

*République Algérienne Démocratique et Populaire*  
*Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique*  
*Université Ibn Khaldoun – TIARET*



*Faculté des Sciences de la Matière*  
*Département de chimie*

## **Mémoire**

*Présenté par :*

*Melle : Bouremla Nour El Houda*

*Melle: Korichi Hassina*

*Pour obtenir le diplôme de*

## **Master**

**Filière : Chimie**

**Spécialité : chimie organique**

**Sujet :**

**Elaboration et caractérisation d'un matériau organo-minéral en vue de l'utilisation dans le traitement des eaux**

**Soutenu le : 27 Juin 2018 Devant le jury :**

• Melle L. BENNABI	MCB	Présidente
• Melle T. BOUMETHRED	MCB	Examineur
• Melle H. SEHIL	MCB	Examineur
• Mr H. BENHEBAL	MCA	Encadreur
• Mme S.LELLOU	MAA	Co-encadreur

# Remerciement **Remerciement**

Ce travail est le fruit d'une collaboration entre le laboratoire de chimie de La Faculté Science de la Matière et laboratoire de science de la nature et de la vie l'université IBN KHALDOUN Tiaret

Avant tout, On doit remercier Dieu tout puissant qui il nous a donné la force pour mener à terme ce travail

On tient à exprimer nos reconnaissances à notre promoteur **Mr BENHEBAL Hadj** et la Co-promotrice **Mme LELLOU Salima** pour la confiance qu'ils nous à témoignés en nous accueillant au sein de laboratoire.

On remercie profondément **Melle BENNABI Lamia MCB** à université d'IBN KHALDOUN de Tiaret D'avoir accepter de présider le jury.

Nous adressons aussi nos sincères remerciements à **Melle. BOUMETHRED Torkia MCB** et **Melle SEHIL Hafitha MCB** enseignantes à l'université d'IBN Khaldoun de Tiaret, d'avoir accepté d'examiner notre travail.

\*

Les mots ne suffiraient pas pour exprimer toute Nos reconnaissances envers **Mr KADI Samir** enseignant à la Faculté de Sciences de la Nature et de la vie pour son soutien tout au long de notre travail ainsi que son aide documentaire et ses encouragements.

Nos remerciements également toute l'équipe du laboratoire de chimie ainsi que tous les membres des laboratoires de recherche et laboratoire d'écologie animal, écologie végétal à Faculté de Science de la Nature et de la Vie

Nous ne pouvons terminer ces remerciements sans y associer nos parents, toute notre famille, notre amis, et toutes les personnes qui ont contribués à la réussite de ce travail

## *Dédicace*

Je dédie ce travail à mes chers parents ; deux personnes exceptionnelles qui, par leur amour, leur dévouement, leur patience et leur soutien inconditionnel m'ont permis d'arriver là où je suis.

À ma chère grande mère Yamina

À ma chère Manel et mon cher neveu Wail

À ma sœur et ma très chère copine Kassina

À mes Chérs frères Houari, Kichem , Walid , Abd elhak

À mes Très chères tantes , mes oncles mes cousins et mes cousines

À mes Chéres amies Amina, Sara , Maroi , Sabrina , Khaira

À tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin, même avec un mot d'encouragement et de gentillesse

*Nour El Kouda*

## *Didécace*

Tous d'abord je tien à dire que ce travail nous trouvons pas facile au contre c'est l'orientation de Allah et notre efforts moral et physique moi et ma très chère sœur Houda et avec les encouragement de toute personne est commencé avec les agent simples et administration suivre par les professeur et enfin je me lève le chapeau devant ma famille ;

Pour l'esprit, mon cher père sous la poussière . Pour mon paradis en cette présence ma chère mère.

je demande à Allah de faire ce travail dans la balance de ses bonnes actions .

pour ma grand mère alhadja.

Pour mon frère Khalil qui était le meilleur père du fait après le père .et Mon frère Mamou qui est né avant lui, est plus grand que moi.

À mes sœurs Fatima , Malika et Fadhila.

A ma sœur Rukaya et son mari Abd el Salam et leurs enfants Haïtham et Muhammad.

A mes deux familles korichi et Maazouzi et à tous les amis du père et de la mère.

À mosala Khadija , la mère des croyants, et tous ceux que je connaissais, les sœurs qui sont encore avec eux, et les autres qui sortent.

A tous mes cheïkhs que ce soit à l'université ou dans les associations et El masdjedes.

A tous ceux que j'ai connus comme un nom, et qu'aucun homme n'a triché.

Vous consacrez tous ce travail à Allah pour en faire une belle finale pour un beau début.

HASSINA



## Liste des abréviations

<b>BP</b>	Bentonite Purifiée
<b>BM</b>	Bentonite Modifiée
<b>BTA</b>	Bleu Triacryl
<b>M</b>	Montmorillonite
<b>K</b>	Kaolinite
<b>Q</b>	Quartz
<b>DRX</b>	Diffraction des Rayon X
<b>FTIR</b>	Infrarouge à Transformé de Fourier
<b>MEB</b>	Microscopie Electronique à Balayage
<b>PHBA</b>	Para Hydroxy- Benzoique Acide

# Liste des tableaux

## CHAPITRE I

<b>Tableau I.1.:</b> Classification des phyllosilicates (d'après Decarreau, 1990)	8
<b>Tableau I.2 :</b> Différences entre adsorption physique et chimique	12

## CHAPITRE III

<b>Tableau III.1:</b> Paramètres cinétiques du pseudo-premier ordre	46
<b>Tableau III.2 :</b> Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre à l'adsorption BTAPar BP et BM	47
<b>Tableau III.3 :</b> Paramètres cinétiques du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption BTA par BP et BM	49
<b>Tableau III.4 :</b> Constantes cinétiques du Modèle de Boyd	50
<b>Tableau III.5 :</b> Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir par BP et BM	53
<b>Tableau III.6 :</b> Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich par BP etBM	55
<b>Tableau III.7:</b> Paramètres de linéarisation du modèle de Temkin pour BP et BM	55
<b>Tableau III.8 :</b> Les paramètres d'optimisation du modèle Sips	56
<b>Tableau III.19:</b> Grandeurs thermodynamiques de la bentonite purifiée et modifiée	60

# Listes des figures

## CHAPITRE I

**Figure I.1 :** Eléments structuraux : les tétraèdres 4

**Figure I.2:** Eléments structuraux : les octaèdres 5

**Figure I.3:** Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicates 2 :1 5

**Figure I.3:** a) Empilement des feuillets d'argile (les surfaces basales, les bordures des particules et les espaces interfeuillets). b) Représentation de l'empilement des feuillets unitaires dans une smectite. 7

## CHAPITRE II

**Figure II.1:** Structure du bleu triacryl 18

**Figure II.2 :** Protocol expérimental 20

**Figure II.2 :** Synthèse du complexe montmorillonite- p-hydroxy benzoïque acide 21

**Figure II.3 :** Illustration de la loi de Bragg 23

**Figure II.4 :** Schéma d'un microscope électronique à balayage 24

**Figure II.4 :** Paramètres influençant sur l'adsorption 28

## CHAPITRE III

**Figure III.1:** Spectres FTIR de la bentonite purifiée et traitée chimiquement 37

**Figure III.2 :** Spectre DRX de la bentonite purifiée et modifiée 38

**Figure III.3 :** Photo M.E.B de la bentonite purifiée et modifiée 40

**Figure III.4:** l'évolution de l'absorbance du bleu triacryl en fonction de la longueur d'onde 41

**Figure III.5:** Evolution de l'absorbance en fonction de la concentration du bleu triacryl 42

**Figure III.6 :** L'influence du rapport S/L sur l'adsorption de BTA par bentonite 42

<b>Figure III.7 :</b> L'influence du rapport S/L sur l'adsorption de BTA par bentonite modifiée	43
<b>Figure III.8 :</b> Effet du pH sur l'adsorption de BTA par la BP et BM	44
<b>Figure III.9 :</b> L'effet du pH de contact sur la fixation de BTA par BP et BM	45
<b>Figure III.10 :</b> Application du modèle de pseudo- ordre 1 à l'adsorption de BTA par BP et BM	46
<b>Figure III.11 :</b> Application du modèle de pseudo second - ordre à l'adsorption BTA par BP et BM	47
<b>Figure III.12 :</b> Application du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption BTA par BP et BM	48
<b>Figure III.13:</b> Application du modèle de diffusion de Boyd à l'adsorption du bleu triacryl par la bentonite purifiée et modifiée	50
<b>Figure III.14:</b> Isothermes d'adsorption du bleu triacryl par la bentonite purifiée et modifiée	51
<b>Figure III.15:</b> Affinité d'adsorption du BTA par la bentonite purifiée et modifiée	52
<b>Figure III.16:</b> Evolution du facteur de séparation de la bentonite purifiée en fonction de la concentration initiale de BTA	54
<b>Figure III.17:</b> Evolution du facteur de séparation de la bentonite modifiée en fonction de la concentration initiale de BTA	54
<b>Figure III.18:</b> Isothermes du modèle de Sips appliqué à la bentonite purifiée lors de l'adsorption de BTA, 25, 30 et 40°C	57
<b>Figure III.19 :</b> Isothermes du modèle de Sips appliqué à la bentonite modifiée lors de l'adsorption de BTA, 25, 30 et 40°C	58
<b>Figure III.20:</b> Variation du coefficient de distribution en fonction de 1/T de la bentonite purifiée et modifiée	59

# Sommaire

## Liste des abréviations

## Liste des tableaux

## Liste des figures

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

### *Chapitre I : bibliographie*

I.1. Généralités sur les argiles .....	4
I.2. Classification et structure des minéraux argileux.....	4
I.2.1. Structure de minéraux argileux .....	4
I.2.2. Classification des argiles .....	6
I.2.2.1. Minéraux à 7 Å.....	6
I.2.2.2. Minéraux à 10 Å.....	6
I.2.2.3. Minéraux à 14 Å.....	6
I.2.2.4. Minéraux Interstratifiés .....	6
I.3. Structure des smectites et composition des feuillets .....	6
I.4. Les argiles montmorillonitiques (bentonites).....	8
I.4.1. Aspects, structure et composition.....	9
I.4.1.1.Hypothèse d'Hoffman .....	9
I.4.1.2.Hypothèse de Mc Conald .....	9
I.4.1.3.Hypothèse d'Edelmann .....	9
I.4.2. Caractéristique physique des Montmorillonites .....	10
I.4.3.La bentonite en Algérie .....	10
I.5. Les polymères .....	10
I.5.1. Généralités sur Les polymères : .....	10
I.5.2.Classification des réactions de polymérisation : .....	10
I.5.2.1. Polycondensation .....	10
I.5.2.2. Polymérisation en chaîne ou par polyaddition .....	10
I.5.3. Les polymères synthétiques.....	11
I.6. Généralité sur l'adsorption .....	11
I.6.1. Mécanisme de l'adsorption .....	11
I.6.2. Type d'adsorption .....	11
I.6.3. Adsorption physique : .....	12

I.6.4. Adsorption chimique : .....	12
I.6.5. Principaux facteurs influant sur l'adsorption .....	12
I.6.6. Cinétique d'adsorption .....	13
I.6.7. Isotherme d'adsorption .....	13
Bibliographie.....	15

## ***Chapitre II : matériels et méthodes***

II.1. Objectif de travail .....	17
II.2. Date et lieu de travail .....	17
II.3. Produits et matériels utilisés .....	17
II.3.1. Produits chimiques.....	17
II.3.2. Les dispositifs expérimentaux.....	17
II.3.3. L'argile.....	18
II.3.4. Bleu triacryl .....	18
II.4. Protocole expérimental.....	19
II.4.1. Purification de la bentonite .....	19
II.4.1.1. Sédimentation :.....	19
II.4.1.2. Décarbonatation du minerai :.....	19
II.4.1.3. Destruction de la matière organique par H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	19
II.4.1.4. Séchage et tamisage .....	19
II.4.2. Préparation de la montmorillonite modifiée (nanocomposite).....	22
II.5. Méthodes instrumentales d'analyses.....	22
II.5.1. Diffraction des rayons X :.....	22
II.5.2. Microscopie électronique à balayage : .....	23
II.5.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier .....	24
II.5.4. Spectrophotométrie UV /visible.....	25
II.6. Adsorption du bleu triacryl.....	25
II.6.1. Détermination de la longueur d'onde spécifique de bleu triacryl :.....	25
II.6.2. Courbe d'étalonnage : .....	26
II.6.2. Optimisation des paramètres influençant sur l'adsorption.....	26
II.6.2.1. Rapport solide /liquide:.....	26
II.6.2.2. Effet de pH :.....	26
II.6.2.3. Temps de contact : .....	27
II.6.2.4. Effet de la concentration et la température : .....	27
II.7. Modélisation des cinétiques .....	27
II.7.1. Modèle du pseudo-premier ordre :.....	27

II.7.2. Modèle du pseudo-deuxième ordre : .....	29
II.7.3. Modèle de diffusion intra-particulaire .....	29
II.7.4. Modèle de diffusion de Boyd.....	30
I.8. Isothermes d'adsorption : .....	31
II.8.1 Description des Isothermes d'adsorption .....	32
II.8.1.1 Modèles d'isothermes linéaires .....	32
II.8.1.2. Modèles d'isothermes non linéaires.....	33
I.9. Les grandeurs thermodynamiques :.....	33
Bibliographique .....	35

### ***Chapitre III :***

## ***Caractérisation et adsorption du bleu triacryl par les Nanocomposites***

III.1. Caractérisation de la bentonite purifiée et modifiée .....	36
III.1.1 Analyse par FTIR: .....	36
III.1.2. Analyse par diffraction des rayons X .....	37
III.1.3. Microscopie électronique à balayage.....	39
III.2. Adsorption du bleu de triacryl par la bentonite purifiée et modifiée .....	41
III.2.1. Détermination de la longueur d'onde spécifique .....	41
III.2.2. Courbe d'étalonnage .....	41
III.2.3. Rapport solide-liquide : .....	42
III.2.4. Effet du pH : .....	43
III.2.5 Temps de contact : .....	45
III.2.6. Etude cinétiques :.....	45
III.2.6.1. Modèle de pseudo premier ordre : .....	46
III.2.6.2. Modèle de pseudo-second ordre : .....	47
III.2.6.3. Modèle de diffusion intra-particulaire : .....	48
III.2.6.4. Modèle de diffusion de Boyd : .....	49
III.3. Isotherme d'adsorption : .....	50
III.4. Affinité d'adsorption .....	51
III.5. Description des isothermes d'adsorption : .....	52
III.5.1. Les modèles d'adsorption .....	52
III.5.1.1. Modèle du Langmuir : .....	52
III.5.1.2. Modèle du Freundlich .....	55
III.5.1.3. Modèle de Temkin : .....	55

III.5.1.4. Modèle de Sips : .....	56
III.6. Grandeurs Thermodynamiques.....	56
Bibliographie.....	61
Conclusion .....	62



# Introduction générale

## Introduction générale

L'utilisation intensive et généralisée des colorants dans plusieurs domaines industriels comme les textiles, l'imprimerie, la teinture et alimentaires a produit une grande quantité d'eaux usées colorant esparses que certains colorants et leurs produits de dégradation peuvent être cancérigènes et toxiques, et par conséquent, l'élimination des colorants dans les eaux usées devient un enjeu important dans la protection de l'environnement [1]. Différentes techniques telles que l'adsorption, l'oxydation, la réduction, la filtration électrochimique et membranaire ont été appliquées pour l'élimination de ces polluants des effluents industriels [2, 3]. Les techniques d'adsorption se sont avérées efficaces pour abaisser la concentration de colorant des effluents industriels en utilisant des adsorbants tels que le charbon actif, les boues activées, la chitine, les argiles et autres [4].

Les argiles naturelles algériennes, par exemple la bentonite, la kaolinite, l'illite, la chlorite, etc. sont des matériaux très abondants à faible coût et à texture poreuse. En raison de leur stabilité chimique, leur surface spécifique, leur capacité d'adsorption élevées et de leurs propriétés structurales peuvent être utilisées pour éliminer les colorants des effluents. Les argiles peuvent adsorber les substances organiques soit sur leurs surfaces externes, soit dans leurs espaces interlamellaires, par interaction ou substitution des cations échangeables dans ces espaces [5].

L'une des méthodes pour obtenir des argiles absorbantes à haute capacité d'adsorption est leur modification par un polymère. Des recherches antérieures ont démontré que les modificateurs organiques pouvaient modifier les propriétés de surface des argiles de particules hydrophiles en particules hydrophobes, puis augmenter significativement leur affinité pour les contaminants organiques [6].

C'est dans ce contexte que nous avons réalisé la modification d'une argile locale de type bentonite de la région de Mostaganem par le p-hydroxy benzoïque acide

Ce manuscrit est subdivisé en trois grands chapitres. Le premier est consacré à une étude bibliographique relative aux minéraux argileux, les polymères et à l'adsorption. Le principe des différentes techniques de caractérisation (DRX, FTIR et MEB) et les différents modèles utilisés lors de l'adsorption d'un colorant cationique utilisé en industrie textile (bleu triacryl) par la bentonite purifiée et modifiée ont été abordés dans le second chapitre.

Le troisième chapitre est consacré à la caractérisation, de la bentonite purifiée et modifiée, et à l'utilisation de ces matériaux comme support adsorbant du bleu triacryl. Différents paramètres ont été considérés, tels que le pH de la solution, le ratio solide/solution, le temps, la concentration et la température. Nous nous sommes intéressés aussi, dans ce dernier chapitre, à l'étude cinétique, thermodynamique et une détermination des isothermes théoriques.

## Bibliographie

- [1] Lain-Chuen Juang, Cheng-Cai Wang, Chung-Kung Lee and Ting-Chu Hsu, Dyes adsorption onto organoclay and MCM-41, *J. Environ. Eng. Manage.* 17(1): 9-38 (2007).
- [2] Qin, J., Zhang, Q., Chuang, K.T. Catalytic wet oxidation of p-chlorophenol over supported noble metal catalysts. *Appl. Catal. B: Environ.* 29: 115-123 (2001).
- [3] Fujitani, T, Nakamura, J. The chemical modification seen in the Cu/ZnO methanol synthesis catalysts. *Appl. Catal. A: Gen.* 191: 111-129 (2000).
- [4] Tahir H. Comparative Trace Metal Contents in Sediments and Liquid Waste from Tanneries and the Removal of Chromium Using Zeolite-5A, *Electronic Journal of Environmental Agriculture and Food Chemistry EJEAFCHE*, 4(4), 1021–1032 (2005).
- [5] Bouras O. Chamj T. Houari H. Bollinger J.C. Baudu M., *Environ. Technol.*, , 21, 405-411(2002).
- [6] Jia-Qian Jiang, Zhiqiang Zeng, Comparison of modified montmorillonite adsorbents Part

# Chapitre I

## Bibliographie

## 1.1. Généralités sur les argiles

### Définition

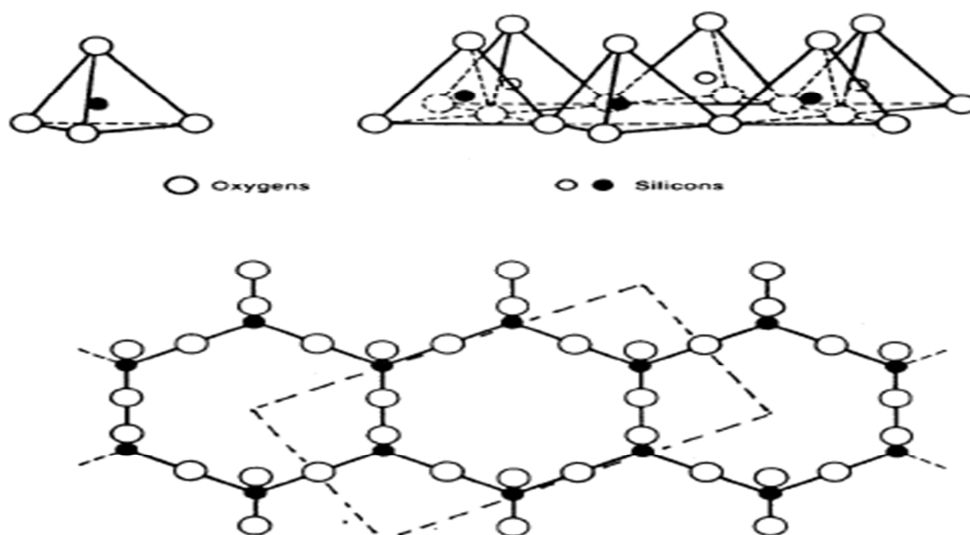
Il existe plusieurs définitions des argiles. Le terme argile désigne un ensemble d'espèces minérales, une famille de roches, une catégorie de sols ou encore une classe granulométrique. Sous cette appellation générique se cache une grande variété de matériaux, dont le point commun est de posséder des minéraux argileux, qui eux sont de nature bien précise : ils sont à base de silicates et leur structure confère à ces matériaux, comparativement à d'autres types de sols ou de roches, des propriétés bien spécifiques quant à leur interaction avec l'eau.

