l'aliment qui a une influence sur le consommateur.

### **I.3.5 Classification des colorants**

Il existe en effet, différents types de colorants : qui peuvent être classés : en fonction de leur utilisation (colorant réactif, dispersé, mordant ... etc.) ; de leur appartenance à un groupe chimique (azoïque, anthraquinonique.....) ou de leur propriété (nuance des couleurs).

#### **I.3.5.1 Classification technologique ou (appellation usuelle)**

La classification technologique permet à l'utilisateur de connaître le mode d'application du colorant, et donc ses domaines d'utilisation, ses propriétés (solubilité, affinité pour tel type de fibres ou matériaux, nature de la fixation ...). Il est souvent difficile de connaître la composition chimique des colorants car la confidentialité sur la composition chimique est généralement préservée [61].

Cette classification comprend trois éléments suivant :

- Le nom générique de la classe d'application.
- La couleur.
- Le numéro d'ordre chronologique d'inscription au "coloré index ".

#### **I.3.5.2 Classification technique**

On peut classer les colorants organiques en deux catégories suivant leur synthèse :

##### **I.3.5.2.1 Les colorants naturels**

Colorants naturels ou pigment naturel, est une substance capable de teindre les fibres végétales et animales. Les colorants naturels ont été utilisés depuis la nuit des temps, Ces colorants naturels ont été à la base de l'impression de tissus apparus en Provence au début du XVIIème siècle, appelés "indiennes" et ancêtres de nos actuels tissus provençaux., de plantes ornementales donnant des teintures, d'animaux et de différents minéraux comme l'ocre.[62]

##### **I.3.5.2.2 Les colorants synthétiques**

Les colorants synthétiques ont des avantages sur les colorants naturels, beaucoup de ces derniers sont sensibles à la lumière, à l'oxygène ou à l'action des bactéries. Donc, ils ne sont pas stables. Les colorants synthétiques, plus stables, ont une durée de vie plus longue, et donnent des couleurs plus intenses. Ils sont ainsi utilisés en plus petite quantité et sont souvent moins onéreux que les colorants naturels [63].

### I.3.5.3 Classification chimique

La classification des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore :

- Les Colorants azoïques.
- Les Colorants anthraquinoniques.
- Les colorants triphénylméthanes.
- Les colorants xanthènes.
- Phtalocyanines.
- Les colorants indigoïdes.
- Les colorants nitrés et nitrosé.

### I.3.5.4 Classification tinctoriale

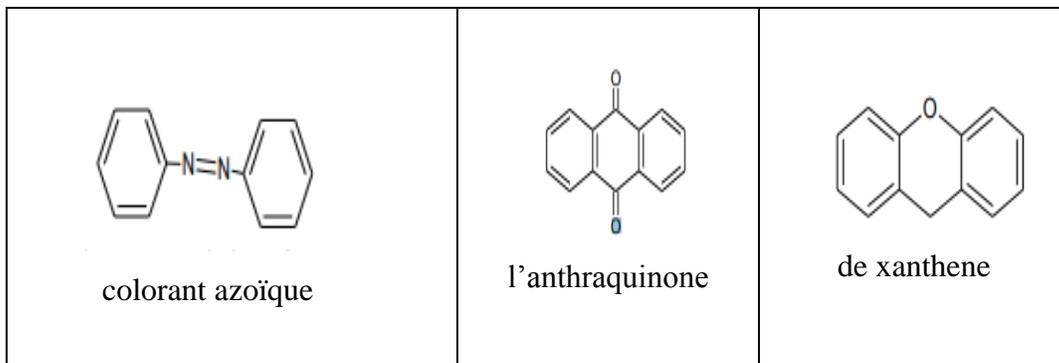
Il existe différentes classes tinctoriales définies par les auxochromes. Dans cette classe, on distingue deux catégories les colorants solubles dans l'eau et les colorants insolubles dans l'eau.

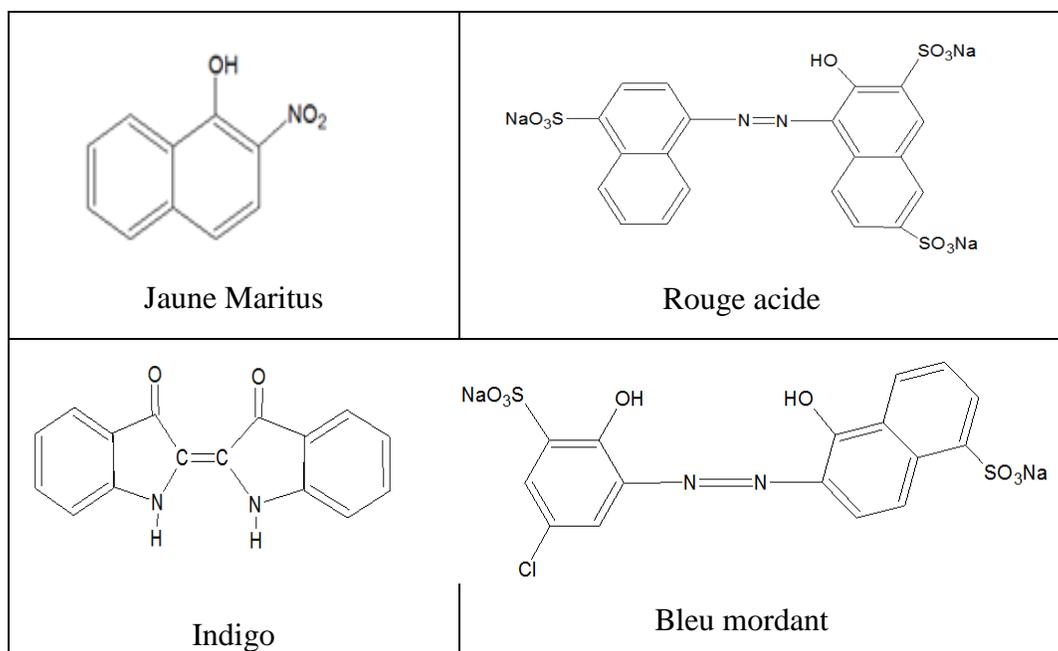
#### a) Colorants solubles dans l'eau :

- Colorants acides ou anioniques.
- Colorants basiques ou cationiques.
- Colorants à mordants.
- Colorants réactifs.

#### b) Colorants insolubles dans l'eau :

- Colorants développés ou azoïques insoluble.
- Colorants de cuve.
- Colorants dispersés.





**Figure I-6** : Structures chimiques de quelques colorants

### I.3.6 Toxicité des colorants

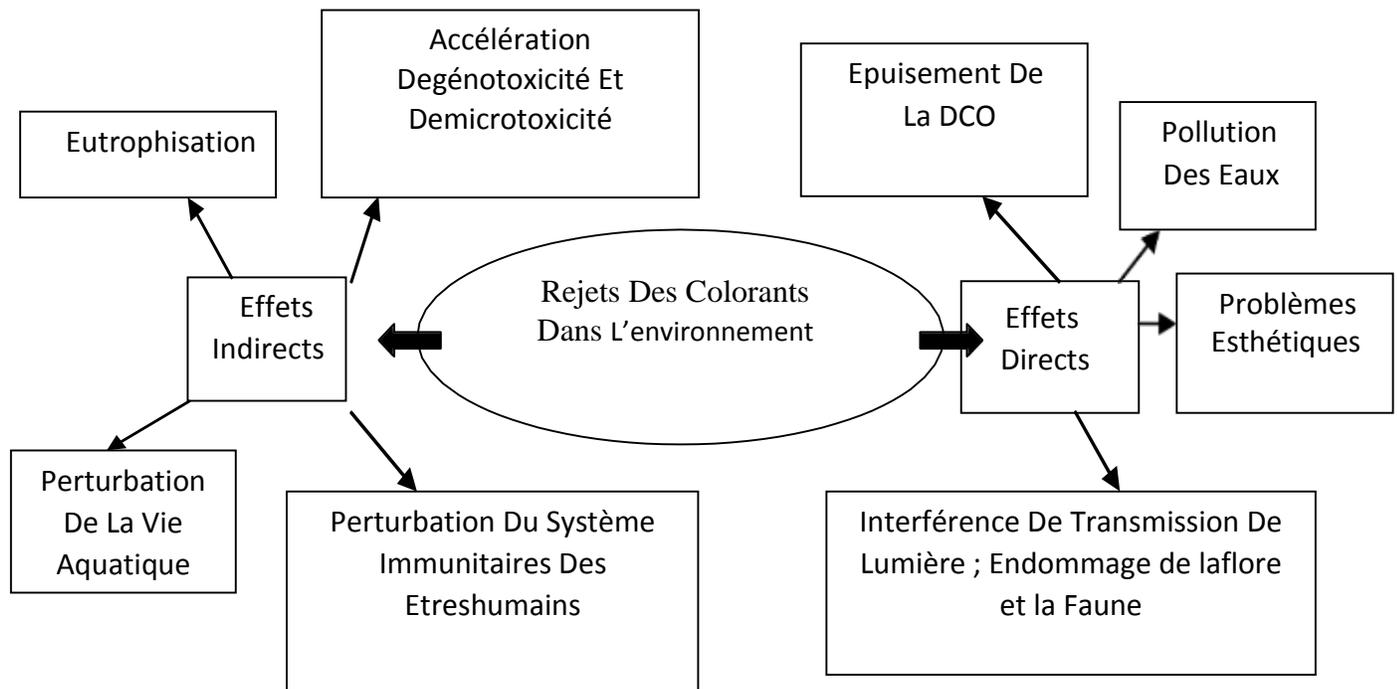
La toxicité des différents types de colorants (mortalité, effet muta génique et Cancérigène) a été étudiée par plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques (poisson, algue, bactéries, etc.) que sur les mammifères. En outre, des recherches ont été effectuées pour étudier l'effet des colorants sur l'activité des bactéries aérobies et anaérobies dans des systèmes de traitement des eaux résiduaires.

Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues, ce résultat a été prouvé par le test de mortalité des poissons effectués sur 3000 colorants commerciaux où il s'est avéré que les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques. Par ailleurs, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides. Par conséquent, la chance de la mortalité humaine due à la toxicité aiguë de colorant est probablement très basse. Cependant, il faut sensibiliser l'être humain quant à l'utilisation de certains colorants. En effet, il a été prouvé que quelques colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques, dermatologiques.

Par ailleurs, l'effet d'exposition des ouvriers dans l'industrie de textile aux colorants a suscité l'attention. Par conséquent, il s'est avéré que l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [64].

### I.3.7 Impact des colorants sur l'environnement et la santé

Les colorants sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement, les problèmes environnementaux associés à la teneur en colorants résiduels dans les eaux usées constituent une préoccupation importante aussi bien pour l'industriel que pour le législateur environnementaliste. Les effets polluants des colorants dans l'environnement aquatique peuvent être toxiques en raison de leur accumulation dans les sédiments, les poissons et d'autres formes de vie aquatique (bioaccumulation) [65].



**Figure I-7 :** Représentation schématique des effets des effluents de l'industrie textile sur l'environnement

### I.3.8 Présentation de Rouge Congo (RC)

Le rouge Congo est un colorant qui fait partie de la catégorie des polyazoïques parce qu'il possède deux chromophores (région de la molécule qui est principalement responsable de la teinte) de type azoïque, c'est-à-dire formés chacun de deux atomes d'azote doublement liés, et diversement substitué [66].

Le choix de colorant étudié rouge Congo et répond aux critères suivants : son solubilité élevée dans l'eau, l'analyse simple et rapide par spectrophotométrie dans le visible. Ce colorant appartenant à la famille des colorants anionique directs.

**Tableau I-3 : Principales caractéristiques physico- chimique du RC**

<b>Nom</b>	<b>Rouge Congo</b>
Formule brute	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$
Appellation chimique	Acidebenzidinediazo-bis- 1-naphtylamine-4-sulfonique
Utilisation	Textile, Indicateur
Solubilité dans l'eau	soluble
Dimensions (A°)	17,5 ×5,0×2,8
$\lambda_{max}$	498 nm

# **Chapitre II**

*Etudes expérimentales*

Ce chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées ainsi que les méthodes d'analyses utilisées. On s'est intéressé à la préparation et la caractérisation d'un matériau magnétique à partir de la bentonite sodique et la bentonite modifiée par le bromure de dodecyltriméthyleammonium (DTAB).

L'application à l'élimination d'un colorant anionique (le Rouge Congo) a été aussi examinée.

## II Réactifs et appareils utilisés

### II.1 Réactifs utilisés

Au cours de notre étude expérimentale, nous avons été amenés à utiliser les réactifs dont les données sont récapitulées dans le **Tableau II-1**.

