



Department of Process Engineering

Ref :...../U.M/F.S.T/2024

قسم هندسة الطرائق

رقم :..... / ج. م. ك. ع. ت. / 2024

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : **GÉNIE DES PROCÉDÉS**

Option: **GÉNIE DES PROCÉDÉS DE L'ENVIRONNEMENT**

THÈME

**Etude expérimentale sur l'élimination d'un polluant
organique par adsorption sur argile naturelle et modifiée**

Présenté par

1- BELLAGRA Zaza

2- AZIZI Nesrine

Soutenu le 27 /06 / 2024 devant le jury composé de :

Président :	M ^r GHEZZAR Mouffek	Professeur	Université de Mostaganem
Examineur 1 :	M ^r CHOUAIIH Abdelkader	Professeur	Université de Mostaganem
Examineur 2:	M ^{me} MEKIBES Zohra	MCB	Université de Mostaganem
Rapporteur :	M ^{me} SALAA Fahima	MAB	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2023/2024

Remerciement

Nos remerciements vont en premier lieu, à Allah, le tout puissant, qui nous a dotées d'intelligence, de volonté, de patience, de force et la santé pour bien mener nos années d'études et réaliser ce travail.

Nous tenons à la remercier M^{me} **NEMCHI BELHAKEM. F** professeur à l'université de Mostaganem et directrice de laboratoire de Structure, Elaboration et Applications des Matériaux Moléculaires (SEA2M) de nous avoir accueillies au sein du laboratoire et d'avoir mis tous les moyens à notre disposition.

Un grand remerciement à notre encadrant M^{me} **SALAA Fahima**, maitre assistante B à l'université de Mostaganem, d'avoir accepté de diriger notre mémoire, pour ses précieux conseils, ses idées lumineuses, son expertise et analyse et le temps qu'elle a passé à nous informer, nous enseigner et corriger ce travail. Nous avons été honorés de travailler sous sa direction.

C'est avec honneur que nous avons appris que M^r **GHEZZAR Mouffek**, professeur à l'université de Mostaganem, présiderait le jury de soutenance.

Nous remercions M^r **CHOUAIIH Abdelkader**, professeur à l'université de Mostaganem, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Nous exprimons également notre gratitude à M^{me} **MEKIBES Zohra**, maître de conférence B à l'université de Mostaganem, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Nous voudrions remercier aussi les techniciens du laboratoire de recherche **Hassna** et la doctorante **Hadjer** pour leur patience, leur aide précieux et leurs valeureux conseils.

Durant ces cinq années, nous avons eu l'occasion de rencontrer un grand nombre de personnes qui ont pris le temps d'échanger avec nous et de partager leurs connaissances. Nous les en remercions de tout cœur.

Dédicace

C'est avec un immense plaisir que je dédie ce modeste travail :

À l'être le plus cher de ma vie, ma mère, qui a souffert sans jamais me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a jamais cessé de se sacrifier pour me rendre heureuse.

À l'homme qui m'a fait devenir la femme que je suis, mon précieux don de Dieu, à qui je dois ma vie, mon cher père.

À toutes mes chères sœurs et à mon frère, qui ont toujours été à mes côtés.

À ma binôme de mémoire ZAZA, ton esprit brillant et ta détermination inébranlable ont fait de ce voyage une expérience enrichissante et inoubliable. Merci pour ta collaboration et ton amitié précieuse. Ensemble, nous avons accompli de grandes choses

À tous ceux qui ont contribué avec moi à la réalisation de ce travail, notamment Boudani Rahma, à qui vont tous mes remerciements et appréciations.

Nesrine

Dédicace

Je dédie ce travail :

À mon père, ton soutien et ta sagesse sont les fondations sur lesquelles j'ai bâti ma vie. Merci pour tout ce que tu fais.

À ma chère maman, ton amour inconditionnel est la lumière qui guide mes pas.

Merci d'être toujours là pour moi.

À mes sœurs : "Asmaâ, Fatima, Nourhane

et

mes frères: " Abd Elkader, Mohamed, Haithem

ensemble nous avons partagé des rires, des larmes et des souvenirs

inoubliables, je suis chanceuse de vous avoir dans ma vie.

À mes amis, Hafsa, Houda, Rahma,

vous êtes la famille que j'ai choisie. Merci d'être là dans les bons et les mauvais

moments, votre amitié est précieuse pour moi.

À ma binôme de mémoire, Nesrine, chaque pas que nous avons fait ensemble

dans ce parcours a été illuminé par ta perspicacité et ta gentillesse, ton

dévouement a été la clé de notre succès commun. Merci d'avoir été une source

d'inspiration et une amie précieuse."

À tous ceux qui ont contribué avec moi à la réalisation de ce travail.

Zaza

Sommaire

Introduction général.....	1
Références bibliographiques	3

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Argile et les minéraux argileux	5
I.1.1. Définition de l'argile.....	5
I.1.2. Formation de l'argile	5
I.1.3. L'argile et l'environnement.....	6
I.1.4. Structure de l'argile	6
I.1.5. Classification de l'argile	8
I.1.5.1. Minéraux argileux de type 1 :1	8
I.1.5.2. Minéraux argileux de type 2 :1	8
I.1.5.3. Minéraux argileux de type 2 :1 :1.....	9
I.1.5.4. Minéraux argileux intrastratifiés	9
I.1.6. Propriétés de l'argile.....	10
I.1.6.1. Surface spécifique.....	10
I.1.6.2. La charge de surface	10
I.1.6.3. Capacité d'échange cationique.....	11
I.1.6.4. Capacité de gonflement.....	11
I.1.7. Modification des minéraux argileux.....	11
I.1.7.1. Modification thermique.....	11
I.1.7.2. Modification chimique	11
I.1.7.3. Modification par intercalation	11
I.1.8. Kaolin.....	12
I.1.8.1. Définition de Kaolin	12
I.1.8.2. Structure de Kaolin	12
I.1.8.1. Propriétés physico-chimiques de Kaolin.....	12
I.2. Adsorption	14
I.2.1. Définition de l'adsorption	14
I.2.2. Types d'adsorption	14

I.2.2.1. Adsorption physique	14
I.2.2.1. Adsorption chimique	14
I.2.3. Mécanisme d'adsorption	15
I.2.4. Les facteurs influençant l'adsorption.....	15
I.3. Les colorants	16
I.3.1. Définition des colorants	16
I.3.2. Classification des colorants	16
I.3.2.1. Classification chimique des colorants	16
I.3.2.2. Classification tinctorial des colorants	18
I.3.3. Toxicité des colorants	19
I.3.3.1. Impact sur l'environnement	19
I.3.3.1. Impact sur la santé humain	19
I.4. Conclusion	19
Références bibliographique.....	20

Chapitre II : Adsorption de violet cristallisé par de kaolin et kaolin modifié

II.1. Introduction	24
II.2. Adsorbant et adsorbat utilisé	24
II.2.1. Adsorbant	24
II.2.2. Adsorbat	24
II.2.3. Protocole d'intercalation	25
II.3. Adsorption de violet cristallisé par kaolin	25
II.3.1. Conditions opératoires	25
II.3.2. Choix de longueur d'onde	27
II.3.3. Obtention de courbe d'étalonnage	27
II.4. Cinétique d'adsorption.....	28
II.4.1. Modèle de pseudo premier ordre	30
II.4.2. Modèle de pseudo second ordre	30
II.4.3. Modèle de diffusion intra-particulaire	32
II.4.4. Modèle de ELOVICH	33
II.5. Isothermes d'adsorption.....	35
II.6. Affinité d'adsorption.....	36

II.7. Description des isothermes d'adsorption	37
II.7.1. Généralité	37
II.7.2. Isothermes de Lungmuir	37
II.7.3. Isothermes de Freundlich	39
II.7.4. Isothermes de Dubinin-Kaganer-Radushkevick (DRK)	40
II.7.5. Isothermes de Temkin	41
II.8. Gdandeur thermodynamique	42
II.9. Comparaison de l'adsorption de violet cristallisé sur différents adsorbants.....	44
II.10. Conclusion.....	45
Références bibliographique.....	46
CONCLUSION GENERAL	49

LISTE DES FIGURES

Figure I.1. Représentation des couches tétraédrique et octaèdre.....	7
Figure I.2. L'unité structural de l'argile (Cas de montmorillonite).....	7
Figure I.3. Minéraux argileux de type 1:1.....	8
Figure I.4. Minéraux argileux de type 2:1.....	8
Figure I.5. Minéraux argileux de type 2:1:1.....	9
Figure I.6. Minéraux argileux interstratifiés régulier et irrégulier.....	9
Figure I.7. Schéma représenté les différentes étapes de l'adsorption.....	15
Figure II.1. Evolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde a pH=3.2.....	27
Figure II.2. Courbe d'étalonnage du VC établie à 585 nm à pH=3,2.....	27
Figure II.3. Evolution de la quantité adsorbée de VC par le kaolin et kaolin modifiée en fonction du temps.....	28
Figure II.4. Evolution de la quantité adsorbée de VC par le kaolin modifié en fonction du temps.....	28
Figure II.5. Evolution de $\log(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps.....	30
Figure II.6. Evolution de t/Q_t en fonction du temps.....	31
Figure II.7. Evolution de la quantité adsorbé en fonction du racine de temps.....	33
Figure II.8. Evolution de la quantité adsorbée en fonction de $\ln(t)$	34
Figure II.9a. Isothermes d'adsorption de kaolin brute.....	35
Figure II.9b. Isothermes d'adsorption de kaolin modifié.....	36
Figure II.10. Adsorption de kaolin et kaolin modifié à température 55.....	36
Figure II.11. Isothermes d'adsorption de Violet cristallisé d'après le modèle de Langmuir....	38
Figure II.12a. Isothermes d'adsorption de violet cristallisé par K d'après le modèle de Freundlich.....	40
Figure II.12b. Isothermes d'adsorption de violet cristallisé par KM d'après le modèle de Freundlich.....	40
Figure II.13. Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$	43

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1. Composition chimique (% massique) de kaolin.....	13
Tableau I.2. Les propriétés physico-chimiques de Kaolin.....	13
Tableau I.3. Classification chimique des colorants.....	17
Tableau I.4. Classification chimique des colorants.....	18
Tableau II.1. Composition chimique de kaolin brut	24
Tableau II.2. Les principaux caractéristique physico-chimique de violet cristallisé	24
Tableau II.3. Conditions opératoires considérées.....	26
Tableau II.4. Paramètres cinétiques du pseudo-premier ordre.....	29
Tableau II.5. Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre.....	31
Tableau II.6. Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire.....	32
Tableau II.7. Paramètres cinétiques de modèle ELOVICH.....	34
Tableau II.8. Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir.....	38
Tableau II.9. Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich.....	39
Tableau II.10. Paramètres du modèle de Dubinin-Kaganer-Radushkevick.....	41
Tableau II.11 : Paramètres du Modèle du Temkin pour VC.....	42
Tableau II.12. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du violet cristallisé sur kaolin brute et modifié	44
Tableau II.13. Comparaison de l'adsorption de violet cristallisé sur différents adsorbants...	44

LISTE DES ABREVIATIONS

Å = Ångström, unité de mesure moderne = 10^{-10} mètre.

ADN: Acide désoxyribonucléique.

ARN: Acide ribonucléique.

C : Constante qui dépend de la capacité d'adsorption selon de modèle de diffusion intra particulaire

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L).

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

CEC : Capacité d'échange cationique

DMSO : Diméthylsulfoxyde

K: kaolin.

KM: kaolin modifié

K_d : Coefficient de distribution.

K_F : Constante tenant compte de la capacité d'adsorption ($L g^{-1}$).

K_L : Constante d'équilibre d'adsorption, dépendant de la température et des conditions expérimentales ($L mg^{-1}$).

K_T : Constante d'équilibre d'adsorption correspondant à l'énergie de liaison maximale.

K_1 : Constante de vitesse du premier ordre (min^{-1}).

K_2 : Constante de vitesse apparente du second ordre ($g/mg.min$).

K_{int} : Constante de la vitesse de diffusion ($mg/g min^{1/2}$).

l : Renseigne sur l'épaisseur de la couche limite

n : Constante tenant compte de l'intensité d'adsorption.

NMF: n-méthylformamide.

DMSO : Diméthylsulfoxyde

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

Q_t : Quantité adsorbée au temps t (mg/g).

Q_m : Quantité adsorbée à saturation (capacité d'une monocouche) ($mg g^{-1}$).

α : Vitesse d'adsorption initiale ($mg/g min$)

β : Constante de désorption d'après l'équation de Chien et Clayton (g/mg)

ΔH : Enthalpie (kJ/mole).

ΔS : Entropie (kJ/mole).

ΔG : Energie libre (kJ/mole).

Résumé

Les colorants toxiques rejetés dans l'environnement représentent un grand danger pour la santé humaine et l'équilibre des écosystèmes. Ce travail contribue à l'étude de l'élimination d'un colorant, le violet cristallisé, par adsorption sur kaolin et kaolin modifiée. Nous mettons en évidence les paramètres influençant l'adsorption, tels que le temps d'équilibre, la dose et la température. Afin de déterminer les paramètres cinétiques d'adsorption, plusieurs modèles ont été testés (pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre, le modèle de diffusion intra-particulaire et le modèle d'Elovich), et quatre modèles d'isotherme d'adsorption ont été étudiés (Langmuir, Freundlich, DRK et Temkin). Nos résultats ont montré que l'équilibre est atteint après un temps de contact de 120 minutes. L'étude cinétique montre que l'adsorption correspond parfaitement au modèle du pseudo-second ordre. Le modèle de Freundlich exprime mieux l'isotherme d'adsorption. Les résultats des paramètres thermodynamiques indiquent que le processus est endothermique, non spontané, avec une augmentation du désordre lors de l'adsorption. Notre étude indique que le kaolin modifiée est favorable pour être utilisée comme adsorbant économique pour le violet cristallisé.

Les mots clé : Adsorption, colorants, Kaolin, les argiles, les minéraux argileux

Summary

Toxic dyes released into the environment pose a great danger to human health and the balance of ecosystems. This work contributes to the study of the elimination of a dye, crystallized violet, by adsorption on kaolin and modified kaolin. Weigh light the parameters influencing adsorption, such as equilibrium time, dose and temperature. In order to determine the adsorption kinetic parameters, several models were tested (pseudo-first order and pseudo-second order, the intra-particle diffusion model and the Elovich model), and four models of adsorption isotherm were studied (Langmuir, Freundlich, DRK and Temkin). Our results showed that the balance is reached after a contact time of 120 minutes. The kinetic study shows that adsorption corresponds perfectly to the pseudo-second order model. The Freundlich model better expresses the adsorption isotherm. The results of the thermodynamic parameters indicate that the process is endothermic, not spontaneous, with an increase of the disorder during the adsorption. Our study indicates that modified kaolin is favorable to be used as an economic adsorbent for crystallized violet.