## 1.2. Structure et classification des minéraux argileux

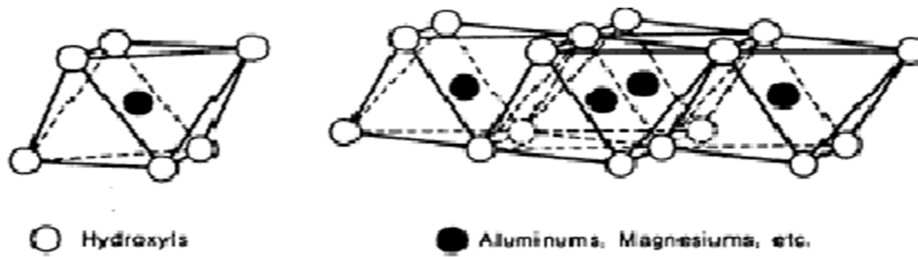
### 1.2.1. Structure de minéraux argileux

Les silicates constituent le modèle de base. Elles sont formées par un agencement de tétraèdres dans lesquels un atome de Si est entouré de quatre atomes d'Oxygènes (**Fig.1.1**)

Les tétraèdres s'agencent en se partageant les oxygènes en maille hexagonale (**fig I.1**). Les hexagones s'agencent et forment une double chaîne. Dans les phyllosilicates, les tétraèdres forment des feuillets composés de six tétraèdres. Les Oxygènes non partagés pointent tous dans la même direction. Le feuillet octaédrique est composé d'un cation central et six OH<sup>-</sup>. Il est constitué de deux plans de (OH) ou d'Oxygène (**Fig. I.2**).



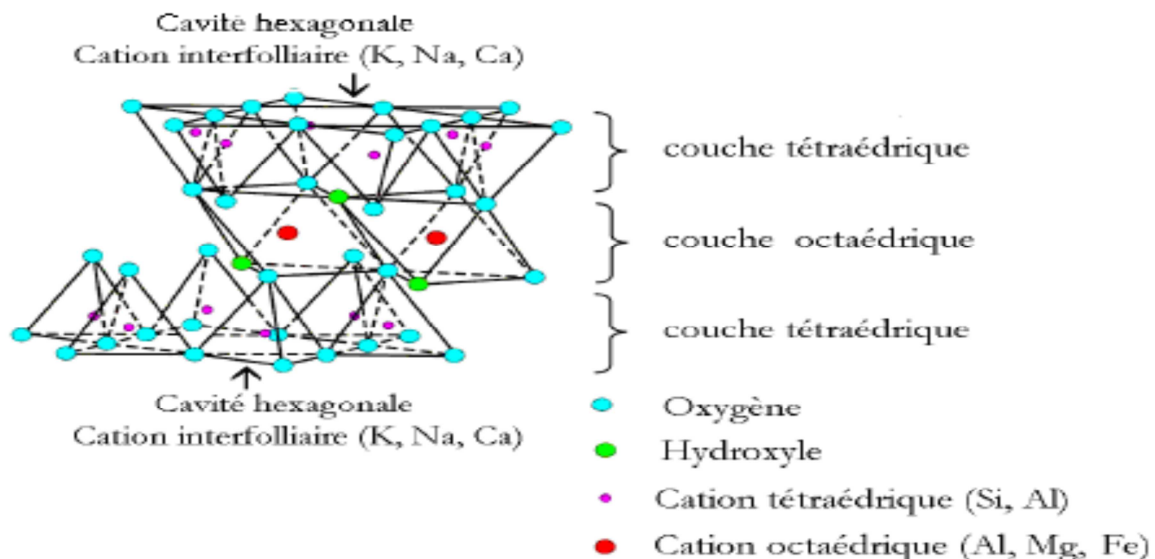
**Figure I.1** : Eléments structuraux : les tétraèdres



**Figure I.2:** Eléments structuraux : les octaèdres

L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions  $O^{2-}$  et  $OH^-$  [1]. Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques ( $O^{2-}$  et  $OH^-$ ) et tétraédrique ( $O^{2-}$ ). Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables ( $Si^{+4}$ ,  $Al^{+3}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ ) en position tétraédrique ou octaédrique. Ces éléments s'organisent suivant un plan pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace inter foliaire (**Fig. I.3**).

Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par  $Al^{+3}$  (ou un autre ion métallique trivalent), la structure dénommée dioctaédrique. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle trioctaédrique



**Figure I.3:** Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicates 2 : 1

## **I.2.2. Classification des argiles**

### **I.2.2.1. Minéraux à 7 Å**

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å.

### **I.2.2.2. Minéraux à 10 Å**

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å.

### **I.2.2.3. Minéraux à 14 Å**

Le feuillet est constitué par l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires. Son épaisseur est d'environ 14 Å.

### **I.2.2.4. Minéraux Interstratifiés**

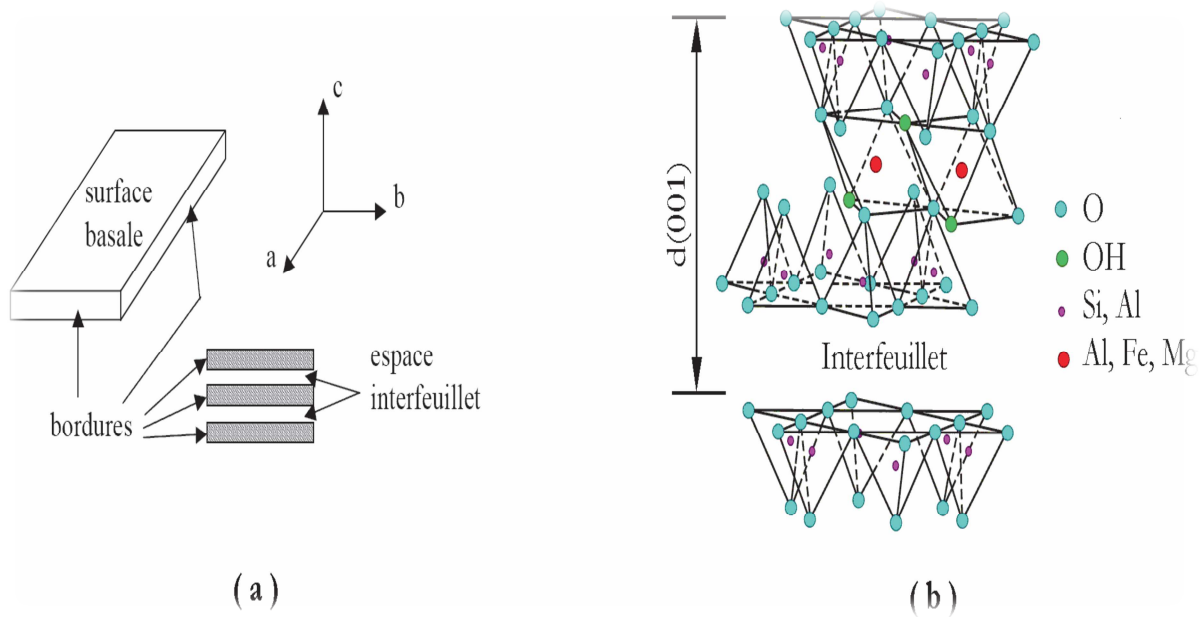
L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus [2].

## **I.3. Structure des smectites et composition des feuillets**

Les smectites sont des phyllosilicates constituées de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (phyllosilicates 2 :1). Les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite, la beidellite, et la saponite. Ils sont composés de particules plates d'un diamètre allant de quelques microns à plusieurs centaines de microns. Ces particules sont elles-mêmes constituées d'un empilement de feuillets unitaires, donnant la structure présentée dans la figure I.3.a, qui montre les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces inter feuillets.

La formule générale d'une demi-maille est  $\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Al}_{(2-x)}\text{R}_x(\text{OH})_2\text{CE}_x.n\text{H}_2\text{O}$ , où CE symbolise les cations échangeables et R représente le magnésium dans les montmorillonites. (On trouve cependant de nombreuses variétés chimiques où R représente des cations comme  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Mn}^{2+}$ ).





**Figure I.3:** a) Empilement des feuillets d'argile (les surfaces basales, les bordures des particules et les espaces interfeuillets). b) Représentation de l'empilement des feuillets unitaires dans une smectite.

Des substitutions cationiques existent le plus souvent aussi bien dans les couches octaédriques ( $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$  par  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ ), entraînant un déficit de charges dans le feuillet, qui devient négativement chargé. La charge élevée de ces argiles est due essentiellement aux substitutions isomorphiques. Cette charge est donc permanente, négative et dépendante du pH. Des cations compensateurs viennent alors se placer dans l'espace interfoliaire pour combler le déficit de charge ; en se situant aux endroits les moins encombrés et les plus proches des centres déficitaires.

Des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire, dont le degré d'hydratation dépend de la nature du cation hydraté et de l'humidité relative [3]. Cette possibilité de « gonflement des espaces interfoliaires conduit à désigner ces argiles par le terme « argiles gonflantes ». D'un point de vue textural, les smectites sont généralement constituées de feuillets de grande extension latérale, associés les uns aux autres en nombre très variable selon l'humidité et la nature du cation échangeable [3].

**Tableau I.1.:** Classification des phyllosilicates (d'après Decarreau, 1990) [4]

Type de feuillet	Nature du minéral	Formule générale	Caractère de la couche octaédrique	Substitution en couche octaédrique	Substitution en couche tétraédrique	Equidistance entre les couches
1/1	Kaolinite	$\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	Di	Sans	Sans	Stable
	Halloysite	$\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Di	Sans	Sans	Variable
	Dombassite	$\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{Al}_{2+x/3}\text{O}_5(\text{OH})_4$	Di	Avec	Sans	Stable
	Antigorite	$\text{Si}_2(\text{R}^{2+}_3)\text{O}_5(\text{OH})_4$	Tri	Sans	--	Stable
	Berthiéline	$\text{Si}_{2-x}(\text{R}^{2+}_x)(\text{R}^{3+}_x\text{R}^{2+}_{3-x})\text{O}_5(\text{OH})_4$	Tri	Avec	--	Stable
2/1	Pyrophyllite	$\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Di	Sans	Sans	Stable
	Montmorillonite	$\text{Si}_4(\text{Al}_{2-x}\text{R}_{2+x})\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{CEx} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Di	Sans	Avec	Variable
	Beidellite	$(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Cex}$	Di	Avec	Sans	Variable
	Vermiculite	$(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)(\text{Al}_{2+y/3})\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{CEx-y}$	Di	Avec	Avec	Variable
	Illite	$(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Kx}$	Di	Avec	--	Stable
	Talc	$\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Tri	Sans	--	Stable
	Stévensite	$\text{Si}_4(\text{Mg}_{3-x}\text{R}^+_x)\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{CEx}$	Tri	Sans	Avec	Variable
	Saponite	$(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)(\text{R}^{2+}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Cex}$	Tri	Avec	--	Variable
	Vermiculite	$(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)(\text{R}^{3+y}\text{XR}^{2+}_{3-y})\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{CEx-y}$	Tri	Avec	Avec	Variable
	Ledikite	$(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)(\text{R}^{2+}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Kx}$	Tri	Avec	--	Stable
2/1/1	Chlorites vraies	$\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x(\text{R}^{2+}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{R}^{3+}_x\text{R}^{2+}_{3-x})(\text{OH})_6$	Tri			Stable

**I.4. Les argiles montmorillonitiques (bentonites)**

L'utilisation des argiles dans divers domaines de l'industrie fait l'objet de nombreuses études où l'intérêt est orienté vers la détermination et l'amélioration des performances qu'elles peuvent offrir. Parmi ces argiles qui constituaient le substrat de base de plusieurs recherches,

c'est celle dénommée bentonite. Cette dernière a été découverte vers la fin du 19<sup>siècle</sup> près de Fort-Benton dans le Wyoming. Elle fait partie des sorbants qui connaissent actuellement un grand essor dans différents domaines d'application telles que l'épuration des eaux, décoloration des huiles et des graisses, comme charge dans l'industrie du papier, l'industrie des savons et détergents et dans l'industrie pétrolière [5].

#### **I.4.1. Aspects, structure et composition**

La bentonite est une roche tendre, friable, très onctueuse au touché, de teinte blanchâtre, grisâtre ou légèrement teintée de bleu. C'est une terre douée d'un pouvoir gonflant au contact de l'eau. Elle est constituée principalement, par un minéral argileux appelé Montmorillonite, dont la structure reste peu connue, c'est pourquoi diverses hypothèses sont admises, notamment celle d'Hoffmann et de Mc Conald.

##### **I.4.1.1.Hypothèse d'Hoffman**

D'après Hoffman et ces collaborateurs [6], la montmorillonite est un aluminosilicate, composé d'unités structurales dites << feuillets. Celles-ci sont constituées d'une couche octaédrique (alumino-magnésienne) comprise entre deux couches tétraédriques (siliceoxygène). Certains atomes d'oxygènes sont communs aux couches de tétraèdres et d'octaèdres. Ils occupent une partie des groupements hydroxyles OH

##### **I.4.1.2.Hypothèse de Mc Conald**

Mc Conald [7] a proposé, en s'appuyant sur des recherches basées sur la déshydratation thermique, une structure dans laquelle un nombre d'atomes oxygènes de la couche silice sont remplacés par des groupements OH qui peuvent ou non être groupés en tétraèdres. Le centre de ces derniers demeure vide au lieu d'être occupé par un ion Si ou Al.

##### **I.4.1.3.Hypothèse d'Edelmann**

Edelmann et ces collaborateurs [6] ont proposé un autre schéma de structure de la montmorillonite où des tétraèdres de silicium dans les deux couches sont orientés dans des directions opposées. Les mêmes auteurs, mentionnent que dans certains de ces tétraèdres de silicium, des groupements hydroxyles prennent la place des atomes d'oxygènes.

#### **I.4.2. Caractéristique physique des Montmorillonites**

Les minéraux argileux se caractérisent par trois propriétés principales :

- Leurs multiples possibilités d'échanges ioniques ;
- Leurs capacités d'adsorption d'eau et de gonflement ;
- Leurs formes et leur surface spécifique.

#### **I.4.3. La bentonite en Algérie**

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent à l'ouest algérien. On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hamam Bougrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [8].

### **I.5. Généralités sur Les polymères**

#### **I.5.1. Définition :**

Le polymère est une macromolécule obtenue par la répétition d'une unité constitutive (motif simple) comportant un groupe d'atomes liés par des liaisons covalente [9].

#### **I.5.2. Classification des réactions de polymérisation :**

On distingue habituellement deux grandes méthodes de synthèse des polymères : la polycondensation (polymérisation par étape) et la polymérisation en chaîne.

##### **I.5.2.1. Polycondensation**

La polycondensation est une réaction chimique qui s'effectue sur des composés polyfonctionnels. Elle conduit à la formation de longues chaînes qui se construisent par l'intermédiaire de réaction de condensation entre les groupements fonctionnels des monomères et ceux des molécules de polymères en formation par une série de réaction de condensation successives, la macromolécule s'édifie progressivement. Dans la polycondensation, il y'a toujours élimination de composés secondaires.

##### **I.5.2.2. Polymérisation en chaîne ou par polyaddition**

La polymérisation par polyaddition est une réaction dans laquelle les molécules d'un monomère se soudent les unes aux autre en nombre très grand, sans aucune élimination, pour donner un polymère dont le poids moléculaire est un multiple entier de celui du composés initial (monomère). Les réactions de polymérisation font intervenir les centres actif (radicaux, anions,

cation) présents en faibles concentrations ( $10^{-7}$  à  $10^{-8}$  mole/l en polymérisation radicalaire). Ces centres actifs additionnent en un temps très court (généralement inférieure à une seconde) un grand nombre de molécules de monomère ( $10^3$  à  $10^5$  molécules/ seconde) [10]

### **. I.5.3. Les polymères synthétiques**

Les polymères synthétiques sont à la base des matériaux plastiques qui sont de plus en plus utilisés, et ce dans un nombre toujours croissant d'applications. Il existe une grande variété de polymères synthétiques et de nombreuses façons de les associer, chaque plastique répondant à des besoins spécifiques en terme de caractéristiques physiques, mécaniques ou même électriques. Deux grandes catégories de polymères sont utilisées pour élaborer des composites : les matériaux polymères réticulés dits thermodurcissables (époxy, polyuréthane, colles phénoliques) et les thermoplastiques qui contrairement aux précédents ont la capacité d'être moulés, mis en forme une fois leur température suffisamment élevée (PP, PE, PVC).

### **I.6. Généralité sur 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.

Le phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, notamment sous l'action de l'élévation de la température, ou de la baisse de pression est nommé désorption [11-12].

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par KAYSER, en 1881, pour différencier entre une condensation de gaz à la surface et une absorption de gaz.

#### **I.6.1. Mécanisme de l'adsorption**

L'adsorption est un phénomène de surface universel. Aux interfaces, les attractions intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions, et il subsiste des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur. Ces forces sont neutralisées lorsque des particules mobiles d'un fluide se fixent en surface : on dit qu'elles s'adsorbent.

#### **I.6.2. Type d'adsorption**

Sur la base des interactions existantes entre l'adsorbat et l'adsorbant, on distingue deux types d'adsorption

**I.6.3. Adsorption physique :**

L'adsorption physique est caractérisée par des faibles forces d'interaction, la liaison adsorbat-adsorbant sont de type Van Der Waals ou pont hydrogène. La physisorption est un processus qui ne requiert que des énergies de l'ordre de 10 Kcal par mole, il est réversible et favorisé par l'abaissement de la température [13].

**I.6.4. Adsorption chimique :**

Elle est caractérisée par des liaisons adsorbat-adsorbant de forte intensité. En effet, ce sont des liaisons de type covalent ou ionique semblables aux liaisons chimiques. L'énergie de processus est généralement comprise entre 10 et 100 Kcal par mole. Cette adsorption irréversible est favorisée par un accroissement de température [14-15].

Les principales différences entre ces deux types d'adsorption sont regroupées dans le tableau I.2

**Tableau I.2 : Différences entre adsorption physique et chimique**

Paramètres	Adsorption physique	Adsorption chimique
Adsorbant	Tous les solides	Quelques solides
Adsorbat	Tous les gaz	Quelques gaz réactifs chimiquement
Domaine de température	Basse température	En général, haute température
Chaleur d'adsorption	Basse ( $\Delta H \approx \Delta H$ condensation)	Elevée (ordre des réactions)
Recouvrement	Multicouche possible	Monocouche
Réversibilité	Hautement réversible	Souvent irréversible
Importance	Pour déterminer la surface spécifique et la taille des pores	Détermination de la chaleur d'adsorption

**I.6.5. Principaux facteurs influant sur l'adsorption**

L'équilibre d'adsorption dépend de plusieurs paramètres, notamment :

- **Surface spécifique** : l'adsorption est directement proportionnelle à la surface spécifique [16].
- **Nature de l'adsorbat** : moins une substance est soluble dans un solvant, mieux elle est adsorbée.

- **pH** : ce paramètre détermine la solubilité d'un constituant dans l'eau et par conséquent sa mobilité qui influe sur son adsorption.

-**La température** : l'adsorption physique est exothermique d'où, les résultats sont meilleurs à froid. Par contre, la chimie sorption est endothermique [17].

### I.6.6.Cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en oeuvre d'un adsorbant dans une opération industrielle. En effet, il est admis que l'adsorption d'un composé sur un solide poreux a lieu selon un processus comportant 03 étapes:

- 1- Le transfert de masse externe, impliquant le transfert et la diffusion de l'adsorbât à travers le film liquide vers la surface de l'adsorbant.
- 2- Le transfert de masse interne, impliquant la diffusion de l'adsorbât dans les pores de l'adsorbant vers les sites actifs.
- 3- L'adsorption proprement dite.

Généralement, c'est l'étape de transfert interne qui limite la vitesse d'adsorption dans le cas d'un solide poreux. Si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape du transfert de masse externe qui contrôle la vitesse d'adsorption.