**Tableau II-1** : Récapitulatif des réactifs utilisés

Réactifs	Formule brute	Fournisseur	Pureté (%)
Rouge Congo	C <sub>32</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	Biochem	100
Bentonite		ENOF	
Hydroxyde de sodium	NaOH	Riedel-de Haen	100
Dodecyl Triméthyle Ammonium Bromide	C <sub>15</sub> H <sub>34</sub> Br <sub>n</sub>	Biochem	98
Acide chlorhydrique	HCl	Riedel-de Haen	35
Nitrate d'argent	AgNO <sub>3</sub>	Riedel-de Haen	100
Chlorure Ferrique Hexahydraté	FeCl <sub>3</sub> , 6H <sub>2</sub> O	Biochem	100
Sulfate de Fer (II) Heptahydraté	FeSO <sub>4</sub> , 7H <sub>2</sub> O	Biochem	100
Solution aqueuse d'ammoniac	NH <sub>4</sub> OH	Biochem	25

### II.2 Appareils et instruments utilisés

- Spectrophotomètre UV-Visible modèle « Shimadzu, UV mini-1240 ».
- Spectrophotomètre IR modèle Shimadzu a transformé de fourier (FTIR-8036).
- Agitateur magnétique à plateforme agitatrice type ARE (Heating Magnetiquestirer)
- Balance analytique électronique type DENVER INSTRUMENT.
- pH-mètre Type HANNA HI 83141.
- Centrifugeuse type HettichZentrifugen EBA 20.

## II.1 Préparation des échantillons argileux

### II.1.1 Obtention de la bentonite sodique

La bentonite utilisée dans cette étude provient de Maghnia (nord-ouest algérien) avec une composition minéralogique d'environ 80 % en poids de montmorillonite, 10 % de quartz, 3,0 % de cristobalite et moins de 1 % de beidellite. Sa composition chimique était la suivante : 62,48 %  $\text{SiO}_2$ , 17,53 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1,23 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 3,59 %  $\text{MgO}$ , 0,82 %  $\text{K}_2\text{O}$ , 0,87 %  $\text{CaO}$ , 0,22 %  $\text{TiO}_2$ , 0,39 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 0,04 % As, 13,0 % de perte au feu à 950 °C [67]. La bentonite a été purifiée puis convertie en une forme sodique (B-Na) selon la méthode publiée dans une précédente étude [68]. La capacité d'échange cationique de Na-B est 93 méq/100 g déterminée sur la base de la procédure d'adsorption au bleu de méthylène [69].

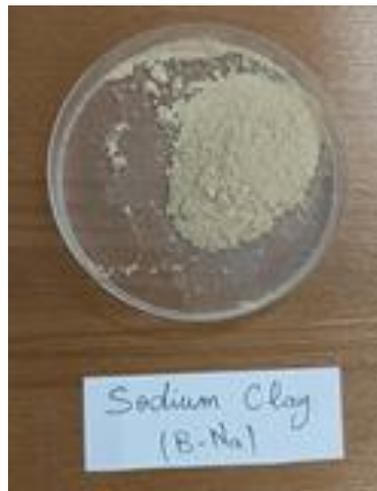
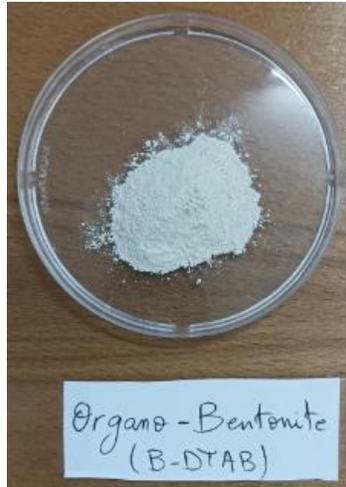


Figure II-1 : Bentonite sodique (B-Na)

### II.1.2 Préparation de la bentonite modifiée par un sel d'ammonium

L'échantillon argileux intercalé est obtenu selon la procédure de synthèse suivante: 6 g de la bentonite sodique (B-Na) ont été ajoutés à 250 mL d'eau déminéralisée et agités pendant une heure, une quantité stœchiométrique de bromure de dodecyltriméthyleammonium (DTAB) correspondant à 100% de la CEC de B-Na a été dissoute dans de l'eau distillée puis ajoutée goutte à goutte à la suspension d'argile, La suspension résultante a été mélangée à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 24 h à 20°C, L'échantillon argileux modifié est récupéré par centrifugation, lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée (teste négatif dans ions bromures avec  $\text{AgNO}_3$ ) et séchées à 80°C pendant 48h. Le matériau est désigné par la suite par la bentonite intercalée (B-DTAB).



**Figure II-2 :** Bentonite intercalée (B-DTAB)

### II.1.3 Préparation d'un matériau argileux modifié par nano-oxyde de fer magnétique

La modification de l'organo-bentonite par les nanoparticules magnétiques se fait selon le procédé de co-précipitation :

- ❖ Dans un ballon bicol, on fait dissoudre  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (16,24 g, 15 mmol) et  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (8,12 g, 7,3 mmol) dans 800 mL d'eau distillée à 70°C.
- ❖ On ajoute à la solution 5,2 g de l'organo-bentonite.
- ❖ A cette suspension, on ajoute une solution de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (200 mL, 5 mol/L) goutte à goutte et on ajuste le pH à 10-11 pour précipiter les oxydes de fer.
- ❖ On continue l'agitation à 70-80 °C pendant 2 heures.
- ❖ Après refroidissement, on lave les nanoparticules de fer obtenues à plusieurs fois avec de l'eau distillée.
- ❖ Après séparation magnétique par un aimant, on sèche le matériau obtenu dans une étuve à 110°C. Ce matériau est désigné par FeB-DTAB.

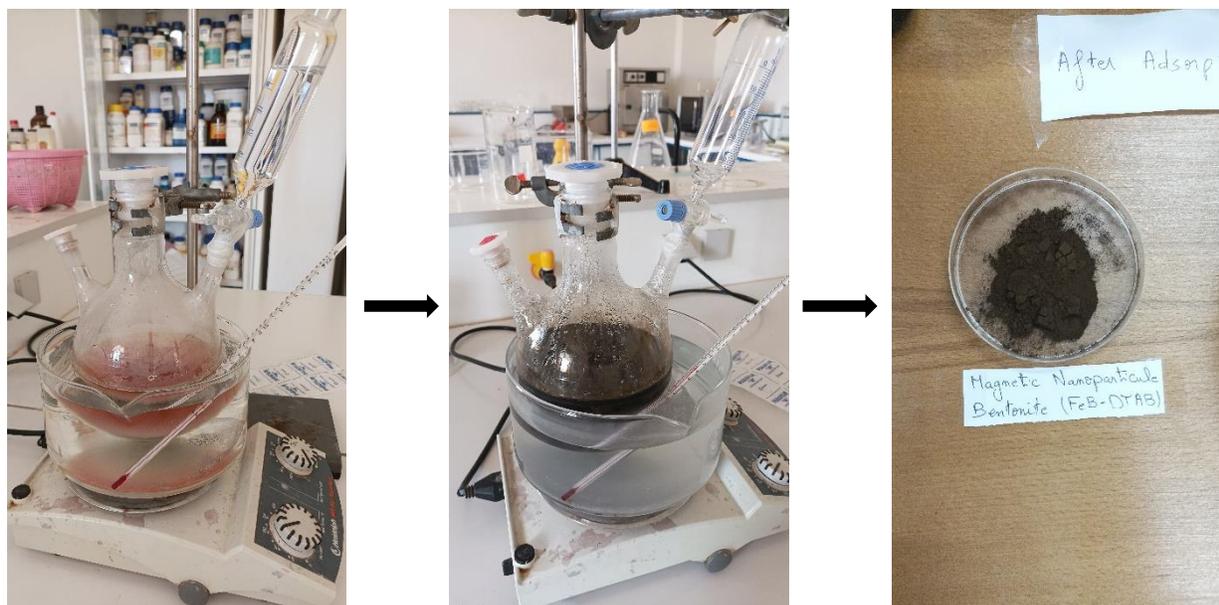


Figure II-3 : Synthèse de la nanoparticule magnétique (FeB-DTAB)

## II.2 Caractérisations

### II.2.1 Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie Infra-Rouge est considérée comme une moyenne d'étude de la structure des argiles et par conséquent comme une moyenne d'identification des minéraux argileux. Le principe de l'analyse consiste en la connaissance de la position des bandes de certains groupements caractéristiques des minéraux argileux. L'échantillon de la bentonite est analysé à l'état solide sous forme de pastille fine.

### II.3 Etude de l'adsorption du Rouge Congo par le matériau argileux magnétique (FeB-DTAB)

#### II.3.1 Expérience d'adsorption

Le procédé d'adsorption à l'interface solide-liquide est réalisé dans un réacteur parfaitement agité (la vitesse d'agitation a été fixée à 300 tours / min) contenant 25 mL de la solution aqueuse du colorant RC et une masse bien déterminé de la phase solide, cela pendant un temps suffisant au transfert du soluté d'une phase à l'autre jusqu'à atteindre l'équilibre déterminé par une étude cinétique. La séparation des deux phases ce fait par centrifugation pendant 10 min à 3000 tr/min. Le pH initial des solutions ( $pH_i$ ) a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre. L'absorbance de la solution du surnageant a été mesurée à l'aide du spectrophotomètre UV/visible à la longueur d'onde qui correspond à l'absorbance maximale de l'échantillon.

Des expériences d'adsorption du RC par l'argile de base (B-Na) ont été réalisés en parallèles pour comparer son efficacité avec le matériau magnétique synthétisé.

## II.3.2 Procédure de dosage

### II.3.2.1 Spectroscopie d'absorption UV-Visible

La spectroscopie d'absorption UV-Visible nous a permis d'avoir des informations sur la concentration des différents composants dans une solution donnée. L'applicabilité de cette technique est conditionnée par le fait que la longueur d'onde des composants à quantifier doit se situer dans le domaine spectral en question.

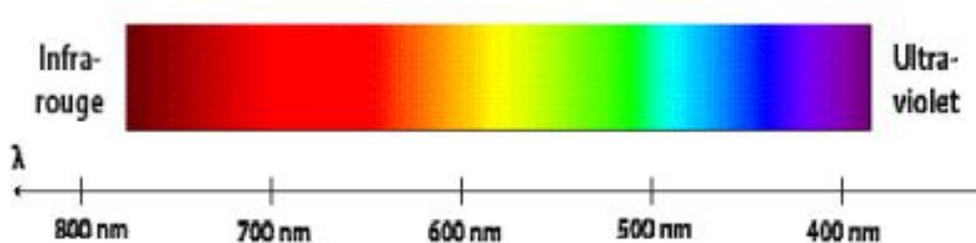


Figure II-4 : Domaine spectral du visible

Une source de lumière blanche émet un rayon lumineux qui passe dans un monochromateur puis se subdivise en deux faisceaux: le premier traverse l'échantillon contenu dans une cuve de largeur  $L$  et le second traverse la cuve de référence contenant le solvant qui est généralement de l'eau distillée. Une partie de ce rayonnement est absorbée et l'autre est transmise. L'absorbance est calculée grâce à l'équation :

$$A = -\log \frac{I}{I_0} \quad (15)$$

Nous déduisons la concentration de l'élément à doser à partir de la loi de Beer-Lambert de l'équation :

$$A = \epsilon LC \quad (16)$$

Avec :

A : l'absorbance

$\varepsilon$  : le coefficient d'extinction molaire en  $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

L : la largeur de la cuve en centimètre et c la concentration de de l'élément concerné en mol/L.

Une solution colorée absorbe dans sa couleur complémentaire. Par exemple, si la solution est rouge, elle absorbe dans le vert entre 560 et 490 nm comme nous pouvons le voir sur la Figure ci-dessous.

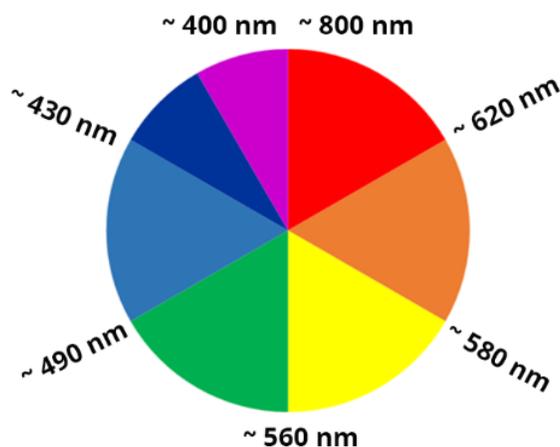


Figure II-5 : Complémentarité des couleurs

### II.3.2.2 Détermination de $\lambda_{\text{max}}$

Avant d'entamer l'étude des équilibres d'adsorption du colorant, on a d'abord déterminé ( $\lambda_{\text{max}}$ ) pour laquelle l'absorbance est maximale.

Une concentration de 10 mg/L (préparées par dilution à partir d'une solution mère de colorant à 1g/L) a été choisie pour déterminer la longueur d'onde maximale du colorant.

### II.3.2.3 Etablissement de la courbe d'étalonnage

Nous avons procédé à l'établissement de la courbe d'étalonnage pour le colorant utilisé afin de déterminer le domaine de concentration pour lesquels la loi de Beer-Lambert est respectée (obtention d'une droite). Les mesures ont été faites sur des solutions préparées par dilution (2 à 50 mg/L) à partir d'une solution mère de colorant à 1g/L.

### **II.3.3 Etude paramétrique d'adsorption**

Afin de déterminer les meilleures conditions de sorption du colorant par le matériau magnétique, notre étude a porté sur la variation de plusieurs paramètres telle que: le temps d'agitation, le rapport solide/solution, le pH et la concentration initiale du colorant rouge Congo.