Keywords: Adsorption, dyes, Kaolin, clays, clay minerals

المخلص

تشكل الأصباغ السامة التي يتم إطلاقها في البيئة خطراً كبيراً على صحة الإنسان وتوازن النظم البيئية. يساهم هذا العمل في دراسة إزالة صبغة البنفسج المتبلور عن طريق الامتزاز على الكاولينيت والكاولينيت المعدل. نسلط الضوء على العوامل التي تؤثر على الامتزاز، مثل وقت التوازن والجرعة ودرجة الحرارة. من أجل تحديد معالم الامتزاز الحركية، تم اختبار عدة نماذج (النموذج الكاذب من الدرجة الأولى والنموذج الكاذب من الدرجة الثانية، نموذج الانتشار داخل الجزيئات ونموذج إلويفيتش)، وتمت دراسة أربعة نماذج لامتزاز الإيزوثرم (لانجمير وفرونديتش، دوبينين-كاغرن-رادوشكيفيش، تيمكين). أظهرت نتائجنا أن التوازن يتحقق بعد وقت اتصال يبلغ 120 دقيقة. تظهر الدراسة الحركية أن الامتزاز يتوافق تماماً مع نموذج الدرجة الثانية الكاذب. نموذج فرويدليتش يعبر بشكل أفضل عن امتزاز الإيزوثرم. تشير نتائج المعالم الديناميكية الحرارية إلى أن العملية ماصة للحرارة، غير تلقائية، مع زيادة في الاضطراب أثناء الامتزاز. تشير دراستنا إلى أن الكاولينيت المعدل يعد ملائماً لاستخدامه كمادة مازة اقتصادية للبنفسج المتبلور.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، الأصباغ، الكاولينيت، الطين، معادن الطين.

INTRODUCTION

GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La pollution de l'environnement qu'elle soit occidentale ou volontaire par divers produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, colorants, métaux lourds...) ou agricole (pesticides, engrais...) représente une source majeure de la dégradation de l'environnement. Actuellement, ce problème suscite un intérêt particulier à l'échelle internationale.

Les colorants présents dans les eaux usées textiles sont considérés parmi les polluants les plus importants dans l'environnement aquatique en raison de leur structure complexe, qui les rend généralement toxiques, non biodégradables et nocifs à la fois pour la biosphère aquatique et pour l'homme [1]. Par conséquent, il est nécessaire de surveiller constamment la concentration de ces polluants dans les eaux usées et de mettre en œuvre des méthodes de traitement efficaces et rentables garantissant leur élimination de l'effluent avant qu'il ne dépasse des valeurs critiques [2][3].

Parmi les nombreuses techniques d'élimination des colorants, le processus d'adsorption est l'une des techniques qui conserve toujours sa valeur en tant que méthode efficace et bien connue pour l'élimination de la couleur des eaux usées, présente des propriétés supérieures par rapport à d'autres méthodes en termes d'efficacité élevée, de coût réduit, de faible consommation d'énergie, de flexibilité de conception et de facilité d'application [4][5]. Généralement les travaux liés aux techniques d'adsorption pour la décoloration des effluents industriels se sont appuyés sur l'utilisation du charbon actif. Cependant, bien que le charbon actif soit un adsorbant préféré, son utilisation généralisée est limitée en raison de son coût élevé. Afin de diminuer le coût du traitement, des tentatives ont été faites pour trouver des adsorbants alternatifs peu coûteux.

De toutes les possibilités, L'argile fait partie de plusieurs adsorbants peu coûteux utilisés pour traiter les eaux usées [6], il est constitué une alternative simple, sélective et économiquement acceptable pour le traitement physico-chimique conventionnel. L'utilisation des argiles comme adsorbants, présente un intérêt dans le traitement des eaux de rejets industriels. Ceci est justifié par l'importance de la surface développée par ce matériau, par la présence de charges négatives sur la surface, par la possibilité d'échange des cations et par une large disponibilité dans la nature.

INTRODUCTION GENERALE

Différentes argiles sont utilisées pour l'adsorption des colorants et dans le traitement des eaux usées, généralement de types 2 :1 grâce à leurs structures adaptables et leurs capacités de gonflement.

Les argiles de types 1:1 tel que les Halloysites et les Kaolins sont peu utilisable dans le processus d'adsorption des colorants à cause de leurs faibles propriétés absorbatives. Dans les dernières années, la recherche sur l'amélioration des propriétés de kaolin en tant qu'adsorbant fonctionnel a reçu beaucoup d'attention, cette amélioration consiste à subir le kaolin à des méthodes de modification notamment la modification physique, la modification chimique ou la modification par intercalation.

Le but de notre étude est l'évaluation de la capacité de le kaolin et kaolin modifié à adsorber un colorant violet cristallise, et la détermination les conditions et les modèles cinétiques et isotherme optimale pour une meilleure adsorption.

Ce travail est organisé en deux chapitres :

Chapitre 1 : Etude bibliographique qui comporte une synthèse sur les argiles et les minéraux argileux, une généralité sur la phénomène d'adsorption, ainsi qu'une description et classification des colorants et leurs effets nocifs sur l'environnement et la santé humaine.

Chapitre 2 : Une description de l'approche expérimentale, en commençant par la présentation de polluant et l'argile utilisée, puis un aperçu sur l'étude de l'adsorption de violet cristal sur kaolin et kaolin modifié.

Références bibliographiques

- [1] Lotito AM, Fratino U, Bergna G, Di Iaconi C. Integrated biological and ozone treatment of printing textile wastewater. *Chemical Engineering Journal*. 2012; 195-196.
- [2] Dehmani Y, Khalki O El, Mezougane H, Abouarnadasse S. Comparative study on adsorption of cationic dyes and phenol by natural clays. *Chemical Data Collections*. 2021; 33.
- [3] Loutfi M, Mariouch R, Mariouch I, Belfaquir M, ElYoubi MS. Adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions onto natural clay: Equilibrium and kinetic studies. *Mater To day Proc*. 2023; 72.
- [4] Rápó E, Tonk S. Factors affecting synthetic dye adsorption; desorption studies: A review of results from the last five years (2017–2021). *Molecules*. 2021; 26(17).
- [5] Gul R, Sharma P, Kumar R, Umar A, Ibrahim A. A, Alhamami MAM. A sustainable approach to the degradation of dyes by fungal species isolated from industrial waste waters: Performance, parametric optimization, kinetics and degradation mechanism. *Environ Res*. 2023; 216.
- [6] Akpomie KG, Dawodu FA. Efficient abstraction of nickel (II) and manganese (II) ions from solution onto an alkaline-modified montmorillonite. *Journal of Taibah University for Science*. 2014;8 (4).

Chapitre I

Etude bibliographique

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Argile et les minéraux argileux

Les argiles sont des matières premières naturelles utilisées depuis l'Antiquité. Leur formation résulte de l'altération physique, chimique et biologique des roches mères massives. Elles se distinguent par leur taille très fine, leur structure en feuillets, ainsi que par leurs propriétés physico-chimiques extrêmement variables. Cette diversité confère à ces matériaux une importance industrielle considérable pour un large éventail d'applications.

I.1.1. Définition de l'argile

La dénomination « argile » recouvre plusieurs notions différentes en fonction de la discipline concernée.

Selon la définition granulométrique, l'argile est un minéral qui domine dans la fraction fine < 2 microns des roches et des sols [1]. Sur le plan minéralogique, l'argile est définie comme un silicate d'alumine hydraté, qui est généralement plastique à une teneur en eau appropriée et durcira lorsqu'il est séché ou cuit [2].

I.1.2. Formation de l'argile

Les argiles proviennent de l'altération des roches mères [3], notamment granitiques (mica, feldspath). Cette altération peut être due à divers facteurs, notamment l'action de l'eau (hydrolyse), les variations climatiques, l'action des agents chimiques et l'activité biologique.

Les conditions dans lesquelles cette dégradation a eu lieu, ainsi que l'état d'avancement de cette dégradation, peuvent expliquer la grande diversité des argiles [4]. Ces particules peuvent ensuite être lessivées et transportées avant de se déposer par sédimentation.

La nature des roches mères et les conditions climatiques influencent le type de minéraux argileux formés : les climats froids produisent des minéraux similaires tels que l'illite et le chlorite, tandis que les climats chauds et humides favorisent la formation de kaolin et de smectites. Les climats tempérés et humides conduisent à la formation d'illites, de chlorites dégradés et de vermiculite.

I.1.3. L'argile et l'environnement

Les minéraux argileux font partie de l'environnement, ils jouent un rôle important pour résoudre divers problèmes environnementaux :

- L'argile est largement utilisée pour la décontamination des sols et des eaux en raison de ses propriétés d'adsorption et d'absorption.
- C'est une barrière d'étanchéité dans les décharges pour les déchets radioactifs grâce à leur imperméabilité qui assure le confinement de la radioactivité.
- L'argile a un rôle de fixation des éléments métalliques de sol tant qu'un support solide.

I.1.4. Structure de l'argile

L'argile brute est constituée généralement d'un composant minéral de base (kaolin, montmorillonite, etc....) et de certaines impuretés, tel que : Oxydes et hydroxydes de silicium, minéraux ferri-fères (Fe_2O_3 , Fe_3O_4), Carbonates, la gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$ et des impuretés organiques.

Morphologiquement, l'argile se présente sous forme d'une poudre très fine de différentes couleurs (vert, noir, blanc, rouge, jaune...), appelé « agrégat », qui se compose de petites formes rectangulaires appelées « particules », ces dernières sont assemblées en « cristallite » qui contiennent des empilements de feuillets.

Au niveau de la structure cristallographique, les argiles sont des phyllosilicates (silicates en feuillets) caractérisés par la superposition parallèle de plans atomiques. Les feuillets se représentent un plan ionique organisé suivant deux types de couches :

- **Couche tétraédrique (T)** : formée par un atome central de silicium, entouré de quatre atomes d'oxygène. Les tétraèdres sont liés avec eux par la mise en commun de trois sommets.

- **Couche octaédrique (O)** : formée par un atome central (Al^{3+} ou Mg^{2+}) entouré par six ligands (O, OH) [5]. Les atomes centraux sont soit des cations trivalents (Al^{3+} , Fe^{3+}) ou des cations bivalents (Fe^{2+} , Mg^{2+}). Lorsque les sites sont occupés par des cations bivalents, la couche est appelée « trioctaédrique », si les cations sont trivalents la couche est appelée « dioctaédrique ».

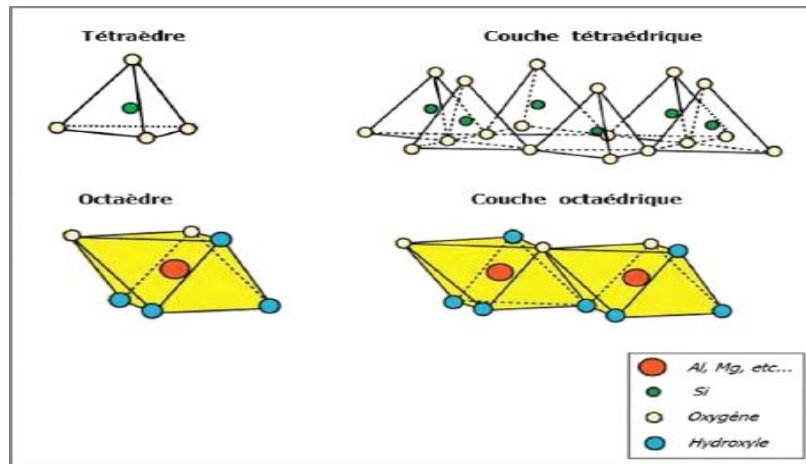


Figure I.1. Représentation des couches tétraédrique et octaédrique [6].

La liaison entre les couches tétraédriques et octaédriques se fait par le partage des oxygènes apicaux (oxygène libre des tétrades) qui remplacent l'hydroxyle forme les sommets des octaèdres.

Les feuillets sont séparés par l'espace interfoliaire, qui peut être vide ou occupée par des molécules d'eau, des cations qui viennent compenser les déficits électroniques créés par des substitutions des atomes au sein des tétraèdres et octaèdres [7]. Le regroupement des feuillets et l'espace interfoliaire donne l'unité structurale de l'argile.

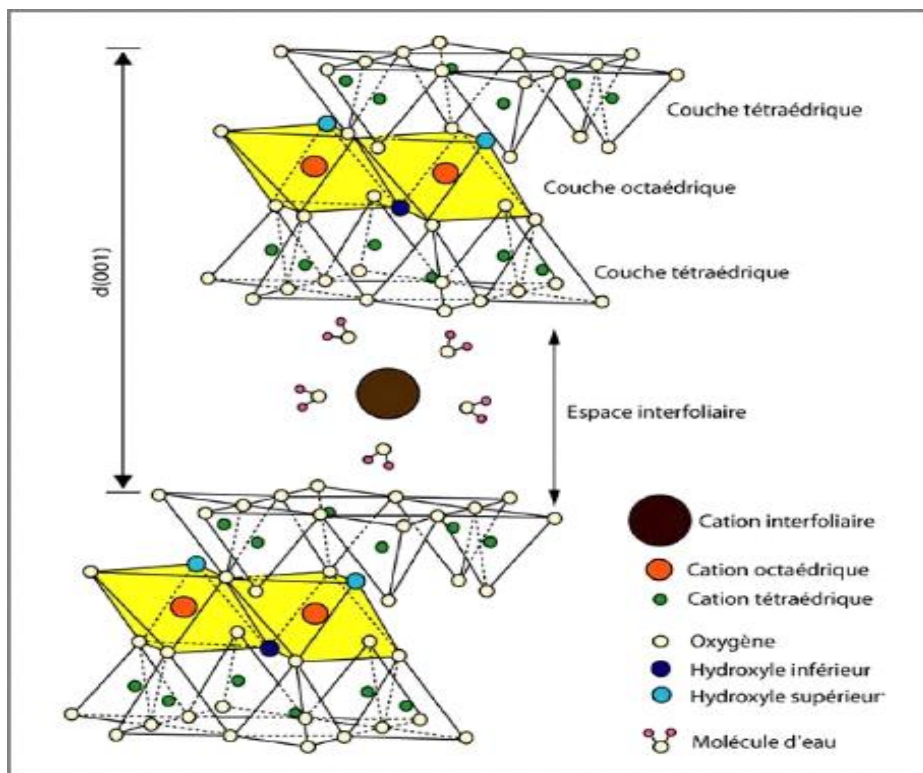


Figure I.2. L'unité structural de l'argile (Cas de montmorillonite) [6].

I.1.5. Classification de l'argile

La minéralogie des argiles est largement étudiée depuis de nombreuses années et continue d'intéresser les chercheurs. Il existe en effet différentes types d'argiles selon une classification basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet argileux [8].

I.1.5.1. Minéraux argileux de type 1 :1

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et une couche octaédrique (T : O), son épaisseur de 7\AA , ces minéraux appartient au groupe de Kaolin.

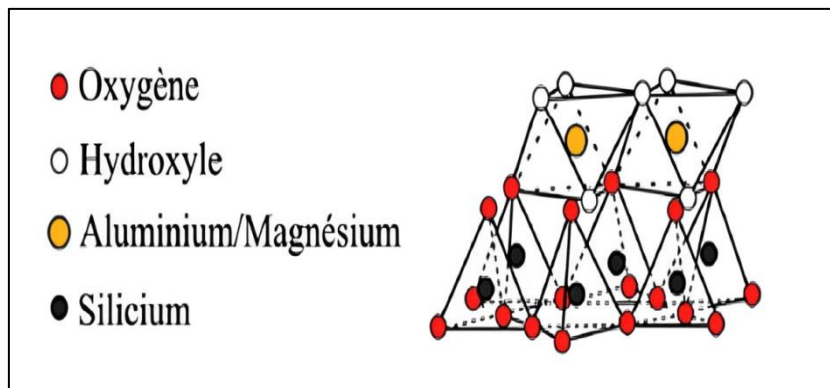


Figure I.3. Minéraux argileux de type 1:1 [9].

