

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Ibn Khaldoun-Tiaret

Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie

Département des Sciences de la Nature et de la Vie

Spécialité : biotechnologie microbienne



Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme de Master académique

Présenté par :

Benanane Kada Mokhtar

Bendahma Meftahia

Farez Naima

Thème

**L'étude de l'élimination d'un composé
organique par une argile modifiée**

Président: Sassi Mohamed.

Encadreur: kadi Samir.

Co-encadreur : Lellou Salima.

Examineur: Fetouhi Bekhaled.

Année universitaire : 2020 -2021

Remerciements

Nous remercions le bon dieu pour le courage, la patience et la santé qui nous ont été utiles tout au long de notre parcours.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire d'écologie du département de biologie dans la faculté des sciences de la nature et vie Tiaret.

Nous tenons à remercier nos promoteurs Monsieur KADI SAMIR

Nous voulons aussi présenter nos remerciements à notre encadreur «Lellou Salima» merci pour votre aide, votre disponibilité et votre compréhension.

pour avoir accepté de nous encadrer et conseiller pendant la réalisation de ce travail, les innombrables discussions que nous avons partagés ont toujours été enrichissantes. Merci pour le temps que vous nous avez consacré, surtout pour votre patience et vos explications éclairées, et vos encouragements.

Nous exprimons nos vifs remerciements à Monsieur SASSI Mohamed qui nous a fait un grand honneur en acceptant de présider le jury de ce travail.

Nous adressons nos vifs remerciements à Monsieur FETOUHI Bekhaled de nous avoir fait un grand honneur de juger ce travail.

Afin de n'oublier personne, nos vifs remerciements s'adressent à tous ceux qui ayant aidés de près ou de loin à la réalisation de ce modeste mémoire.

Dédicace

Je dédie ce mémoire

À mes très chers parents

*À ma chère mère, pour ses conseils, ses sacrifices et son
Courage et qui, sans elle je ne serai pas là. Où je suis aujourd'hui.*

À mon cher père

À notre promoteur Mr. KADI SAMIR

À notre Co-promoteur M. LELLOU

À mes sœurs AHLAME, MALIKA

À mon frère : YDUCEFE

BENDAHEMA . M

Dédicace

Avant toute chose, je remercie Dieu, le tout puissant,
pour m'avoir donnée la force et la patience.

Je dédie ce mémoire

À mes chers parents

À mes chers frères : HAMOUDA - YAHIA-
MOHAMED

À mes chères sœurs : OUHIBA - MERIEME - FATIHA

FAREZ.N

Dédicace

A mes beaux-parents, je ne pourrais jamais exprimer le respect que j'ai pour vous. Vos prières, vos encouragements et votre soutien m'ont toujours été d'un grand secours. Puisse Dieu, le tout puissant vous préserver du mal, vous combler de santé, de bonheur et vous procurer une longue vie.

A mon encadreur qui me aider et orientée dans ce mémoire M. Kadi Samir.

A mes beaux-amis et cousins merci pour le soutien et aux membres de la famille. Merci de m'avoir accueillir parmi vous. Puisse ce travail témoigner de ma profonde affection et de ma sincère estime

A. Mon ami Zireg Hassan et mes collègues Hadjer et Wafa qui sont me s'aider pour organiser ce travaille.

Mokhtar

Table des matières

Table des matières :

Introduction

Remercîment

Dédicace

Table de matières

Liste des abréviations

Liste des tableaux

Listes des figures

Résumé

Introduction générale	1
Chapitre I : matériel et méthode	3
I.1. Date et lieu de travail.....	3
I.2. Produits et matériels utilisés	3
I.2.1. Produits chimiques	3
I.2.2. Les dispositifs expérimentaux	4
I.3. Purification de l'argile	4
I.3.1.Sédimentation	5
I.3.2. Décarbonatation du minerai	5
I.3.3. Préparation de l'argile échangée au sodium	5
I.4. Méthodes de caractérisation	5
I.4.1. Diffraction des rayons X (DRX)	5
I.4.2. Spectrophotomètre UV-visible.....	6
I.4.2.1. Principe de la loi de Beer-Lambert	6
I.4.3-La spectroscopie infrarouge (IRTF)	7
I.5. Synthèse et application des nanocomposite bentonite- $ZnCr_2O_4$	7
I.5.1. Synthèse et application des nanocomposite bentonite- $ZnCr_2O_4$	7
I.5.2.Le violet de Gentiane	8