#### **II.3.3.1 Effet du temps de contact adsorbant-adsorbat et de la concentration initiale du RC : Etude cinétique**

Les cinétiques des réactions sont suivies à température 20°C. Une masse constante de 0.025g des matériaux (FeB-DTAB & B-Na) et des solutions de colorant à des concentrations variables (25, 50 et 100 mg/L) ont été mise en contact. Les échantillons ont été prélevés à différents moments jusqu'à 180 min.

#### **II.3.3.2 Effet du rapport solide/solution (m/v)**

Les expériences des réactions sont suivies à 20°C pour une concentration initiale constante du colorant ( $C_0 = 50$  mg/L,  $pH_i = 6,24$ ) et pour des rapports (m/v) variables des matériaux compris entre 0,1 et 2 g/L. Le temps d'agitation a été fixé à 60 min (temps d'équilibre).

#### **II.3.3.3 Effet de pH initial de la solution**

Les expériences des réactions sont suivies à température 20°C. Une masse de 0.025g d'adsorbant et d'une concentration initial constante du colorant ( $C_0 = 50$  mg/L) à des  $pH_i$  variables compris entre 2 et 10, sous agitation pendant 60 min. Le pH de la solution est fixé par ajout de HCl (0,1 M) ou de NaOH (0,1 M).

#### **II.3.3.4 Effet de la concentration initiale du rouge Congo**

Des volumes de 25 mL de concentrations différentes de colorant allant de (20 à 500 mg/L) sont mis en contact avec une masse de 0,025g de l'adsorbant (m/v =1g/L) à 20°C. L'agitation est maintenue pendant 60 min.

### **II.3.4 Evaluation**

L'efficacité du procédé d'élimination du RC est déterminée par l'évaluation de la quantité d'adsorption  $q_t$  (mg/g) et le calcul du rendement (R%) d'élimination.

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) 100 \quad (13)$$

La quantité du colorant fixée par gramme d'adsorbant est donnée par la relation suivante :

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m} \quad (14)$$

Où

$q_t$ : La quantité fixée de colorant en mg par gramme d'adsorbant,  $C_0$  et  $C_t$  : sont respectivement les concentrations initiale et instantanée (mg/L),

$V$  : le volume de la solution (L),

$m$  : la masse de l'adsorbant (g).

### II.3.5 Analyse de la fonction d'erreur

Afin d'évaluer la pertinence d'une équation modèle aux résultats expérimentaux, une évaluation de la fonction d'erreur est généralement requise. Les fonctions d'erreur sont des équations statistiques utilisées pour mesurer l'écart entre les données prévues théoriquement et les valeurs des données expérimentales réelles. Les modèles de sorption cinétique et d'isotherme d'équilibre ont été validées à l'aide de deux fonctions d'erreur statistique différentes, à savoir le coefficient de détermination ( $R^2$ ) et le test de chi carré ( $\chi^2$ ). Le meilleur modèle est celui dont la valeur  $\chi^2$  est la plus faible et dans laquelle la valeur de  $R^2$  est la plus proche de l'unité.

#### II.3.5.1 Coefficient de détermination ( $R^2$ )

Le coefficient de détermination ( $R^2$ ) représente le pourcentage de variabilité de la variable dépendante (la variance sur la moyenne). Il est utilisé pour analyser le degré d'adéquation de modèles isothermes et cinétiques avec les valeurs expérimentales [70].

Il fournit la meilleure adéquation quand sa valeur est la plus proche de l'unité. Son expression mathématique est donnée par la relation suivante :

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (q_{e,exp} - q_{e,cal})^2}{\sum_{i=1}^n (q_{e,exp} - q_{m,exp})^2} \quad (15)$$

Où

- $q_{e,exp}$  (mg/g) est la quantité de colorant adsorbée à l'équilibre obtenue à partir de l'équation
- $q_{e,cal}$  (mg/g) est la quantité de colorant adsorbée obtenue à partir du modèle après l'utilisation de Origin Pro 8.5.
- $q_{e,m,exp}$  (mg/g) est la moyenne des valeurs de  $q_{e,exp}$ .

### II.3.5.2 Test du Chi carré ( $\chi^2$ )

La statistique du test du Chi carré ( $\chi^2$ ) est la somme des carrés des différences entre les données expérimentales et les données obtenues par calcul à partir de modèles, avec chaque différence au carré divisée par les données correspondantes calculées à partir des modèles [71]. Le test du Chi carré est donné par la relation suivante :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(q_{e,exp} - q_{e,cal})^2}{q_{e,cal}} \quad (16)$$

Si les  $q_e$ , des valeurs expérimentales sont similaires aux valeurs du modèle,  $\chi^2$  est proche à zéro. Une valeur élevée pour  $\chi^2$  indique un écart important entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées du modèle.

# Chapitre III

*Résultats et Discussions*

### III. Introduction

L'objectif de cette phase de notre étude est de tester l'élimination du colorant rouge Congo en milieu aqueux par le matériau magnétique synthétisé FeB-DTAB.

Différents paramètres réactionnels sont pris en considération tels que le temps de contact, le rapport solide/solution, la concentration initiale du colorant et le pH initial de traitement. Les résultats obtenus pourront faire l'objet d'une discussion concernant les mécanismes réactionnels possibles et d'une comparaison entre l'efficacité d'élimination du colorant RC par le matériau magnétique synthétisé FeB-DTAB et l'argile de base B-Na.

#### III.1 Caractérisations des échantillons argileux par infra rouge

Dans cette étude, la caractérisation par FT-IR a été utilisée pour identifier les groupes fonctionnels présents dans les trois matériaux B-Na, B-DTAB et FeB-DTAB, ainsi que pour vérifier l'incorporation de l'agent tensioactif et de la nanoparticule  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dans la matrice de la bentonite. Les spectres FT-IR des trois matériaux sont présentés dans la **figure III-1**.

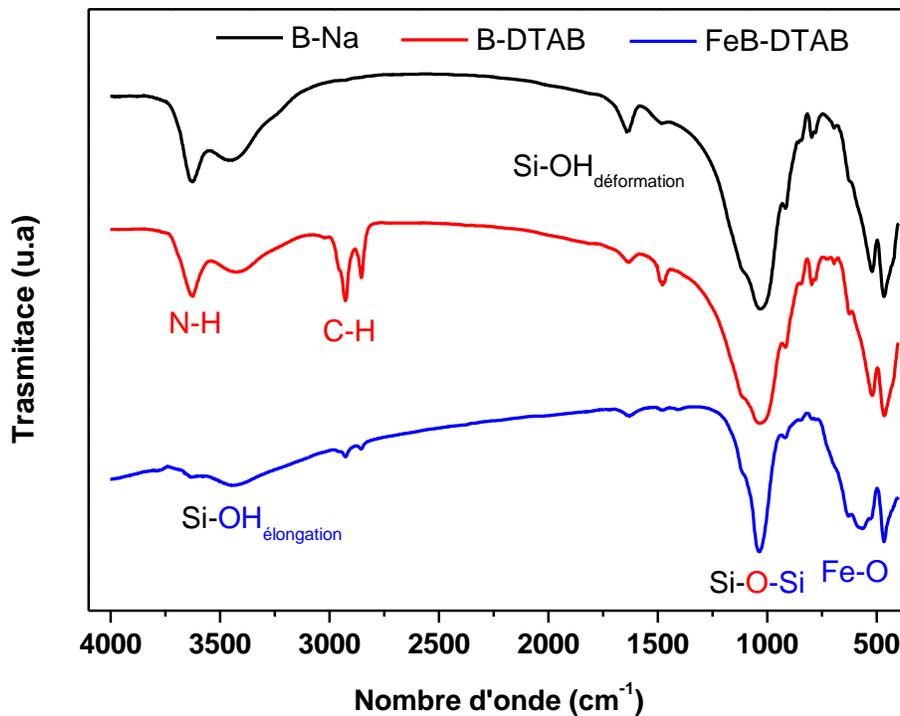


Figure III-1 : Spectre FT-IR des différents matériaux argileux

Les spectres infrarouges des trois matériaux présentent certaines bandes telles que : les bandes observées entre  $950-1130\text{ cm}^{-1}$  et  $820-930\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées à la vibration d'élongation symétrique et asymétrique des liaisons Si-O-Si, respectivement. Les bandes qui se trouvent entre  $3200-3625\text{ cm}^{-1}$  et  $1625-1675\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations d'élongation et de déformation de la liaison Si-OH, respectivement. Les matériaux FeB-DTAB et B-DTAB confirment la présence des groupes fonctionnels de l'agent tensioactif "bromure-dodécyl-triméthylammonium", à savoir les bandes de vibration des liaisons C-H (élongation) situées entre  $2840-3060\text{ cm}^{-1}$  et C-H (déformation) à  $1466\text{ cm}^{-1}$  [72]. En revanche, le matériau magnétique FeB-DTAB révèle une bande de vibration d'élongation de la liaison Fe-O observée autour de  $567\text{ cm}^{-1}$  témoigne la présence de la nanoparticule  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dans la matrice argileuse intercalée [73].

### **III.2 Etude de la sorption du colorant Rouge Congo**

Dans cette partie, nous présentons les résultats relatifs à l'adsorption du RC sur le matériau magnétique préparé. Pour ce faire, nous avons déterminé successivement:

- Détermination de  $\lambda_{\text{max}}$  du RC et établissement de la courbe d'étalonnage.
- Etude cinétique et modélisation à température ambiante ( $20^\circ\text{C}$ ) pour l'argile sodique B-Na et le matériau magnétique FeB-DTAB, à différentes concentrations initiales du colorant.
- Effet des paramètres physico-chimiques tel que le pH initial, le rapport solide/solution et la concentration initiale du colorant sur l'efficacité d'élimination du RC par les adsorbants.
- Etude de l'isotherme d'adsorption à température ambiante ( $20^\circ\text{C}$ ).

#### **III.2.1 Détermination de $\lambda_{\text{max}}$ du RC et établissement de la courbe d'étalonnage**

##### **III.2.1.1 Détermination de $\lambda_{\text{max}}$ de RC**

Une concentration de  $10\text{ mg/L}$  a été choisie pour déterminer la longueur d'onde maximale ( $\lambda_{\text{max}}$ ) du colorant.

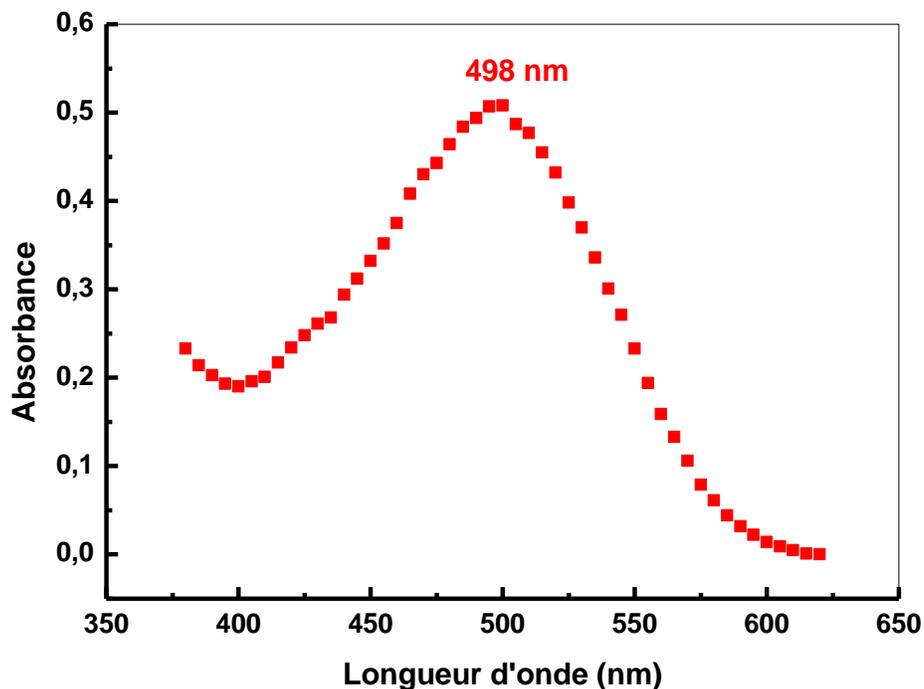


Figure III-2 : Détermination de  $\lambda_{\max}$  du colorant

L'extrapolation des résultats obtenus nous donne une bande d'absorption, à 498 nm, cette dernière est celui de  $\lambda_{\max}$  pour laquelle l'absorbance est maximale.

### III.2.1.2 Courbe d'étalonnage

Pour effectuer l'étalonnage nous avons préparé par dilution des solutions de concentration croissante à partir d'une solution mère de concentration 1 g/L.

Tableau III-1 : Etalonnage du Rouge Congo

Concentration (mg/L)	0	2	4	10	20	50
Absorbance	0	0.1	0.205	0.547	1.031	2.596

Dans un domaine de concentration allant de 0 à 50 mg/L, la courbe d'étalonnage du Rouge Congo est linéaire et obéit à la loi de Beer-Lambert. Le calcul de régression nous donne la droite optimale d'équation:  $Y = 0,0519 X$ .