### I.6.7.Isotherme d'adsorption

La capacité des adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange constitue le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant, pour pouvoir concevoir et dimensionner les procédés d'adsorption. Les quantités adsorbées à l'équilibre sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée. Il s'agit de courbes qui représentent la relation entre la quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant et la concentration du soluté à l'équilibre du processus. La quantité de soluté adsorbée est calculée au moyen de l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V \quad [18]$$

Où  $Q_e$  : Quantité de soluté adsorbée par gramme d'adsorbant (mg/g ou mol/g) ;

$C_0$  : Concentration initiale du soluté (mg/l ou mol/l) ;

$C_e$  : Concentration du soluté à l'équilibre d'adsorption (mg/l ou mol/l) ;

$V$  : Volume de la solution (l) ;

$m$  : Masse de l'adsorbant (g) .

Les isothermes les plus employées pour la représentation des données expérimentales dans le cas d'une adsorption solide liquide, sont celles de Langmuir et Freundlich [19] -[20].



**Bibliographie.**

- [1] Caillère S., Hénin S., Rautureau M., *Minéralogie des argiles*. Edition Masson, Tome 1 et 2, p. 184 (1982).
- [2] Messersmith P.B., Giannelis E.P., *Synthesis and barrier properties of poly (ε-caprolactone) – layered silicate nanocomposites*. *J. Polym. Sci., Part A*, 33, 1047–1057 (1995)..
- [3] S. Caillere, S. Henin. *Minéralogie des argiles*, Masson, Paris, 1963.
- [4] khaled charradi, *contribution des argiles ferrifères à l'élaboration de biocapteurs ampérométriques : étude de l'interaction de l'hémoglobine avec des argiles et des hydroxydes doubles lamellaires*. Université de grenoble (2010).
- [5] M. Deribere, A. Esme, *La bentonite/ Les argiles colloïdales et leurs emplois* Ed. Dunod, 25, 175, 198, 1941.
- [6] G. Eddelmann, J.C. Favejee ; *On the cristal structure of montmorillonite and hallosite*, Ed. Kriste, 102, 417, 1940.
- [7] A. Benedjama, thèse de Magister « *Etude des bentonites Algériennes* » ENP, Alger. 1982.
- [8] F. Villieras. (2008). *Argiles : histoire d'avenir*, éditions Récréateurs, dépôt légal .
- [9] J.P.Mercier, E. Maréchal, *Traité des matériaux, Chimie des polymères : Synthèse, Réactions, Dégradation*. Diffusion Lavoisier Tec&Doc.1992.
- [10] G.Champetier, L.Monnerie « *Introduction à la chimie macromoléculaire* »,p 19,75,76, Ed ;Masson et Cie, 1969.
- [11] A. Vatan .(2000).*Ophrys. Manuel de sédimentologie*. Paris.1.
- [12] M. Erdemoglu , S. Erdemoglu , F. Sayılkan , M. Akarsud , S. Sener , H. Sayılkan.(2004).*App. Clay Sci.* 27 ,41.
- [13] M. Gourouza , A. Zanguina , I. Natatou , A. Boos , *Rev. CAMES*(2013). *Sciences Struct.Mat.* 1, 29.
- [14] D. Touhtouh , E.M. Elfaleh , Y. J. Moujahid .(2014). *Mater. Environ. Sci.* 5 (S2).2535.

- [15] B. Sorgho , S. Paré , B. Guel , L. Zerbo , K. Traoré , I. Persson , J. Soc.(2011). Ovest Afr. Chim.31,50.
- [16] G .Agricola. De Natura Fossilium.
- [17] S.Guggenheim, R.T.Martin.(1995). Clays.clay.Miner, 43,255
- [18] A. Vatan .(2000).Ophrys. Manuel de sédimentologie. Paris.1.
- [19] S.W.Bailey,(1980). Clays.clay.Miner, 28,73
- [20] P.E. Luckham, et S. Rossi. (1999). Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions" Adv. Colloid Interface Sci. 82, 43-92.

# Chapitre II

Matériels et méthodes

### II.1. Objectif de travail

La présente étude a pour objectif l'élaboration, caractérisation et l'application de nanocomposite, synthétisé à partir d'une bentonite qui a subi une modification chimique par un polymère poly(4-hydroxy benzoïque acide), pour l'élimination d'un colorant cationique utilisé dans l'industrie textile qui est le bleu triacryl.

### II.2. Date et lieu de travail

Notre travail a été réalisé au niveau des laboratoires de chimie de la faculté des sciences de la matière et d'écologie animale au niveau de la faculté de science de la nature et de la vie de l'université d'Ibn Khaldoun de Tiaret durant la période du **28 janvier 2018 au 17 avril 2018**.

### II.3. Produits et matériels utilisés

#### II.3.1. Produits chimiques

Les différents réactifs employés au cours de cette étude sont :

- Eau distillée
- Bleu triacryl
- Argile « bentonite »
- Acide chlorhydrique(HCl)
- L'eau oxygénée ( $H_2O_2$ )
- 4-Hydroxy Benzoïque acide (PHBA)
- Nitrate d'argent ( $AgNO_3$ )
- Formaldehyde( $CH_2O$ )
- Amoniac( $NH_4OH$ )
- Hydroxyde de sodium( $NaOH$ )

#### II.3.2. Les dispositifs expérimentaux

- Epruvette graduée
- La balance
- Verre de montre
- Boite pitri
- Spatule

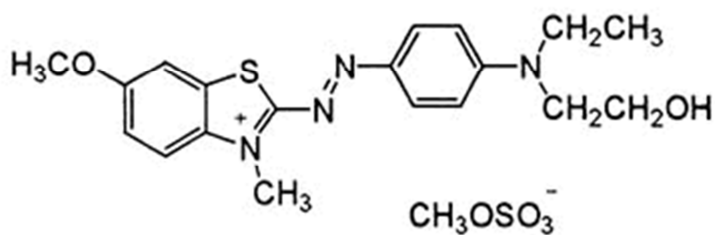
- Seringue
- Buchner
- Cristalloire
- Etuve
- Boreaux magnétiques
- Agitateur magnétiques avec thermocouple

### II.3.3. L'argile

L'argile que nous avons utilisée est une bentonite riche en montmorillonite provenant du gisement de M'Zila (Mostaganem) au nord-ouest de l'Algérie. Ce matériau est commercialisé sans additifs par la société BENTAL. C'est une bentonite calcique, de couleur grise claire, dans le sol l'argile se trouve mélangé avec d'autres particules comme les sables, les limons et d'autres (carbonates, composés organiques, des composés minéraux...etc.). La capacité d'échange cationique (CEC) de la bentonite naturelle a été évaluée à 48 meq/ 100 g en appliquant la méthode de titrage par conductimétrie [1].

### II.3.4. Bleu triacryl

Le bleu triacryl connu aussi sous le nom bleu bezacryl 300 GR, est un colorant cationique utilisé dans l'industrie textile dont la formule est  $C_{20}H_{26}N_4O_6S_2$ . La structure de ce colorant est représenté dans la figure II.1



**Figure II.1:** Structure du bleu triacryl

## **II .4.Protocol expérimental**

Pour réaliser ce travail, nous avons suivi le protocole expérimental représenté sur la figure II.2. Pour cela, nous avons procédé comme suit :

### **II.4.1. Purification de la bentonite**

La purification de la bentonite s'est déroulée en 4 étapes :

#### **II.4.1.2. Sédimentation :**

La sédimentation est une méthode fondée sur la relation existant entre la taille des particules et leur vitesse de chute dans un liquide donné, et qui permet l'élimination des matières solubles dans l'eau. 20 g d'argile sont dispersés dans 1 litre d'eau distillée sous agitation magnétique pendant 15 min à température ambiante. Après décantation 24 heures, la partie surnageant est filtrée puis séchée à 80°C. Le produit obtenu est broyé au mortier.

#### **II.4.1.2. Décarbonatation du minerai :**

10g d'argile en poudre est attaquée par de l'acide chlorhydrique HCl 0,1N (250ml) pendant 4 heures. Lors de l'adjonction de l'acide on vérifie au pH mètre que le pH ne descend pas au-dessus de 3,5 pour éviter l'attaque acide de l'argile. Après décantation, on siphonne le liquide et on lave par l'eau distillée.

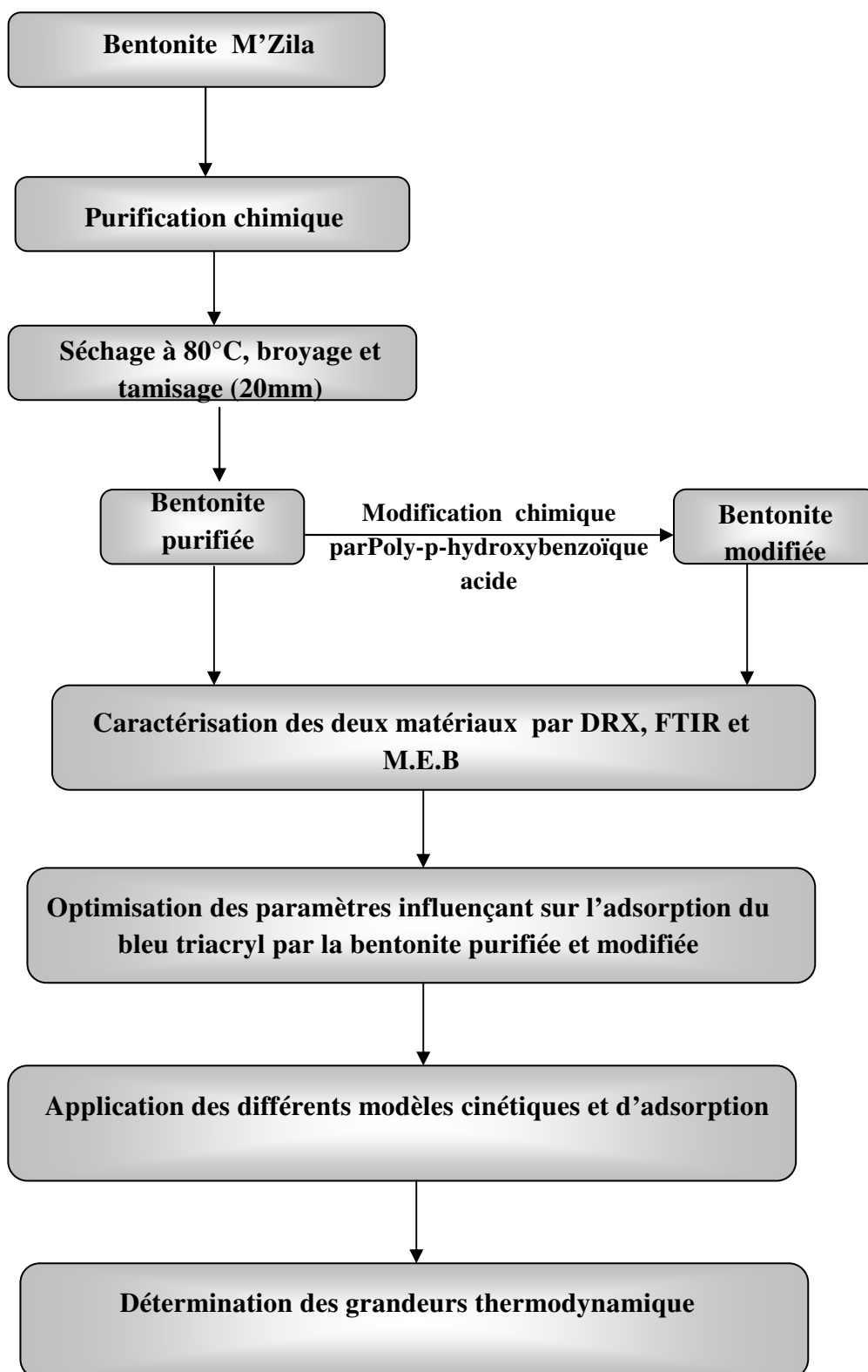
Le but de ce traitement est de dissoudre les carbonates les oxydes et les hydroxydes qui relient les cristaux argileux entre eux.

#### **II.4.1.3. Destruction de la matière organique par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

On traite l'argile par l'eau oxygénée (10g d'argile avec 250 ml d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10 volume), pendant une nuit, ensuite à l'étuve à 70°C pendant 30min, puis filtrée par centrifugation et lavée à l'eau distillée. L'argile est séchée à 80°C.

#### **II.4.1.4. Séchage et tamisage**

On récupère notre argile et on la met dans un mortier et broyer après on le met dans le tamis de 0,2 mm.



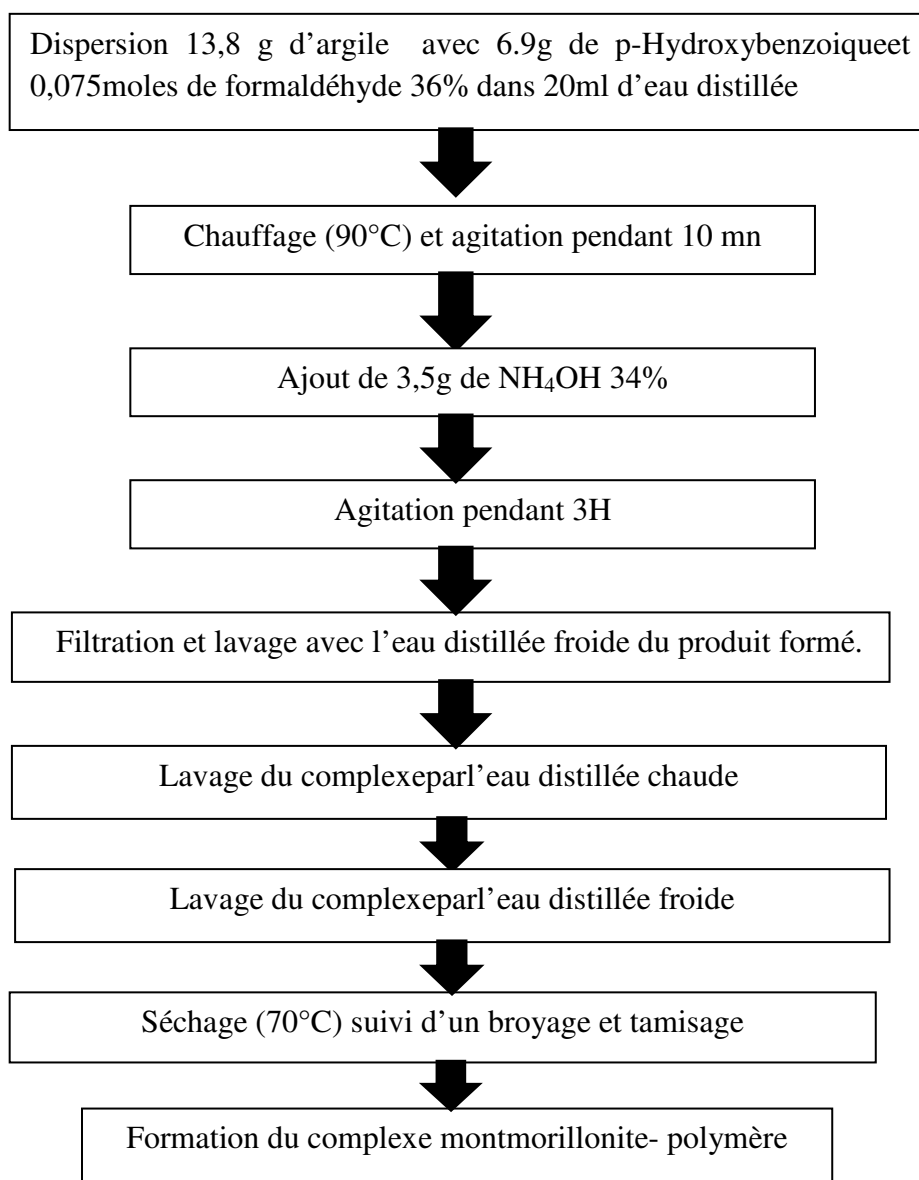
FigureII.2 : Protocol expérimental

**II.4.2. Préparation de la montmorillonite modifiée (nanocomposite)**

Pour modifier la montmorillonite nous avons procédé comme suit (figure II. 3):

Dans un ballon tricol, équipé d'un réfrigérant (montage à reflux) on introduit 13,8g d'argile avec 0.05moles de p-hydroxybenzoïque acide et 0,075moles de formaldéhyde 36% et 20 ml d'eau distillée, le mélange est chauffé à 90°C pendant 10mn. À l'aide d'une ampoule on ajoute 3,5g de NH<sub>4</sub>OH 34%, l'ensemble est laissé sous agitation pendant 3H.

Après filtration, le filtrat est lavé plusieurs fois avec de l'eau froide et puis une seconde fois avec l'eau chaude pour éliminer les traces de p-hydroxybenzoïque acide. Le complexe est séché à 70°C puis broyée et tamisée [2]



**Figure II.3 :** Synthèse du complexe montmorillonite- p-hydroxybenzaldehyde



## II.5. Méthodes instrumentales d'analyses

### II.5.1. Diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X, c'est une méthode non destructive .elle permet d'identifier les phases cristallisées présentes dans un matériau par comparaison avec un fichier de références JCPDS (joint committee on powder Diffraction Standard)

Cette méthode spectrale d'analyse consiste à envoyer un rayonnement de longueur d'onde  $\lambda$  compris entre 0,1 et 10 nm, sur un échantillon de poudre solide orientée. Les rayons X sont diffusés sans perte d'énergie par les électrons.

Dans les solides cristallins ou les objets diffusants sont disposés de façon périodique, ce rayonnement pénètre le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phase vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté[3]. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par loi de Bragg (figure II.3)

$$2.d.\sin \theta =n \lambda \quad (\text{II.1})$$

ou :

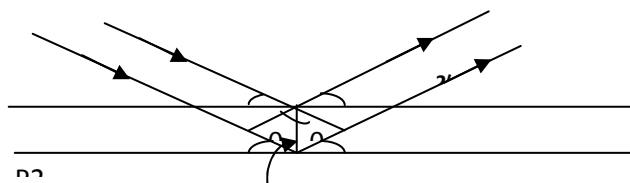
$\lambda$ : longueur d'onde( $\text{cm}^{-1}$ )

n : nombre de plan

d : distance réticulaire

$\theta$  : angle de diffraction

Les rayons X, ont permis des progrès essentiels dans le domaine de la cristallographie des argiles et on conséquence, dans celui de leur détermination minéralogique



**Figure II.4:** Illustration de la loi de Bragg

### II.5.2 Microscopie électronique à balayage :

Au cours des dernières années et grâce aux progrès réalisés dans les domaines de l'électronique, de l'imagerie, de l'acquisition et de traitement des données, les techniques de microscopie électronique se sont considérablement développées et perfectionnées.

Parmi toutes ces techniques, la microscopie électronique à balayage, MEB., est l'une des méthodes d'observation et d'analyse les plus utilisées en géologie, science des matériaux et biologie. Elle a permis, du fait de la profondeur de champ exploré, l'observation du relief d'échantillon massif.

Les microscopes électroniques à balayage ne fournissent pas, comme les microscopes électroniques à transmission, une image simultanée de l'ensemble du champ. Ils la forment, point par point, en balayant, le champ, par un pinceau d'électrons très fin. Pratiquement, en microscopie par transmission (A), un objectif forme sur l'objet une image très fine, de l'ordre de 0,2 nm, du faisceau d'électrons. Des bobines défectrices assurent la déviation périodique du faisceau dans deux directions perpendiculaires, pour que ce spot électronique balaie la partie observée de l'objet. Les électrons transmis, soumis à l'action de nouvelles bobines défectrices, sont orientés vers un multiplicateur d'électrons ou une surface photosensible, émettrice de photons transmis par un guide d'onde à un photomultiplicateur. L'intensité du signal de ce récepteur est adressée à un moniteur à balayage synchrone de celui du faisceau d'électrons. Ce type d'instrument est plus répandu dans sa version travaillant en microscopie par réflexion (B) (Figure I.8).

Les images produites sont formées par les électrons secondaires, émis par l'objet au cours de son bombardement par le faisceau d'électrons incidents. Il est aussi possible de recueillir d'autres types d'information et de former des images dues à la rétrodiffusion des électrons, dans une direction donnée, ou à leur absorption. Il est de même possible d'analyser le rayonnement X, émis par l'échantillon, ou de détecter le rayonnement photonique ou infrarouge émis par l'échantillon, bombardé par le faisceau d'électrons. La tension d'accélération des électrons incidents est réglable entre 100 V et 30 kV, environ, pour répondre aux différents types d'analyse.