Table des matières

I.5.3. Application des nanocomposite bentonite- $ZnCr_2O_4$ pour l'élimination du violet de gentiane.	8
I.5.3.1. Détermination de la longueur d'onde spécifique du violet de gentiane	9
I.5.3.2. Courbe d'étalonnage du violet de gentiane	9
I.5.3.3. Optimisation de certains paramètres influençant sur la l'adsorption du violet de gentiane	9
I.5.3.3.1. Rapport solide/liquide	9
I.5.3.3.2. Effet de pH	10
I.5.3.3.3. Temps de contact.....	11
I.5.3.3.4. Effet de la concentration et la température.....	11
I.6.Modélisation des cinétiques.....	11
I.6.1 Modèle du pseudo-premier ordre	11
I.6.2.Modèle du pseudo-deuxième ordre	12
I.6.3.Modèle de diffusion intra-particulaire.....	13
I.7.Isothermes d'adsorption.....	14
I.7.1 Modélisation des Isothermes d'adsorption	14
I.7.1.1 Modèles d'isothermes linéaires	14
Isotherme de Langmuir	14
Isotherme de Freundlich.....	15
CHAPITRE II :Résultats et discussion	17
II.1. Caractérisation de la bentonite modifiée	17
II.1.1. Analyse par DRX.....	17
II.1.2. Analyse par FTIR.....	18
II.2 Adsorption du violet de gentiane par la bentonite purifiée et modifiée	20
II.2.1.Détermination de la longueur d'onde spécifique	20
II.2.2. Courbe d'étalonnage	21
II.2.3 Etude de certains paramètres influençant sur l'adsorption.....	22

Table des matières

II.2.3.1. Rapport solide-liquide.....	22
III.2.3.2. Effet du pH	23
III.2.3.3. Temps de contact	24
II.3. Etude cinétiques	25
II.3.1 Modèle de pseudo premier ordre	25
II.3.2. Modèle de pseudo-second ordre	26
II.3.3. Modèle de diffusion intra-particulaire	27
II.4. Isothermes d'adsorption	28
II.4.1. Description des isothermes des adsorptions	31
II.4.1.1.Modèle de Langmuir	31
II.4.1.2. Modèle de Freundlich.....	32
Conclusion Générale	33
Référence	34

Liste des abréviations

- ❖ °C : Degré Celsius.
- ❖ Å : Ångström.
- ❖ AgNO₃ : Nitrate d'argent.
- ❖ C : concentration de la solution à analyser.
- ❖ C₂H₂O₄ : acide oxalique.
- ❖ C₂H₆O : éthanol.
- ❖ C_e : Concentration à l'équilibre (mg/L).
- ❖ Cu :cuivre.
- ❖ d: Distance inter réticulaire.
- ❖ DRX : Diffraction des rayon X.
- ❖ FTIR : Spectroscopie infrarouge transformée de fourrier (FTIR) .
- ❖ HCL : Acide chlorhydrique.
- ❖ I : intensité du faisceau émergeant de la solution.
- ❖ I₀ : intensité du faisceau incident.
- ❖ k₁:Constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min⁻¹).
- ❖ K_L : constante d'équilibre d'adsorption, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg).
- ❖ l : longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (cm),
- ❖ L : Langmuir.
- ❖ MEB : microscopie électronique à balayage.
- ❖ n : Nombre entier représentant l'ordre de diffraction.
- ❖ Na⁺ : ion de sodium.
- ❖ NaCl : Le chlorure de sodium.
- ❖ Ph : **P**otentiel Hydrogène.
- ❖ Q_e: Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).
- ❖ Q_m : Quantité adsorbée à saturation (capacité d'une monocouche) (mg/g).
- ❖ Q_t: Quantité adsorbée au temps t (mg/g).
- ❖ t : Temps de contact (min).
- ❖ UV : Ultra-violet.
- ❖ V : volume.
- ❖ VG: violet de Gentiane.
- ❖ X : Concentration violet de gentiane en mg/l.
- ❖ Y : Absorbance à λ=550 nm.