I.1.5.2. Minéraux argileux de type 2 :1

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et une couche octaédrique (T : O : T) son épaisseur de 10\AA . On distingue deux groupes :

➤ Minéraux argileux avec espace interfoliaire constant, $d = 10\text{\AA}$ avec cation k^+ , c'est le cas des micas.

➤ Minéraux argileux avec espace interfoliaire variant, $d = 10\text{\AA}$, c'est le cas des smectites et vermiculites.

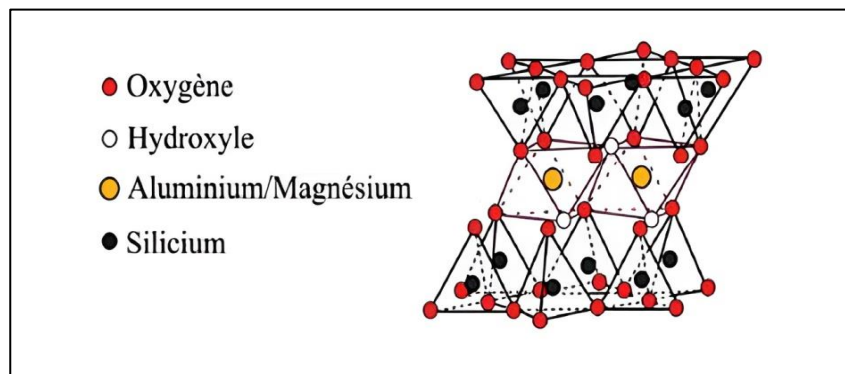


Figure I.4. Minéraux argileux de type 2:1 [9]

I.1.5.3. Les minéraux argileux de type 2 : 1 : 1

Le feuillet d'une couche octaédrique encadré par deux couche tétraédrique avec une espace interfoliaire constitué par une couche octaédrique (T : O : T : O), L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14 Å, à ce type correspond le groupe du chlorite.

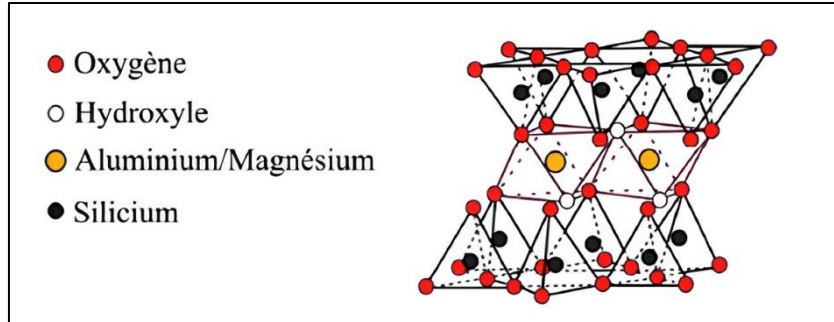


Figure I.5. Minéraux argileux de type 2:1:1 [9].

I.1.5.4. Minéraux argileux interstratifiés

C'est la superposition verticale de deux ou plusieurs feuillets de nature différente. On distingue deux formes d'interstratification :

- Interstratification régulière : caractérisé par une périodicité d'empilement selon des séquences répétitives.
- Interstratification irrégulière : considéré comme irrégulier si l'empilement des différents types de feuillets est aléatoire, c'est-à-dire si aucune séquence répétitive.

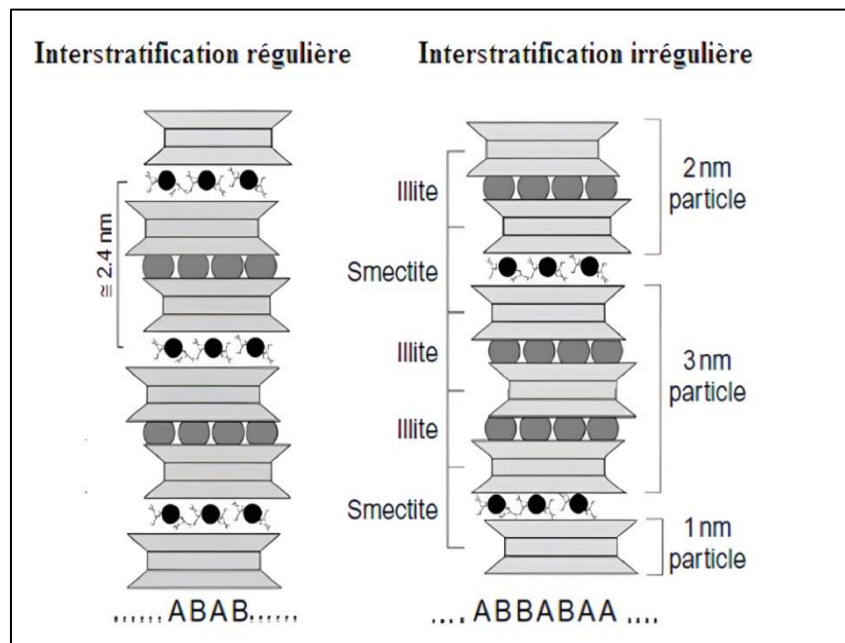


Figure I.6. Minéraux argileux interstratifiés régulier et irrégulier [9].

I.1.6. Propriétés des argiles

Les propriétés particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille des particules, à la structure en feuillets, et à leur charge variable [10].

I.1.6.1. Surface spécifique

Les argiles possèdent une grande surface spécifique qui dépend de la nature du minérale argileux, donc la fine taille des argiles confère une surface importante par rapport au volume des particules [11], c'est la surface d'adsorption totale, qui comprend la surface externe, comprise entre les particules argileuses et la surface interne correspondant à l'espace interfoliaire.

I.1.6.2. La charge de surface

Les minéraux argileux se caractérisent par une surface électrique non neutre. Il existe deux types de charge :

➤ **Charge permanente ou structurelle** : est principalement négative et située à la surface, due à la substitution isomorphe dans les couches tétraédriques et octaédriques. Ce type de charge est indépendant du pH.

➤ **Charge variable**: est située aux bords des feuillets et dépend du pH. Elle peut être positif ou négatif en raison de la protonation ou de la déprotonation du groupe fonctionnel des minéraux argileux en fonction du pH [12].

➤ **Substitution isomorphe** : lors un cation structurel est remplacé par un autre de taille similaire et ce type de remplacement représente la principale cause des charges négatives et positives dans les minéraux argileux (Al^{3+} par un Si^{4+} dans l'unité tétraédrique crée une charge négative). Alternativement, le remplacement d'un cation de valence inférieure par un cation de valence supérieure (Fe^{2+} par Fe^{3+}) entraîne un gain d'une charge positive. Dans la plupart des sols, la charge négative nette est dépassée par une charge positive après substitution [13].

I.1.6.3. Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) est la mesure de la capacité d'une argile à échanger des cations compensateurs monovalents et divalents (Li^+ , Ca^{2+} , K^+ ou Mg^{2+}), elle est mesurée en nombre de charges fixées sur la surface de l'argile, et elle est exprimée en méq/100g

d'argile (milliéquivalent/100g d'argile). La CEC dépend à la fois de la charge permanente et de la charge variable. Elle est en général mesurée à pH neutre [14].

I.1.6.4. Capacité de gonflement

Le gonflement consiste en un écartement des feuillets jusqu'à une distance interfoliaire d'équilibre. Cette propriété est due au caractère hydrophile de la surface de certaines argiles, du fait de la présence de cations hydratés dans les espaces interfoliaires [15].

I.1.7. Modification des minéraux argileux

Les modifications des argiles naturelles par différentes techniques physico-chimiques ou thermiques apportent à l'argile des propriétés variables selon le type de modification.

I.1.7.1. Modification thermique

Le traitement thermique est une exposition de l'argile à la chaleur pouvant atteindre quelques centaines de degrés pour un certain temps [16]. Ce processus entraîne des modifications dans la structure de l'argile.

L'eau d'adsorption est libérée à environ 220°C, tandis que l'eau de constitution et les hydroxyles sont libérés à des températures plus élevées, entre 350°C et 1000°C. Cette déshydratation augmente la surface spécifique de l'argile et libère des sites acides, ce qui améliore sa capacité d'adsorption [17].

I.1.7.2. Modification chimique

La modification chimique de l'argile consiste à modifier la surface argileuse par une solution acide, (HCl, H₂SO₄, HNO₃ ou Al₂(SO₄)₃), des solutions basiques (NaOH, KOH, Ca(OH)₂), ou des sels ioniques (KH₂PO₄), cette modification permet l'amélioration des propriétés des surfaces externe et interne et catalytique. En général, l'activation acide augmente considérablement la capacité d'adsorption [18] par l'augmentation des sites acides dans la surface de l'argile qui sont responsables aux propriétés d'adsorption.

I.1.7.3. Modification par intercalation

L'intercalation est un processus réversible qui permet à une espèce « invitée », molécule ou ion, de se loger au sein de la structure « hôte ». Au cours de l'intercalation, les caractéristiques structurales de la matrice sont généralement conservées.

La littérature scientifique rapporte différents exemples sur l'intercalation de l'argile par différentes espèces tels que l'aminopropylmethyl diméthoxysilane [19].

Des méthodes de silylation de le kaolin ont été établies par l'intercalation de l'urée, du sulfoxyde de diméthyle, de l'hydrazine pour élargir son espace interfoliaire, facilitant la greffe chimique supplémentaire de molécules organiques avec des groupes hydroxyles des surfaces internes [20].

I.1.8. Kaolin

I.1.8.1. Définition de kaolin

Le kaolin, un minéral argileux naturel, porte son nom à l'endroit de sa première découverte à Kao-Ling en Chine. Il s'agit d'une substance poreuse, avec une formule cristallographique de $2\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, leur formation résulte essentiellement de l'altération de roches riches en feldspaths, principalement des roches acides (granite, granodiorite, pegmatite).

I.1.8.2. Structure de kaolin

Le kaolin présente une structure de type 1:1, dioctaédrique, elle est constituée d'une succession de couches alternées de feuillets en tétraèdre (Silice) et de feuillets en octaèdre (Aluminium), les couches sont liées entre eux par le partage d'atomes d'oxygène. La périodicité (distance basale) de cet empilement est de 7Å .

La structure de Kaolin possède de fortes forces de liaison entre les couches qui résistent à l'expansion lorsque mouillé [21].

Le kaolin présente peu de substitutions iso morphiques et ont par conséquent peu ou pas de cations interfoliaire [22].

I.1.8.3. Propriétés physico-chimique de kaolin

Le kaolin est une argile blanche, douce et plastique composée principalement de fines particules, toutefois, des impuretés peuvent lui donner des couleurs et teintes variées : jaune, rouge, gris, brun.

Tableau I.1 : Composition chimique (% en massique) de kaolin [23].

Composants	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	TiO ₂	PaF	H ₂ O
% massique	44	38.02	0.620	0.021	trace	trace	0.041	0.029	15	1.43

Le rapport silice/alumine est une indication sur la qualité des argiles. Un rapport très élevé peut indiquer la présence substantielle de quartz et conférer à l'argile un pouvoir adsorbant plus important [24].

Les charges permanentes de kaolin sont dues à la substitution isomorphe. Certains cations du réseau cristallin sont remplacés par des atomes de valences plus faibles (Mg²⁺ remplace Al³⁺ dans un site octaédrique ou Al³⁺ remplace Si⁴⁺ dans un site tétraédrique), elles créent un excès de charges négatives qui ne varient pas avec le pH [25]. La feuille octaédrique et les bords cristallins ont une charge variable dépendant du pH provoqué par la protonation et la déprotonation des groupes hydroxyles de surface (S-OH).

Une caractéristique intéressante du kaolin est la possibilité de s'intercaler avec des molécules neutres. Certains exemples classiques incluent l'urée, le n-méthylformamide (NMF) ou le diméthylsulfoxyde (DMSO) [26].

Tableau I.2 : Les propriétés physico-chimiques de Kaolin [27].

Propriétés	Kaolin
Masse molaire	258 g/mol
Couleur	Blanc
Densité	2 à 2,5
Dureté	2,5 Mohs
gonflement	Non gonflant
Surface spécifique	20 m ² /g
Capacité d'échange cationique	3 -15 méq / 100g
Conductivité thermique	4 -5. 10 ⁻³ cal /cm.s. °C
pH	6 - 7
Température de réfraction	1750°C – 1800 °C
Solubilité	Acide sulfurique

I.2. Adsorption

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés (industries pétrolières, industries pharmaceutiques, dépollution des eaux...).

I.2.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules d'un fluide (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus plus ou moins intenses grâce aux interactions physiques et/ou chimiques [28].

Le principe repose sur la propriété qu'ont les surfaces solides (adsorbants) de fixer certaines molécules gazeuses ou liquides (adsorbats) par des liaisons faibles de type Van der Waals.

I.2.2. Types d'adsorption

L'adsorption est dite chimique ou physique selon la nature des interactions qui lient l'adsorbat à la surface de l'adsorbant.

I.2.2.1. Adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption est due aux forces électrostatiques entre le soluté et la surface solide. Elle est caractérisée par une faible énergie de liaison inférieure à 40 KJ. mol⁻¹ et correspond à l'établissement de liaisons de type van der Waals [29].

La physisorption correspond à un processus réversible, peu spécifique et les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches).

I.2.2.2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique ou la chimisorption résulte des forces de liaison de nature chimique, ionique, covalente ou par transfert de charge [30]. Elle est essentiellement irréversible et lente, très spécifique, s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation. La chaleur d'adsorption mise en jeu est en général assez grande, dépassant les 80 KJ.mole⁻¹[31].

I.2.3. Mécanisme d'adsorption

D'une façon générale, on peut diviser le mécanisme d'adsorption en quatre étapes :

- 1- Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe des particules.
- 2- Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores. En effet, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.
- 3- Diffusion de surface : pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant.
- 4- Adsorption proprement dite : Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

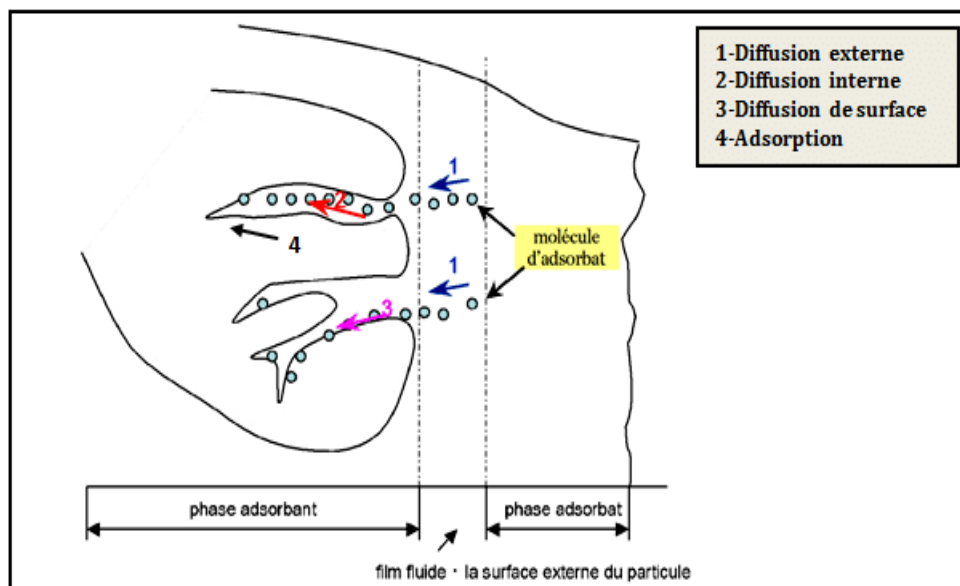


Figure I.7. Schéma représenté les différentes étapes de l'adsorption [30].