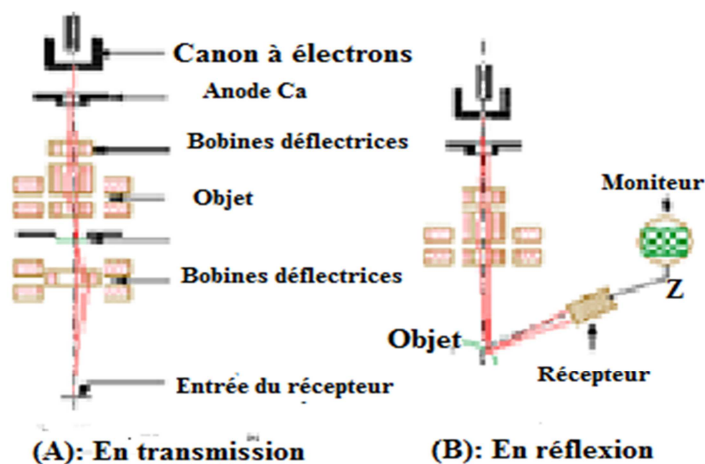


Figure II.5: Schéma d'un microscope électronique à balayage

### II.5.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

L'analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier est une méthode complémentaire à la diffraction X pour l'étude des matériaux mal cristallisés. Elle a surtout été utilisée dans la chimie organique entre son apparition à la fin du siècle dernier et la guerre mondiale. Pour l'observation des minéraux et des roches, son développement n'a commencé qu'à partir des années 1950 [3]. Les mesures sont en général, réalisées par transmission. Quels que soient leurs arrangements, les atomes, les ions et les électrons peuvent vibrer autour de leur position d'équilibre. Ils deviennent de véritables oscillateurs dont les fréquences propres sont variables selon la nature des types de liaisons. Irradiés, ces oscillateurs sont excités et lorsque la fréquence de rayonnement est égale à l'une des fréquences propres du système, il y a une absorption d'énergie électromagnétique. Les spectres IR constituent de véritables empreintes digitales de la matière. Dans les argiles, la molécule d'eau donc ion hydroxyles jouent un rôle important dans le degré d'organisation d'amorphisation de la matière de la matière, le repérage des bandes d'adsorption associées est fondamental. La spectrométrie infrarouge permet de reconstituer la nature chimique d'un produit minéral par identification de bandes d'adsorption présentes sur un spectre [4-6].

### II.5.4. Spectrophotométrie UV /visible

L'analyse par cet instrument s'appuie sur le fait que toute solution colorée traversée par un faisceau de lumière laisse passer une fraction de lumière incidente, la quantité de lumière absorbée est proportionnelle à la concentration du composé coloré recherché comme le montre la loi de Beer Lambert.

$$\log (I_0/I) = A = DO = \epsilon.C.l(II.2)$$

Ou :

$I_0$  : intensité de lumière entrante.

$I$  : intensité de lumière sortante.

$\epsilon$  : coefficient d'extinction molaire.

$l$  : chemin optique, longueur de la cuve d'échantillon (cm).

$C$  : concentration de la solution (mol/l)

## **II.6. Adsorption du bleu triacryl**

Pour optimiser les paramètres influençant sur l'adsorption du bleu triacryl par la montmorillonite purifiée et modifiée, nous procédés comme suit (figures II.6) :

### **II.6.1. Détermination de la longueur d'onde spécifique de bleu triacryl :**

Pour une bonne adsorption du triacryl, il faut déterminer la longueur d'onde spécifique qui correspond à l'absorbance maximale. Pour cela une solution de (10g/l) de BTA sera soumise à un balayage entre 500 nm et 700nm

### **II.6.2. Courbe d'étalonnage :**

Pour tracer la courbe d'étalonnage de BTA, on a préparé des solutions de 1, 2,3, 4, 5 et 6 mg/l de ce colorant. On mesure par la suite, la variation de la densité optique en fonction de la concentration de ces solutions et cela à 600nm

### **II.6.2. Optimisation des paramètres influençant sur l'adsorption**

#### **II.6.2.1. Rapport solide /liquide:**

Le rapport solide- liquide est la concentration du solide dans un volume donné. A partir de la formule suivante, on peut déterminer la masse de biosorbant nécessaire pour chaque rapport étant le volume fixe

$$R(S/L)=m/V \quad (II.3)$$

Une fois les masses de la bentonite purifiée ou modifiées ont été déterminées, on met ces dernières au contact de 20 ml du bleu triacryl (40 mg/l) pendant 2h sous une agitation modérée et à la température ambiante (25°C). Par la suite on fait une centrifugation pendant 10 min. A la fin, on analyse le surnageant par un spectrophotomètre UV/Visible et on trace le graphe qui représente la variation de la quantité adsorbée à l'équilibre  $Q_e$ (mg/g) en fonction du rapport solide-liquide. La quantité adsorbée à l'équilibre  $Q_e$ (mg/g) est déterminée par la relation suivante :

$$Q_e = (C_i - C_e) * V / m \quad (II.4)$$

**$Q_e$**  : quantité adsorbée à l'équilibre

**$C_i$**  : la concentration initiale

**$C_e$**  : la concentration à l'équilibre

**$V$**  : le volume

**$m$**  : la masse d'argile

#### II.6.2.2. Effet de pH :

Le pH est l'un des facteurs les plus importants dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois sur la structure de l'adsorbant et l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption.

Afin d'étudier l'influence du pH sur l'adsorption BTA par l'argile purifiée et modifiée, 20mg d'argile est dispersée dans 20ml de BTA de concentration 40mg/l. Le pH a été étudié dans une gamme allant de 2 à 10 et ajusté par l'ajout de quelques gouttes d'une solution HCl(0,1N) ou NaOH (0,1N). Le mélange est soumis à une agitation modérée pendant 120 min, à température ambiante de 25°C suivi d'une centrifugation et analyse du surnageant

#### II.6.2.3. Temps de contact :

Des essais d'adsorption ont été réalisés pour différents temps de contact de 1 min à 2h pour la détermination du temps correspondant à l'équilibre d'adsorption.

Les conditions fixées pour l'étude de paramètre sont : température ambiante de 25°C, R(S/L) égal à 1, pH =5

**II.6.2.4. Effet de la concentration et la température :**

L'étude de l'effet de la concentration initiale du BTA et la température sur l'adsorption a été réalisée sous les conditions suivantes: 20mg de bentonite, 20 ml du BTA à des concentrations allant de 10 à 400mg/l, temps de contact 60min, pH=6 et à des températures de 25°C, 30°C et 40°C.

**II.7. Modélisation des cinétiques**

Pour décrire et comprendre le mécanisme de la cinétique, 4 modèles cinétiques ont été utilisés. Le modèle de pseudo-premier ordre, pseudo-deuxième ordre, la diffusion intra particule et le modèle de Boyd

**II.7.1 Modèle du pseudo-premier ordre :**

L'équation de pseudo-premier ordre ou équation cinétique de Lagergren [7] 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:

$$dQ_t/dt = k_1 (Q_e - Q_t) \quad (\text{II.5})$$

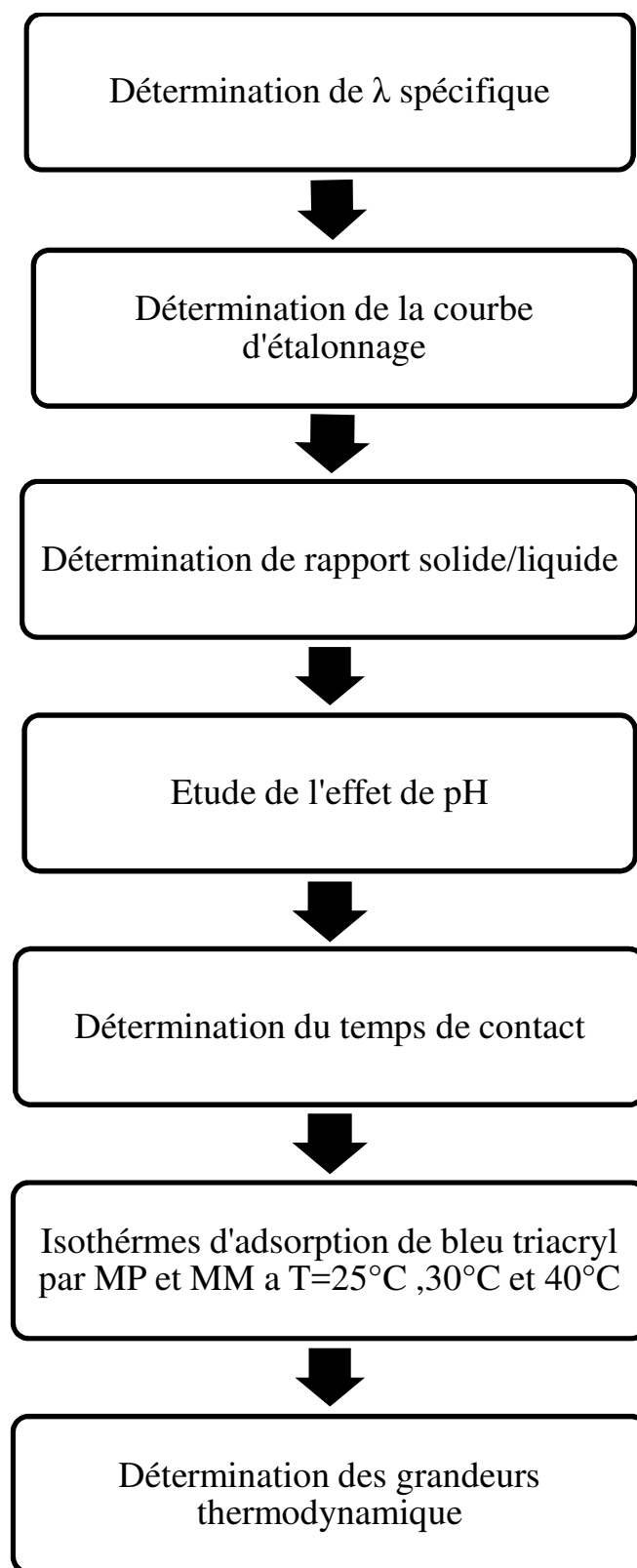


Figure II.6 : Paramètres influençant sur l'adsorption

Où

$Q_t = 0$  à  $t = 0$ , l'équation III.2 peut être intégrée comme suit:

$$\log (Q_e - Q_t) = \log Q_e - (k_1 \cdot t / 2,303) \quad (\text{II.6})$$

$Q_e$ : 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 ( $\text{min}^{-1}$ )

$t$ : 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  $-k_1/2,303$

### II.7.2. Modèle du pseudo-deuxième ordre :

Ho et McKay [8] ont représenté le modèle cinétique de pseudo-second ordre par l'équation:

$$dQ_t / dt = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{II.7})$$

En intégrant l'équation II.7 et en notant que  $Q_t = 0$  à  $t = 0$ , l'équation obtenue après réarrangement devient :

$$t / Q_t = (1 / k_2 \cdot Q_e^2) + t / Q_e \quad (\text{II.8})$$

où  $k_2$  est la constante de vitesse de pseudo-second ordre (g /mg.min)

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

$$h = k_2 \cdot Q_e^2 \quad (\text{II.9})$$

$h$ ,  $Q_e$  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  $t$

### II.7.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

Le procédé d'adsorption à partir d'une solution aqueuse vers des solides poreux, passe par plusieurs étapes:

- transport dans la solution;
- diffusion à travers le film liquide entourant la particule solide, connue sous le nom de diffusion externe ou diffusion de la couche limite;
- diffusion dans le liquide retenu dans le pore, connue sous le nom de diffusion interne ou diffusion intra-particulaire;
- adsorption ou désorption sur la surface intérieure des sites.



La première étape n'a aucun effet sur la limitation de vitesse, puisque les expériences sont réalisées sous forte agitation. Des études antérieures [9] ont montré que la dernière étape s'effectue très rapidement pour l'adsorption de molécules organiques dans des adsorbants poreux. En conséquence, les diffusions externe ou interne peuvent être des facteurs de contrôle de vitesse.

Pendant l'adsorption, le transfert de matière subit une série de résistances qui peuvent être externes, quand les molécules de soluté diffusent vers la surface externe des particules de l'adsorbant, à travers un film de soluté. Elles peuvent être aussi internes, lorsque les molécules de soluté diffusent vers les sites d'adsorption, à travers le liquide remplissant les pores.

A partir de la seconde loi de Fick, Weber et Morris [10] 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:

$$Q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + l \quad (\text{II.10})$$

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

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.

#### **I.4.4. Modèle de diffusion de Boyd**

Pour déterminer la vitesse réelle contrôlant les étapes d'adsorption, les résultats expérimentaux sont analysés en appliquant le modèle de Boyd [11]:

$$F = 1 - (6 / \pi^2) \text{Exp}(-B_t) \quad (\text{II.12})$$

Où  $F$ : Fraction de soluté adsorbée au temps de contact  $t$ .

$B_t$ : Fonction mathématique de  $F$  donnée par :

$$F = Q_t / Q_e \quad (\text{II.13})$$

$Q_t$  et  $Q_e$  sont respectivement les quantités adsorbées au temps  $t$  et à l'équilibre, exprimées en mg/g. La substitution de (II.113) dans (II.12) donne:

$$B_t = -0,4977 - \ln [1 - (Q_t / Q_e)] \quad (\text{II.14})$$

Les valeurs de  $B_t$  sont calculées pour chaque  $F$ . Lorsque le modèle de Boyd s'applique, le tracé de  $B_t$  en fonction du temps conduit à une droite affine. Dans ce cas, la vitesse d'adsorption dépend essentiellement du transfert externe

### I.8. Isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception de nouveaux adsorbants ; il est donc indispensable dans notre étude de les déterminer. L'isotherme d'adsorption est une courbe qui représente la relation entre la quantité adsorbée par unité de masse de solide et la concentration de la phase fluide. On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais de laboratoire effectués à une température constante. Pour ce fait, on introduit des quantités connues de solide dans des volumes de solution à traiter, et après un temps de contact donné, on mesure la concentration résiduelle de la solution [12].

#### II.8.1 Description des Isothermes d'adsorption

##### II.8.1.1 Modèles d'isothermes linéaires

##### -Isotherme de Langmuir

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes [13].

- l'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie;
- l'adsorption se produit en monocouche;
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface;
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption);
- le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité

Dans notre cas d'adsorption en monocouche ; L'isotherme est représentée par l'équation suivante :

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{KlCe}{1+KlCe} \quad (\text{II.15})$$

Avec :

**Q<sub>e</sub>** : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

**Q<sub>m</sub>** : Quantité adsorbée à saturation (capacité d'une monocouche) (mg/g)

**C<sub>e</sub>** : Concentration à l'équilibre (mg/L).

**K<sub>L</sub>** : constante d'équilibre d'adsorption, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg).

Outre ce modèle permet d'identifier le type d'adsorption par le calcul de RL (Facteur de séparation sans dimension).

$$R_L = 1 / (1 + k_L \cdot C_0) \quad (\text{II.16})$$

- Défavorable pour :  $R_L > 1$
- Linéaire pour :  $R_L = 1$
- Irréversible pour :  $R_L = 0$
- Favorable pour :  $0 < R_L < 1$

#### - Isotherme de Freundlich :

En 1962, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide. Ce modèle est représenté par une équation à deux paramètres ( $K_f$  et  $n$ ) et consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support et se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il convient de mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées. Il peut être décrit par l'équation suivante :

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{II.17})$$

**Q<sub>e</sub>** : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

**C<sub>e</sub>** : Concentration à l'équilibre (mg/L).

**K<sub>F</sub>** : Constante tenant compte de la capacité d'adsorption (L/g).

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

**c-Isotherme de Temkin :**

Temkin se base sur le fait que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement [7]; cette variation peut être liée à l'hétérogénéité de la surface, ou à des interactions latérales entre molécules adsorbées.[8], [9].

L'isotherme de Temkin représenté par l'équation suivante:

$$Q_e = (RT/bT) \cdot \ln(RT \cdot C_e) \quad (\text{II.18})$$

Où :

$bT$  et  $RT$  sont des constantes d'isotherme de Temkin.

$R$  : constante de gaz l'universel (8,314 K J/ mol).

$C_e$  : la concentration à l'équilibre des ions métallique (mg/L).

$T$  : la température absolue.

**II.8.1.2. Modèles d'isothermes non linéaires****➤ Isotherme de Sips :**

L'isotherme de Sips est une combinaison des isothermes de Langmuir et Freundlich. Elle a l'avantage de réduire l'isotherme de Freundlich aux basses pressions et se rapproche de la capacité à former une monocouche à hautes pressions, similaire à l'isotherme de Langmuir.

Afin de résoudre le problème de l'augmentation continue de la quantité adsorbée avec l'augmentation de la concentration relativement à l'équation de Freundlich, Sipsa proposé de modifier de cette équation. Mais il a une limite finie lorsque la concentration est suffisamment élevée. L'équation est la suivante :

$$Q_e = Q_{\max} \cdot K_s \cdot C_e^{1/n} / (1 + K_s \cdot C_e^{1/n}) \quad (\text{II.19})$$

Avec :

$K_s$  : constante tenant compte de la capacité d'adsorption (L/g)

$n$ : constante tenant compte de l'intensité d'adsorption (pour  $n=1$  cette équation renvoie au modèle de Langmuir).

**I.9. Les grandeurs thermodynamiques :**

Les propriétés thermodynamiques d'un système sont des moyennes statistiques correspondant à un grand nombre de molécules. L'énergie d'une molécule de soluté varie quand elle se rapproche de la surface pour atteindre un minimum à une certaine distance, près d'un site d'adsorption. Ce minimum est appelé un puits d'énergie potentielle ou plus simplement, un puits de potentiel caractérisé par :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (\text{II.20})$$

C'est l'énergie d'adsorption de Gibbs, qui est composée de deux termes, un terme enthalpique ( $\Delta H$ ) qui exprime les énergies d'interactions entre les molécules et la surface adsorbante, et un terme entropique ( $\Delta S$ ) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface.

Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation de Van'tHoff :

$$\ln K_d = (-\Delta H/R.T) + (\Delta S/R) \quad (\text{II.21})$$

Avec :

**$K_d$**  : coefficient de distribution.

**$\Delta H$**  : variation de l'enthalpie molaire (joule/mole).

**$\Delta S$**  : variation de l'entropie molaire (joule/mole K).

**T** : température absolue K.

**R** : constante des gaz parfaits (8,314 joule/mole.K).

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

$$K_d = Q_e / C_e \quad (\text{II.22})$$

**Bibliographie**

- [1] F. Zahaf, N. Dali, R. Marouf, F. Ouadjenia, J. Schott, J. Mater. Environ. Sci, 12(2017) 44523-453
- [2] S. Lellou, Activités antibactérienne de certaines résines phénoliques synthétisées contenant les groupements fonctionnels : -OH, -COH, -COOH, mémoire de magister, Tiaret, 2007
- [3] C.A Jouene, traité des céramiques et matériaux minéraux, (1980) Paris, p 657
- [4] J. DRussel, Infrared methods. In a handbooks of determinative methods in clay mineralogy: New York: M.J. Wilson(1987), p133-172.
- [5] J.R. Ferraro, the saldtler infrared spectra handbook of mineral and clay (1982), p 260
- [6] M. Avram, G.H. Maatex, spectroscopie infra roué, Dunod (1970) Paris, p 180
- [7] S. Lagergren, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar. 24 (1898) 1-39.
- [8] Y.S. Ho, G. McKay, Process Biochem. 34 (1999) 451-465.
- [9] M. Sarkar, P.K. Acharya, B. Bhatthacharya, J. Colloid. Interface. Sci. 268 (2003) 28-32.
- [10] W.J. Weber, J.C. Morris, J. sanitary Eng. Division 89 (1963) 31-60.
- [11] G.E. Boyd, A.W. Adamson, L.S. Myers, Am. Chem. Soc. 69 (1947) 2336- 2848.
- [12] N. Bougdah, Étude de l'adsorption de micropolluants organique sur une bentonite, Mémoire de Magister, Skikda, 2007.
- [13] Z. M. Mexent, Élimination des ions Mn (II) des solutions aqueuses par adsorption sur des charbons actifs préparés à partir des coques de noix de noisette, MÉMOIRE DE MASTER, 2012.
- [14] M.I. TEMKIN Zh. Fiz. Chim, li, 1941, 296
- [15] E. GILLEADI, B.E. CONWAY, A yin: modern aspects of electrochemistry, edited by J.O'M. BOCKRIS and B.E. CONWAY, 3, Chap 5, Butterworths London 1964
- [16] M. BOUDART J. Am. Chem., Soc, 72, 1952, 3556

# **Chapitre III**

**Caractérisation et adsorption de bleu  
Triacryl par les nanocomposites**

# Chapitre III : Caractérisation et adsorption du bleu triacryl par les matériaux

---

## III.1. Caractérisation de la bentonite purifiée et modifiée :

### III.1.1 Analyse par FTIR:

Les spectres FTIR des deux échantillons sont présentés sur la figure III.1. Le spectre de la bentonite met en évidence deux bandes dans la région  $3700\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ .

Cette région est particulièrement reliée aux vibrations d'élongation (stretching) des groupements hydroxyles. La bande à  $3688\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations  $\text{-OH}$  de la surface interne. La bande à  $3636\text{ cm}^{-1}$  est due à la vibration d'élongation des hydroxyles internes [1]. L'eau interfoliaire est représentée par la bande à  $3550\text{ cm}^{-1}$ . La bande à  $1630\text{ cm}^{-1}$  est assignée aux vibrations de déformation (bending) de l'eau adsorbée [2], tandis que celle à  $1116\text{ cm}^{-1}$  est due au mode stretching de Si-O apical. Les bandes entre  $1000$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations Si-O-Si, Al-OH et OH. Les bandes observées à  $2899$  et  $2337\text{ cm}^{-1}$  sont dues à la présence de calcite et de quartz, respectivement [3]. La présence de ces deux minéraux a aussi été mise en évidence par diffraction des rayons X. Ce résultat n'est pas étonnant, étant donné que la majorité des argiles contiennent du quartz à l'état de traces [3].

La bentonite modifiée présente de nouvelles bandes dans le domaine de  $1685$  à  $1165\text{ cm}^{-1}$ . Les bandes  $1617$ ,  $1541$  et  $1441\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations d'élongation aromatique de la liaison C=C. La bande  $1278\text{ cm}^{-1}$  est affiliée à la vibration d'élongation asymétrique de la liaison C-C-O [4]. La bande observée à  $1165\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la fois aux vibrations d'élongation de la liaison C-O du cycle aromatique et de l'acide carboxylique. La bande à  $1685\text{ cm}^{-1}$  est due aux vibrations d'élongation de la liaison C=O de l'acide carboxylique. La bande  $1397\text{ cm}^{-1}$  est octroyée aux vibrations C-OH.



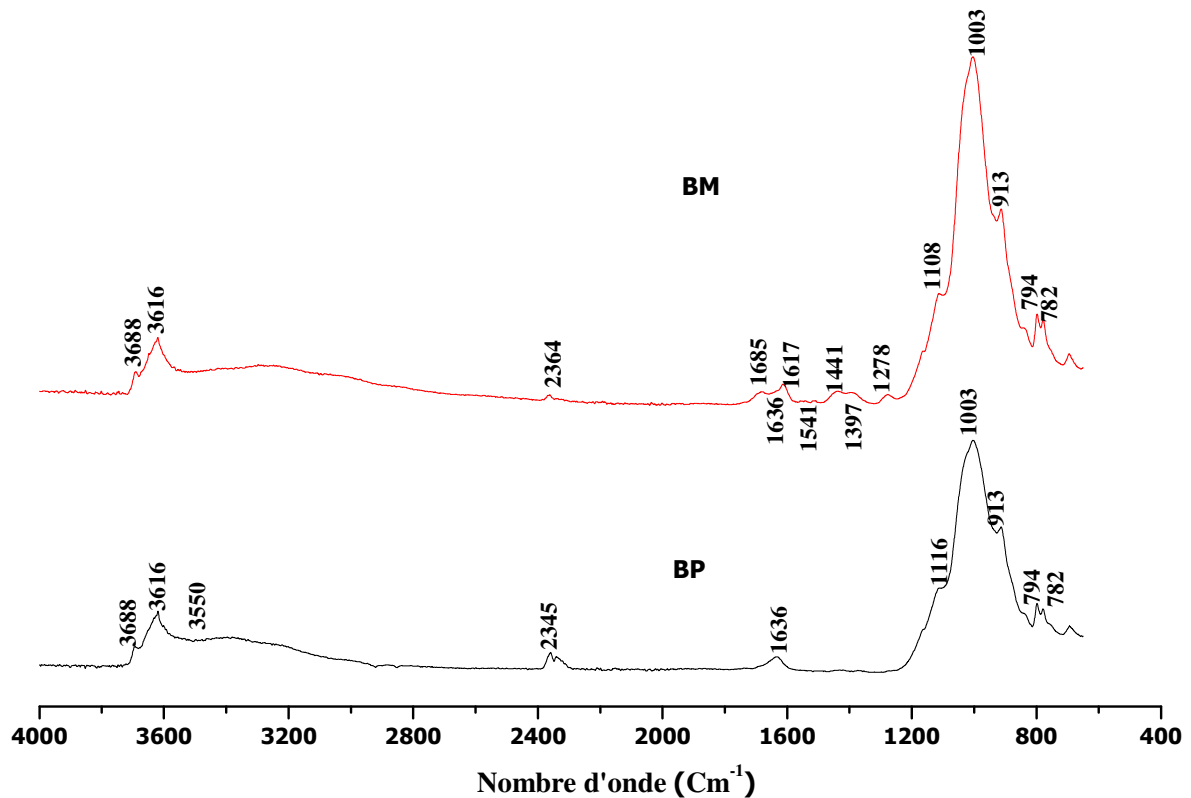


Figure III.1: Spectres FTIR de la bentonite purifiée et modifiée

### III.1.1. Analyse par diffraction des rayons X

L'analyse minéralogique de la montmorillonite purifiée et modifiée, a été réalisée par diffraction de rayons X. L'appareil consiste en un diffractomètre de type Brukerphaser 2, utilisant la radiation  $\text{CuK}\alpha$ , de longueur d'onde  $\lambda = 1,5406 \text{ nm}$ , fonctionnant à 40 kV et 25 mA. Les données DRX ont été recueillies sur un intervalle de  $2\theta$  allant de 5 à 30°.

Les diffractogrammes des différents échantillons sont représentés sur la figure III.2. Le spectre DRX du matériau de départ (figure III.1(A)), BP, montre une intensité importante à  $2\theta = 5,887^\circ$ , qui correspond à la distance interarticulaire du plan (001) qui est égale à  $15 \text{ \AA}$  caractéristique de montmorillonite [5]. D'autres pics relatifs à la kaolinite sont observés à  $2\theta$  égal à 12,33, 19,803 et à 23,094° qui correspondent aux plans réticulaires (011), (020) et (0-21) respectivement. Les pics remarquables à  $2\theta$  égale à 20,827 et 26,594° sont caractéristiques du quartz.

# Chapitre III : Caractérisation et adsorption du bleu triacryl par les matériaux

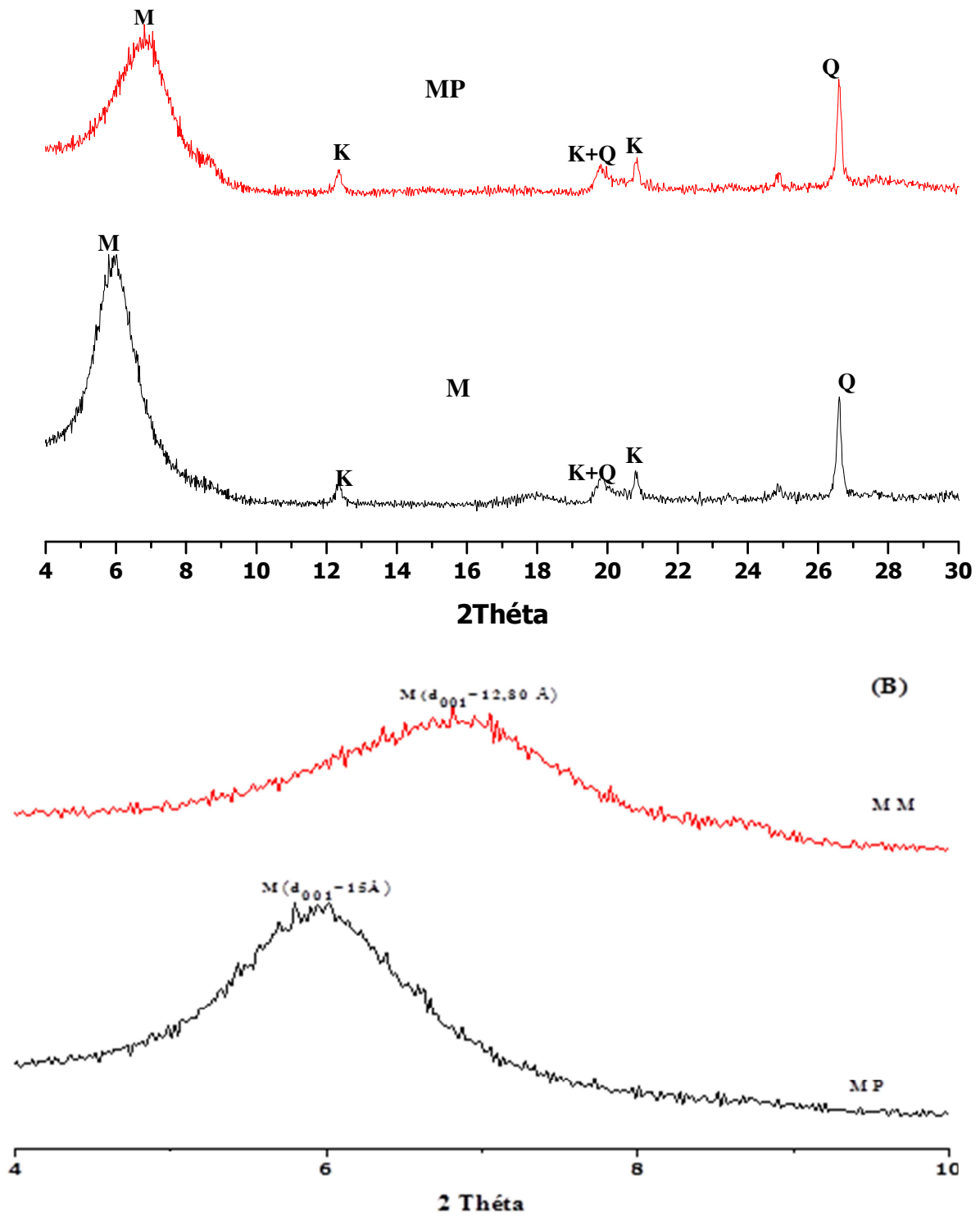


Figure III.2 : Spectre DRX de la bentonite purifiée et modifiée

## Chapitre III : Caractérisation et adsorption du bleu triacryl par les matériaux

---

Pour la bentonite modifiée par le p-hydroxybenzoïque acide, on remarque que ce dernier a provoqué des changements considérables au sein de la montmorillonite. On observe une diminution de l'intensité, un élargissement du pic et diminution de la distance basale de 15Å (figure III.2.B) pour la bentonite purifiée à 12,80Å pour la bentonite modifiée. Ceci révèle une structure mal organisée et une amorphisation progressive de la structure, due vraisemblablement à l'insertion et à la polymérisation du monomère in situ de l'espace interfoliaire de la montmorillonite [6-8]. On peut conclure qu'il y a formation de nanocomposite exfoliée partiellement.

### III.1.3. Microscopie électronique à balayage

L'analyse morphologique de la bentonite purifiée et modifiée est réalisée par un microscope électronique à balayage JSM-7200F à canon à effet de champ (Schottky).

Les images réalisées par le microscope électronique à balayage (M.EB) de BP et BM (nanocomposite) sont présentées sur la figure III.3. La figure (III.3.A) montre la présence des agrégats hétérogènes de forme et de taille différente. Il apparaît que ces grains constituent un empilement de feuillets représentant vraisemblablement les couches argileuses.

Les figures III.3.B, III.3.C et III.3.D, montrent un degré de désordre dans la morphologie de l'argile. Les plaquettes sombres correspondent aux monocouches, appelées également nanocouche, de silicates. Les nanoplaquettes de silicate sont orientées dans toutes les directions, mais elles ne sont pas séparées les unes des autres ce qui est en faveur d'une structure exfoliée [10]. Les nanocouches de silicate sont de longueur de longueur 55,625nm, de largeur de 33,75 et de diamètre de 65,063. Les figures III.3.E et III.3.F, montrent qu'une partie de l'argile n'a pas été exfoliée, ce qui est en adéquation avec la diffraction des rayons X.

### Chapitre III : Caractérisation et adsorption du bleu triacryl par les matériaux

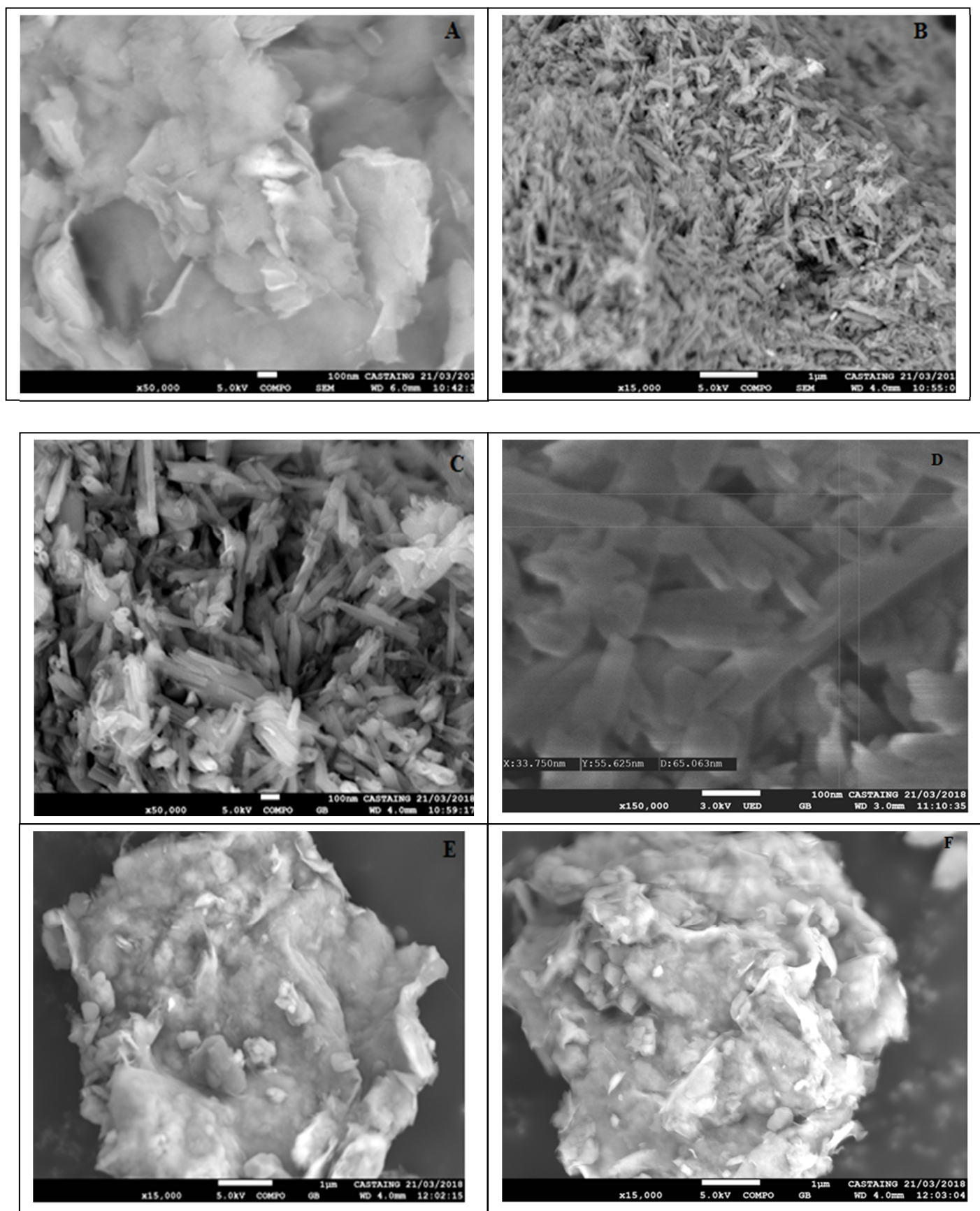


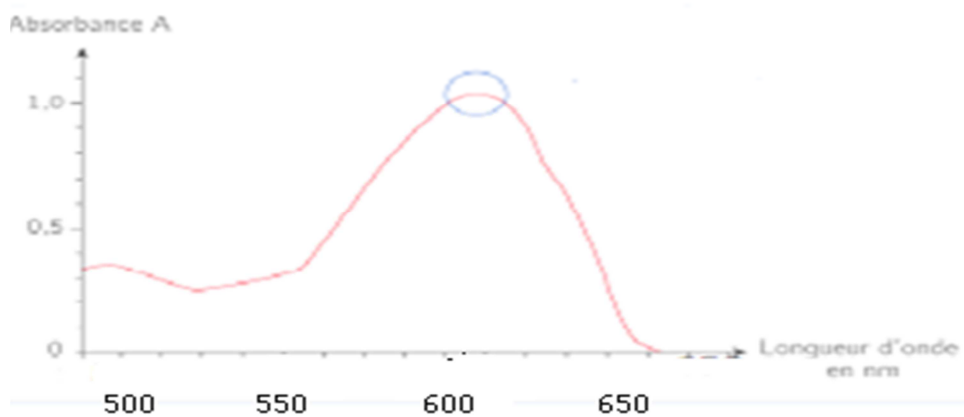
Figure III.3 : Photo M.E.B de la bentonite purifiée et modifiée

# Chapitre III : Caractérisation et adsorption du bleu triacryl par les matériaux

## III.2. Adsorption du bleu de triacryl par la bentonite purifiée et modifiée

### III.2.1. Détermination de la longueur d'onde spécifique :

Afin de déterminer la longueur spécifique du bleu triacryl, une solution (10g/l) de BTA a été soumise à un balayage entre 500 nm et 700nm. La figure III.4, montre l'évolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde. Cette figure a une allure gaussienne dont le maximum se situe à 600



**Figure III.4:** l'évolution de l'absorbance du bleu triacryl en fonction de la longueur d'onde

### III.2.2. Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage montre l'évolution de l'absorbance en fonction de la concentration du BTA, qui est représentée dans la figure III.5

Les valeurs obtenues, montrent qu'il y a une variation linéaire entre l'absorbance et la concentration du BTA avec un coefficient de corrélation égale à  $R^2 = 0,979$  et cela suivant l'équation ci-dessous :

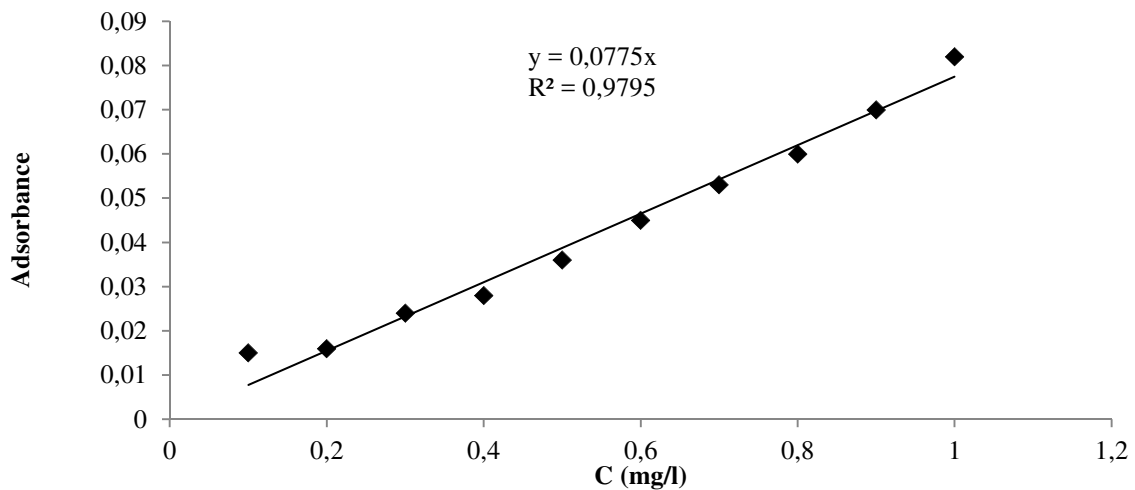
Où :

$$Y = 0,077 X$$

Y : Absorbance à  $\lambda = 600$  nm.

X : Concentration du BTA en mg/l.