Liste des abréviations

- ❖ **ZnCr₂O₄** :Zinchromite (l'oxyde de zinc et l'oxyde de chrome).
- ❖ **ϵ** : coefficient d'extinction molaire (L /mole.cm).
- ❖ **θ** : Angle de Bragg.
- ❖ **λ** : Longueur d'onde de la radiation utilisée.

Liste des Tableaux

Liste des Tableaux

Tableau I.1 : principales caractéristiques physico-chimiques du violet de gentiane.....	8
Tableau II.1 : Constantes cinétiques du modèle pseudo premier ordre.....	26
Tableau II.2 : Paramètres cinétique du modèle pseudo second ordre.....	26
Tableau II.3 : Paramètres cinétiques du modèle de diffusion intra-articulaire à l'adsorption BTA par B120 et B 650	28
Tableau II.4 : Paramètre de linéarisation du modèle de Langmuir par la bentonite purifiée et modifiée	31
Tableau II.5 : Paramètre de linéarisation du modèle de Freundlich par la bentonite purifiée et modifiée	32

Liste des Figures

Liste des Figures

Figure I.1: Schéma de principe de la spectroscopie d'absorption UV-visible.....	7
Figure I.2 : Protocole expérimental	10
Figure I.7 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al , 1974	14
Figure II.1: Spectres DRX de la bentonite modifiée	18
Figure II.2: Spectres FTIR de la bentonite modifiée	20
Figure II.3: l'évolution de l'absorbance du violet de gentiane en fonction de la longueur d'ond.....	21
Figure II.4: Evolution de l'absorbance en fonction de la concentration du violet de gentiane.	22
Figure III.5 : L'influence du rapport sur l'adsorption du violet de gentiane par la bentonite modifiée	22
Figure III.6 : Effet du pH sur l'adsorption du violet de gentiane par la bentonite modifiée	24
Figure II.7 : L'effet du temps de contact sur la fixation du violet de gentiane par la bentonite modifiée.	24
Figure II.8 : Application du modèle de pseudo 1 ^{er} ordre à l'adsorption du violet de gentiane par la bentonite modifiée.....	25
Figure II.9 : Application du modèle de pseudo second - ordre à l'adsorption VG par la bentonite modifiée.....	27
Figure II.10: Application du modèle diffusion intra-particulaire à l'adsorption du violet de gentiane par la bentonite modifiée.	27
FigureII.11 : Isothermes d'adsorption du VG par la bentonite modifiée	30

Résumé

Résumé :

L'objectif de notre étude est la synthèse et l'application de nanocomposite (bentonite de M'Zila/oxyde), comme support adsorbant à faible cout pour l'élimination du violet de gentiane d'une solution aqueuse. La caractérisation par DRX et IRTF a révélé que les traitements chimique et thermique ont provoqué des changements significatifs dans notre argile. Pour l'échantillon B120, on a constaté une intercalation de bentonite conduisant à l'augmentation de l'espace interfoliaire de 15 à 16,25 Å avec un taux d'intercalation de 84,40%. Pour B650, on a remarqué une déshydroxylation partielle de la bentonite et une formation de l'oxyde spinelle $ZnCr_2O_4$ et l'augmentation de l'espace interfoliaire de 15 à 20,57 Å avec un taux d'intercalation de 54,65%. Afin d'évaluer les capacités adsorbatives de nos matériaux vis-à-vis l'élimination du violet de gentiane, nous avons optimisé certains paramètres tels que : le ratio solide/liquide, pH de la solution, le temps de contact. L'adsorption est maximale pour ration solide/liquide =1, pH=4 et un temps de contact de 1H. Les modèles de pseudo second ordre et la diffusion intraparticulaire décrit parfaitement la cinétique d'adsorption du violet de gentiane par les deux matériaux B120 et B650. Les isothermes expérimentales obtenues sont de type L (Langmuir). Le modèle de Freundlich décrit mieux nos isothermes d'adsorption comparativement au modèle de Langmuir

Mots clés :Bentonite de M'Zila, $ZnCr_2O_4$, B120, B650, adsorption, violet de gentiane.