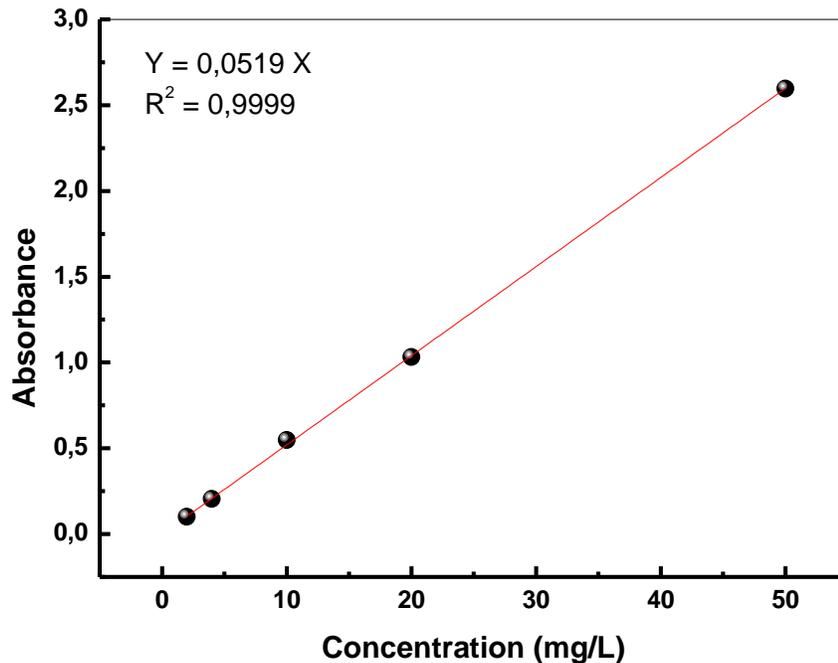


Figure III-3 : Courbe d'étalonnage du colorant

### III.2.2 Cinétique d'adsorption

#### III.2.2.1 Effet du temps de contact et de la concentration initiale du RC sur l'efficacité d'adsorption

Le temps de contact adsorbant-adsorbé et la concentration initiale de l'adsorbé ont un effet significatif sur son élimination des solutions aqueuses. Dans cette partie de travail, la concentration initiale du RC a été variée de 25 à 100 mg/L et le temps de contact a été étudié de 0 à 180 min, tandis que les autres paramètres du procédé ont été maintenus constants.

L'effet de la variation de la concentration initiale du RC et du temps de contact sur la capacité d'adsorption et le rendement d'élimination ont été étudiés. Les résultats sont présentés sur les figures III-4 et III-5.

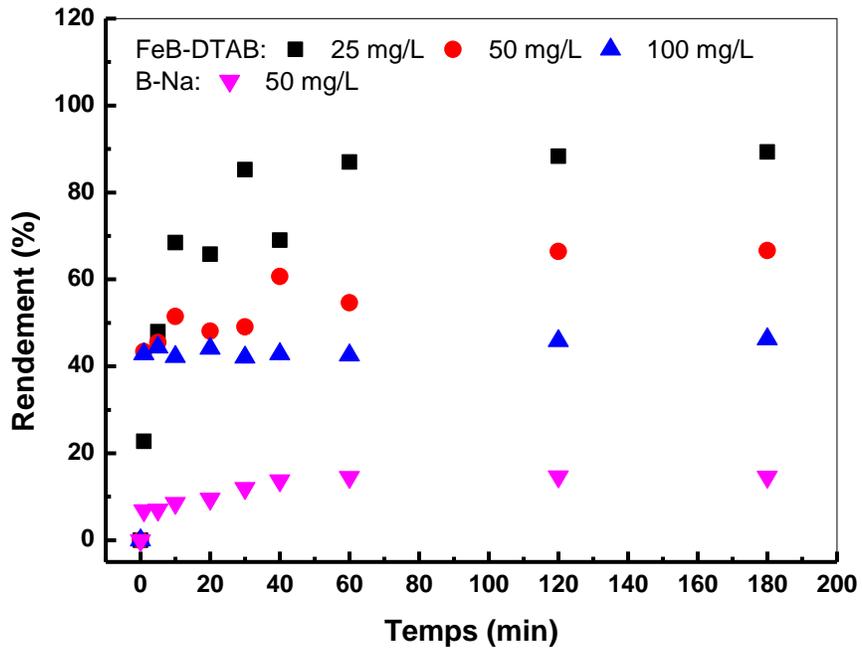
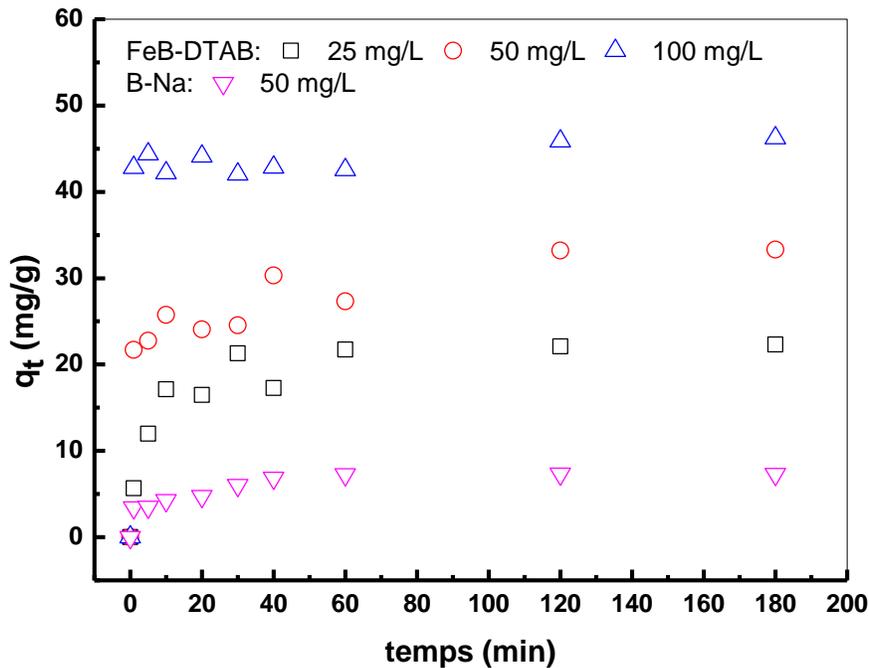


Figure III-4 : Effet du temps de contact sur les rendements d'adsorption du RC par Na-B et FeB-DTAB à différentes concentrations initiales du colorant



**Figure III-5 :** Effet du temps de contact sur les capacités d'adsorption du RC par Na-B et FeB-DTAB à différentes concentrations initiales du colorant

Ces dernières montrent que la capacité et le rendement d'adsorption du RC par l'adsorbant FeB-DTAB augmentent rapidement avec le temps de contact quel que soit la concentration initiale pendant les 30 premières minutes, puis ralentissent jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Le temps d'équilibre est d'environ 60 minutes, le rendement et la quantité d'adsorption à l'équilibre sont de 86,99 % et 21,75 mg/g respectivement pour une concentration initiale de 25 mg/L.

Nous pouvons également voir, que lorsqu'on la concentration initiale du RC passe de 25 à 100 mg/L, la quantité du RC adsorbée à l'état d'équilibre passe de 21,75 mg/g à 42,56 mg/g (**figure III-5**). Ceci est dû à une utilisation plus importante des sites actifs de l'adsorbant magnétique, à l'effet concurrent d'un plus grand nombre de molécules d'adsorbat pour les sites de liaison de l'adsorbant et à l'augmentation de la force motrice du gradient de concentration lorsque la concentration initiale du RC a augmenté [74]. Cependant, lorsque la concentration initiale du RC passe de 25 à 100 mg/L, le rendement d'adsorption diminue de 86,99 à 42,55 % (**figure III-4**). Cette diminution peut s'expliquer par le fait qu'à une concentration initiale du RC plus faible, le

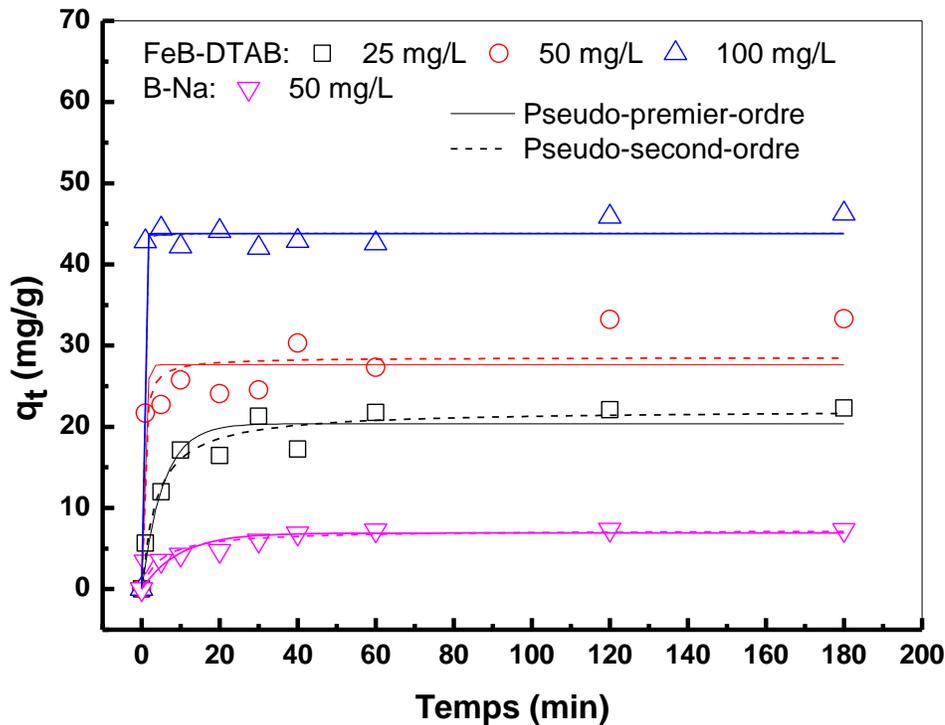
rapport entre les sites actifs de l'adsorbant et l'adsorbat total est élevé, et par conséquent, toutes les molécules d'adsorbat peuvent interagir avec l'adsorbant et être éliminées de la solution [75]. Le matériau magnétique FeB-DTAB présente une grande affinité d'adsorption par rapport au matériau de base B-Na. Pour une concentration initiale du colorant pris égale à 50 mg/L, des rendements de 14.50 et 54.64 % ont été atteints à l'équilibre pour les échantillons B-Na et FeB-DTAB, respectivement.

### **III.2.2.2 Modalisation de la cinétique d'adsorption du RC**

Afin de comprendre le mécanisme du processus d'adsorption du polluant RC par l'adsorbant FeB-DTAB, la cinétique d'adsorption doit être étudiée sous divers paramètres du processus physicochimique. Dans la présente partie, la cinétique d'adsorption a été étudiée sur deux paramètres ; le temps de contact et la concentration initiale du colorant. Les modèles de cinétique de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre ont été établis suivant les données expérimentales pour déterminer leur adéquation. Pour tous ces modèles, nous avons utilisé les régressions linéaires et non-linéaires. Le coefficient de corrélation ( $R^2$ ) et le test du Chi carré ( $\chi^2$ ) ont été calculés pour valider ces modèles.

#### **III.2.2.2.1 Régression non-linéaire**

Les résultats de traitement des données cinétiques en utilisant la régression non-linéaire sont représentés sur la **figure III-6**, Le **tableau III-2** regroupe les différents paramètres cinétiques obtenus pour chaque modèle.



**Figure III-6 :** Régression non-linéaire des modèles cinétiques (Pseudo-premier ordre et Pseudo-second ordre) de l'adsorption du RC par Na-B et FeB-DTAB à différentes concentrations initiales du colorant

Les courbes de régression non-linéaire des modèles cinétiques testés montrent un rapprochement entre les valeurs de la capacité d'adsorption à l'équilibre ( $q_e$ ) calculées et celles expérimentales. Toutefois et d'après le **tableau III-2**, les valeurs de ( $R^2$ ) trouvées pour le modèle pseudo-seconde ordre sont les plus proches de 1. D'autre par les valeurs de test du Chi carré ( $\chi^2$ ) calculés pour le modèle pseudo seconde ordre sont inférieurs à ceux trouvés pour le modèle pseudo-premier ordre. Ceci nous laisse conclure que l'adsorption de CR par FeB-DTAB et Na-B est mieux décrite par le modèle pseudo-second ordre.