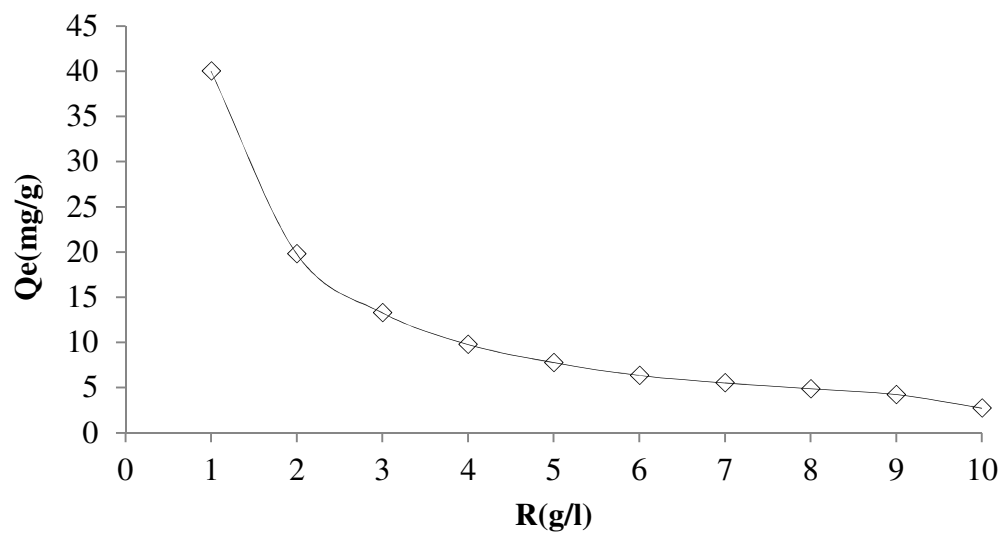
## Chapitre III : Caractérisation et adsorption du bleu triacryl par les matériaux



**Figure III.5:** Evolution de l'absorbance en fonction de la concentration du bleu triacryl

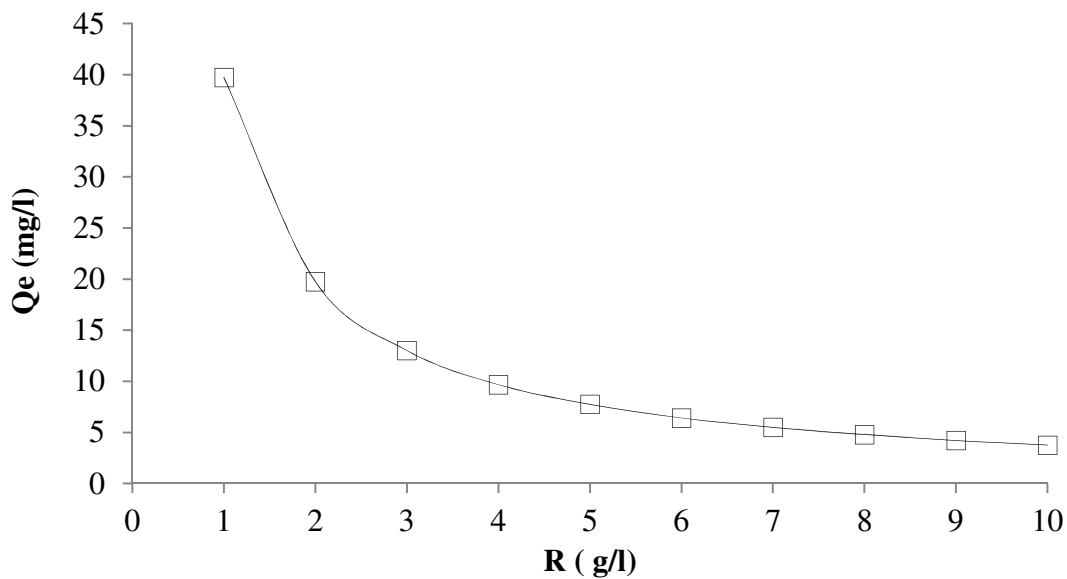
### III.2.3. Rapport solide-liquide :

Les figures III.6 et III.7, reflètent l'évolution de la quantité du bleu triacryl adsorbée à l'équilibre exprimé en (mg) de bleu triacryl par (g) d'argile  $Q_e$  (mg/g) en fonction de la concentration d'argile en g/l.



**Figure III.6 :** L'influence du rapport S/L sur l'adsorption de BTA par bentonite purifiée  
Conditions :  $V=20$  ml,  $C= 40$ ml,  $T= 25^\circ\text{C}$ ,  $t= 2\text{H}$

## Chapitre III : Caractérisation et adsorption du bleu triacryl par les matériaux



**Figure III.7 :** L'influence du rapport S/L sur l'adsorption de BTA par bentonite modifiée

**Conditions :** V=20 ml, C= 40ml, T= 25°C, t= 2H

On remarque, une diminution de la quantité du BTA adsorbée à l'équilibre au fur et à mesure que la concentration solide/solution augmente, et cela pour l'ensemble des échantillons. La meilleure quantité adsorbée à l'équilibre, **Qe**, est observée pour un rapport égal à 1. Ceci peut être expliqué par les hypothèses suivantes :

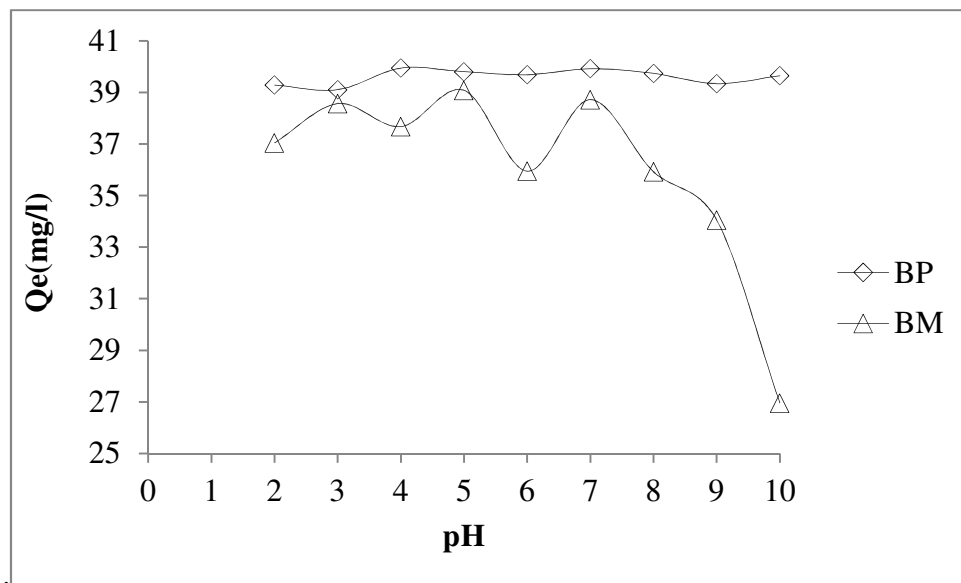
1- Tant que la quantité d'adsorbant ajoutée à la solution de colorant est faible, les cations du colorant peuvent accéder facilement aux sites d'adsorption. L'ajout d'adsorbant permet d'augmenter le nombre de sites d'adsorption mais les cations du colorant ont plus de difficultés à approcher ces sites à cause de l'encombrement;

2- Une grande quantité d'adsorbant crée des agglomérations de particules, d'où une réduction de la surface totale d'adsorption et, par conséquent, une diminution de la quantité d'adsorbant par unité de masse d'adsorbant.

### III.2.4. Effet du pH :

Afin d'étudier l'influence du pH sur la rétention du bleu triacryl par la bentonite purifiée et modifiée, nous avons pris un intervalle du pH de 2 à 10. La (figure III.8) met évidence l'évolution de la quantité de BTA adsorbée à l'équilibre  $Q_e$  (m/g) en fonction du pH par BP et BM

## Chapitre III : Caractérisation et adsorption du bleu triacryl par les matériaux



**Figure III.8 :** Effet du pH sur l'adsorption de BTA par la BP et BM

**Conditions :**  $V=20\text{ml}$ ,  $C=40\text{mg/l}$ ,  $R(S/L)=1$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $t=2\text{H}$

Le pH de la solution du colorant affecte plusieurs éléments tels que: la charge de la surface de l'adsorbant, le degré d'ionisation des matériaux, la dissociation des groupes fonctionnels sur les sites actifs de l'adsorbant et la structure de la molécule du colorant [11]. Comme le montre la figure 4, la capacité d'adsorption de BTA par BP n'est pas influencée par l'augmentation du pH. Tandis que, pour bentonite modifiée elle a augmenté avec l'augmentation du pH et cela sur une gamme allant de 2 à 5, au-delà elle a diminué.

Lorsque le pH de la solution initiale augmente, dans l'intervalle 2 à 5, le nombre de sites chargés négativement augmente également et celui des sites chargés positivement diminue. Par conséquent, la répulsion électrostatique entre le site adsorbant et l'ion de colorant chargé positivement a été abaissée, ce qui peut avoir entraîné une augmentation de l'adsorption. De plus, une adsorption forte à pH acide était probablement due à la présence d'un excès d'ions  $\text{H}^+$  en compétition avec les groupes cationiques sur le colorant pour les sites d'adsorption.

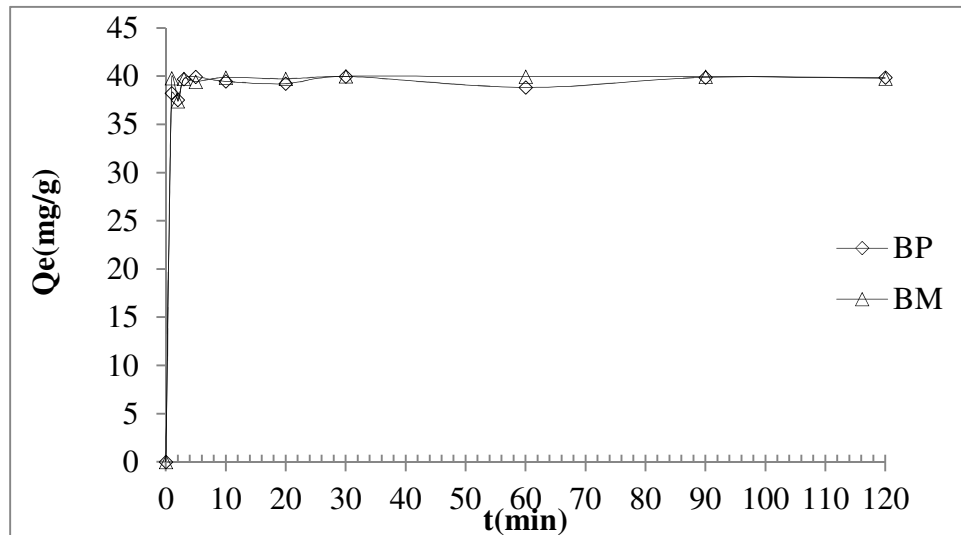
A pH supérieur à 5, on remarque le phénomène inverse c'est-à-dire une augmentation du nombre de sites chargés positivement ce qui entraîne une augmentation de la répulsion électrostatique et par conséquent un abaissement des quantités adsorbées à l'équilibre. Pour la suite de l'expérience le pH a été ajusté à 5



## Chapitre III : Caractérisation et adsorption du bleu triacryl par les matériaux

### III.2.5 Temps de contact :

Le temps de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant est d'une importance significative pour une application pratique dans le procédé de traitement des eaux usées. L'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps d'agitation est représentée sur les figures III.8.



**Figure III.9 :** L'effet du PH de contact sur la fixation de BTA par BP et BM

**Conditions :**  $V=20\text{ml}$ ,  $C=40\text{mg/l}$ ,  $R(S/L)=1$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=5$ ,  $t=2\text{H}$

D'après le cheminement de la courbe, on observe une augmentation de la quantité adsorbée du bleu de triacryl ( $40\text{mg/l}$ ) à  $25^\circ\text{C}$  dans les dix premières minutes, et delà elle se stabilise. Des résultats similaires ont été trouvés par K. Farizadeh et al [12] lors de l'adsorption du bleu triacryl par les particules de fibre de noix de coco ou l'adsorption été. Le temps d'équilibre est de 60 minutes pour l'ensemble des échantillons.

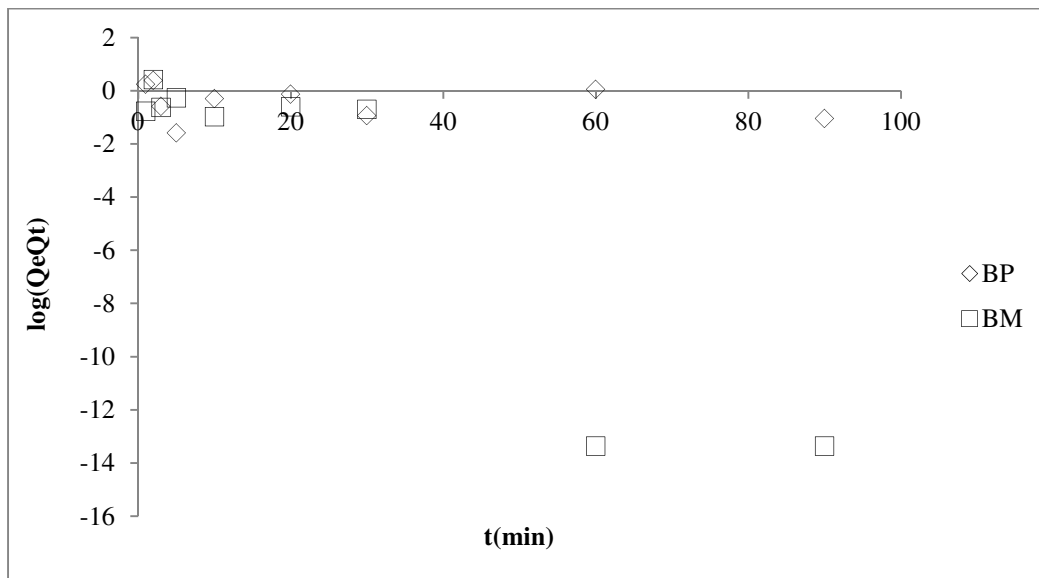
### III.2.6. Etude cinétiques :

Les données cinétiques obtenues pour le processus d'adsorption ont été analysées par le biais des quatre modèles (Modèle de pseudo premier ordre, Modèle de pseudo-second ordre, Modèle de diffusion intra-particulaire et Modèle de diffusion de Boyd)

## Chapitre III : Caractérisation et adsorption du bleu triacryl par les matériaux

### III.2.6.1. Modèle de pseudo premier ordre :

Ce modèle a été utilisé dans le but d'approcher le plus possible le mécanisme réactionnel réel. D'après nos résultats le modèle n'est pas en bonne adéquation, car au lieu d'avoir des droites nous avons obtenu des courbes pour BP et BM (figure III.9).



**Figure III.10 :** Application du modèle de pseudo- ordre 1 à l'adsorption BTApur BP et BM

Les paramètres de linéarisation pour les adsorbants utilisés BP et BM déterminés à partir de ces courbes sont donnés dans le tableau suivant

**Tableau III.1:** Paramètres cinétiques du pseudo-premier ordre.

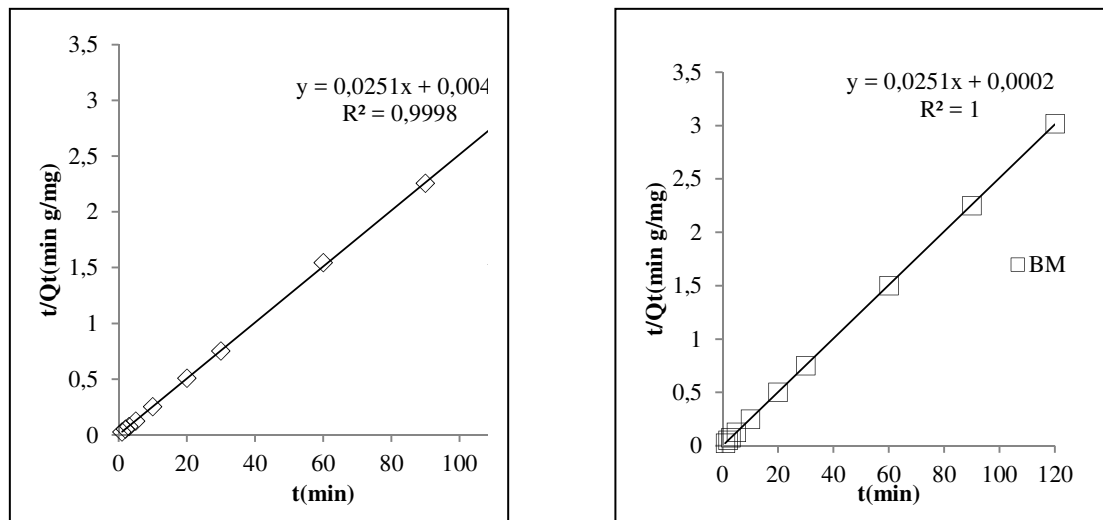
Adsorbant	$Q_{e_{exp}}$ (mg/g)	$Q_{e_{cal}}$ (mg/g)	$K$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$R^2$	ERM%
BP	39,870	0,486	0,009	0,0516	99,782
BM	39,961	6,261	0,147	0,8578	84,267

Les valeurs sur les tableaux confirment la non validité du modèle. Une différence considérable existe entre les quantités adsorbées expérimentales,  $Q_{e_{exp}}$ , et calculées,  $Q_{e_{cal}}$ . En plus les coefficients de détermination sont très faibles et l'erreur relative moyenne élevée.

# Chapitre III : Caractérisation et adsorption du bleu triacryl par les matériaux

## III.2.6.2. Modèle de pseudo-second ordre :

Les paramètres de linéarisation du modèle de pseudo second-ordre figurent dans le tableau III.2 et sur la figure III.10



**Figure III.11 :** Application du modèle de pseudo second - ordre à l'adsorption BTA par BP et BM

**Tableau III.2 :** Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre à l'adsorption BTA par BP et BM

Adsorbant	Modèle de pseudo-second ordre					
	$Q_{exp}(mg/g)$	$Q_{ecal}(mg/g)$	$h(mg/g.min)$	$K_2(g\ mg^{-1}\ min^{-1})$	$R^2$	ERM%
BP	39,870	39,841	212,766	0,134	0,9998	2,291
BM	39,961	39,841	5000	3,150	1	1,157

Les résultats montrent que l'adsorption BTA suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre. Les coefficients de détermination,  $R^2$ , tendent vers 1 et une erreur relative très faible. Ce modèle suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant. Il s'agit par ailleurs d'une physisorption.

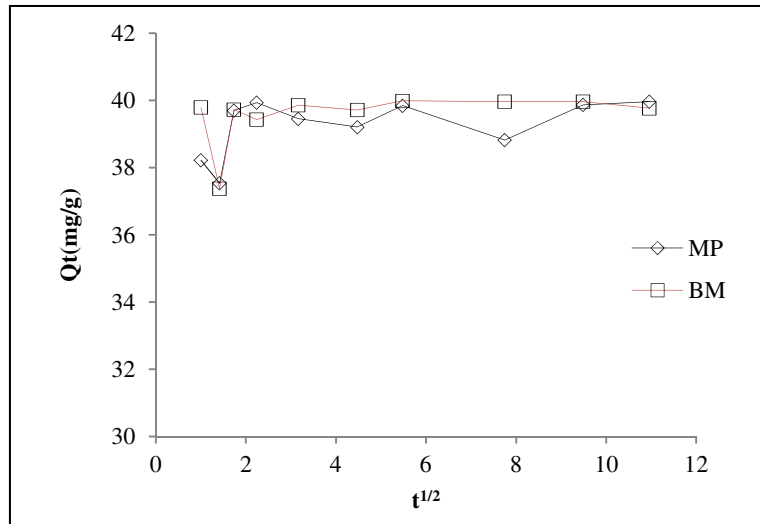
En considérant la vitesse initiale d'adsorption,  $h$ , le solide BM (nanocomposite) adsorbe très rapidement le bleu triacryl. Cette vitesse est 23,5 et plus grande que celle de la

## Chapitre III : Caractérisation et adsorption du bleu triacryl par les matériaux

bentonite purifiée (BM). Ce modèle a été appliqué avec succès lors de l'adsorption du bleu triacryl par la silice nanoporeuse [13].

### III.2.6.3. Modèle de diffusion intra-particulaire :

Les résultats du modèle de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption du bleu triacryl par la bentonite modifiée et purifiée sont représentés sur la figure III.11 et dans les tableaux III.3.