Abstract:

The objective of our study is the synthesis and application of nanocomposite (M'Zila bentonite / oxide), as a low cost adsorbent support for the removal of gentian violet from an aqueous solution. IRTF has revealed that chemical and heat treatments have caused significant changes in our clay. For sample B120, an intercalation of bentonite was observed leading to an increase in the interfoliar space from 15 to 16.25 Å with an intercalation rate of 84.40%. For B650, a partial dehydroxylation of the bentonite and a formation of spinel oxide $ZnCr_2O_4$ and increasing the interfoliar space from 15 to 20.57 Å with an intercalation rate of 54.65%. In order to evaluate the adsorbing capacities of our materials vis-à-vis the elimination of gentian violet, we have optimized certain parameters such as: solid / liquid ratio, pH of the solution, contact time. The adsorption is maximum for solid / liquid ration = 1, pH = 4 and a contact time of 1H. The pseudosecond order models and the intraparticle diffusion perfectly describe the kinetics of adsorption of

Résumé

gentian violet by the two materials B120 and B650. The experimental isotherms obtained are of type L (Langmuir). The Freundlich model better describes our adsorption isotherms compared to the Langmuir model

Key words: M'Zila bentonite, ZnCr₂O₄, B120, B650, adsorption, gentian violet.

ملخص:

الهدف من دراستنا هو تخليق وتطبيق المركب النانوي (M'Zila bentonite أكسيد) ، كدعم ماص منخفض التكلفة لإزالة البنفسج الجنطيانا من محلول مائي. كشفت IRTF أن المعالجات الكيميائية والحرارية تسببت في تغييرات كبيرة في طيننا. بالنسبة للعينة ، B120 لوحظ إقحام البنتونايت مما أدى إلى زيادة في الحيز بين الأوراق من 15 إلى 16.25 Å بمعدل إقحام يبلغ 84.40٪. بالنسبة لـ B650 يتم نزع الهيدروكسيل الجزئي من البنتونايت و تشكيل أكسيد الإسبنيل ZnCr₂O₄ وزيادة المساحة بين الأوراق من 15 إلى بمعدل إقحام 54.65٪. من أجل تقييم قدرات الامتصاص لـ 20.57 Å موادنا مقابل القضاء على البنفسج الجنطيانا ، لقد قمنا بتحسين معايير معينة مثل: نسبة الصلب / السائل ، ودرجة الحموضة للمحلول ، ووقت التلامس. الامتزاز هو الحد الأقصى للنسبة الصلبة / السائلة = 1 ، ودرجة الحموضة = 4 ووقت التلامس H1. نماذج الرتبة الثانية الزائفة والانتشار داخل الجسيمات يصفان تماماً حركية امتزاز البنفسج الجنطيانا بواسطة المادتين B120 و B650 ، أما متساوي الحرارة التجريبية التي تم الحصول عليها فهي من النوع (Langmuir) L يصف نموذج Freundlich بشكل أفضل متساوي الحرارة للامتصاص مقارنة بنموذج Langmuir

الكلمات المفتاحية: M'Zila bentonite ، ZnCr₂O₄ ، الامتزاز ، الجنطيانا البنفسجي ، B

Introduction
générale

Introduction générale

Introduction générale :

De nos jours, la préservation de notre planète est l'un des problèmes les plus préoccupants. L'augmentation des activités industrielles et le développement technologique ont accentué les problèmes de pollution de l'environnement [1-3]. Le rejet dans la nature de plusieurs polluants tels que les colorants, menace la vie humaine et détériore nos écosystèmes [4]. Les colorants sont largement utilisés dans de nombreuses industries telles que le textile, le cuir, le plastique, les cosmétiques, les aliments et les produits pharmaceutiques [5-8]. La majorité de ces colorants sont synthétiques et généralement non biodégradables. La présence d'anneaux aromatiques complexes leur confère une grande stabilité vis-à-vis de la lumière, de la chaleur et des oxydants. Les colorants sont également connus pour leurs effets cancérigènes, tératogènes et mutagènes sur l'homme et d'autres formes de vie [9, 10]. D'où la nécessité de traiter ces eaux colorées avant rejet.

Pour surmonter le problème du traitement de l'eau, de nombreuses techniques sont utilisées telles que la coagulation, l'échange d'ions, la floculation, l'oxydation avancée et la séparation membranaire. La plupart de ces techniques sont coûteuses et conduisent à la génération de boues ou à la formation de sous-produits. L'adsorption est une solution très intéressante en raison de son faible coût, de son efficacité élevée et de sa facilité de mise en œuvre. De plus, il n'y a pas de formation de boues [11-13].