**Tableau III-2** : Paramètres et fonctions d'erreurs utilisant les modèles cinétiques non-linéaires pour la sorption de RC par Na-B et FeB-DTAB à différentes concentrations initiales du colorant

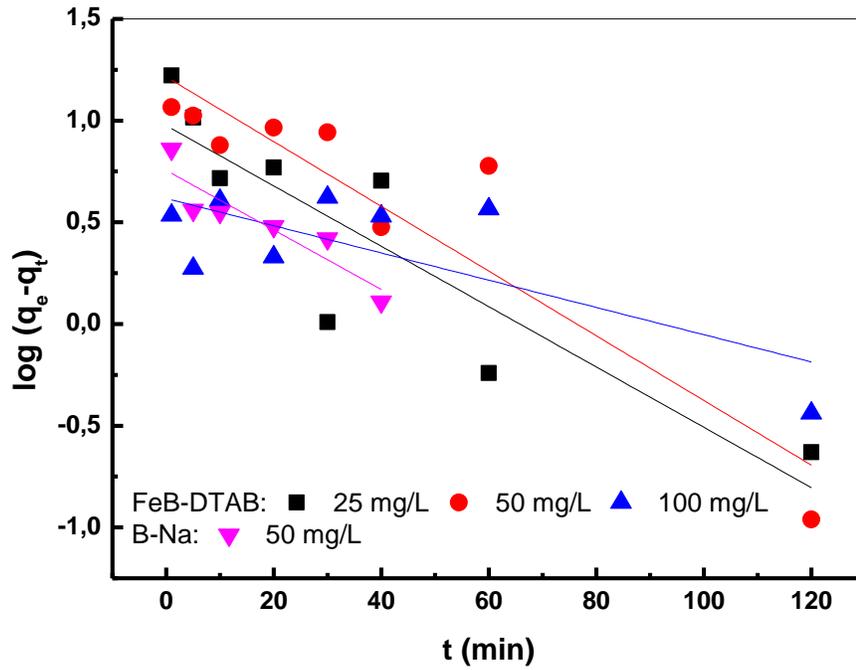
Adsorbant	FeB-DTAB			B-Na
$C_0$ (mg g <sup>-1</sup> )	25	50	100	50
$q_{e,exp}$ (mg g <sup>-1</sup> )	22.32	33.30	46.23	7.29
<b>Pseudo-premier ordre</b>				
$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0.1808	1.5233	3.8178	0.1040
$q_{e,cal}$ (mg g <sup>-1</sup> )	20.3797	27.6608	43.7770	6.9052
$\chi^2$	4.4946	15.0255	2.3471	1.3264
$R^2$	0.9306	0.8511	0.9891	0.7900
<b>Pseudo-second ordre</b>				
$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0.0119	0.0787	0.88522	0.0282
$q_{e,cal}$ (mg g <sup>-1</sup> )	22.0917	28.5374	43.8473	7.2968
$\chi^2$	2.5455	12.1871	2.3256	0.8859
$R^2$	0.9607	0.8792	0.9892	0.8597

### III.2.2.2 Régression linéaire

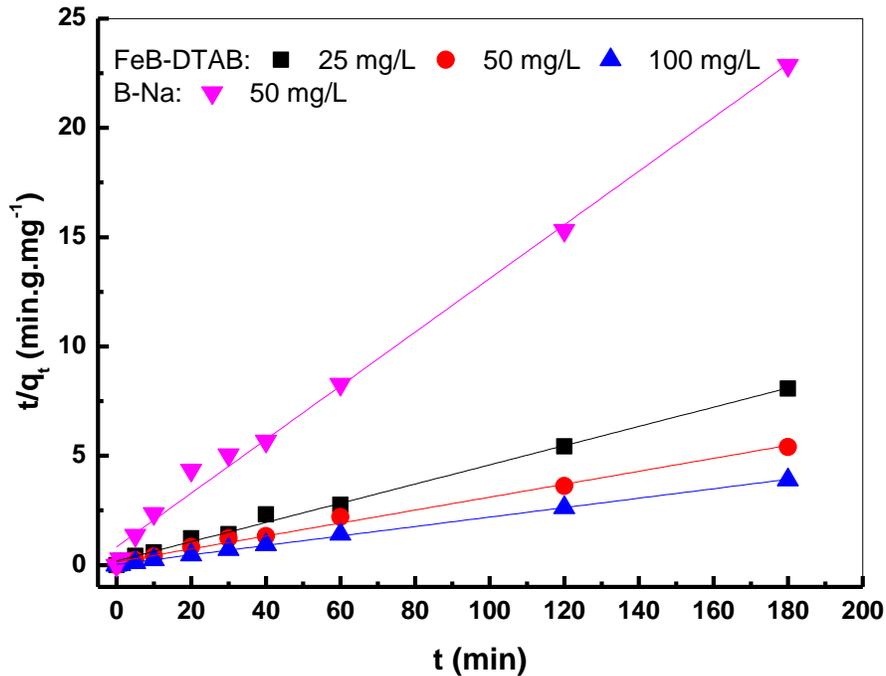
Les **figures III-7** et **III-8** représentent les tracés linéaires des deux modèles cinétiques testés à différentes concentrations de RC. Le **tableau III-3** regroupe les différents paramètres cinétiques obtenus pour chaque modèle pour la régression linéaire.

**Tableau III-3 :** Paramètres et fonctions d'erreurs utilisant les modèles cinétiques linéaires pour la sorption de RC par Na-B et FeB-DTAB à différentes concentrations initiales du colorant

Adsorbant	FeB- DTAB			B-Na
$C_0$ (mg g <sup>-1</sup> )	25	50	100	50
$q_{e,exp}$ (mg g <sup>-1</sup> )	22.32	33.30	46.23	7.29
<b>Pseudo-premier ordre</b>				
$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0.0342	0.0366	0.0138	0.0336
$q_{e,cal}$ (mg g <sup>-1</sup> )	9.4526	16.3987	4.1419	5.6925
$\chi^2$	17.5158	17.4193	427.68	0.448
$R^2$	0.7606	0.8328	0.4789	0.7993
<b>Pseudo-second ordre</b>				
$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0.0102	0.0061	0.0148	0.0181
$q_{e,cal}$ (mg g <sup>-1</sup> )	22.779	33.772	46.2963	8.1499
$\chi^2$	0.0092	0.0066	0.0001	0.0907
$R^2$	0.996	0.9929	0.999	0.9937



**Figure III-7 :** Régression linéaire du modèle cinétique du pseudo-premier ordre de l'adsorption du RC par Na-B et FeB-DTAB à différentes concentrations initiales du colorant



**Figure III-8** : Régression linéaire du modèle cinétique du pseudo-second ordre de l'adsorption du RC par Na-B et FeB-DTAB à différentes concentrations initiales du colorant

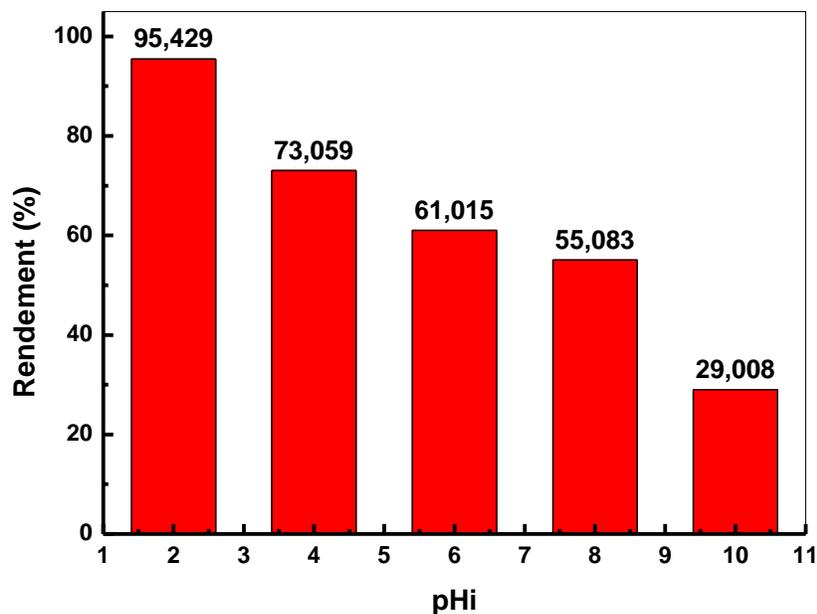
Comme nous pouvons le constater, les coefficients de corrélation  $R^2$  pour le modèle cinétique de pseudo-second ordre sont plus faibles que ceux du premier ordre. Ces résultats montrent que l'adsorption de CR par Na-B et FeB-DTAB ne suit pas le modèle cinétique du premier ordre. Par contre, elle est mieux décrite par le modèle cinétique du pseudo-second ordre. En effet, les valeurs calculées de la capacité d'adsorption à l'équilibre, pour ce modèle, sont très proches de celles expérimentales. Le **tableau III-3** montre également que la constante de vitesse  $k_2$  augmente de 0,0102 à 0,0148  $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$  quand la concentration initiale de CR augmente de 25 à 100  $\text{mg L}^{-1}$ .

### III.2.3 Etude paramétrique

#### III.2.3.1 Effet du pH initial de la phase aqueuse

Le pH initial de la phase aqueuse joue un rôle très important dans le système d'adsorption. Le domaine du pH initial étudié est de 2 à 10.

D'après la **Figure III-9**, on observe que l'élimination du RC par l'échantillon FeB-DTAB en milieu acide est plus favorable par rapport au milieu basique. Le meilleur rendement est obtenu à pH très acide égal 2.



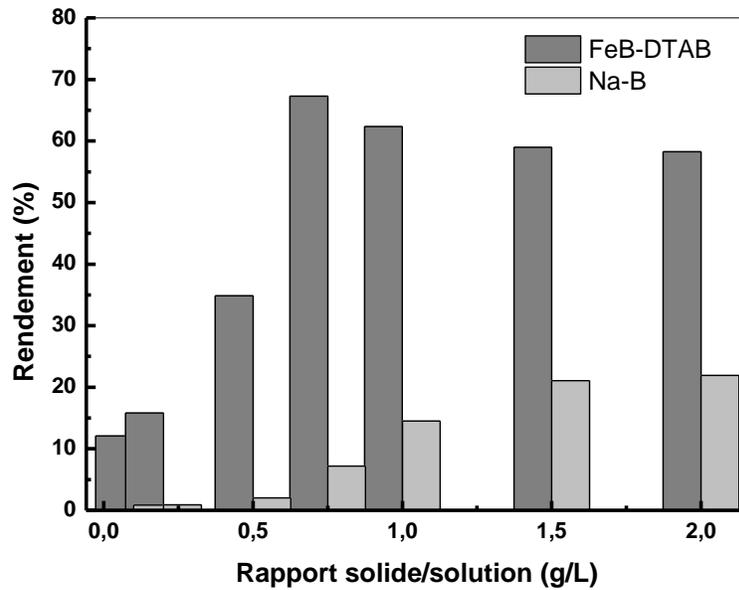
**Figure III-9** : Effet du  $pH_i$  sur le rendement d'élimination du RC par FeB-DTAB

#### III.2.3.2 Effet du rapport solide/solution

L'effet du rapport solide /solution (m/v) a été examiné pour les échantillons Na-B et FeB-DTAB dans l'intervalle qui varie entre 0.1 et 2 g/L.

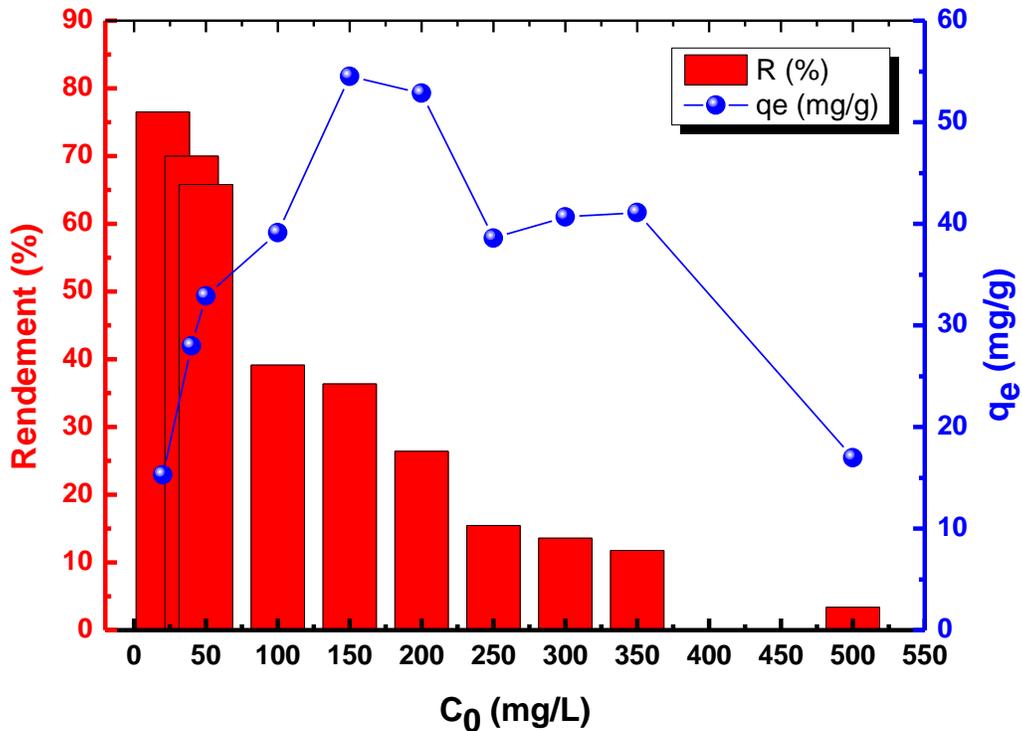
On peut voir que le pourcentage d'élimination de RC a augmenté de 0.8 à 21.9 % lorsque la dose de Na-B a été augmentée dans la plage de 0.1 à 2 g.L<sup>-1</sup>. Les histogrammes nous montrent aussi que l'augmentation de rapport solide /solution, dans le cas du matériau magnétique augmente l'efficacité d'adsorption pour atteindre un maximum (67%) à 0.75 g.L<sup>-1</sup>, au-delà de cette dose l'efficacité d'élimination diminue progressivement (**Figure III-10**). Par conséquent, 0.75 g.L<sup>-1</sup> de matériaux

magnétique était la dose optimale d'adsorbant, qui est le début de la valeur de saturation, car des quantités plus élevées d'échantillon n'augmentaient pas de manière appréciable l'adsorption de RC. Les résultats aussi démontrent clairement l'amélioration de l'efficacité d'adsorption CR de la bentonite sodique après modification.