I.2.4. Les facteurs influençant l'adsorption

➤ **La surface spécifique** : est définie comme étant une surface par unité de masse, elle est exprimée en ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). En général, la capacité d'adsorption d'un adsorbant est proportionnelle à sa surface spécifique, plus la surface est importante, plus la quantité des molécules adsorbées est grande [32].

➤ **La structure de l'adsorbant** : L'adsorption d'une substance croît avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. En effet plus la taille est petite, plus la surface de contact est grande. Cela augmentera sa capacité de rétention.

➤ **Influence de la température** : L'adsorption est un processus d'interface résultant de plusieurs processus qui peut être exothermique, endothermique ou athermique. Ainsi, l'augmentation de la température favorise les processus de chimiosorption (endothermique) alors que son abaissement favorise l'adsorption physique (exothermique) [5].

➤ **Influence de pH** : la diminution de pH produit la protonation de surface qui résulte une charge positive de l'adsorbant et empêche la liaison adsorbant/adsorbat par une force électrostatique de répulsion, ainsi le fort teneur en H^+ rentre en compétition avec les adsorbats pour les sites actifs de surface. Par contre lorsque le pH augmente, la concentration des ions H^+ diminue et les sites actifs deviennent à nouveau disponibles pour la fixation de l'adsorbat.

I.3. Les colorants

I.3.1. Définition des colorants

De manière générale, les colorants sont constitués d'un assemblage de groupes chromophores qui lui confèrent la couleur, des groupes auxochromes qui permettent sa fixation et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc).

Les colorants sont caractérisés par leur capacité à absorber les radiations du spectre de la lumière visible (400-800 nm) grâce à leurs groupes chromophores et/ou auxochromes.

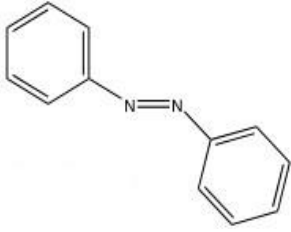
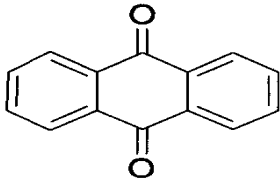
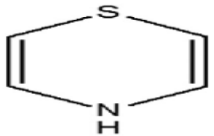
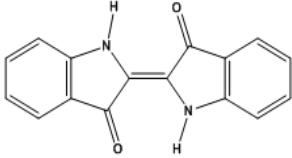
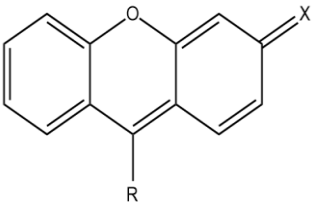
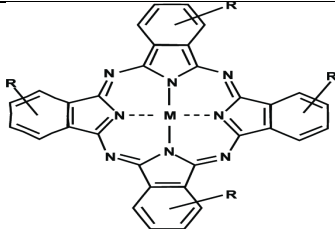
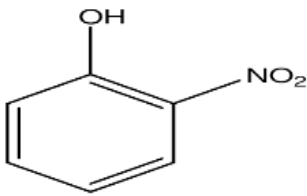
I.3.2. Classification des colorants

Il existe plusieurs modes de classification des colorants, les plus utilisés sont : la classification chimique qui se base sur la constitution chimique des colorants et la classification tinctoriale qui repose sur la méthode d'application des colorants sur les substrats (textile, papier, cuir...).

I.3.2.1. Classification chimique des colorants

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore, qui consiste le squelette nécessaire à coloration de la molécule [33].

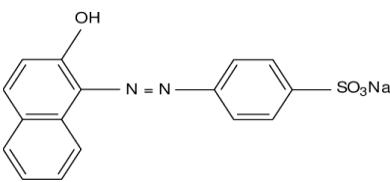
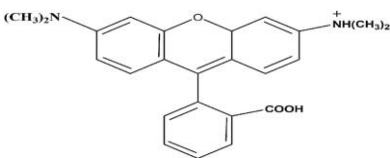
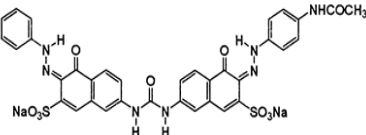
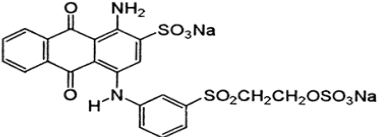
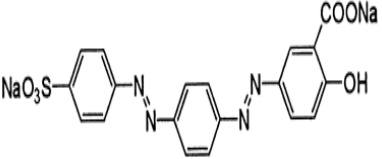
Tableau I.3 : Classification chimique des colorants [34]

Colorants	Structure chimique	Utilisation
Colorants « azoïque » sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (N-N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique).		Teinture des fibres Cellulosiques
Anthraquinoniques :Ce sont les dérivés de 9,10 anthraquinone, constitue un chromogène très important, qui conduit à des colorants par introduction radicaux auxochromes OH, NH2, NR2.		Teinture de textile.
Thiazines : Composés hétérocycliques contenant un atome de soufre et un autre d'azote.		Textile , Médicale Peinture
Indigoïdes : l'indigo est un pigment extrait de l'indigotier donc c'est un colorant naturel.		fibres (Nylon, soie, laine, coton) par un procédé de cuve.
Xanthènes : Composés hétérocycliques de formule C ₁₃ H ₁₀ O, dont le squelette se retrouve dans de nombreux colorants naturels et synthétiques.		Teinture de textile Alimentation Cosmétique Impression
Phtalocyanines : Ils ont une structure complexe basée sur l'atome métallique central de cuivre.		Pigments
Nitrés et nitrosés : caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO ₂) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés).		Coloration de papier

I.3.2.2. Classification tinctorial des colorants

La classification tinctoriale est basée sur le mode d'utilisation et d'application de la couleur qui dépend à son tour du groupe auxochrome [34]. Les différentes classes de cette classification sont présentées dans le tableau I.4.

Tableau I.4 : Classification chimique des colorants

Colorants	Exemple	Utilisation
Acide : sont constitués d'un groupe chromophore (responsable de l'effet de coloration) et d'un ou plusieurs groupes sulfonâtes permettant leur solubilisation dans l'eau.	 <p>Acide orange 7</p>	Polyamide Laine, soie, fibres acryliques
Basiques (cationique) : sont caractérisés par une grande vivacité des teintes. Cependant ils résistent mal à l'action de la lumière.	 <p>Rhodamine B</p>	Fibres : acryliques, polyamide
Direct : sont solubles dans l'eau et qui présentent une grande affinité pour les fibres cellulosiques.	 <p>Direct red 23</p>	viscose, le lin, le jute, la soie, les fibres polyamides et le coton
Réactifs : contiennent un groupement chromophore et une fonction chimique réactive assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres.	 <p>Réactif bleu 19</p>	coton -la laine - les polyamides
Mordants : sont azoïques ou triphénylméthanés, qui sont solubles et qui nécessitent un traitement de mordantage pour pouvoir être fixé sur les fibres textiles par l'intermédiaire d'oxydes de certains métaux.	 <p>Mordant orange 6</p>	laine - soie

I.3.3. Toxicité des colorants

I.3.3.1. Impact sur l'environnement

Les colorants synthétiques sont à l'origine d'une pollution environnementale considérable et représentent un facteur de risque très sérieux pour la santé publique.

Les rejets d'effluents chargés en colorants des industries textiles, dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux, Cette toxicité, est liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux.

En outre, certains colorants peuvent persister dans l'environnement pendant de longues périodes, ce qui augmente le risque d'accumulation dans les organismes vivants et dans la chaîne alimentaire, avec des conséquences potentiellement graves pour les écosystèmes aquatiques.

I.3.3.2. Impact sur la santé humaine

Les colorants azoïques sont suspectés être cancérigènes et mutagènes, à cause de la formation des produits amines potentiellement cancérigènes, causé par la décomposition de ces colorants sous l'effet de la biodégradation anaérobiques.

Beaucoup d'étude sont montré les effets toxiques et/ou carcinogène des colorants azoïques, leur toxicité est en fait due à la teneur en groupements cancérigènes tels que le cyanure, sel de baryum et de plomb. Ces groupements attaquent les bases pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN et causent par conséquent, une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer [35].

I.4. Conclusion

L'étude bibliographique de ce chapitre offre une exploration approfondie sur l'argile et les minéraux argileux, en mettant en évidence leur classification au sein de la famille des phyllosilicates et en examinant les constituants minéralogiques essentiels ainsi que les phénomènes d'intercalation, en se concentrant particulièrement sur le kaolin et ses propriétés distinctives. Les principes fondamentaux de l'adsorption ont également été succinctement présentés. Enfin, une généralité sur les colorants, de leur classification et de leur impact sur la santé et l'environnement a été fournie.

Références bibliographiques

- [1] Eslinger E, Pevear D. Clay minerals for petroleum geologists and engineers. *Clay minerals for petroleum geologists and engineers*. Published online 1988.
- [2] Bergaya F, Lagaly G. Chapter 1 General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science. *Dev Clay Sci*. 2006;1(C).
- [3] Ely A. Synthèse et Propriétés de Biosorbant à Base d'argile Encapsulées Dans Des Alginate: Application Au Traitement Des Eaux. Thèse doctorat . Limoges; 2010.
- [4] Choufa N. Epuration Des Eaux Usées: L'élimination Des Micropolluants Dans Les Eaux Usées Par Un Matériau Argileux. Thèse doctorat . 2012.
- [5] Bentahar Y. Caractérisation physico chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse. Université de Nice Sophia Antipolis ; 2016.
- [6] Gautier M. Interaction entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte de stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes. Université d'Orléans ; 2008.
- [7] Wypych F, DE FREITAS RA. Clay minerals: Classification, structure and properties. *In: Developments in Clay Science* . Vol 10. ; 2022:3-35.
- [8] Jozja N. Etude de matériaux argileux albanais. Caractérisation "multi- échelle" d'une bentonite magnésienne. Thèse doctorat . Université d'Orléans; 2003.
- [9] Salaa Fa. Intercalation d'une argile de type 1:1 Par HDTMA et application à la co-adsorption de produits pharmaceutique. Thèse doctorat. Université de Mostaganem; 2021.
- [10] Besson G, Decarreau A, Sanz J, Suquet H. Organisation interne du feuillet . *In: Société Française de Minéralogie et de Cristallographie et Groupe Français des Argiles*, ed. Matériaux Argileux : Structure, Propriétés et Applications ; 1990:5-25.
- [11] Lertwimolnum W. *Réalisation de nanocomposites polypropylène/argile par extrusion*. Thèse doctorat . Ecole des mines de paris; 2006.
- [12] Kumaragamage D, Warren J, Spiers G. *La chimie du sol. Introduction à la science du sol: de la théorie à la pratique en sols Canadiens.*; 2021.
- [13] Bilgiç C. Investigation of the factors affecting organic cation adsorption on some silicate minerals. *J Colloid Interface Sci*. 2005; 281(1).
- [14] Ennajih H. Synthèse de nouveaux surfactants pour la modification des argiles, étude et caractérisation des nanocomposites et biocomposites produits. Université Mohamed 5 Rabat ; 2014.

- [15] Karpiński B, Szkodo M. Clay Minerals – Mineralogy and Phenomenon of Clay Swelling in Oil & Gas Industry. *Advances in Materials Science*. 2015;15(1).
- [16] Jiménez-López A, López-González J de D, Ramírez-Sáenz A, Rodríguez-Reinoso F, Valenzuela-Calahorra C, Zurita-Herrera L. Evolution of surface area in a sepiolite as a function of acid and heat treatments. *Clay Miner*. 1978;13(4).
- [17] Belamri I, Hiloul S, Bouremmad F. Synthèse de molécule pharmaceutique par catalyse hétérogène en présence de la montmorillonite traitée. Memoire de Master. Université de Jijel ; 2019.
- [18] Espana VAA, Sarkar B, Biswas B, Rusmin R, Naidu R. Environmental applications of thermally modified and acid activated clay minerals: Current status of the art. . *Environmental Technology & Innovation* . 2019;13:383-397.
- [19] Erdemoğlu M, Erdemoğlu S, Sayilkan F, Akarsu M, Şener Ş, Sayilkan H. Organo-functional modified pyrophyllite: Preparation, characterisation and Pb(II) ion adsorption property. *Appl Clay Sci*. 2004;27(1-2).
- [20] Mbaye A, Diop CAK, Mieke-Brendle J, Senocq F, Maury F. Characterization of natural and chemically modified kaolinite from Mako (Senegal) to remove lead from aqueous solutions. *Clay Miner*. 2014;49(4).
- [21] Ombaka O. Characterization and classification of clay minerals for potential applications in Rugi Ward, Kenya. *Journal of environmental science and technology*. 2016;10(11):415-431.
- [22] Mbey JA. Films composites amidon de manioc-kaolinite, influence de la dispersion de l'argile-amidon sur les propriétés des films. Thèse doctorat. Université de Lorraine; 2013.
- [23] Chouchane T, Chouchane S, Boukari A, Mesalhi A. Adsorption d'un mélange binaire « plomb -nickel » par le kaolin Adsorption of binary mixture « Lead Nickel » by kaolin. *Journal of Materials and Environmental Science*. 2015.
- [24] Koller E. *Aide Mémoire de Génie Chimique* . 3eme édition. (Hachette, ed.); 2010.
- [25] Anger R. Approche granulaire et colloïdale du matériau terre pour la construction. Thèse doctorat. INSA de Lyon; 2011.
- [26] Wypych F, Satyanarayana KG. Synthetic and natural inorganic layered materials as functional fillers in polymer nanocomposites: Current and potential uses. In: *Nanoparticle-Based Polymer Composites*. ; 2022.
- [27] Rebiai L, Boukheit N. Etude thermodynamique de matériaux drittés à base du kaolin tamazert .Diplome Magister .Université Mentouri Constantine ; 2006.
- [28] Chikhi K. Adsorption du zinc sur le bentonite de maghnia. Memoire de Master. Université Kasdi Merbah Ourgla; 2003.

- [29] Bouchelkia N. Etude de l'élimination du plomb, du zinc et de cadinium par adsorption sur un charbon actif préparé à base des noyaux de jujube. Diplome Magister .Université de Bedjaia; 2015.
- [30] Manole Creanga C. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables par adsorption puis oxidation catalytique.Thèse de doctorat. Toulouse INPT; 2007.
- [31] Guedidi H. Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents: molécules pharmaceutique et liquids ioniques.Thèse de doctorat . Université Grenoble Alpes de Tunis; 2015.
- [32] Krou N. Etude expérimentale et modélisation d'un procédés équentiel AD-OX d'élimination de pollutants organiques. Thèse de doctorat. Université de Toulouse ; 2010.
- [33] Benamraoui F. Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Diplome Magister. Université Ferhat Abbas Sétif; 2014.
- [34] Ala Abdessemed. Etude de l'élimination de l'éthyle violet par adsorption sur la kaolinite et le charbon actif et par des methods photocimiques en milieu aqueux. Diplome Magister .Université Mentouri Constantine; 2009.
- [35] Tsuda S, Matsusaka N, Madarame H, et al. The comet assay in eight mouse organs: Results with 24 azo compounds. *Mutat Res Genet Toxicol Environ Mutagen.* 2000; 465(1-2).