Un grand nombre d'études ont été rapportées sur l'utilisation de différents matériaux pour éliminer les colorants d'une solution aqueuse: MX-3R avec des déchets solides [14], Crystal Violet avec halloysite modifiée [15], Brilliant Red avec bentonite modifiée [16], Jaune de base 28, bleu de méthylène et vert malachite avec du kaolin [17] etc. Il faut ajouter le côté intercalation qui est le plus important dans ton travail et quel est son intérêt? c'est ça ta nouveauté

Dans cette étude, nous nous intéressons à la synthèse et à l'application de nanocomposite Dans cette étude, nous sommes intéressé à la synthèse et l'application de nanocomposite (bentonite de M'Zila/oxyde $ZnCrO_2$), comme support adsorbant à faible coût pour l'élimination du violet de gentiane d'une solution aqueuse. Les matériaux seront caractérisés par diffraction des rayons X (XRD) et analyse FTIR, Nous optimiserons les différents paramètres influençant sur l'adsorption de ce polluant tel que : la concentration de l'adsorbant, le pH, le temps de contact, la concentration initiale en VG et de la température de la solution. Les données cinétiques, les isothermes d'équilibre seront également déterminées et discutés. Notre mémoire repose sur deux chapitres. Le premier est consacré à aux matériels et méthodes utilisés. Il présente les procédés de purification et

Introduction générale

modification de la bentonite de M'Zila pour l'élimination du bleu triacryl et les techniques utilisées pour caractériser nos matériaux. Le deuxième chapitre regroupe l'ensemble des résultats obtenus et leur discussion.

Partie
expérimentale

Chapitre I

Matériels et méthodes

Chapitre I : Matériels et méthodes

Ce chapitre expose la nature des matériaux et les réactifs utilisés, la procédure et le protocole expérimental. Les méthodes d'analyse sont aussi détaillées. Notre étude expérimentale a porté sur:

- La purification de la bentonite.
- Préparation l'oxyde $ZnCr_2O_4$.
- La Modification de la bentonite par $ZnCr_2O_4$.
- Caractérisation des différents matériaux par la diffraction des rayons X et infrarouge à transformée de Fourier.
- Application de ces matériaux pour l'élimination d'un colorant cationique qui est le violet de gentiane, pour cela on a optimisé certains paramètres tels que le rapport solide/liquide, effet du pH et l'effet du temps de contact.

I.1. Date et lieu de travail

L'ensemble de ce travail a été réalisé au laboratoire d'écologie animale au niveau de la faculté de science de la nature et de la vie de l'université d'Ibn Khaldoun Tiaret durant la période du 07/03/2021 à 06/05/2021.

I.2. Produits et matériels utilisés

I.2.1. Produits chimiques

Les différents réactifs employés au cours de cette étude sont :

- Eau distillée.
- Argile « Bentonite de M'Zila».
- Acide chlorhydrique (HCL 0.1N).
- Nitrate d'argent ($AgNO_3$).
- Le chlorure de sodium ($NaCl$ 1N).
- $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (MERCK) 98.5%.
- $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (MERCK) 98%
- $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ (acide oxalique) (MERCK) 99.5%.
- C_2H_6O (éthanol) (RiedetdeHaen) 99.8%.

I.2.2. Les dispositifs expérimentaux

- Eprouvette graduée
- La balance analytique
- Verre de montre
- Spatule
- Seringue
- Bécher
- Etuve
- Barreau magnétique
- Agitateur
- Entonnoir
- Fiole jaugée
- Centrifugeuse
- Papier filtre
- Tamis
- pH-mètre :
- Le four
- Plaque chauffante
- Ampoule à décanter
- Potence
- Un mortier
- Thermomètre.

I.3. Purification de l'argile

L'argile que nous avons utilisée est la bentonite riche en montmorillonite et provenant du Nord-ouest de l'Algérie. La première bentonite provient des gisements de M'Zila (Mostaganem). Ce matériau est commercialisé sans additifs par la société BENTAL. C'est une bentonite calcique, de couleur gris clair, dans les sols l'argile se trouve mélangé avec d'autres particules comme les sables, les limons et d'autres (carbonates, composés organiques, des composés minéraux...etc.) [1].

La purification et la séparation des impuretés ont été réalisées selon la méthode décrite par M. Robert et D.Tessier. Les différentes étapes sont :

I.3.1. 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.