**Figure III-10** : Effet de rapport solide/solution sur le rendement d'adsorption du RC par les matériaux Na-B et FeB-DTAB

## III.2.3.3 Effet de la concentration initiale du RC



**Figure III-11** : Effet de la concentration initiale sur l'efficacité d'adsorption et la capacité d'adsorption du RC par FeB-DTAB

La **Figure III-11** montre que toute augmentation de la concentration initiale de soluté de 20 à 500 mg/L entraîne une diminution de l'efficacité d'adsorption de 76.51 à 3.39 %, respectivement. En revanche, on observe que l'augmentation de la concentration initiale du RC augmente la capacité de l'adsorption pour atteindre un maximum de 54.50 mg/g à 150 mg/L; au-delà de cette concentration initiale, la capacité d'élimination diminue progressivement jusqu'au 16.97 mg/g à 500 mg/L.

### **III.2.3.4 Etude de l'isotherme d'adsorption**

Les isothermes d'adsorption peuvent être définies comme l'ensemble des états d'équilibre d'adsorption à une température donnée, notamment, ils permettent d'expliquer la relation spécifique entre la concentration de l'adsorbat et son degré d'accumulation sur la surface de l'adsorbant à une température constante [76]. Les données expérimentales déterminées précédemment ont été appliquées aux modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin afin d'évaluer leur applicabilité au processus d'adsorption du RC par l'adsorbant FeB-DTAB. On note que le modèle le mieux ajusté est celui qui est caractérisé par un coefficient de corrélation ( $R^2$ ) élevé ainsi et un test de Chi carré ( $\chi^2$ ) faible.

Les résultats de la régression linéaire et non-linéaire sont présentées dans le **tableau III.4** et les **figures III.12, III.13, III.14 et III.15**.

III.2.3.4.1 Régression non-linéaire

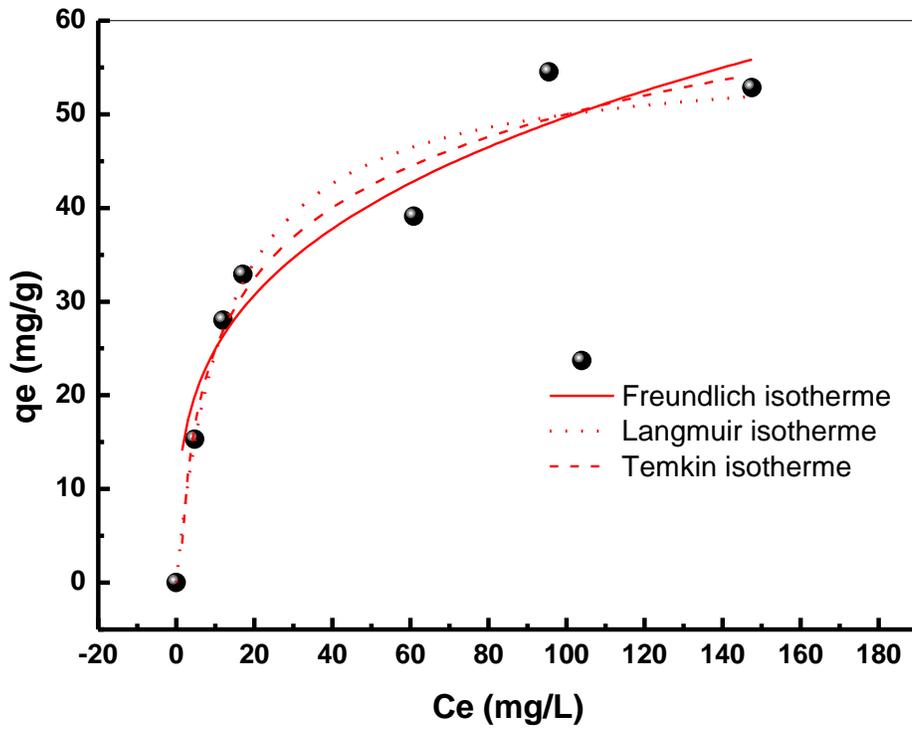


Figure III-12 : Régression non-linéaire des modèles d'isotherme (Freundlich, Langmuir et Temkin) de l'adsorption du Rouge Congo par FeB-DTAB

III.2.3.4.2 Régression linéaire

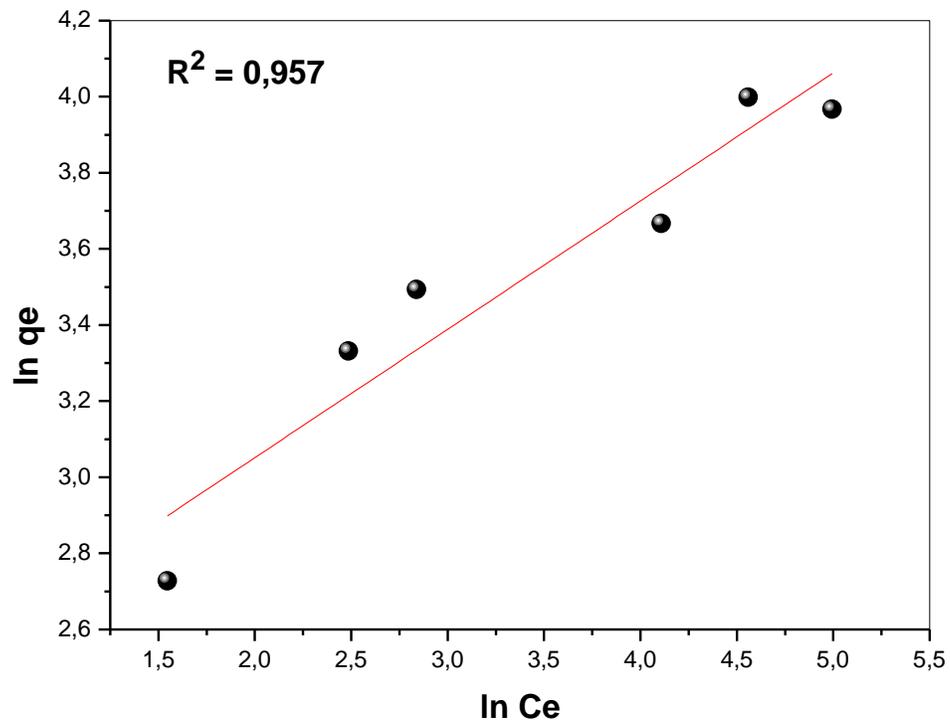


Figure III-13 : L'ajustement linéaire à la loi de Freundlich

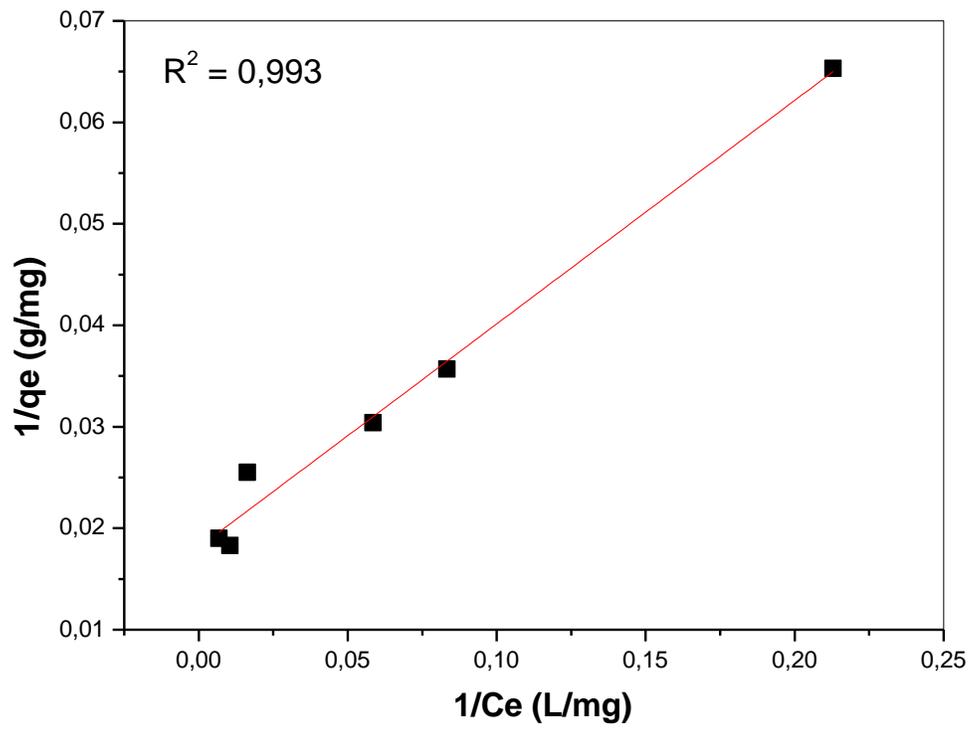


Figure III-14 : L'ajustement linéaire à la loi de Langmuir

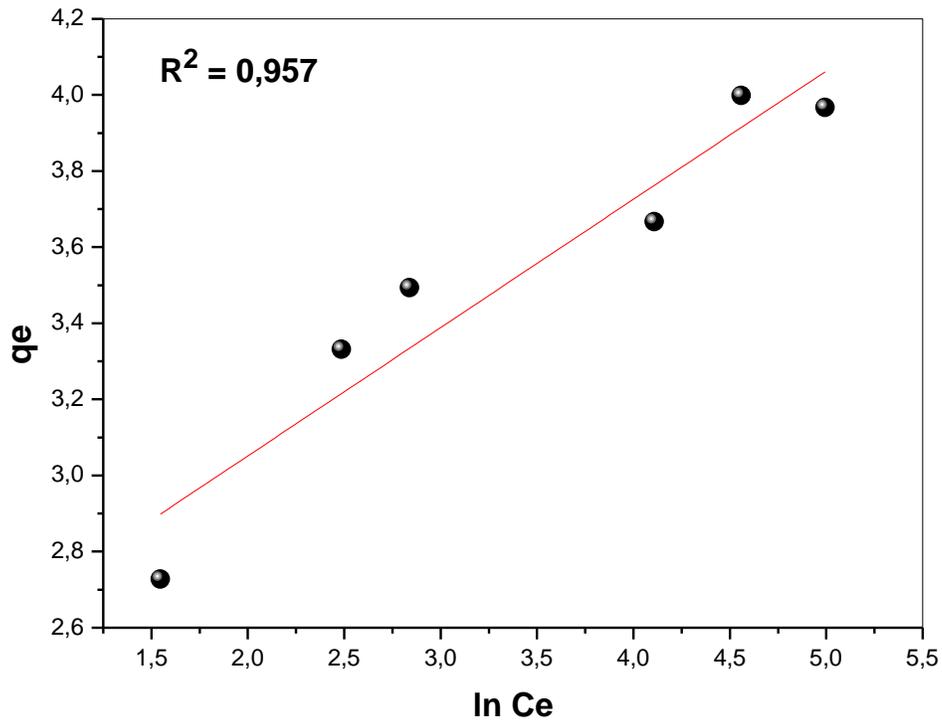


Figure III-15 : L'ajustement linéaire à la loi de Temkin

Tableau III-4 : Paramètres d'adsorption des isothermes utilisant la regression linéaire et nonlinéaire

	Langmuir				Freundlich				Temkin			
	$q_m$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$K_L$ ( $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$R^2$	$\chi^2$	$K_F$ ( $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$ )	n	$R^2$	$\chi^2$	$K_T$ ( $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$b_T$ ( $\text{kJmol}^{-1}$ )	$R^2$	$\chi^2$
<b>Non linéaire régression</b>	56.48	0.076	0.965	16.09	12.51	3.34	0.921	22.45	0.98	0.224	0.972	12.94
<b>Linéaire régression</b>	55.25	0.82	0.993	-	10.77	2.97	0.957	-	1.02	0.223	0.971	-

L'analyse des résultats de la régression nonlinéaire montre que le modèle de Temkin présente le plus grand coefficient de corrélation ( $R^2 = 0,972$ ) et la plus faible valeur du test de Chi carré ( $Y^2 = 12.94$ ). On peut dire que le modèle isotherme de Temkin a fourni une meilleure représentation des données d'adsorption par rapport aux autres modèles. Ce modèle suppose que l'adsorption se produit dans toutes les molécules de surface de l'adsorbant et que les interactions seront diminuées de manière linéaire [77] ; ainsi, il est proposé qu'une adsorption hétérogène de RC se produise avec une dispersion uniforme des énergies de liaison à la surface de la bentonite magétique.

L'ajustement linéaire a confirmé aussi que le modèle de Temkin s'adapte bien avec les données expérimentaux d'adsorption du colorant RC par l'adsorbant FeB-DTAB.

Cependant, l'ajustement linéaire et non linéaire de l'isotherme de Temkin a donné une très faible chaleur d'adsorption. Selon les résultats donnés par l'isotherme de Langmuir, la capacité maximale d'adsorption est de 56.48 mg/g donnée par la regression non linéaire.