**Figure III.12 :** Application du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption BT par BP et BM

Les coefficients de détermination du second tronçon représentés dans le tableau III.3 sont égaux à 1 avec une erreur relative moyenne faible. Ils confirment bien la diffusion intra-particulaire. La pente du second tronçon caractérise la constante de vitesse de la diffusion intra-particulaire,  $k_{id}$ , l'ordonnée à l'origine,  $l$ , représentant l'épaisseur de la couche limite.

Les valeurs  $k_{id}$  et  $l$  demeurent inchangées entre BP et BM, cela suggère que la diffusion intra-particulaire n'est pas le seul facteur responsable de la vitesse d'adsorption.

Ce modèle a été appliqué avec succès lors de l'adsorption du bleu triacryl par de la silice nanoporeuse [13].

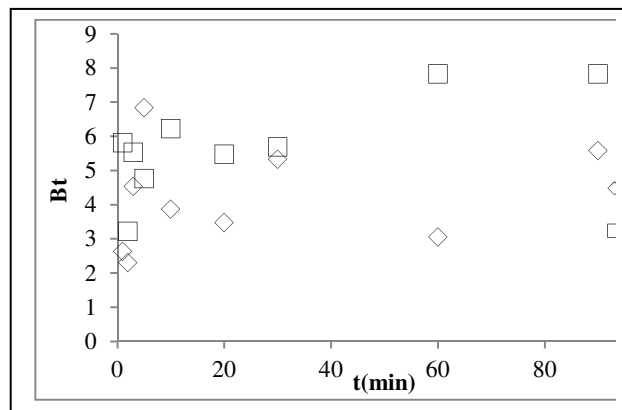
## Chapitre III : Caractérisation et adsorption du bleu triacryl par les matériaux

**Tableau III.3** : Paramètres cinétiques du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption BTApur BP et BM

Adsorbant	Diffusion intra-particulaire				
	$Q_{eexp}(mg/g)$	$k_{id}(mg/g \text{ min}^{1/2})$	$l(mg/g)$	$R^2$	ERM%
BP	<b>39,870</b>	0,4638	38,898	1	4,73
BM	<b>39,961</b>	0,4627	38,394	1	37,16

### III.2.6.4. Modèle de diffusion de Boyd :

Les valeurs de  $B_t$  sont calculées pour chaque F. Lorsque le modèle de Boyd s'applique, le tracé de  $B_t$  en fonction du temps conduit à une droite affine. Dans ce cas, la vitesse d'adsorption dépend essentiellement du transfert externe. L'application de ce modèle est présentée sur la figure III.12, les paramètres cinétiques sont représentés dans le tableau III.4.



**Figure III.13**: Application du modèle de diffusion de Boyd à l'adsorption du bleu triacryl par la bentonite purifiée et modifiée

La linéarité de la fonction  $B_t = f(t)$  fournit des informations utiles pour distinguer entre les transferts externe et interne, dans la limitation de la vitesse d'adsorption [14]. Un tracé linéaire montre que le processus d'adsorption est régi par la diffusion dans la couche limite [15]. Les courbes obtenues (figure III.12) montrent que ce modèle ne convient pas dans le cas

## Chapitre III : Caractérisation et adsorption du bleu triacryl par les matériaux

de la rétention du bleu triacryl par la bentonite purifiée et modifiée. En conséquence, le phénomène d'adsorption n'est pas essentiellement limité par le transfert externe.

**Tableau III.4 :** Constantes cinétiques du Modèle de Boyd

Adsorbant	Diffusion de Boyd				
	$Q_{ecal}(mg/g)$	$K_s$	Ordonnée à l'origine	$R^2$	ERM%
BP	<b>82,162</b>	0,011	3,911	0,051	/
BM	<b>6,6497E-22</b>	1,394	-49,265	0,623	/

Les valeurs consignées le tableau III.4., confirment la non validité du modèle. Une différence considérable existe entre les quantités adsorbées expérimentales,  $Q_{eexp}$ , et calculées,  $Q_{ecal}$  pour la bentonite purifiée et modifiée. Par ailleurs, les valeurs des coefficients de détermination sont faibles, ce qui confirme la non validité du modèle.

### III.3. Isotherme d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption de bleu de Triacryl à 25°C, 30°C et 40°C, par la bentonite purifiée et modifiée sont représentées sur la figure III.13. En coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant (mg/g) en fonction de la quantité de BTA restant dans la solution d'équilibre (mg/l).

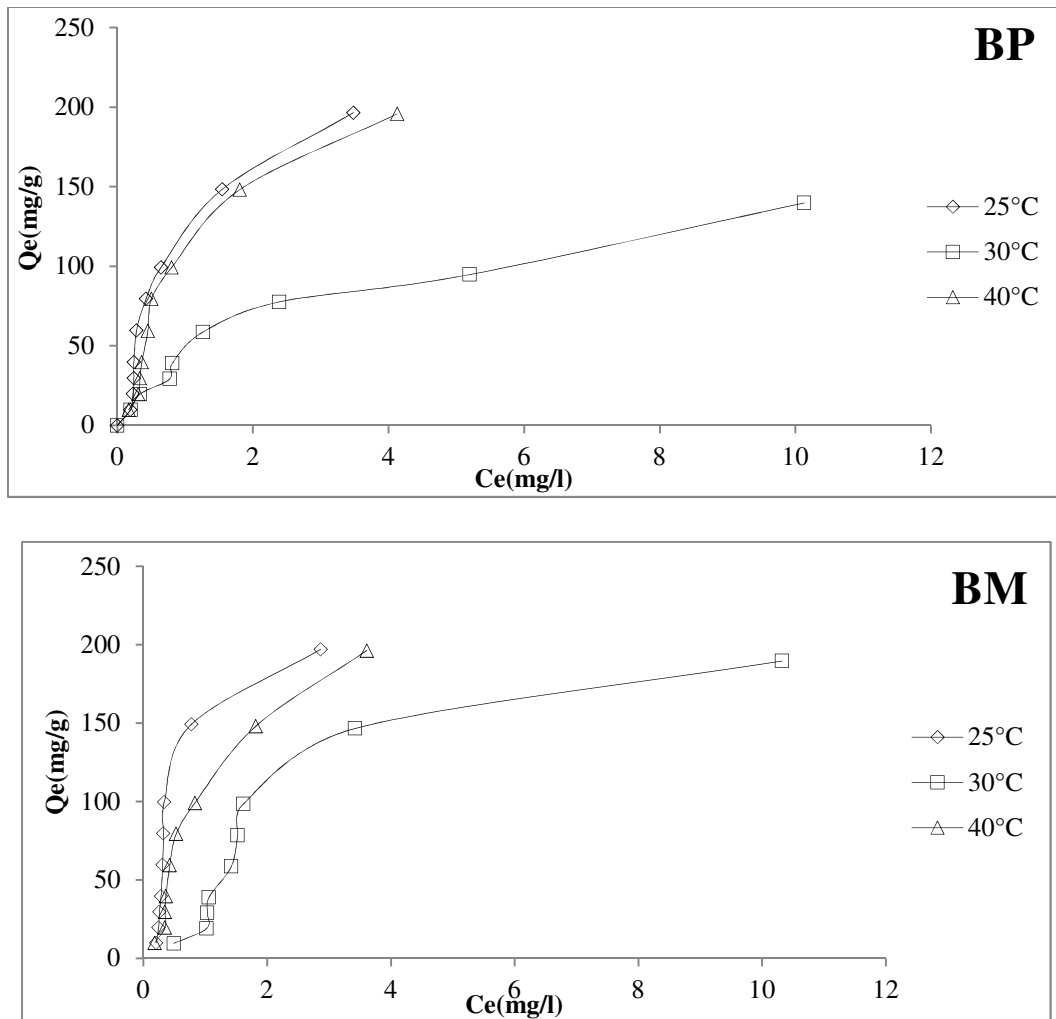
Dans l'intervalle des températures considérées, mettent en évidence une diminution de la quantité adsorbée entre 25 et 30°C suivi d'une augmentation de cette dernière à 40°C mais cette augmentation est toujours inférieure à celle observée à 25°C.

Les résultats montrent que l'adsorption est exothermique dans la plage de 25 à 30°C et devient ensuite endothermique. L'augmentation de l'absorption du bleu triacryl de 30 à 40 °C peut être attribuée à une augmentation du nombre de sites de surface active disponibles ou à une augmentation de la mobilité du bleu triacryl [16].

Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles et Coll. [17] en 4 principales classes, pour les solutés à solubilité limitée. En utilisant cette classification, les isothermes expérimentales obtenues sont de type **S**.

## Chapitre III : Caractérisation et adsorption du bleu triacryl par les matériaux

Les courbes de type **S** se présentent lorsque l'adsorption du solvant est appréciable du fait que l'adsorption devient progressivement plus facile lorsque la quantité adsorbée croît, l'explication proposée est qu'il existe un effet de synergie coopératif, les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes, à cause de l'attraction latérale adsorbat-adsorbat. Cet arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption.



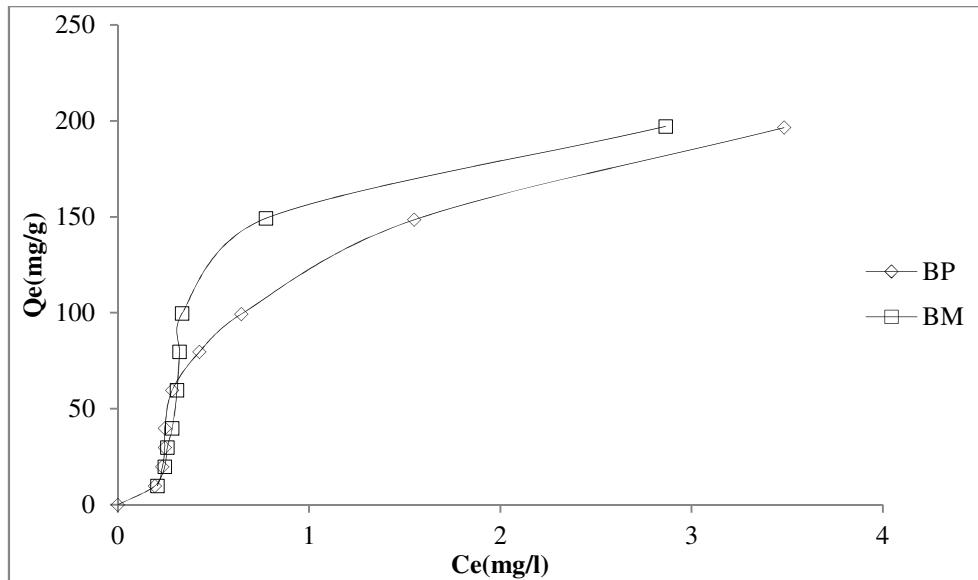
**Figure III.14:** Isothermes d'adsorption du bleu triacryl par la bentonite purifiée et modifiée

### III.4. Affinité d'adsorption

L'affinité d'adsorption est la quantité du bleu triacryl adsorbée par les échantillons, à une température donnée, par rapport à la concentration à l'équilibre. Cette affinité relative à nos différents matériaux, mesurée à 25°C, est représentée sur les figures III.13.

## Chapitre III : Caractérisation et adsorption du bleu triacryl par les matériaux

Nous remarquons que BM présente la plus grande affinité vis-à-vis la rétention du bleu triacryl. La plus grande capacité d'adsorption du bleu triacryl est attribuée à la nanocomposite (BM) avec une quantité adsorbée à l'équilibre égale à 197,37mg/g.



**Figure III.15:** Affinité d'adsorption du BTA par la bentonite purifiée et modifiée  
Conditions expérimentales:  $T=25^{\circ}\text{C}$ ,  $t=120\text{min}$ ,  $\text{pH}=5$ ,  $R = 1\text{g/l}$ .

### III.5. Description des isothermes d'adsorption :

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 Temkin, 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 commencerons par examiner ces trois modèles classiques, en vue de décrire les isothermes expérimentales. Nous allons aussi recourir à l'équation de Sips qui est un modèle mathématique à trois paramètres qui prennent en considération les propriétés de surface du matériau. Ces paramètres sont ajustés par régression non linéaire.



## Chapitre III : Caractérisation et adsorption du bleu triacryl par les matériaux

### III.5.1. Les modèles d'adsorption

#### III.5.1.1. Modèle du 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 monomoléculaire. Si ce modèle est vérifié, on doit obtenir en coordonnées  $C_e/Q_e=f(C_e)$ , des droite.

Les paramètres de linéarisation de ce modèle sont consignés dans le tableau ci-dessous.

**Tableau III.5** : Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir par BP et BM

Echantillon	T (°C)	$Q_m$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$	E.R.M
BP	25	312,50	0,427	0,362	43,39
	30	192,31	0,275	0,084	14,35
	40	416,66	0,128	0,804	46,17
BM	25	476,59	0,276	0,088	21,85
	30	555,55	0,06	0,124	22,34
	40	588,35	0,137	0,06	43,40

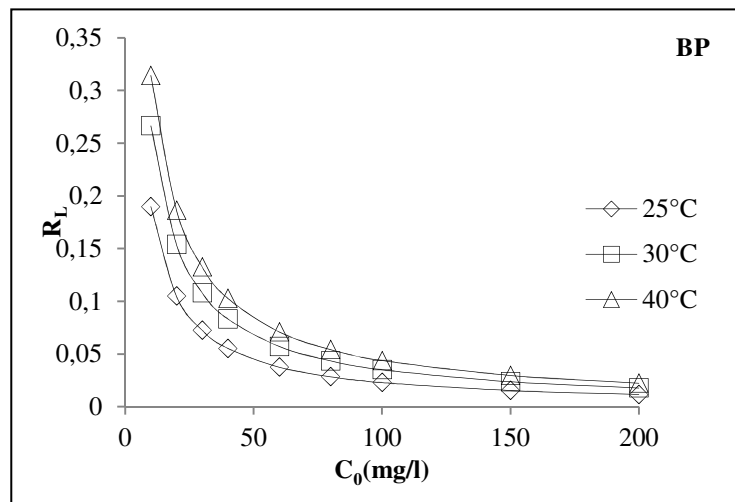
On remarque que le modèle de Langmuir ne décrit pas l'ensemble des isothermes expérimentales de BP et BM, car l'ensemble des coefficients de corrélation  $R^2$  ne dépasse pas 0,804.

La très faible représentativité de ce modèle pourrait s'expliquer par le fait que l'équation de Langmuir ne prend pas en considération les interactions adsorbant-adsorbé.

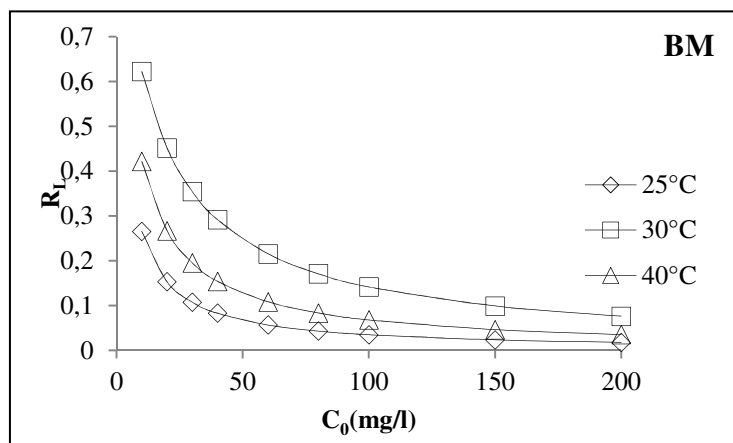
L'évolution du facteur de séparation de la bentonite purifiée et modifiée en fonction de la concentration initiale du bleu triacryl, à 25,30 et 40°C, sont représentées sur les figures III.5 et III.16 respectivement. Pour tous les échantillons, les valeurs de  $R_L$  sont inférieures à 1 et cela quelle que soit la température. Ceci montre que l'adsorption du BTA par la bentonite purifiée ou modifiée est un processus favorable.

## Chapitre III : Caractérisation et adsorption du bleu triacryl par les matériaux

---



**Figure III.16:** Evolution du facteur de séparation de la bentonite purifiée en fonction de la concentration initiale de BTA



**Figure III.17:** Evolution du facteur de séparation de la bentonite modifiée en fonction de la concentration initiale de BTA

## Chapitre III : Caractérisation et adsorption du bleu triacryl par les matériaux

### III.5.1.2. Modèle du Freundlich

La relation de type Freundlich est souvent utilisée pour restituer graphiquement les données d'adsorption empirique dans une représentation graphique  $\ln(Q_e)$  en fonction de  $\ln(C_e)$ .

Les paramètres linéarisation de ce modèle sont représentés sur le tableau ci-dessous

**Tableau III.6 :** Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich par BP et BM

Echantillon	T (°C)	$K_F$	N	$R^2$	E.R.M
BP	25	92,351	1,460	0,597	53,410
	40	37,174	1,597	0,937	20,519
	50	79,296	1,289	0,642	52,005
BM	25	122,499	1,1737	0,471	64,219
	40	32,349	1,004	0,780	41,506
	50	76,730	1,179	0,661	50,264

D'après les faibles valeurs du coefficient de corrélation  $R^2$  qui ne dépasse pas 0,937, pour BP et BM, et les valeurs élevées de l'erreur relative moyenne, le modèle de Freundlich ne décrit pas l'ensemble des isothermes expérimentales relatives à l'adsorption du bleu de triacryl par la bentonite purifiée et modifiée

### III.5.1.3. Modèle de Temkin :

Les résultats de la linéarisation du modèle de Temkin sont représentés dans le tableau suivant

**Tableau III.7:** Paramètres de linéarisation du modèle de Temkin pour BP et BM

Echantillon	T (°C)	$B_t$	$K_t$	$R^2$	E.R.M
BP	25	27,749	0,067	0,852	60,887
	30	30,588	4,253	0,842	39,412
	50	45,854	6,064	0,908	50,289
BM	25	35,598	8,283	0,703	73,322
	30	35,892	1,955	0,920	47,765
	40	29,771	5,096	0,914	44,750

D'après le tableau III.7, l'ajustement des données expérimentales par le modèle de Temkin s'avère mieux comparativement au modèle de Langmuir et Freundlich. Les faibles

## Chapitre III : Caractérisation et adsorption du bleu triacryl par les matériaux

---

valeurs, des coefficients de corrélation et les fortes erreurs relatives moyennes, confirme la non validité de ce modèle.