CHAPITRE II

**Adsorption de violet cristallisé par
de kaolin et kaolin modifié**

Chapitre II : Adsorption de violet cristallisé par de kaolin et kaolin modifié

II.1. Introduction

Le but de cette étude est d'examiner la possibilité d'utiliser de kaolins et kaolins modifiées chimiquement par intercalation afin de les utiliser à la récupération d'un colorant le violet cristallisé à partir de la phase aqueuse. Différents paramètres ont été considérés tels que la concentration de la solution et la température. Le travail entrepris consiste en une étude cinétique, une modélisation des isothermes d'adsorption ainsi qu'une étude thermodynamique.

II.2. Adsorbant et adsorbat utilisé

II.2.1. Adsorbant

La composition chimique de l'échantillon du kaolin est résumée dans le tableau II.1

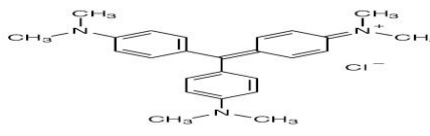
Tableau II.1: Composition chimique de kaolin brut

Élé-ment chi-mique	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	Na ₂ O	autres
Pour-cen-tage	67,90	0,58-1,22	0,07	0,82-3,18	18,60	0,31	0,22	0,39	3,92

II.2.2. Adsorbat

L'adsorbat considéré dans cette étude est le violet cristallisé, est un composé chimique organique non toxique dont la formule chimique est C₂₅H₃₀N₃Cl utilisé comme colorant ou indicateur coloré par les biologistes et présente également des propriétés antiseptiques, bactériostatiques et antifongiques. Les propriétés physico-chimiques sont consignées dans le tableau II.2

Tableau II.2. les principaux caractéristique physico-chimique de violet cristallisé [1].

Dénomination	Violet cristallisé
Appellation chimique	Hexamethylpararosanilinechloride
Famille	Colorants cationiques
Structure	
Formule brute	C ₂₅ H ₃₀ N ₃ Cl
Masse molaire	407,99 (g/mole)

II.2.3. Protocole d'intercalation

Un échantillon (ci-après dénommé K) kaolin, a été modifié par un agent organique (Ph). Une quantité de 5 g de K a été mélangée avec un volume adéquat de Ph. Après intercalation, la suspension a été séparée par filtration sous vide et le solide résultant séché dans une étuve à 70 °C, pendant une nuit. Kaolin intercalée par Ph est nommée KM dans la suite du manuscrit.

II.3. Adsorption de violet cristallisé par Kaolin

II.3.1. Conditions opératoires

Pour chaque expérience d'adsorption, réalisée via un procédé de bain thermostat, 20 mg de matériau sont mélangés avec 20 mL de solution de VC à pH = 3,2 et à la concentration désirée sous agitation constante de La fluctuation de températures dans le bain est $\pm 0,5$ K. L'équilibre est atteint au bout de 120 min. Par la suite, le mélange est séparé par centrifugation. La quantité de VC adsorbée est déterminée par spectrophotomètre Specord 210 Plus Analytik Jena UV-Vis. Ces différents paramètres ont été considérés suite à une optimisation du temps de contact et de la température.

La quantité adsorbée à l'équilibre (mg) par unité de masse d'adsorbant (g), est donnée par la relation suivante :

$$Q_e = (C_i - C_e).V / M \quad \text{(II.1)}$$

Où : C_i : Concentration initiale de VC (mg/L).

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

V : Volume de la solution (L).

M : Quantité d'adsorbant (g).

Pour l'étude cinétique, Q_e et C_e ont été remplacés par Q_t et C_t , respectivement

$$Q_t = (C_i - C_t).V / M \quad \text{(II.2)}$$

avec :

Q_t : Quantité adsorbée à l'instant t (mg/g)

C_t : Concentration à l'instant t (mg/L)

Tableau II.3. Conditions opératoires considérées

1 / Cinétique												
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)								
1	100	1	3.2	25								
3												
5												
10												
20												
40												
60												
90												
120												
240												
40					100	1	3.2	40				
60												
90												
120												
240												
55	100	1	3.2	55								
90												
120												
240												
25									100	1	3.2	25
40												
55												
90												
120												
240												
30					100	1	3.2	25				
55												
100												
150												
200												
300												
350												
450												
500												
120	100	1	3.2	40								
300												
350												
450												
500												
25					100	1	3.2	55				
40												
55												
90												
120												
240												
30	100	1	3.2	55								
55												
100												
150												
200												
300												
350												
450												
500												
120					100	1	3.2	55				
300												
350												
450												
500												

Les adsorbants sont :

- kaolin brute : K
- kaolin modifié : KM

II.3.2. Choix de la longueur d'onde

Le spectrophotomètre utilisé est un Specord 210 Plus Analytik Jena UV–Vis. Le choix de la longueur d'onde a été effectué, suite à un balayage entre 400 nm et 800 nm (figure II.1).

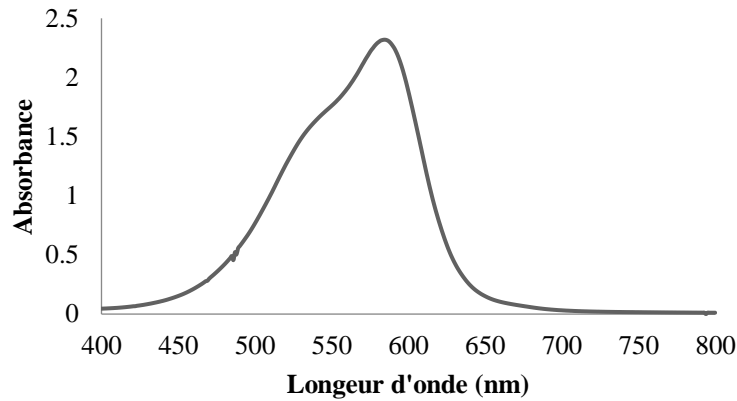


Figure II.1. Evolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde à pH=3,2.

L'évolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde a une allure gaussienne dont le maximum se situe à 585 nm. Cette λ max sera utilisée pour établir la courbe d'étalonnage.

II.3.3. Obtention de la courbe d'étalonnage

Le violet cristallisé a été dosé à 585nm et a valeur de pH 3,2. Le tracé de la courbe d'étalonnage est représenté sur la figure II.2 L'évolution de la densité optique est linéaire, avec un coefficient de détermination, R^2 (0,998).

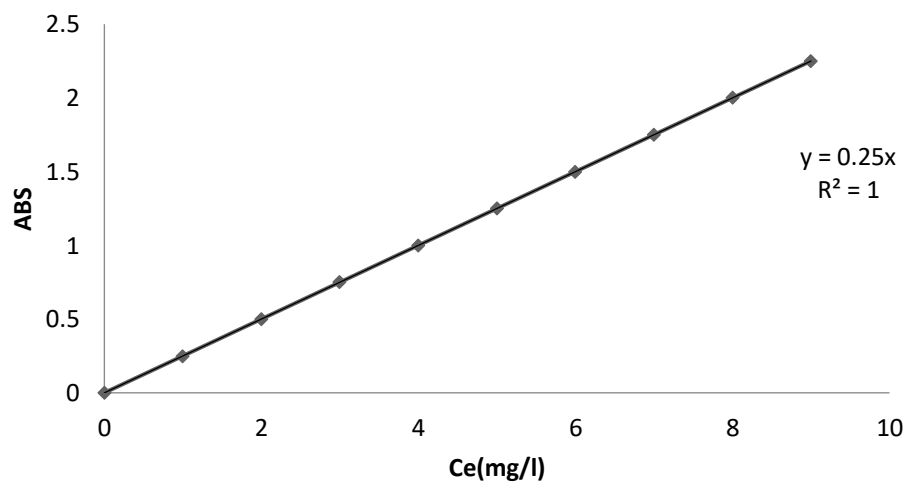


Figure II.2. Courbe d'étalonnage du VC établie à 585 nm à pH=3,2.

II.4. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption, exprimée en termes de taux de rétention de soluté en fonction du temps de contact, est l'une des plus importantes caractéristiques définissant l'efficacité d'une adsorption. La célérité avec laquelle l'équilibre thermodynamique est atteint est fonction de la vitesse de diffusion de l'adsorbat et de l'interaction adsorbat-adsorbant [2].

L'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps d'agitation est représentée sur la figure II.3.

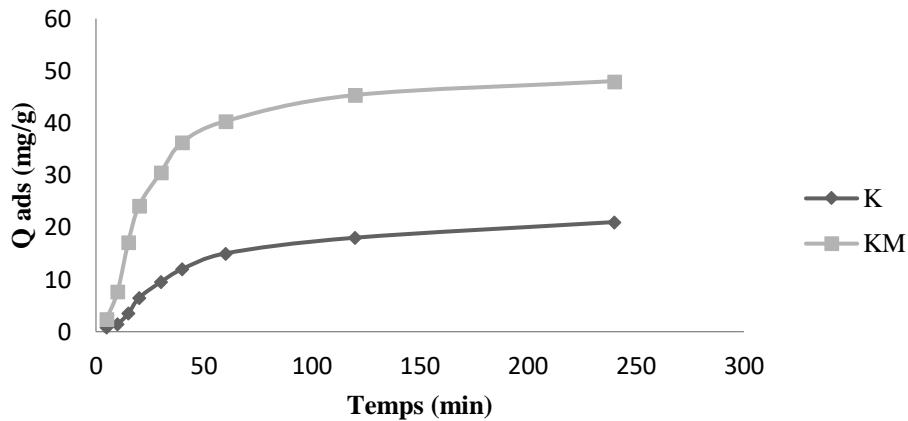


Figure II.3. Evolution de la quantité adsorbée de VC par le kaolin et kaolin modifiée en fonction du temps.

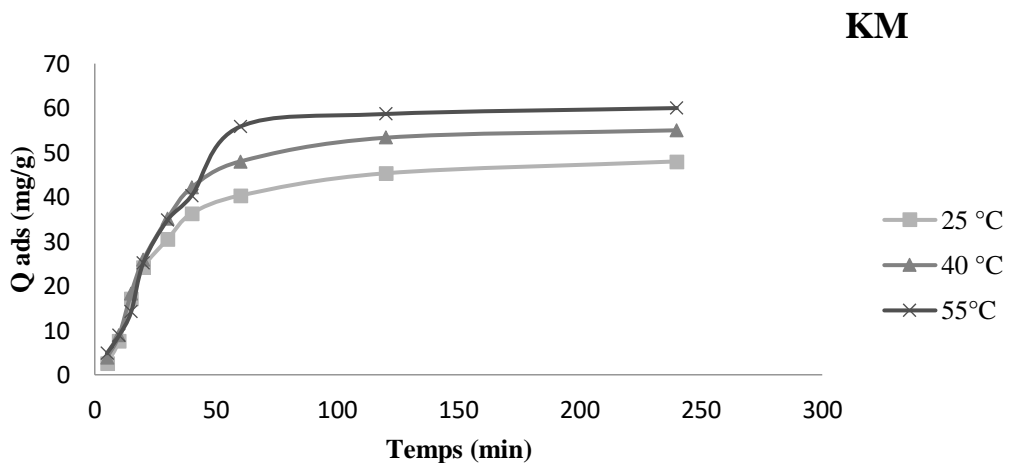


Figure II.4. Evolution de la quantité adsorbée de VC par le kaolin modifié en fonction du temps.

D'après les résultats de la figure II.3 on observe que l'adsorption du violet cristallisé est très rapide au cours de dix premières minutes, ensuite les courbes tendent vers un palier.

L'équilibre est atteint à l'issue de 120 minutes de contact, après ce temps le taux d'adsorption devient pratiquement stable. La rapidité de l'adsorption au premier temps est attribuée au grand nombre des sites actifs libres sur la surface de kaolin et leur accessibilité pour les molécules de VC.

La cinétique est favorisée par une haute température où la quantité adsorbée est plus élevée à 55°C pour le kaolin modifié.

II.4.1. Modèle de pseudo-premier ordre

L'équation de pseudo-premier ordre ou équation cinétique de Lagergren [3] est basée sur la supposition que le taux de rétention d'un soluté, au cours du temps, est proportionnel à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle adsorbée à un instant t, soit:

$$dQ_t/dt = K_1 (Q_e - Q_t) \quad (II.3)$$

Où : $Q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation (II.3) peut être intégrée comme suit :

$$\log (Q_e - Q_t) = \log Q_e - (K_1 \cdot t / 2,303) \quad (II.4)$$

Où : Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

Q_t : quantité adsorbée au temps t (mg/g).

K_1 : Constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min^{-1}).

t : temps de contact (min).

Si la cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo-premier ordre, le tracé de $\log (Q_e - Q_t)$ en fonction du temps est une droite de pente $- K_1$. L'application du modèle est illustrée sur la figure II.4 ; les paramètres de linéarisation figurent dans le tableau II.4.

Tableau II.4: Paramètres cinétiques du pseudo-premier ordre

Adsorbant	Modèle de pseudo-premier ordre				
	T°C	Q_{eexp} (mg g ⁻¹)	Q_{ecal} (mg g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	R^2
K	25	64,51	22,22	0,073	0,912
KM	25	133,81	90,64	0,117	0,904
	40	144,56	63,94	0,096	0,931
	55	180,40	51,31	0,092	0,891

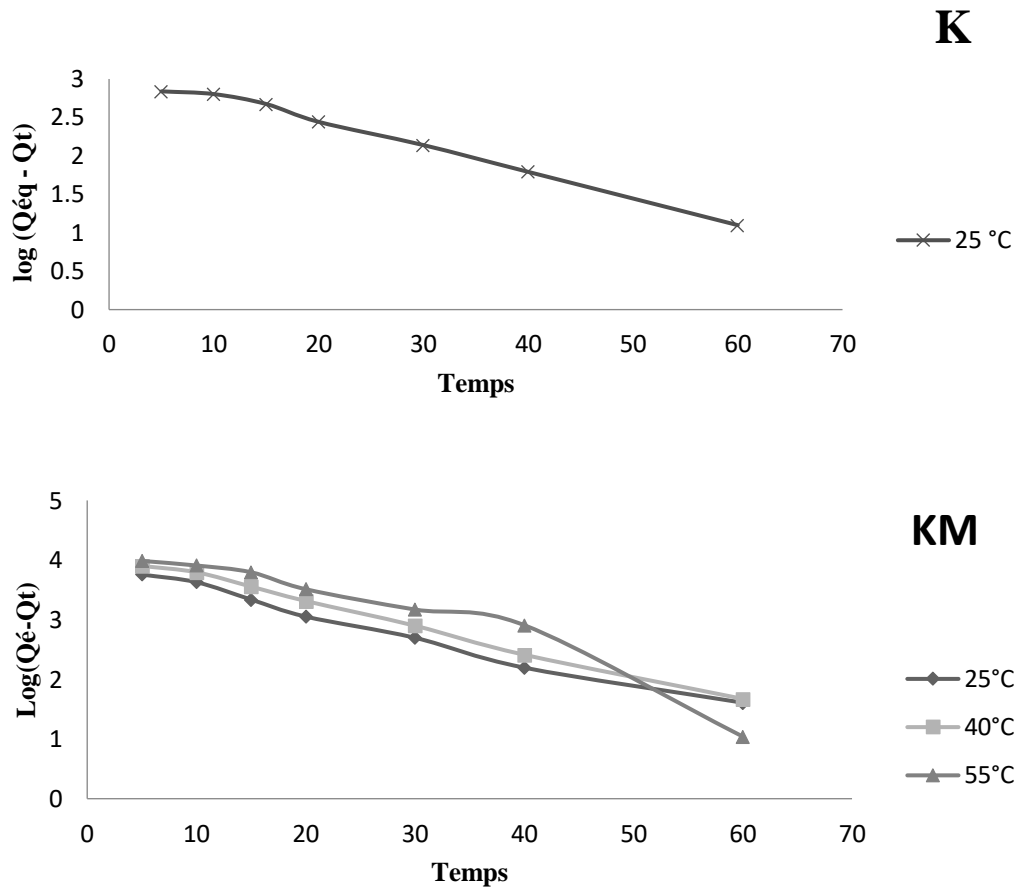


Figure II.5. Evolution de $\log(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps.