# **Conclusion Générale**

## Conclusion

Dans cette étude, la synthèse de la bentonite magnétique (FeB-DTAB) modifiée par un tensioactif a été réalisée en utilisant le bromure dedecyltriéthylammonium (DTAB, surfactant cationique) comme modificateur organique et les nanoparticules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  comme magnétisant. Le matériau composite modifié a été ensuite caractérisé à l'aide d'analyse FT-IR. L'étude de l'efficacité de la bentonite magnétique dans l'élimination d'un colorant anionique était l'objectif principal de cette étude. En raison de la simplicité et de la grande efficacité de l'adsorption, cette méthode a été utilisée pour adsorber le colorant rouge Congo (RC). Cette étude a montré que les nanoparticules de FeB-DTAB pouvaient agir comme un adsorbant efficace pour l'élimination de RC. Les facteurs affectant l'adsorption du colorant par les adsorbants (FeB-DTAB & Na-B) tels que le temps de contact (0–180 min), le rapport solide /solution (0,1– 2 g/L), le pH de la solution (2–10) et la concentration initiale du colorant (20– 500 mg/L) ont été étudiées.

L'étude de la cinétique d'adsorption du RC sur le matériau magnétique FeB-DTAB et la bentonite sodique B-Na, a montré que l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 1 heure. La modélisation de la cinétique d'adsorption par régression linéaire et non-linéaire indique que le processus d'adsorption est contrôlé par le modèle cinétique du pseudo second ordre. Le composite magnétique a montré une capacité d'adsorption supérieure à la bentonite sodique.

L'étude paramétriques sur l'élimination du colorant par la bentonite modifiée a montré que:

- Le pH initial de la phase aqueuse a un effet déterminant sur l'élimination du RC. Les meilleurs rendements ont été obtenus en milieu acide.
- L'efficacité d'adsorption du RC augmente d'autant plus que le rapport solide/solution augmente jusqu'à saturation.
- L'élévation de la concentration initiale du RC entraîne une diminution de l'efficacité d'adsorption. En revanche, la capacité de l'adsorption augmente pour atteindre un maximum de 54.50 mg/g à 150 mg/L; au-delà de cette concentration initiale, la capacité d'élimination diminue progressivement jusqu'au 16.97 mg/g à 500 mg/L.
- L'application des formes linéaire et non-linéaire des lois de Freundlich, Langmuir et Temkin a permis de vérifier que le modèle de Temkin est le plus adéquat pour modéliser les

isothermes d'adsorption dans le domaine des concentrations étudié. La capacité maximale d'adsorption à 20°C est de 56 mg/g.

Cette étude a montré que les nanoparticules de FeB-DTAB agir comme un adsorbant efficace pour l'élimination du RC. En plus d'avoir une propriété magnétique qui rend facile et rapide à séparer de l'environnement.

Parmi les perspectives de cette étude, nous nous proposons de reprendre les essais d'adsorption à partir des solutions de colorant provenant des effluents industriels réels. Il est intéressant d'élargir cette étude par des essais d'adsorption supplémentaires sur :

- l'effet de la température et la force ionique,
- la régénération du matériau.

Aussi, l'utilisation d'autres méthodes de caractérisation pour mieux contrôler la structure de ce matériau.

# **Références Bibliographiques**

***Références Bibliographiques***

- [1] Almeida, C., Debacher, N., Downs, A., Cottet, L. and Mello, C., "Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay", *Journal of colloid and interface science*, Vol. 332, No. 1, (2009), 46-53.
- [2] Rehman, R., Mahmud, T. and Irum, M., "Brilliant green dye elimination from water using psidium guajava leaves and solanum tuberosum peels as adsorbents in environmentally benign way", *Journal of Chemistry*, Vol. 2015, (2015).
- [3] Ahmad, M.A., Ahmad, N. and Bello, O.S., "Modified durian seed as adsorbent for the removal of methyl red dye from aqueous solutions", *Applied Water Science*, (2014), 1-17.
- [4] Jadhav, S., Kalme, S. and Govindwar, S., "Biodegradation of methyl red by galactomyces geotrichum mtcc 1360", *International Biodeterioration & Biodegradation*, Vol. 62, No. 2, (2008), 135-142.
- [5] Santhi, T., Manonmani, S. and Smitha, T., "Removal of methyl red from aqueous solution by activated carbon prepared from the annona squamosa seed by adsorption", *Chemical engineering research bulletin*, Vol. 14, No. 1, (2010), 11-18.
- [6] Tarawou, T., Horsfall, M. and Vicente, J.L., "Adsorption of methyl red by water-hyacinth (eichornia crassipes) biomass", *Chemistry & biodiversity*, Vol. 4, No. 9, (2007), 2236-2245.
- [7] Dey, D., "Adsorption of methyl red on local kaolin from spiked aqueous solution", *Adsorption*, Vol. 2, No. 9, (2014).
- [8] Awala, H. and El Jamal, M., "Equilibrium and kinetics study of adsorption of some dyes onto feldspar", *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, Vol. 46, No. 1, (2011), 45-52.
- [9] DIM, P.E., "Adsorption of methyl red and methyl orange using different tree bark powder", *Adsorption*, Vol. 4, No. 1, (2013).
- [10] Wolfbauer, C. A., *Geology and Energy Resources of the Powder River; 28<sup>th</sup> Annual Field Conference Guidebook*. 1976, p. 257.
- [11] Park, J. H., Shin, H. J., Kim, M. H., Kim, J. S., Kang, N., Lee, J. Y., Kim, K. T., Lee, J. I., Kim, D. D., Application of montmorillonite in bentonite as a pharmaceutical excipient in drug delivery systems. *J. Pharm. Investig.* 2016, 46, 363–375.

- [12] Kadir, S., Ülah, T., Önalgil, N., Erkoyun, H., Elliott, W. C., Mineralogy, geochemistry, and genesis of bentonites in miocene volcanic-sedimentary units of the ankara-Çankiri basin, central anatolia, Turkey. *Clays Clay Miner.* 2017, 65, 64–91.
- [13] Hajjaji, M., Arfaoui, H. El, Applied Clay Science Adsorption of methylene blue and zinc ions on raw and acid-activated bentonite from Morocco. *Appl. Clay Sci.* 2009, 46, 418–421.
- [14] Ramírez, S., Cuevas, J., Vigil, R., Leguey, S., Hydrothermal alteration of “La Serrata” bentonite (Almeria, Spain) by alkaline solutions. *Appl. Clay Sci.* 2002, 21, 257–269.
- [15] Mahmoud, O., Nasr-El-Din, H. A., Vryzas, Z., Kelessidis, V., Effect of Ferric Oxide Nanoparticles on the Properties of Filter Cake Formed by Calcium Bentonite Based Drilling Muds. *SPE Drill. Complet.* 2018, 33, 363–376.
- [16] Vryzas, Z., Kelessidis, V. C., Nalbantian, L., Zaspalis, V., Gerogiorgis, D. I., Wubulikasimu, Y., Effect of temperature on the rheological properties of neat aqueous Wyoming sodium bentonite dispersions. *Appl. Clay Sci.* 2017, 136, 26–36.
- [17] Shattar, S. F. A., Zakaria, N. A., Foo, K. Y., Feasibility of montmorillonite-assisted adsorption process for the effective treatment of organo-pesticides. *Desalin. Water Treat.* 2016, 57, 13645–13677.
- [18] Koch, D., Bentonites as a basic material for technical base liners and site encapsulation cut-off Chapitre I : Synthèse bibliographique 79 walls. *Appl. Clay Sci.* 2002, 21, 1–11.
- [19] Manohar, D. M., Noeline, B. F., Anirudhan, T. S., Adsorption performance of Al pillared bentonite clay for the removal of cobalt(II) from aqueous phase. *Appl. Clay Sci.* 2006, 31, 194–206.
- [20] Razakamanantsoa, A. R., Barast, G., Djeran-maigre, I., Hydraulic performance of activated calcium bentonite treated by polyionic charged polymer. *Appl. Clay Sci.* 2012, 59–60, 103–114.
- [21] Tohdee, K., Kaewsichan, L., Asadullah, Enhancement of adsorption efficiency of heavy metal Cu(II) and Zn(II) onto cationic surfactant modified bentonite. *J. Environ. Chem. Eng.* 2018, 6, 2821–2828.
- [22] Salem, A., Karimi, L., Physico-chemical variation in bentonite by sulfuric acid activation. *Korean J. Chem. Eng.* 2009, 26, 980–984.
- [23] Cantuaria, M. L., De Almeida Neto, A. F., Nascimento, E. S., Vieira, M. G. A.,

- Adsorption of silver from aqueous solution onto pre-treated bentonite clay: Complete batch system evaluation. *J. Clean. Prod.* 2016, 112, 1112–1121.
- [24] Ding, Y., Guo, C., Dong, J. Y., Wang, Z., Novel organic modification of montmorillonite in hydrocarbon solvent using ionic liquid-type surfactant for the preparation of polyolefin-clay nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, 102, 4314–4320.
- [25] Zhao, G., Zhang, H., Fan, Q., Ren, X., Li, J., Chen, Y., Wang, X., Sorption of copper(II) onto super-adsorbent of bentonite-polyacrylamide composites. *J. Hazard. Mater.* 2010, 173, 661–668.
- [26] Mansri, A., Benabadji, K. I., Desbrières, J., François, J., Chromium removal using modified poly(4-vinylpyridinium) bentonite salts. *Desalination* 2009, 245, 95–107.
- [27] Yildiz, N., Gönülşen, R., Koyuncu, H., Çalimli, A., Adsorption of benzoic acid and hydroquinone by organically modified bentonites. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2005, 260, 87–94.
- [28] Tohdee, K., Kaewsichan, L., Asadullah, Enhancement of adsorption efficiency of heavy metal Cu(II) and Zn(II) onto cationic surfactant modified bentonite. *J. Environ. Chem. Eng.* 2018, 6, 2821–2828.
- [29] Wang, P.Y.; Shah, je. ; Huang, C. P. Préparation et caractérisation de membranes de poly(chlorure de vinyle) fonctionnalisées pour la séparation sélective du perchlorate de l'eau. *Anal. Chim. Rés.* 2015, 4, 25-32.
- [30] Doulia, D., Leodopoulos, C., Gimouhopoulos, K., Rigas, F., Adsorption of humic acid on acidactivated Greek bentonite. *J. Colloid Interface Sci.* 2009, 340, 131–141.
- [31] Shawabkeh, R. A., Al-Khashman, O. A., Al-Omari, H. S., Shawabkeh, A. F., Cobalt and zinc removal from aqueous solution by chemically treated bentonite. *Environmentalist* 2007, 27, 357–363.
- [32] Assameur, H., Boufatit, M., Contribution to the removal study of Co<sup>2+</sup> ions by acid-activated clay from Maghnia (Algeria): equilibrium and kinetic studies. *Desalin. Water Treat.* 2012, 45, 315–323.
- [33] Al-Shahrani, S. S., Treatment of Wastewater Contaminated with Nickel Using Khulays Activated Bentonite. *Int. J. Eng. Technol.* 2012, 12, 14–18.
- [34] Aytas, S., Yurtlu, M., Donat, R., Adsorption characteristic of U(VI) ion onto thermally activated *Chapitre I : Synthèse bibliographique* 81 bentonite. *J. Hazard. Mater.* 2009, 172,

667–674.

[35] Banat, F., Al-Asheh, S., Abu-Aitah, L., Competitive adsorption of phenol, copper ions and nickel ions on to heat-treated bentonite. *Adsorpt. Sci. Technol.* 2002, 20, 107–117.

[36] C. Pereira, R.S. Costa, L. Lopes, B. Bachiller-Baeza, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero Ruiz, P.B. Tavares, C. Freire, A.M. Pereira, Multifunctional mixed valence N-doped CNT@MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hybrid nanomaterials: from engineered onepot coprecipitation to application in energy storage paper supercapacitors, *Nanoscale* 10 (2018) 12820e12840.

[37] H.-p. Feng, L. Tang, G.-m. Zeng, Y. Zhou, Y.-c. Deng, X. Ren, B. o Song, C. Liang, M.-y. Wei, J.-f. Yu, Core-shell nanomaterials: applications in energy storage and conversion, *Adv. Colloid Interface Sci.* 267 (2019) 26e46.

[38] V. Patsula, L. Kosinová, M. Lovrić, L. Ferhatovic Hamzić, M. Rabyk, R. Konefal, A. Paruzel, M. Šlouf, V. Herynek, S. Gajović, D. Horák, Superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: synthesis by thermal decomposition of iron(III) glucuronate and application in magnetic resonance imaging, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 7238–7247.

[39] R. Ghosh Chaudhuri, S. Paria, Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications, *Chem. Rev.* 112 (2012) 2373–2433.

[40] D.H. Chae, J.S. Han, J.R. Shin, J.H. Cha, S.C. Choi, Y.G. Jung, G.S. An, Highly dispersible carbon composited Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles in an aqueous solvent via normal pressure liquid reaction, *Ceram. Int.* 45 (2019) 9962–9966.

[41] C. He, S. Wu, N. Zhao, C. Shi, E. Liu, J. Li, Carbon-encapsulated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as a high-rate lithium ion battery anode material, *ACS Nano* 7 (2013) 4459–4469.