I.3.2. Décarbonatation du minerai

10g d'argile en poudre est attaquée par de l'acide chlorhydrique HCl 0,1N (250 ml) 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 en 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.

I.3.3. Préparation de l'argile échangée au sodium

Pour effectuer l'échange on procède de la façon suivante [2] : nous avons ajouté 58.5g de NaCl dissoutes dans 1L d'eau distillé, on prend 10 g de l'argile traitée que l'on disperse.

Pendant 12heures à la température ambiante dans la solution de chlorure de sodium, La solution est ensuite précipitée puis lavée à l'eau distillée. Ce lavage est conduit jusqu'à élimination totale, des ions chlorures. L'échange est répété 3 à 4 fois jusqu'à saturation, et ce dans le but d'échanger les cations inter foliaires par des ions de Na⁺.

I.4. Méthodes de caractérisation :**I.4.1. Diffraction des rayons X (DRX)**

Technique de base pour la caractérisation des matériaux, la diffraction des rayons X (DRX), est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière qui doit être de structure cristalline. Elle permet la détermination des phases minérales mono- et poly cristallines. Le rayonnement incident est donné par la raie K α du Cu ($\lambda=1,54098 \text{ \AA}$) et par la raie K α du Co ($\lambda=1,7903 \text{ \AA}$). L'échantillon à analyser est sous forme de poudre déposée uniformément dans une coupelle, ou bien sous la forme d'une

plaquette solide. Un faisceau de rayons X est envoyé sur cet échantillon, ces rayons vont ensuite diffractés par le matériau suivant la loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad \text{I.1}$$

d : Distance inter réticulaire, c'est à dire la distance entre deux plans cristallographiques,

θ : Angle de Bragg, c'est le demi angle de diffraction des rayons X,

n : Nombre entier représentant l'ordre de diffraction,

λ : Longueur d'onde de la radiation utilisée.

Les détecteurs de l'appareil font le tour de l'échantillon et permettent d'obtenir des diffracto-grammes représentant l'intensité du signal en fonction de l'angle de diffraction 2θ . Des pics d'intensité vont se former pour les angles qui remplissent la condition de diffraction Présentée par l'équation. I.1 [3].

I.4.2. Spectrophotomètre UV-visible :

L'analyse spectrophotométrie UV-Visible est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par milieu (solution), en fonction de la variation de la concentration de l'élément. Le principe d'analyse est basé sur la loi de Beer Lambert.

I.4.2.1. Principe de la loi de Beer-Lambert

Si un faisceau lumineux monochromatique traverse une solution homogène d'une substance de concentration C (Figure I.1) contenue dans une cuve de face parallèle sur une longueur I (trajet optique), nous observons que la fraction de la lumière absorbée est fonction de la concentration et de l'épaisseur du milieu [4].

On définit la loi de Beer – Lambert :

$$A = \log (I_0/I) = \varepsilon .L . C \quad \text{I.2}$$

Avec :

I_0 : intensité du faisceau incident.

I : intensité du faisceau émergeant de la solution.

ε : coefficient d'extinction molaire (L /mole.cm),

l : longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (cm),

C : concentration de la solution à analyser.