A partir des résultats de tableau II.3, nous constatons que les valeurs de R^2 n'est pas significatif pour le K et KM, ce qui montre que l'adsorption de VC ne suit pas le modèle de pseudo-premier ordre.

II.4.2. Modèle de pseudo-second ordre

Ho et McKay [4] ont représenté le modèle cinétique de pseudo-second ordre par l'équation:

$$dQ_t/dt = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{II.5})$$

En intégrant l'équation II.5 et en notant que $Q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation obtenue après réarrangement devient :

$$t/Q_t = (1/k_2 \cdot Q_e^2) + t/Q_e \quad (\text{II.6})$$

Où : k_2 est la constante de vitesse de pseudo-second ordre ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)

La vitesse initiale d'adsorption, h , à $t \rightarrow 0$ est définie comme :

$$h = k_2 \cdot Q_e^2 \quad (\text{II.7})$$

h , Q_e et k_2 sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire de t / Q_t en fonction de t (figure II.6). Les paramètres sont présentés dans le tableau II.5.

Tableau II.5 : Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre.

Adsorbant	Modèle de pseudo-second ordre					
	T°C	Q _{eexp} (mg g ⁻¹)	Q _{ecal} (mg g ⁻¹)	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
K	25	64,51	25,64	0,418	0,00063	0,952
KM	25	133,81	52,63	2,309	0,00083	0,996
	40	144,56	62,50	2,049	0,00065	0,993
	55	180,40	71,42	2,049	0,00040	0,970

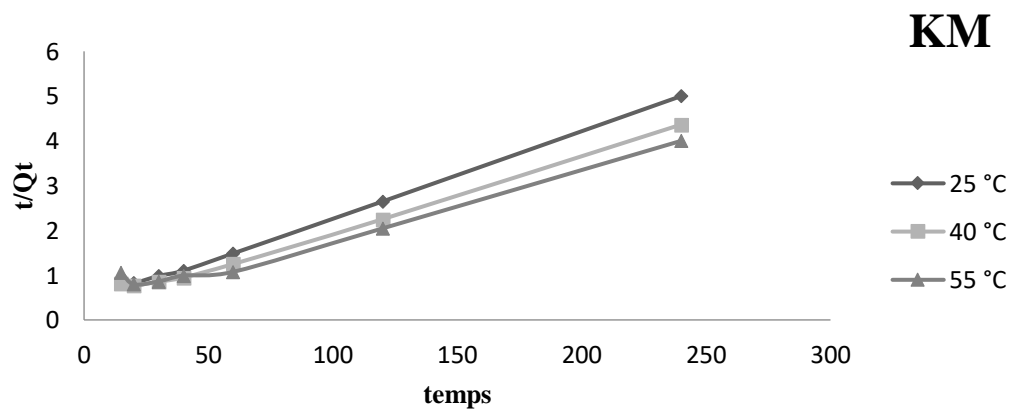
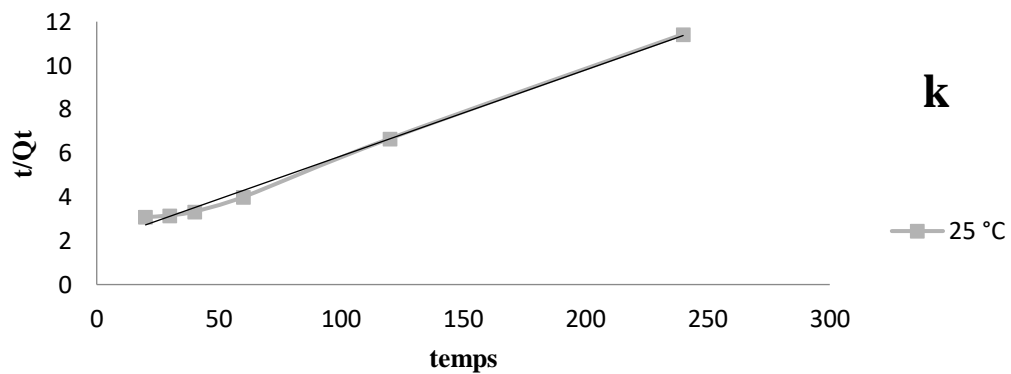


Figure II.6. Evolution de t/Q_t en fonction du temps.

Les résultats montrent que l'adsorption de violet cristallisé suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre. Les coefficients de détermination $R^2 > 0,97$ pour la majorité des échantillons.

II.4.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

Le modèle de vitesse de diffusion intra-particulaire est appliqué pour les matériaux poreux. Il a été proposé par Weber et Morris [5] qui ont indiqué que, dans le cas où l'adsorption est influencée par la diffusion intra-particulaire, la rétention d'un adsorbat (Q_t) varie linéairement avec $t^{1/2}$, selon l'équation:

$$Q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + l \quad \text{(II.8)}$$

Où : k_{id} est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($\text{mg g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$)

L'ordonnée à l'origine, l , renseigne sur l'épaisseur de la couche limite: une grande valeur de l correspond à une couche limite épaisse.

Les résultats du modèle de diffusion intra-particulaire sont représentés sur la figure II.7 et dans le tableau II.6.

Tableau II.6 : Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire.

Adsorbant	Diffusion intra-particulaire				
	T°C	Q_{eexp} (mg g^{-1})	K_{id} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)	l (mg g^{-1})	R^2
K	25	64,51	2,909	6,928	0,978
KM	25	133,81	5,896	3,194	0,946
	40	144,56	7,669	8,884	0,959
	55	180,40	10,16	22,66	0,982

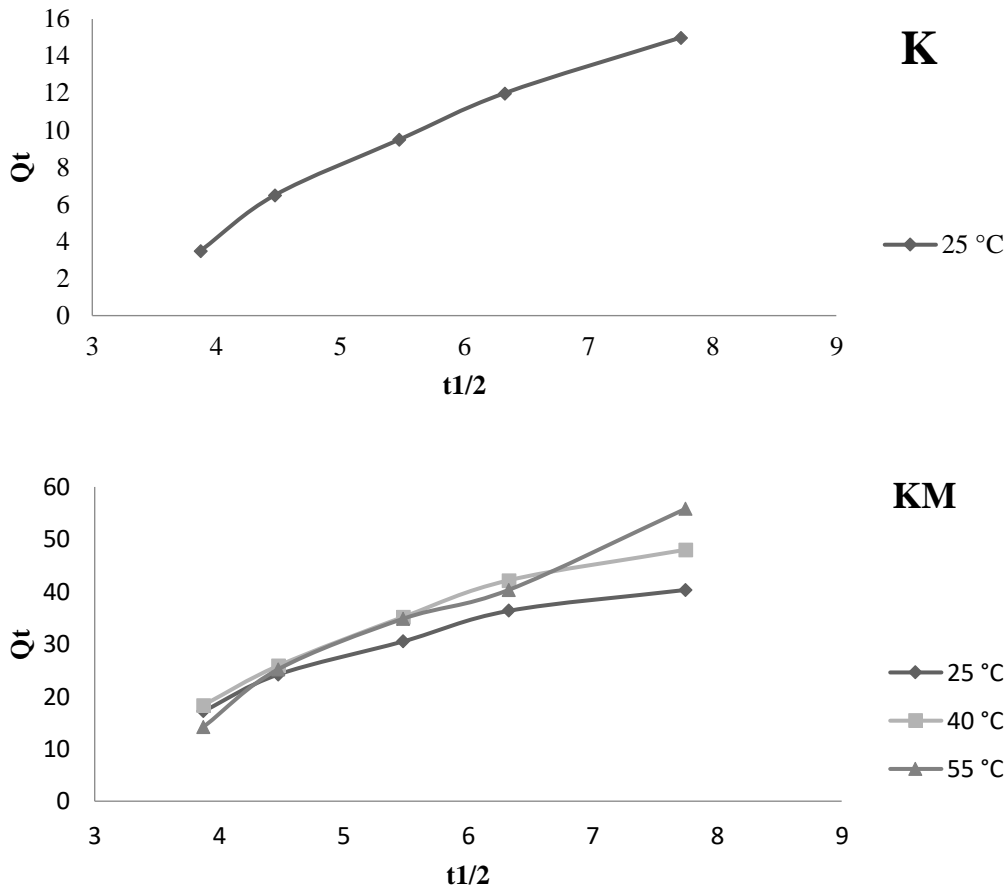


Figure II.7. Evolution de la quantité adsorbée en fonction du racine de temps.

Les valeurs de R^2 de K à 25°C et KM à 55°C sont proches à 1, ce qui indique que le modèle de diffusion intra-particulaire décrit bien les données expérimentales pour les deux adsorbants à ces températures.

II.4.5. Modèle de ELOVICH

L'équation d'Elovich est l'un des modèles les plus utilisés pour décrire une chimisorption. Elle s'exprime comme suit:

$$dQ_t/dt = \alpha \exp(-\beta Q_t) \quad (\text{II.9})$$

Pour simplifier cette équation, Chien et Clayton [6] suppose $\alpha\beta t > 1$.

En appliquant les conditions: $Q_t = 0$, à $t = 0$ et $Q_t = Q_t$ à $t = t$, l'équation (II.8) devient :

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (\text{II.10})$$

Où : Q_t : Quantité adsorbée au temps t (mg/g)

α : Vitesse d'adsorption initiale (mg/g min)

β : Constante de desorption d'après l'équation de Chien et Clayton (g/mg)

Tableau II.7. Paramètres cinétiques de modèle ELOVICH.

Adsorbant	ELOVICH				
	T°C	Q _{eexp} (mg g ⁻¹)	α (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	β (mg g ⁻¹)	R ²
K	25	64,51	35,24	0,170	0,968
KM	25	133,81	47,23	0,0771	0,938
	40	144,56	56,45	0,066	0,932
	55	180,40	75,52	0,058	0,922

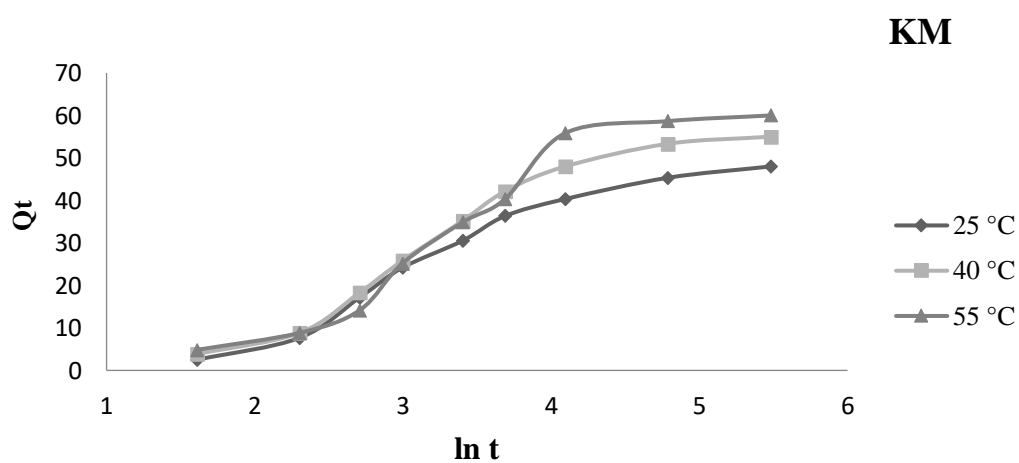
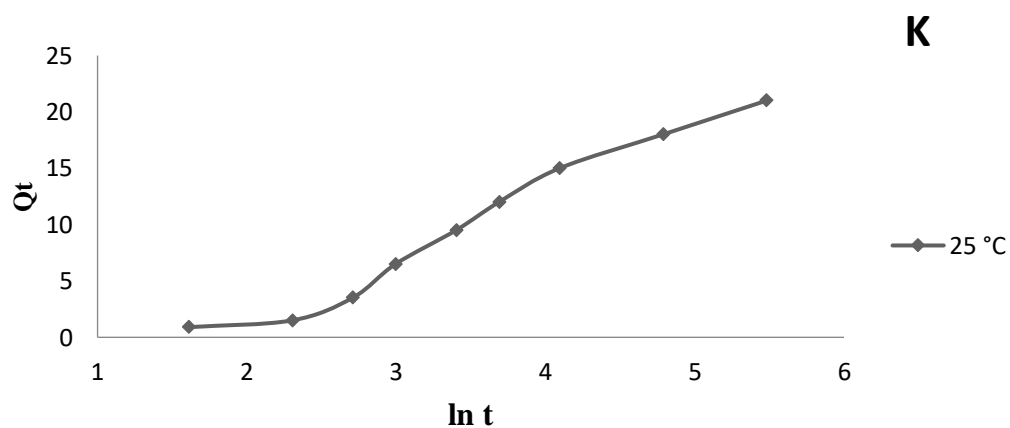


Figure II.8. Evolution de la quantité adsorbée en fonction de Ln (t).

Les résultats illustrés II.6 dans le tableau montrent que l'adsorption de VC ne suit pas le modèle d'Elovich car le coefficient de détermination $R^2 < 0,99$.

II.5. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption de VC, à 25, 40 et 55°C, par le kaolin et le kaolin modifié, sont représentées sur la figures II.8, en coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant, Q_e (mg g^{-1}), en fonction de la quantité de VC restante en solution à l'équilibre, C_e (mg L^{-1}).

Suite à l'étude cinétique établie précédemment, un temps d'équilibre de 120 minutes a été considéré pour la suite des travaux.

Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles et al. [7] en quatre principales classes, pour les solutions diluées. L'interprétation du mécanisme mis en jeu, associé à ces isothermes, est basée sur leur pente initiale et la forme de ces courbes aux fortes concentrations du soluté. En utilisant cette classification, les isothermes expérimentales obtenues sont de type L (Langmuir). Ce type d'isotherme est caractérisé par une pente décroissante au fur et à mesure que la concentration à l'équilibre augmente, vrai semblablement à cause de la diminution du nombre de sites d'adsorption vacants, suite au recouvrement progressif de la surface du matériau. Dans ce type d'adsorption, il n'existe pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

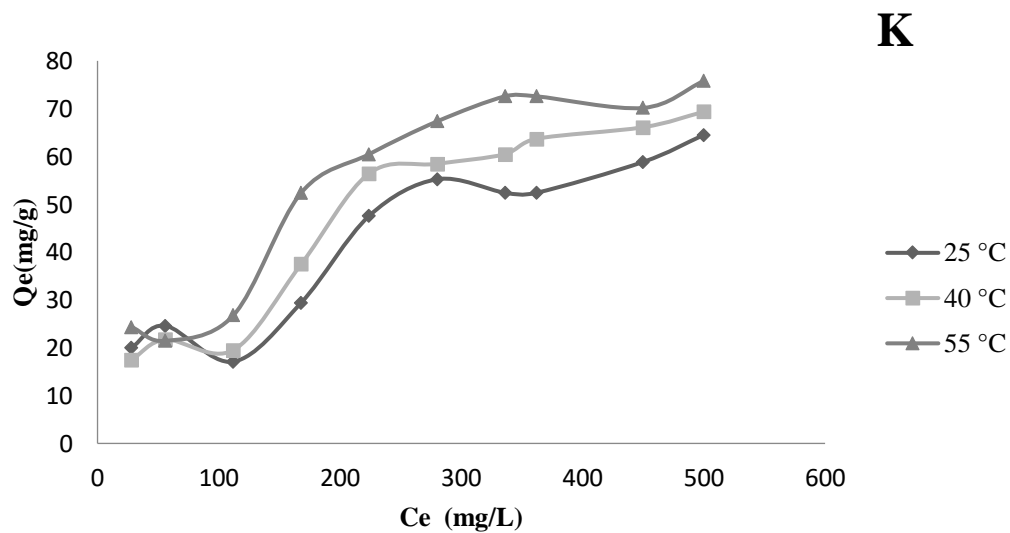


Figure II.9a. Isothermes d'adsorption de kaolin brute.

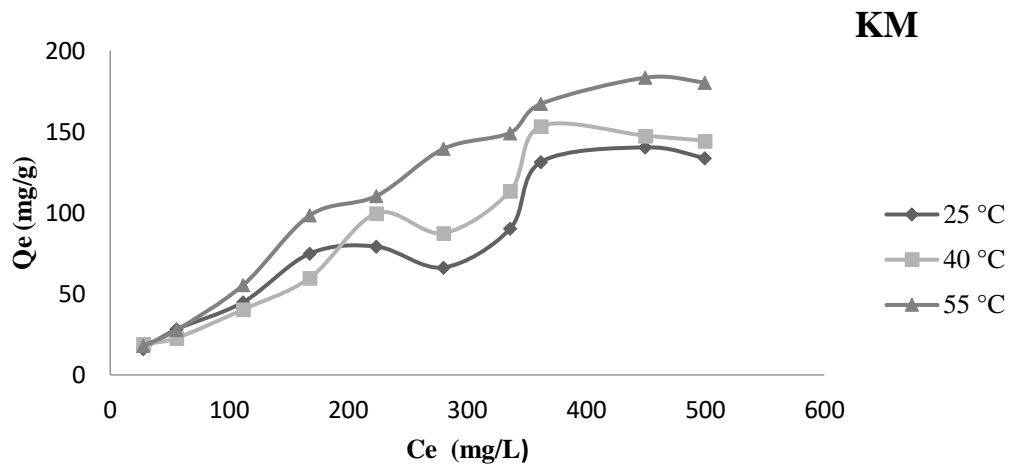


Figure II.9b. Isothermes d'adsorption de kaolin modifié.

Les isothermes d'adsorption du VC ont la même allure à différentes températures, elles révèlent que lorsque la concentration de VC augmente, la quantité adsorbée augmente jusqu'à un stade bien défini, ce qui montre que le VC s'adsorbe de manière homogène. La capacité d'adsorption maximale est de l'ordre de 180 mg g^{-1} à $T = 55 \text{ °C}$ pour le kaolin modifié.

L'isotherme présente un palier d'équilibre indiquant la saturation des sites actifs, donc formation d'une monocouche.

II.6. Affinité d'adsorption

L'affinité d'adsorption est la quantité de VC adsorbée par les échantillons, à une température donnée, par rapport à la concentration à l'équilibre. Cette affinité relative aux différents kaolins, mesurée à 55 °C , est représentée sur la figure II.10

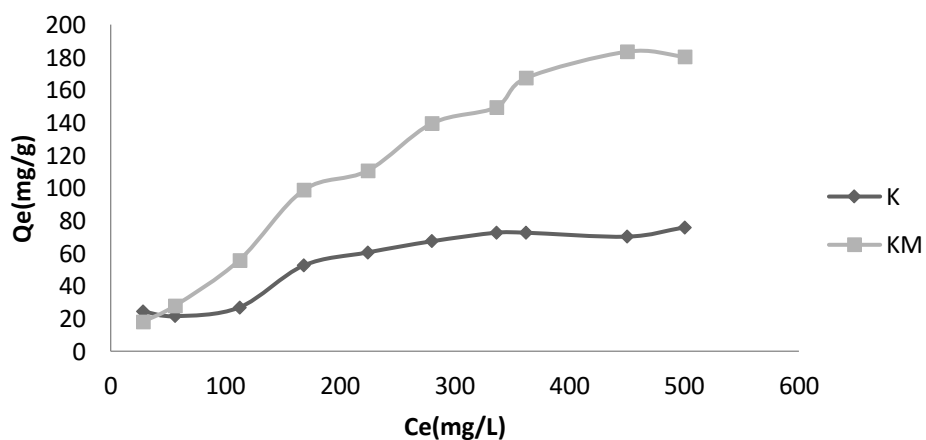


Figure II.10. Adsorption de kaolin et kaolin modifié à température 55 °C .

Nous remarquons que le kaolin modifié KM présente la plus grande affinité, tandis que la kaolin K manifeste la plus petite capacité de fixation avec une quantité égal 180,40 mg.g⁻¹ et 75,80 mg.g⁻¹ respectivement, ce qui prouve l'efficacité de la modification sur la capacité d'adsorption.

II.7. Description des isothermes

II.7.1. Généralités

L'ajustement des données expérimentales par les différentes équations d'isotherme représente un aspect important de l'analyse des données. La corrélation de ces derniers, à l'équilibre, par des équations empiriques ou théoriques est essentielle pour la simulation pratique de systèmes d'adsorption. Parmi les modèles disponibles, ceux de Langmuir et de Freundlich sont largement utilisés, grâce essentiellement à la simplicité avec laquelle on peut les linéariser à travers la méthode des moindres carrés. Nous examinerons ces deux modèles classiques, en vue de décrire les isothermes expérimentales.

II.7.2. Isotherme de Langmuir

Langmuir, considérant les hypothèses suivantes, une surface librement atteinte, des sites localisés sans interaction mutuelle et énergétiquement équivalent, propose dans le cas d'une adsorption mono moléculaire, la formule générale suivante [8] :

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{II.11})$$

Où : Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg g⁻¹).

Q_m : Quantité adsorbée à saturation (capacité d'une monocouche) (mg g⁻¹).

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

K_L : Constante d'équilibre d'adsorption, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L mg⁻¹).

La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante :

$$C_e/Q_e = 1/Q_m \cdot K_L + C_e / Q_m \quad (\text{II.12})$$

Si cette équation est vérifiée, on doit obtenir en coordonnées $C_e/Q_e = f(C_e)$ une droite de pente $1/Q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_m \cdot K_L$. Les principaux résultats figurent dans le tableau II.8.

Tableau II.8. Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir.

Echantillon	T (°C)	Q _m (mg g ⁻¹)	K _L (L mg ⁻¹)	R ²
K	25	90,90	0,0041	0,691
	40	111,11	0,0036	0,747
	55	111,11	0,0050	0,871
KM	25	333,33	0,0015	0,584
	40	500	0,0009	0,479
	55	1000	0,0006	0,755

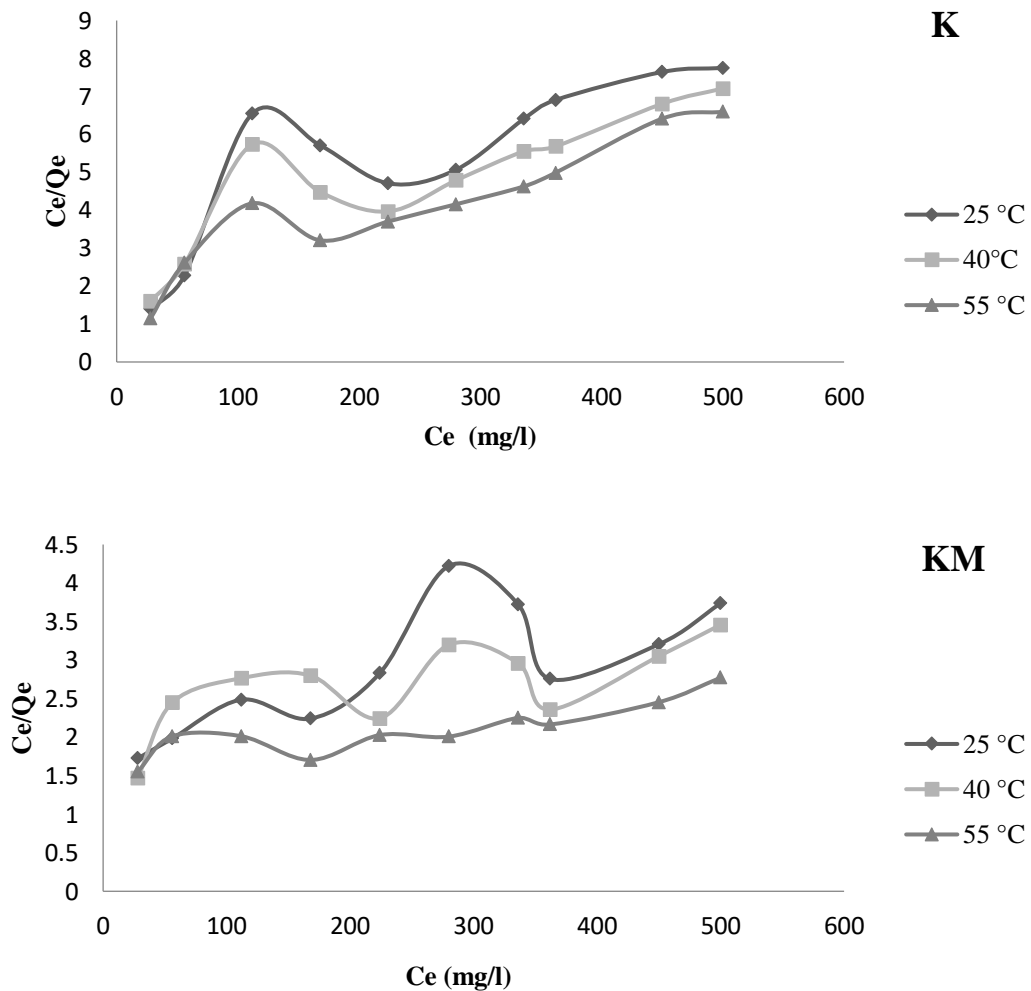


Figure II.11. Isothermes d'adsorption de Violet cristallisé d'après le modèle de Langmuir.

On remarque que le modèle de Langmuir ne décrit pas les isothermes expérimentales, car le coefficient de détermination, R², est globalement < 0,90.

II.7.3. Isotherme de Freundlich

Freundlich considère qu'il y a différents types de sites d'adsorption d'énergie différente, distribués selon une loi exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption. Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites. L'équation de Freundlich ne prévoit pas de limite supérieure, ce qui confine son application aux milieux dilués. Bien qu'empirique, le modèle de Freundlich est très employé pour caractériser les systèmes solution-solide. Il se présente sous la formule suivante [9] :

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{(II.13)}$$

Où : Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg g^{-1}).

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

K_F : Constante tenant compte de la capacité d'adsorption (L g^{-1}).

n : Constante tenant compte de l'intensité d'adsorption.

Les valeurs de $n > 1$ indiquent une adsorption favorable, des valeurs de $n < 1$ révèlent une faible adsorption.

Lorsque l'adsorption suit le modèle de Freundlich, le tracé de $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$ est une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_F$. Les paramètres de linéarisation sont représentés dans le tableau II.9.

Tableau II.9. Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich.

Echantillon	T (°C)	K_F	n	R^2
K	25	40,92	2,450	0,984
	40	12,24	1,937	0,973
	55	76,20	2,481	0,977
KM	25	2,35	1,366	0,956
	40	1,21	1,250	0,959
	55	0,99	1,161	0,984

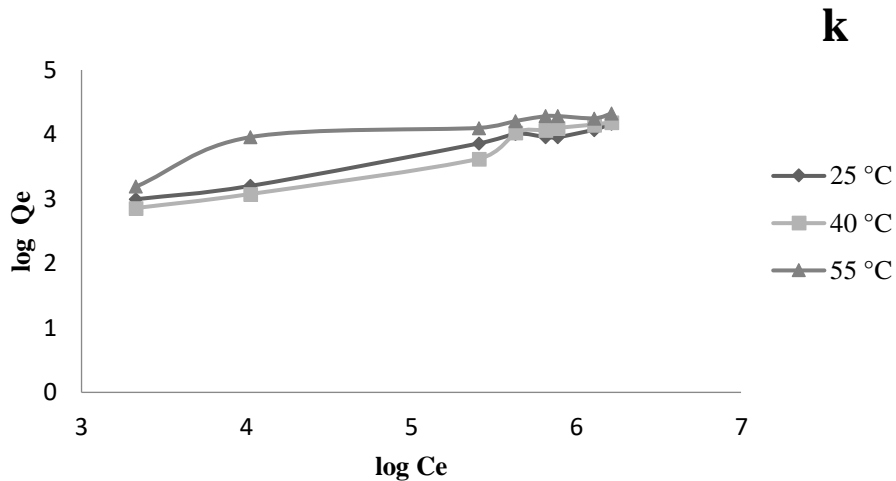


Figure II.12a. Isothermes d'adsorption de violet cristallisé par K d'après le modèle de Freundlich.

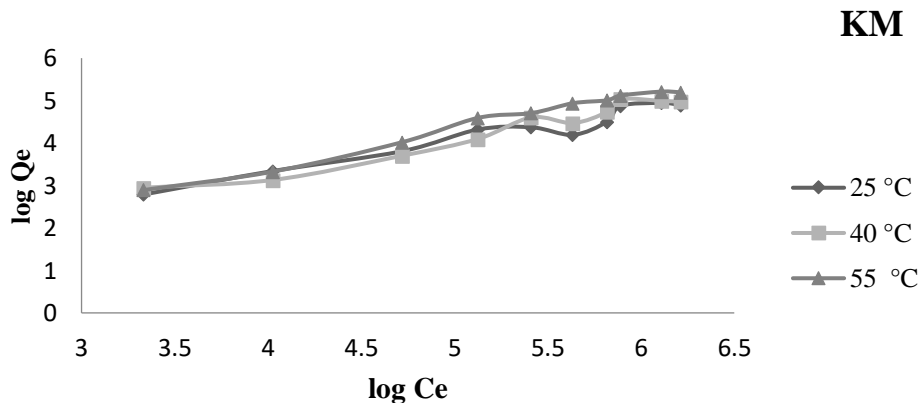


Figure II.12b. Isothermes d'adsorption de violet cristallisé par KM d'après le modèle de Freundlich.