[42] L.NAIDJA, Elimination du colorants orange en solution aqueuse, par voie photocchimique et par adsorption, Constantine: Université de Mentouri, 2010.

[43] AMEN, adsorption-définitions et explications, *Thechno-Science.net*.

[44] N. BOUZIANE, «Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre,» Constantine.

[45] N. BOUZIANE, «Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre,» Constantine.

- [46] S. B. H. KARIMI, indian journal of science and technologie, 5 mars 2012.
- [47] M. BELLIR, 2002, 2004.
- [48] Statterfield. C. N. Heterogenous catalysis in practice ; cours dispensé au Massassuchet institut of technology, (1978).
- [49] Kim Y., Cygan R. T., Kirkpatrick R. J. (1996) 133 Cs NMR and investigation of cesium adsorbed on clay minerals and related phases. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60,1041-1052.].
- [50] Chakir A., Bessiere J., El Kacemi K., Marouf B. (2001) Adsorption of trivalent chromium from aqueous solutions onto expanded perlite. *The I.J of Environmental Studies*, 4,1097-1104
- [51] Smith J. P. Jaffe, *Water, Air, Soil Pollut.* 205-211. 72 (1994)
- [52] Chitour C.E., *Physico-chimie des surfaces*, OPU, ALGER, volume 2 (1979).
- [53] Mortland M.M., S. Shaobai, S. Boyd, *Clays and Clay Minerals*, 581-585. 34 (1986)
- [54] H.M.F. Freundlich, Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.* 57 (1906) 385.
- [55] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *J. Am. Chem. Soc.* 38 (1916) 2221–22
- [56] Laabd, M., El Jaouhari, A., Chafai, H., Aarab, N., Bazzaoui, M., & Albourine, A. (2015). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monoazoïques sur la polyaniline. *J. Mater. Environ. Sci*, 6(4), 1049-1059.
- [57] H.Zeghache, « Etude de l'adsorption des colorants sur un matériau poreux: charbon actif », Thèse de Doctorat. université Larbi Ben M'hidi Oum-El-Bouaghi, (2019).
- [58] Y.Bentahar, « Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse », Thèse de Doctorat. De l'université de Nice-Sophia Antipolis, (2016).
- [59] Belattar, S., &Debbache, N.. Contribution à l'étude de la dégradation photochimique de polluants organiques par les oxyhydroxydes de Fe (III) en solution aqueuse en phase hétérogène. Thèse de Doctorat. Université Mentouri-Constantine. (2018).
- [60] H.Abid , « Adsorption de colorant cationique (bleu de méthylène) par la plante Chardon d'Espagne ( *Scolymus hispanicus* ) », memoire de master,université Saad dahleb de blida 1,(2018).
- [61] A.khaldi, F.dahmane, « Elimination d'un polluant organique (Rouge Congo) par

adsorption », mémoire de master Université Ahmed Draïa Adrar, (2020).

[62] <https://www.aquaportail.com/definition-3149-colorant-naturel.html>, Définition colorant naturel publiée le 15/11/2008 (mise à jour le 27/08/2020).

[63] N. Benselka , « Synthèses d'argiles anioniques ( $MgFeCO_3$ ) par coprécipitation et dégradation thermique de l'urée et applications à l'élimination de colorants anioniques dans les effluents textiles », thèse de doctorat de l'université USTO « Mohamed Boudiaf » (2015)

[64] Kone. Mariam cinétique d'élimination du bleu de méthylène (bm) par échange ionique. Université badji mokhtar annaba (2018).

[65] Tarkwa, J. B. Élimination des polluants organiques des effluents industriels aqueux par plasma non-thermique de type glidarc et le procédé photo-Fenton: optimisation des procédés et mécanisme d'oxydation des polluants. Thèse de Doctorat. Université Paris-Est et l'Université de Yaoundé I. (2019).

[66] Venkat S, Vijay Babu P V. Kinetic and equilibrium studies on the removal of Congo red from aqueous solution using Eucalyptus wood (*Eucalyptus globulus*) saw dust, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers , Vol 44 , p81–88. (2013).

[67] Makhoukhi, B.; Didi, M. A.; Villemin, D. Mater. Lett. 2008, 62, 2493. doi:10.1016/j.matlet.2007.12.026.

[68] Guezzen, B., Adjdir, M., Medjahed, B., Didi, M. A., & Weidler, P. G. (2020). Kinetic study and Box–Behnken design approach to optimize the sorption process of toxic azo dye onto organo-modified bentonite. Canadian Journal of Chemistry, 98(5), 215-221.

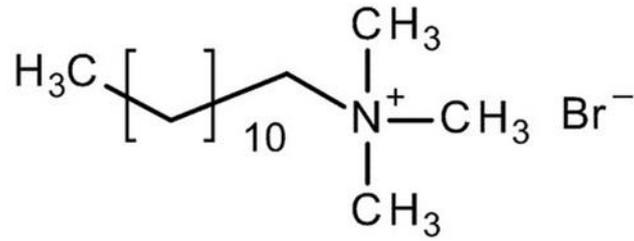
[69] Arab, P. B.; Araujo, T. P.; Pejon, O. J. Appl. Clay Sci. 2015, 114, 133. doi:10.1016/j.clay.2015.05.020.

[70] Kumar, K. V., & Sivanesan, S. (2006). Pseudo second order kinetics and pseudo isotherms for malachite green onto activated carbon: comparison of linear and non-linear regression methods. Journal of Hazardous Materials, 136(3), 721-726.

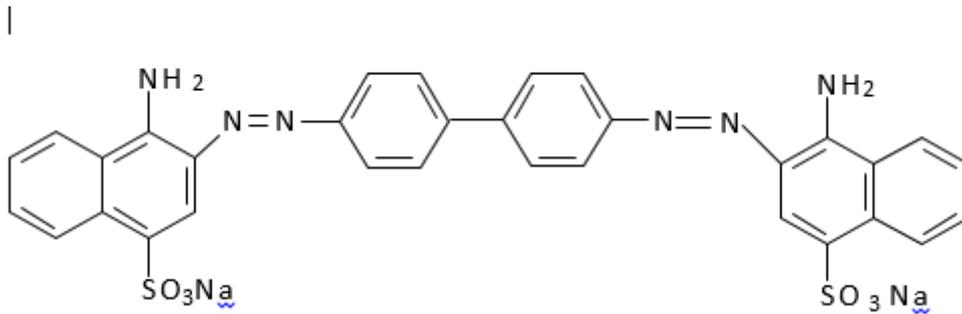
[71] Olivier, G. (1970). Extension du chi-carré global de Fisher pour la composition des échantillons anthropologiques. Bulletins et Mémoires de la Société d'Anthropologie de Paris, 6(2), 101-107.

- [72] Dhodapkar, R., Rao, N. N., Pande, S. P., and Kaul, S. N. (2006), "Removal of basic dyes from aqueous medium using a novel polymer: Jalshakti," *Bioresource Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.04.033>.
- [73] Zhuang, S., & Wang, J. (2019). Removal of cobalt ion from aqueous solution using magnetic graphene oxide/chitosan composite. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 38(s1), S32-S41.
- [74] Alver, E., Metin, A. Ü., & Brouers, F. (2020). Methylene blue adsorption on magnetic alginate/rice husk bio-composite. *International journal of biological macromolecules*, 154, 104-113.
- [75] F Moustapha, B GUEYE - *Revue de Recherches en Economie et en ...*, 2022 - [revues.imist.ma](http://revues.imist.ma)
- [76] Moussavi, G., & Khosravi, R. (2011). The removal of cationic dyes from aqueous solutions by adsorption onto pistachio hull waste. *Chemical engineering research and design*, 89(10), 2182-2189.
- [77] Y.A. Neolaka, Y. Lawa, J.N. Naat, A.A.P. Riwu, H. Darmokoesoemo, G. Supriyanto, C.I. Holdsworth, A.N. Amenaghawon, H.S. Kusuma, *Reactive and Functional Polymers* 147 (2020) 104451.

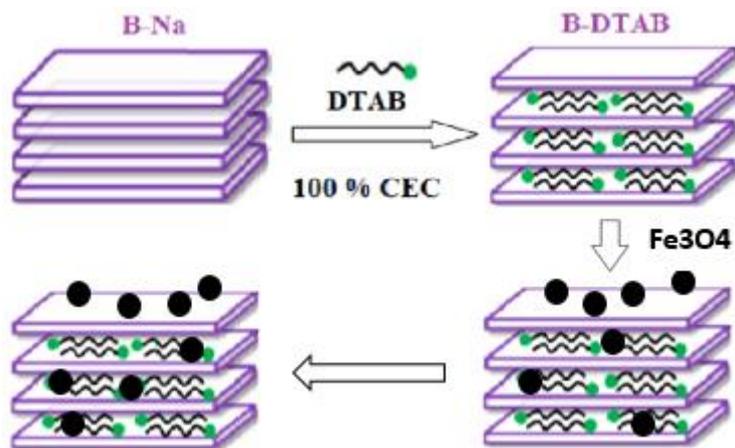
# **Annexe**



Structure de Bromure Dodécyl Triméthyle Ammonium



Structure du colorant Rouge Congo



Imprégnation de l'agent tensioactif (DTAB) et la nanoparticule  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dans la Bentonite sodique

أصبحت إزالة التلوث من المياه المحملة بالصبغة مشكلة ذات أهمية مكثفة سواء بالنسبة للبحث الأساسي أو على المستوى الصناعي. في هذه الدراسة ، تم دراسة تحضير صنف جديد من البنتونيت المعدل بالجسيمات النانوية المغناطيسية والمواد الخافضة للتوتر السطحي. تم إجراء التخليق عن طريق إقحام دوديسيل تريميثيل أمونيوم بروميد (DTAB) ، خافض للتوتر السطحي الكاتيوني (في الفراغات البينية للبنتونيت (B) ثم تثبيت  $Fe_3O_4$  الجسيمات النانوية المغناطيسية (لإعطاء نظام Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Bentonite-DTAB المعين بواسطة (FeB- DTAB). تم تطبيق هذه المادة النانوية بنجاح لإزالة أحمر الكونغو (RC) في محلول مائي. تم الإبلاغ عن تأثير معلمات العملية مثل: وقت التلامس ، ودرجة الحموضة الأولية ، وجرعة الممتزات ، وتركيز الامتصاص الأولي. أظهرت النتائج أن عملية الامتزاز يتم التحكم فيها بواسطة النموذج الحركي الزائف من الدرجة الثانية. قدم نموذج Temkin's isotherm أفضل بيانات الامتزاز ، مما يشير إلى أن امتزاز RC كان غير متجانس. بناءً على نموذج Langmuir غير الخطي ، كانت سعة الامتصاص القصوى (عند 20 درجة مئوية (FeB- DTAB إلى RC 56 مجم / جم

## ■ ■ Résumé

*La décontamination de l'eau chargée de colorant est devenue un problème d'intérêt intensif à la fois pour la recherche fondamentale et à l'échelle industrielle. Dans cette étude, la préparation d'une nouvelle classe de bentonite modifiée avec des nanoparticules magnétiques et tensioactifs a été étudiée. La synthèse a été réalisée via l'intercalation de bromure de dodécyltriméthylammonium (DTAB, tensioactif cationique) dans les espaces interlamellaires de la bentonite (B) puis l'immobilisation de  $Fe_3O_4$  (nanoparticules magnétiques) pour donner le système  $Fe_3O_4$ -Bentonite-DTAB désigné par (FeB-DTAB). Ce nanomatériau a été appliqué avec succès pour l'élimination du rouge Congo (RC) en solution aqueuse. L'effet des paramètres du procédé tels que: le temps de contact, le pH initial, la dose d'adsorbant et la concentration initiale d'adsorbat sont rapportés. Les résultats ont montré que le processus d'adsorption est contrôlé par le modèle cinétique du pseudo second ordre. Le modèle d'isotherme de Temkin présentait le mieux les données d'adsorption, suggérant que l'adsorption de RC était hétérogène. Sur la base du modèle de Langmuir non linéaire, la capacité d'adsorption maximale (à 20°C) de FeB-DTAB vers RC étaient de 56 mg/g.*

**Mots-Clés:** -Bentonite magnétique, Tensioactif, Rouge Congo, Adsorption.

## ■ ■ Abstract

*The decontamination of dye-laden water has become a problem of intensive interest both for fundamental research and on an industrial scale. In this study, the preparation of a new class of bentonite modified with magnetic and surfactant nanoparticles was investigated. The synthesis was carried out by intercalating dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB, a cationic surfactant) in the interlamellar spaces of bentonite (B) and then immobilizing  $Fe_3O_4$  (magnetic nanoparticles) to give the  $Fe_3O_4$ -Bentonite-DTAB system denoted (FeB-DTAB). This nanomaterial has been successfully applied for the removal of Congo red (CR) in aqueous solution. The effect of process parameters such as: contact time, initial pH, adsorbent dose and initial adsorbate concentration were reported. The results show that the adsorption process was controlled by the pseudo-second-order kinetic model. Temkin's isotherm model showed best adsorption data, suggesting that RC adsorption was heterogeneous. Based on the non-linear Langmuir model, the maximum adsorption capacity (at 20°C) of FeB-DTAB to RC was 56 mg/g.*

**Keywords:** -Magnetic bentonite, Surfactant, Congo Red, Adsorption.