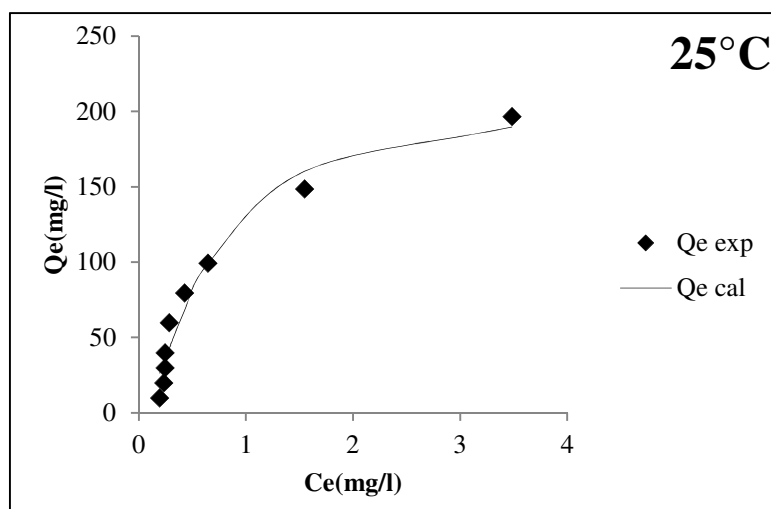
### III.5.1.4. Modèle de Sips :

L'ajustement des paramètres  $Q_s$ ,  $K_s$  et  $n$ , par régression non linéaire, nous a permis de déterminer les isothermes théoriques et de les comparer à l'expérience. Les figures III.17 et III.18, montrent une bonne corrélation entre les données expérimentales et celles obtenues à travers le modèle de Sips. Les paramètres d'optimisation du modèle de Sips sont représentés dans le tableau ci-dessous

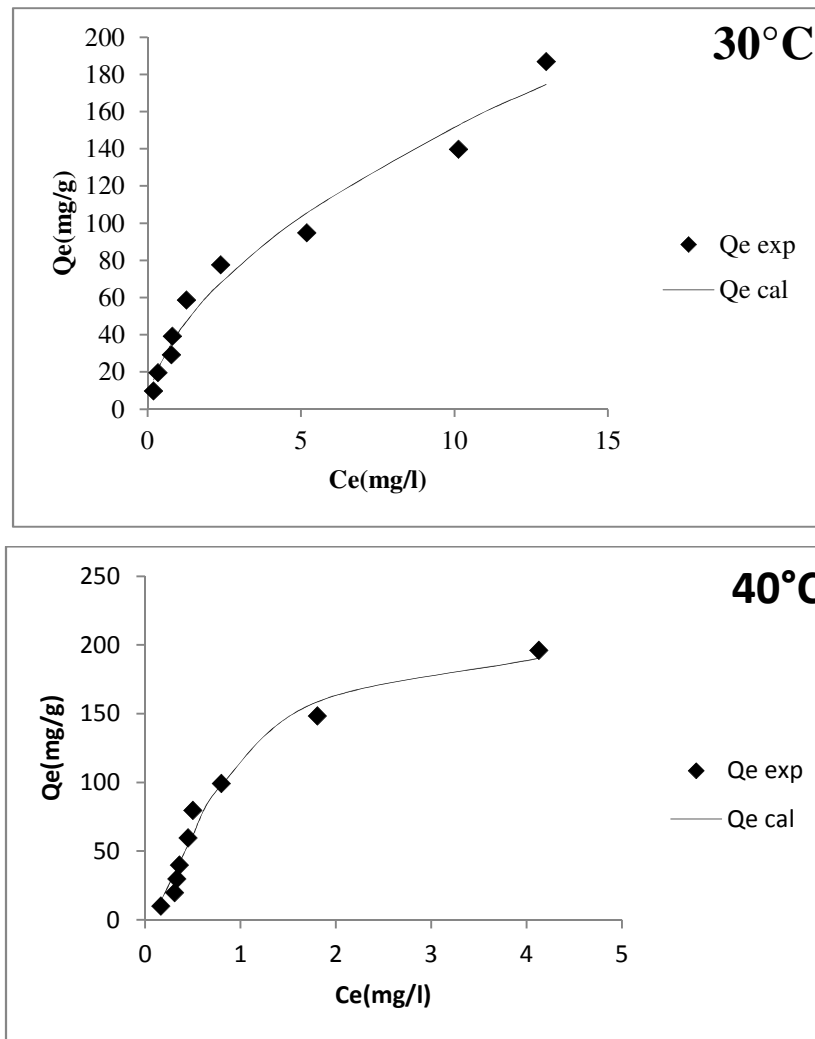
**Tableau III.8** : Les paramètres d'optimisation du modèle Sips

Adsorbants	T (°C)	$Q_s$	$K_s$	$n$	$R^2$	ERM %
BP	25	204,950	1,832	0,651	0,965	35,69
	30	1696,34	0,025	1,673	0,974	18,56
	40	204,893	1,318	0,618	0,991	20,80
BM	25	173,851	2786,137	0,140	0,960	13,39
	30	183,186	0,206	0,350	0,972	14,64
	40	1,200	209,868	0,617	0,970	24,17

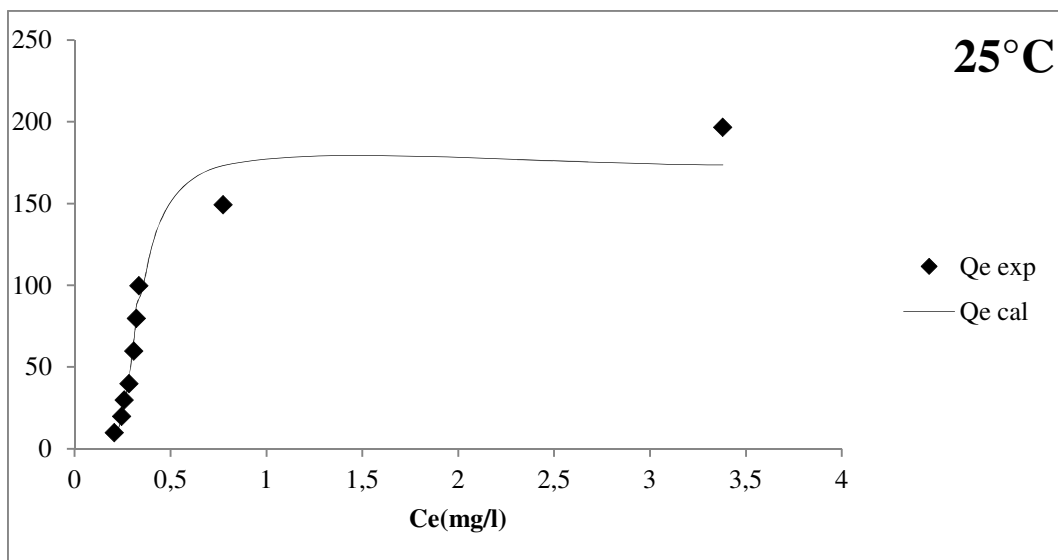
D'après le tableau III.8, l'ajustement des données expérimentales par le modèle de Sips montre qu'il est applicable vu les valeurs de coefficients de corrélation qui dépasse 0,96 et les faibles valeurs de l'erreur relative moyenne



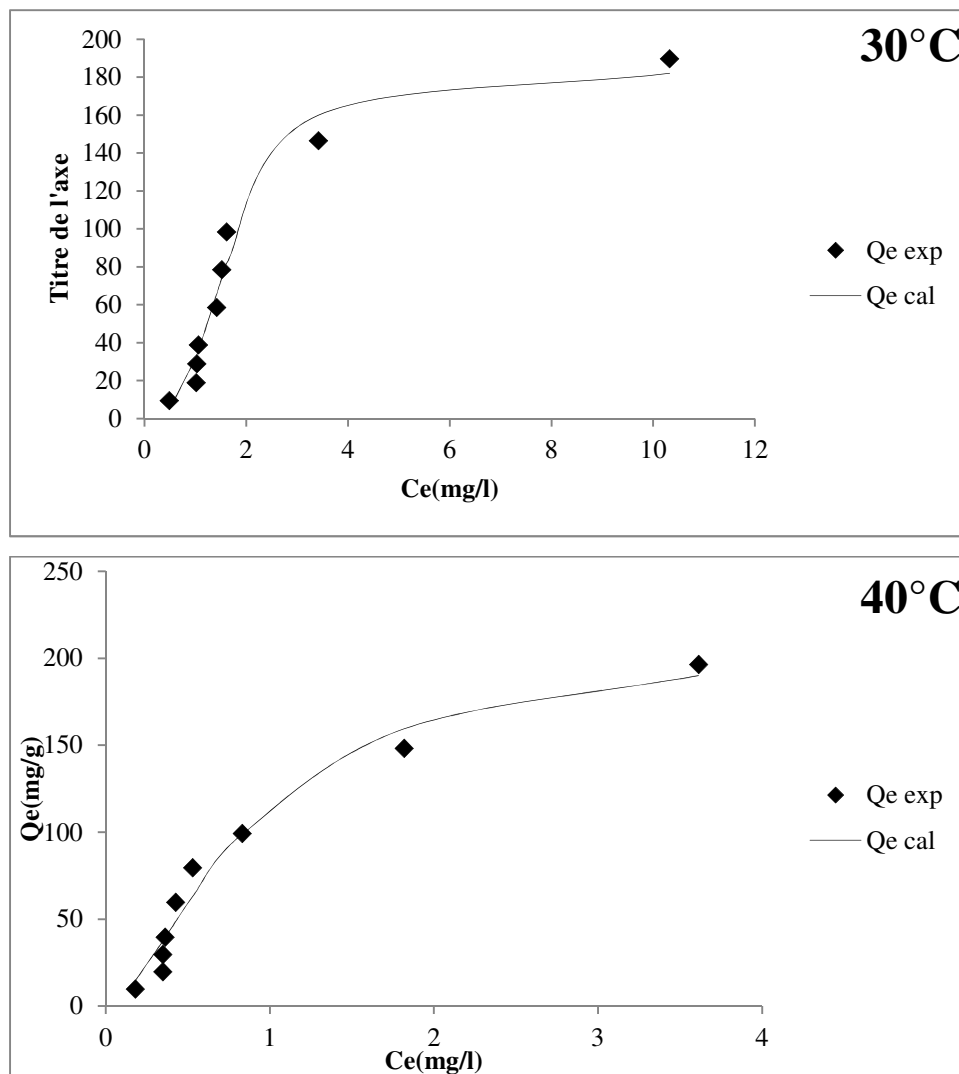
# Chapitre III : Caractérisation et adsorption du bleu triacryl par les matériaux



**Figure III.18:** Isothermes du modèle de Sips appliqué à la bentonite purifiée lors de l'adsorption de BTA, 25, 30 et 40°C. Conditions expérimentales: pH = 5, R= 1g/l, t= 60 min.



## Chapitre III : Caractérisation et adsorption du bleu triacryl par les matériaux



**Figure III.19:** Isothermes du modèle de Sips appliqués à la bentonite modifiée lors de l'adsorption de BTA, 25, 30 et 40°C. Conditions expérimentales: pH = 5, R= 1g/l, t= 60 min.

### III.6. Grandeurs thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie libre standard ( $\Delta G$ ), l'enthalpie standard ( $\Delta H$ ) et l'entropie standard ( $\Delta S$ ) 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[18] qui peut être soit exothermique ( $\Delta H < 0$ ) ou endothermique ( $\Delta H > 0$ ). Dont La mesure de la chaleur  $\Delta H$  est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

Les paramètres thermodynamiques ont été déterminés en utilisant l'équation de Van'tHoff :

$$\ln K_d = (- \Delta H/R.T) + (\Delta S/R)$$

Où :

## Chapitre III : Caractérisation et adsorption du bleu triacryl par les matériaux

---

$K_d$ : Coefficient de distribution

$\Delta H$ : Enthalpie (Joule/mole)

$\Delta S$ : Entropie (Joule/mole K)

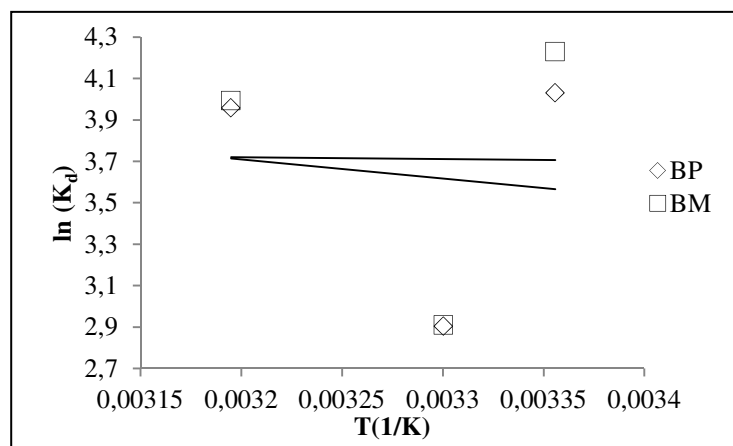
T: Température absolue (K)

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

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

$$K_d = Q_e / C_e$$

La figure III.19 présente l'influence de l'inverse de la température sur le coefficient de distribution



**Figure III.20:** Variation du coefficient de distribution en fonction de 1/T de la bentonite purifiée et modifiée

Le tableau suivant regroupe les grandeurs thermodynamiques, issues de la linéarisation, déterminées dans le cas de bentonite purifiée et modifiée (complexe bentonite-PHBA)

**Tableau III. 9:** Grandeurs thermodynamiques de la bentonite purifiée et modifiée

Echantillon	$\Delta H$ (kJ/mole)	$\Delta S$ (kJ/mole.K)	$\Delta G$ (kJ/mole)		
			25°C	30°C	40°C
<b>BP</b>	7,706	0,055	-8,834	-9,111	-9,666
<b>BM</b>	0,684	0,033	-9,183	-9,348	-9,679

## Chapitre III : Caractérisation et adsorption du bleu triacryl par les matériaux

---

Les valeurs positives  $\Delta H$  indiquent que l'adsorption BTA est endothermique et qu'une augmentation de la température avantage le processus. Les valeurs positives de  $\Delta S$  suggèrent des systèmes d'adsorbat-adsorbant beaucoup plus désordonnés, pour lesquels le nombre de degrés de liberté à l'interface solide-liquide augmente avec l'adsorption. La stabilité étant associée à un arrangement ordonné, les molécules du bleu triacryl sont beaucoup plus chaotiques à l'état adsorbé que dans la solution [16][18]. Dans le cas d'une physisorption, la variation de l'énergie libre se situe entre 0 et 20 kJ/mole, quant à la chimisorption, elle se trouve dans l'intervalle [80-400 kJ/mole] [18]. Les valeurs négatives de  $\Delta G$  impliquent la spontanéité du processus de physisorption. Cependant, l'énergie de Gibbs diminue avec l'augmentation de la température, indiquant la diminution de ce caractère spontané. Maria et al. [19] ont également rapporté le caractère spontané de l'adsorption du bleu triacryl par des bentonites.



## Chapitre III : Caractérisation et adsorption du bleu triacryl par les matériaux

---

### Bibliographie.

- [1] R.L. Frost, J. Kristof, E. Horvath, J.T. Klopogge, *J. Colloid Interface Sci.* 226 (2000) 318–327.
- [2] R.L. Frost, J. Kristof, G.N. Paroz, J.T. Klopogge, *J. Colloid Interface Sci.* 208 (1998) 216–225.
- [3] M.J. Wilson, *Clay mineralogy: Spectroscopic and chemical determinative methods*, Chapman & Hall, Londres, 1995.
- [4] I. Poljanšek, M. Krajnc, *ActaChim. Slov.* 52 (2005) 238–244.
- [5] F. Zahaf, N. Dali, R. Marouf, F. Ouadjenia, J. Schott, *J. Mater. Environ. Sci.* 12(2017) 44523-4531.
- [6] N. Boudouara, R. Marouf, F. Ouadjenia, J. Schott, *Desalin. water treat.* 57 (2016) 21045.
- [7] A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Mater. Res.* 8(1993)1179–1184.
- [8] P. B. Messersmith, E. P. Giannelis, *Chem. Mater.* 6(1994) 1719–1725
- [9] H.S. Xia, Q. Wang Q, *J. Appl. Polym. Sci.* 87(2003)811–1817.
- [10] C. Chen, T. B. Tolle, *J. Polym. Sci.* 42(2004)3981-3986.
- [11] I.D. Mall, V.C. Srivastava, N. K. Ararwal, I. M. Mishra, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng.* 264(2005) 17–28.
- [12] M. Yazdanshenas, K. Farizadeh, A. Fazilat, S. Ahmadi, *J. Appl. Chem. Res.* 2(2014) 15-28.
- [13] M. Z. Mehrizi, A. Badii, *Water Sci. Indust.* 5 (2014) 49–57
- [14] M. Sankar, G. Sekaran, S. Sadulla, T. Ramasami, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 74 (1999) 337.
- [15] V. Vimonses, S. Lei, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint, *Appl. Clay.Sci.* 43 (2009) 465-472.
- [16] S. Kadi, S. Lellou, K. M. Khelifa, J. Schott, A. Khelifa, *Desalin. water treat.* 113 (2018) 213-226.
- [17] C. H. Giles, T.H. Mac Ewan, S.N. Makhwa, D.J. Smith, *J. Chem. Soc.* 93 (1960) 3973.
- [18] S. S. Gupta, K.G. Bhattacharyya, *J. Environ. Manage.* 87 (2008) 46–58.
- [19] M. Roulia, A. A. Vassiliadis, *Micropor. Mesopor. Mater.* 116 (2008) 732–740

# Conclusions

# Conclusion Générale

Le présent travail est une contribution ayant comme objectif la valorisation des argiles locales, des matériaux naturels abondants et peu coûteux pour la préparation d'adsorbants utilisés dans le traitement des eaux usées et en particulier l'élimination des colorants.

L'adsorbant à base d'argile modifiée par p-hydroxy benzoïque acide a été préparé par réaction de polymérisation in situ et caractérisé par diffraction des rayons X, Microscopie électronique à balayage et Infrarouge. Ces dernières ont confirmé l'exfoliation de l'argile et la formation de nanocomposite

L'évaluation de la capacité d'adsorption a été réalisée sur des solutions aqueuses colorées par le bleu triacryl. L'adsorption du colorant dépendait fortement de divers paramètres tels que le temps de contact, la température, le pH, les concentrations initiales de colorant et la dose d'adsorbant.

. Les paramètres considérés suite à une optimisation sont un ratio solide/solution: 1g/L, pH de la solution: 5, temps de contact à l'équilibre: 1 h.

Pour étudier la vitesse et le mécanisme contrôlant le phénomène d'adsorption, quatre modèles cinétiques ont été utilisés à savoir les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, diffusion intra-particulaire et diffusion de Boyd. L'étude cinétique montre que la fixation du bleu triacryl suit parfaitement le modèle de pseudo-ordre 2. Ce dernier suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant. . La diffusion intra-particulaire contribue également.

La modélisation de l'adsorption montre qu'elle est de type S d'après la classification de Giles et al. Les valeurs positives  $\Delta H$  indiquent que l'adsorption BTA est endothermique et qu'une augmentation de la température avantage le processus. Les valeurs positives de  $\Delta S$  suggèrent des systèmes d'adsorbat-adsorbant beaucoup plus désordonnés.

Les valeurs négatives de  $\Delta G$  impliquent la spontanéité du processus de physisorption. Cependant, l'énergie de Gibbs diminue avec l'augmentation de la température, indiquant la diminution de ce caractère spontané

## الملخص

يعتبر البنتونيت طينًا طبيعيًا وفيرًا للغاية، ويعتبر مادة ماصة محتملة لإزالة الملوثات من المياه والمياه العادمة، ومع ذلك، فإن التطبيق الفعال للبنتونيت في معالجة المياه محدود بسبب المساحة السطحية الصغيرة ووجود شحنة سطحية صافية صافية مما يؤدي إلى انخفاض قدرتها على الامتصاص، الشحنة السالبة على سطح البنتونيت هي العامل الرئيسي الذي يحد من استخدام البنتونيت لامتصاص الأصباغ الكاتيونية، وهكذا كان الهدف من هذه الدراسة هو تعديل البنية الفيزيائية والخواص الكيميائية للبنتونيت التجاري من منطقة مستغانم من خلال دمج "4-هيدروكسي-بنزويك-حمض" مركب في الموقع، تمتاز المادة المطلقة بـ IR. بعد ذلك يستخدم كل من DRX و MEB كمواصفات ماصة في وسط مائي للاحتفاظ بصبغة كاتيونية "ترياكريل أزرق" يستخدم كنموذج ملوث. الكلمات المفتاحية: امتزاز ، ترياكريل ، بنتونيت

## abstract

Bentonite is an extremely abundant natural clay, considered a potential adsorbent for the removal of pollutants from water and wastewater.

Nevertheless, the effective application of bentonite for the treatment of water is limited because of the small surface area and the presence of a net negative surface charge leading to its low adsorption capacity,

The negative charge to the surface of the bentonite is the main factor limiting the use of bentonite for the adsorption of cationic dyes,

Thus the objective of this study was to modify the physical structure and the chemical properties of a commercial bentonite from the Mostaganem region by the incorporation of a polymer synthesized "4-Hydroxybenzoic acid" in situ,

The absolute material has been characterized by IR. DRX and MEB then used as adsorbent material in aqueous medium for the retention of a cationic dye "blue triacryl" used as a model pollutant.

**Key words:** Adsorption, triacryl, bentonite

## Résumé

La bentonite est une argile naturelle extrêmement abondante , a été considéré comme un adsorbant potentiel pour l'élimination des polluants de l'eau et des eaux usées .

Néanmoins , l'application efficace de la bentonite pour le traitement de l'eau est limitée eu raison de la faible surface et de la présence d'une charge de surface négative nette conduisant a sa faible capacité d'adsorption,

La charge négative mette a la surface de la bentonite est le principal facteur limitant l'utilisation de la bentonite pour l'adsorption de colorants cationiques ,

Ainsi l'objectif de cette étude visait a modifier la structure physique et les propriétés chimiques d'une bentonite commerciale de la région de Mostaganem par l'incorporation d'un polymère « 4-Hydroxy Benzoïque Acide » synthétisé in situ,

Le matériaux obtenues ont été caractérisé par IR . DRX et MEB puis utilisés comme matériau adsorbant en milieu aqueux pour la rétention d'un colorant cationique « bleu triacryl » utilisé comme polluant modèle . **Mots clés :** Adsorption, triacryl, bentonite