D'après les résultats de tableau II.9, l'ajustement des données expérimentales par le modèle de Freundlich s'avère meilleur, comparativement au modèle de Langmuir. Le coefficient de détermination est en effet dans beaucoup de cas $R^2 \geq 0,97$.

II.7.4. Modèle de Dubinin-Kaganer-Radushkevick (DRK)

Le modèle Dubinin-Kaganer-Radushkevick [10] est utilisé pour représenter l'interaction entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant selon l'équation suivante

$$\ln Q_e = \ln Q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (\text{II.14})$$

Dont :

Q_e: quantité adsorbée (mol/g) ;

β: constante reliée à l'énergie d'adsorption (mol²/J²) ;

Q_m: capacité de saturation théorique (mol/g) ;

ε: potentiel Polanyi (kJ/mol) ;

$$\varepsilon = RT \ln (1 + (1/C_e)) \quad (\text{II.15})$$

R: constante de gaz (8.314 J/mol K) ;

T: température adsorbée (K) ;

Alors l'énergie E (kJ mol⁻¹):

$$E = 1/\sqrt{2}\beta \quad (\text{II.16})$$

Les résultats sont représentés dans le tableau (II.10).

Tableau II.10: Paramètres du modèle de Dubinin-Kaganer-Radushkevick.

Echantillons	T (°C)	β	Q _m (mg g ⁻¹)	E (kJ/mol)	R ²
K	25	1,00E-03	43,51	0,022	0,342
	40	1,00E-04	49,55	0,070	0,475
	55	1,49E-01	21,69	0,002	0,791
KM	25	0,001	50,04	0,020	0,655
	40	1,00E-04	82,93	0,070	0,603
	55	1,00E-03	121,02	0,022	0,466

L'isotherme de Dubinin Radushkevich est généralement appliquée pour exprimer le mécanisme d'adsorption avec une distribution d'énergie gaussienne sur une surface hétérogène. La valeur de l'énergie apparente calculée dans le modèle DKR aide également à prédire la nature du processus d'adsorption, c'est-à-dire adsorption physique ou chimiosorption. Les résultats indiquent que le modèle ne décrit pas les isothermes d'adsorption.

II.7.5. Isotherme de Temkin

Le modèle de Temkin [11] utilisé possède l'avantage de pouvoir représenter les résultats sur des gammes de concentrations étendues et permet d'accéder à la variation de l'énergie d'ad-

sorption. La principale hypothèse est que le terme d'affinité diminue linéairement avec l'augmentation de l'adsorption sur la surface du matériau. Cette baisse d'affinité est liée aux interactions entre molécules si la surface de l'adsorbant est uniforme, dans le cas d'une surface non uniforme, ces interactions entre molécules peuvent se superposer à ceux dus à l'hétérogénéité de la surface.

L'isotherme de Temkin a été généralement présentée par l'équation suivante:

$$Q_e = RT(\ln K C_e)/b \quad (\text{II.17})$$

$R=8.314 \text{ J/mol K}$

$T=\text{Température (K)}$;

$K=\text{constante de Temkin (L/mg)}$ correspondant à l'énergie maximale de liaison

$B=RT/b$ est liée à la chaleur d'adsorption.

La forme linéaire de l'équation II.17 est la suivante :

$$Q_e = (RT/b) \ln K + (RT/b) \ln C_e \quad (\text{II.18})$$

Le tracé de Q_e en fonction de $\ln C_e$ permet la détermination de B et K à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine respectivement. Les paramètres sont regroupés dans le tableau II.11.

Tableau II.11 : Paramètres du Modèle du Temkin pour VC.

Echantillons	T(°C)	B (mg/g)	K (L/g)	R ²
K	25	16,54	14,56	0,792
	40	1,652	9,96	0,785
	55	21,75	15,28	0,879
KM	25	42,51	27,96	0,832
	40	50,31	31,83	0,854
	55	63,3	31,21	0,941

L'isotherme de Temkin contient un facteur qui prend explicitement en compte les interactions adsorbant-adsorbé. En ignorant les valeurs extrêmement faibles et élevées des concentrations, ce modèle suppose une distribution uniforme des énergies de liaison entre les molécules adsorbées et l'adsorbant. Les résultats montrent que le modèle ne décrit pas les isothermes d'adsorption avec R^2 assez faible.

II.8. Grandeurs thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence le changement de l'énergie libre de Gibbs, ΔG , de l'enthalpie, ΔH , et de l'entropie, ΔS , permettent de prévoir la spontanéité d'un processus d'adsorption. D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un effet thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$). La mesure de la chaleur ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption [12].

Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation de Van't Hoff:

$$\ln K_d = (-\Delta H/R.T) + (\Delta S/R) \quad (\text{II.19})$$

Où : K_d : Coefficient de distribution.

ΔH : Enthalpie (Joule mole⁻¹).

ΔS : Entropie (Joule mole⁻¹ K⁻¹).

T: Température absolue (K).

R: Constante des gaz parfaits (8,314 Joule mole⁻¹ K⁻¹).

Le coefficient de distribution représente le rapport entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration dans la solution, soit:

$$K_d = Q_e / C_e \quad (\text{II.20})$$

Le tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$, pour l'ensemble des échantillons, est représenté sur la figure II.12.

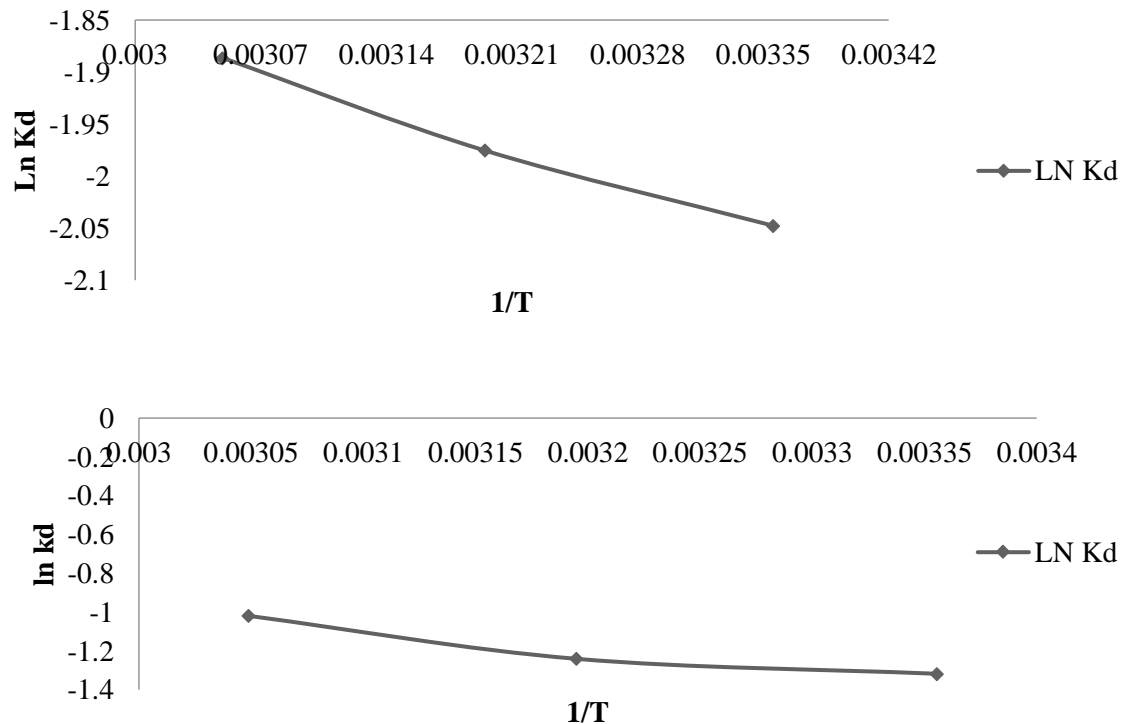


Figure II.13. Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$.

A partir des tracés de la figure II.13, nous avons pu accéder aux paramètres de linéarisation, lesquels représentent les grandeurs thermodynamiques. Ces dernières sont regroupées dans le tableau II.13.

Tableau II.13: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du violet cristallisé sur kaolin brute et modifié.

Echantillon	ΔH (J/mole)	ΔS (J/mole)	ΔG (J/mole)			
			25°C	40°C	55°C	R ²
K	4,357	0,0024	3,633	3,597	3,561	0,992
KM	8,024	0,0157	3,329	3,093	2,857	0,913

Les valeurs positives de ΔH° montrent que l'adsorption de violet cristallisé est endothermique, de nature physique [13]. Les valeurs positives de ΔS suggèrent une augmentation du désordre lors de l'adsorption.

Les valeurs positives de ΔG pour les deux échantillons indiquent que le processus d'adsorption n'est pas spontané aux températures étudiées. Cependant, les valeurs de ΔG sont diminuées avec l'augmentation de température ce qui montre que l'adsorption devient thermodynamiquement plus favorable à des températures plus élevées. Les faibles valeurs ΔG pour KM que pour K, suggère que la KM est un meilleur adsorbant dans des conditions de température plus élevée.

II.9. Comparaison de l'adsorption de violet cristallisé sur différents adsorbants

Tableau II.14. Quantité adsorbée de violet cristallisé sur différents adsorbants.

Adsorbants	Qm [mg g ⁻¹]	Références
Charbon actif commercial non traité	84,11	[13]
Bentonite activée par l'acide	278,80	[14]
Kaolin brute	47,17	[15]
Kaolin traité par acide	49,50	[16]
Cas d'étude	KM= 180,40	

Les résultats de tableau II.14, montre que la modification des matériaux augmente la capacité d'adsorption. Les résultats de notre étude montrent que le kaolin modifié a une capacité d'adsorption de violet cristallisé plus élevé par rapport à la majorité des matériaux cité.

II.10. Conclusion

Dans ce chapitre on a étudié l'adsorption de violet cristallisé sur le kaolin K et le kaolin modifié KM. Les paramètres considérés suite à une optimisation sont: pH de la solution 3,2; temps de contact à l'équilibre: 120 min et température = 55°C. L'étude cinétique révèle l'application du modèle pseudo second ordre et la diffusion intra particulaire. Les isothermes d'adsorption montrent que l'augmentation de la température augmente la capacité d'adsorption. La modélisation a montré l'application de modèles de Freundlich. Les grandeurs thermodynamiques indiquent que le processus d'adsorption est non spontané, endothermique de nature physique.

La comparaison de nos résultats avec les résultats de l'adsorption de violet cristallisé sur d'autres matériaux montre que la modification des matériaux augmente la capacité d'adsorption, ainsi que le kaolin modifié a une capacité d'adsorption élevé par rapport la majorité des matériaux notés dans le tableau.

Références bibliographiques

- [1] Cotoruelo LM, Marqués MD, Díaz FJ, Rodríguez-Mirasol J, Rodríguez JJ, Cordero T. Adsorbent ability of lignin-based activated carbons for the removal of p-nitrophenol from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*. 2012;184.
- [2] Ray SS, Gusain R, Kumar N. Adsorption equilibrium isotherms, kinetics and thermodynamics. In: *Carbon Nanomaterial-Based Adsorbents for Water Purification*. ; 2020.
- [3] Lagergren SK. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Sven Vetenskapsakad Handlingar*. 1898;24.
- [4] Ho YS, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*. 1999;34(5).
- [5] Weber WJ, Morris JC. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*. 1963;89(2).
- [6] Chien SH, Clayton WR. Application of Elovich Equation to the Kinetics of Phosphate Release and Sorption in Soils. *Soil Science Society of America Journal*. 1980;44(2).
- [7] Giles CH, Smith D, Huitson A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *J Colloid Interface Sci*. 1974;47(3).
- [8] Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J Am Chem Soc*. 1918;40(9).
- [9] Freundlich HMF. Over the adsorption in solution. *J Phys Chem*. 1906; 57(385471).
- [10] Dubinin L. V, Radushkevich M.M. The equation of the characteristic curve of activated charcoal, *Dokl .Akad. Nauk Sssr* ;1947,327-329(55).
- [11] Temkin M. I. Adsorption Equilibrium and the Kinetics of Processes on Nonhomogeneous Surfaces and in the Interaction between Adsorbed Molecules, *Zhurnal Fiz. skoi Khimii*,1941 ; 296-332(15).
- [12] Lima EC, Hosseini-Bandegharai A, Moreno-Piraján JC, Anastopoulos I. A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. *J Mol Liq*. 2019;273.
- [13] Mahmoodian H, Moradi O, Shariatzadeha B, et al. Enhanced removal of methyl orange from aqueous solutions by poly HEMA-chitosan-MWCNT nano-composite. *J Mol Liq*. 2015;202.

[14] Sarabadan M, Bashiri H, Mousavi SM. Removal of crystal violet dye by an efficient and low cost adsorbent: Modeling, kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2019;36(10).

[15] Aichour A, Zaghouane-Boudiaf H. Synthesis and characterization of hybrid activated bentonite/alginate composite to improve its effective elimination of dyes stuff from wastewater. *Appl Water Sci*. 2020; 10(6).

[16] Sarma GK, Sen Gupta S, Bhattacharyya KG. Removal of hazardous basic dyes from aqueous solution by adsorption onto kaolinite and acid-treated kaolinite: kinetics, isotherm and mechanistic study. *SN Appl Sci*. 2019;1(3).

Conclusion général

CONCLUSION GENERAL

Notre étude a été réalisée dans le cadre d'élimination des polluants industriels, en particulier les colorants textiles par la technique d'adsorption sur un matériau argileux. L'objectif de ce travail consiste à étudier la capacité d'adsorption d'un colorant cationique violet cristallisé sur deux argiles de type 1 :1, il s'agit d'un kaolin et kaolin modifié.

L'adsorption de violet cristallisé est rapide à la cour de dix premier minutes pour les deux kaolins, puis les courbes tendent par la suite vers un palier. L'équilibre est atteint à l'issue de 120 minutes de contact.

Pour déterminer la vitesse et le mécanisme contrôlant le phénomène, quatre modèles cinétiques ont été mis à contribution: le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre, le modèle de diffusion intra-particulaire et le modèle d'Elovich. Les résultats montrent que l'adsorption suit le modèle de pseudo-second ordre.

L'étude de l'affinité montre que le kaolin modifié à une grande affinité à 55°C par rapport le kaolin non modifié avec une capacité d'adsorption égal 180,40 mg. g⁻¹.

D'après la classification de Giles et al, les isothermes d'adsorption obtenues sont de type L

La modalisation de l'isotherme d'adsorption a été étudié sur de 4 modèles: le modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich, le modèle Temkin et le model de DRK. Les résultats montrent que l'adsorption de violet cristallisé est ajustée par le modèle de Freundlich.

Les grandeurs thermodynamiques montrent que les valeurs de l'énergie libre, ΔG , sont positives pour les deux kaolins, ceci implique que le processus est non spontané. Les valeurs positives de ΔH° montrent que l'adsorption de violet cristallisé est endothermique, de nature physique. Les valeurs positives de ΔS suggèrent une augmentation du désordre lors de l'adsorption.

La comparaison de la capacité d'adsorption de violet cristallisé par kaolin et kaolin modifié, avec d'autres matériaux confirme que la modification améliore la capacité d'adsorption, ainsi ces résultats montrent que le kaolin modifié à une grande capacité d'adsorption en comparaison avec les autres matériaux.