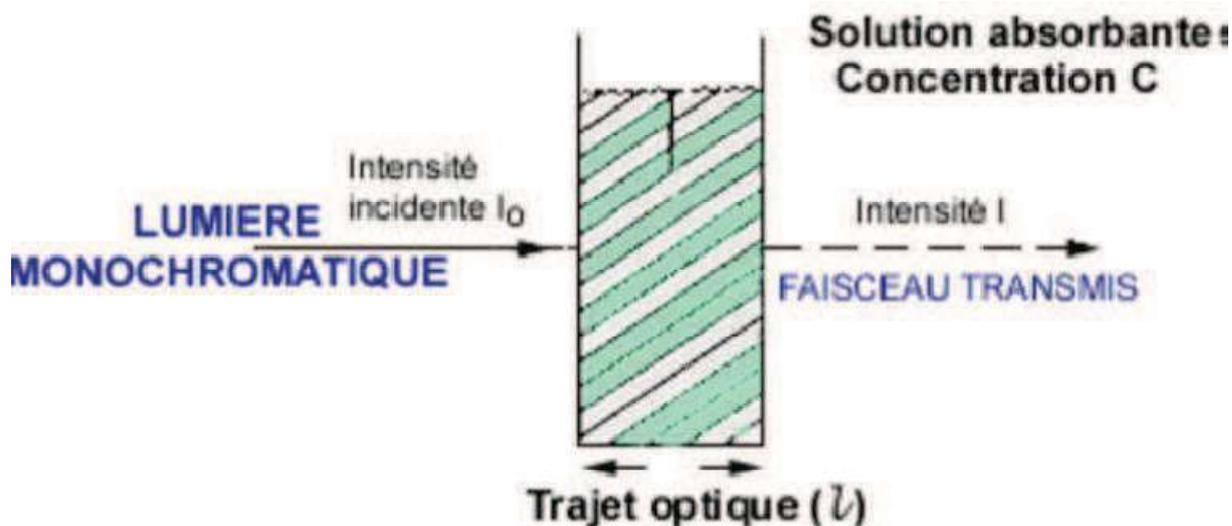


Figure I.1: Schéma de principe de la spectroscopie d'absorption UV-visible.

I.4.3-La spectroscopie infrarouge (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé.

Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [5].

I.5. Synthèse et application des nano-composite bentonite- $ZnCr_2O_4$

Le protocole expérimental représenté sur la figure I.2, résume les principales étapes de la partie expérimentale.

I.5.1. Synthèse et application des nanocomposite bentonite- $ZnCr_2O_4$

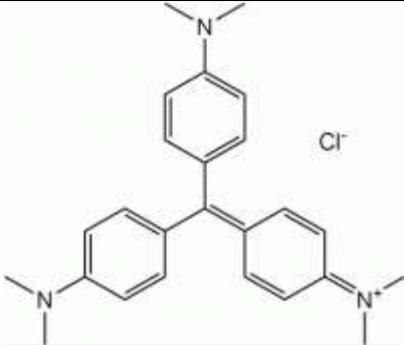
Pour modifier la bentonite de M'Zila par l'oxyde mixte $ZnCr_2O_4$, nous avons procédé comme suit [6] :

- ✚ 4g de $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ + 1.3g de $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ont été dissous dans l'éthanol 100 ml (**soulition1**)
- ✚ 0.675g de acide oxalique dissous dans 50ml l'éthanol (**solution 2**)
- ✚ On verse la solution 2 dans la solution 1, l'ensemble est sous agitation magnétique pendant 18 H
- ✚ Après agitation, on ajoute au mélange 5g de bentonite-Na. L'ensemble est sous agitation à la température $70^\circ C$ pendant 2H suivi d'un séchage à $120^\circ C$.
- ✚ Le matériau obtenu a été traité à deux températures 120 et $650^\circ C$.

I.5.2. Le violet de Gentiane

Le violet de Gentiane est un colorant cationique, dont les propriétés sont consignées dans le tableau ci-dessous.

Tableau I.1. Les principales caractéristiques physico-chimiques du violet de gentiane [7].

Dénomination	Violet gentiane Violet cristal BV3 42555 (IC)
Appellation chimique	Hexamethylpararosaniline chloride (crystal violet)
Famille	Colorant basique
Structure	
Formule brute	C ₂₅ H ₃₀ N ₃ Cl
Masse molaire (g/mol)	407,99
λ_{max} (nm)	550

I.5.3. Application des nanocomposite bentonite- ZnCr2O4 pour l'élimination du violet de gentiane

L'efficacité de la dépollution de l'eau par la bentonite modifiée a été estimée à partir de la quantité du violet de gentiane adsorbée par gramme d'adsorbant, qui est déterminée par la relation suivante :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V \quad \text{I.3}$$

Dans le but de déterminer la longueur d'onde spécifique du violet de gentiane (VG), une solution de 10mg/l de ce dernier a été soumise à un balayage par spectrométrie UV-visible dans la gamme de longueur d'onde allant de 500 à 600 nm. La longueur d'onde spécifique correspond à l'absorbance maximale.

I.5.3.1. Détermination de la longueur d'onde spécifique du violet de gentiane :

Dans le but de déterminer la longueur d'onde spécifique du violet de gentiane (VG), une solution de 10mg/l de ce dernier a été soumise à un balayage par spectrométrie UV-visible dans la gamme de longueur d'onde allant de 500 à 600 nm. La longueur d'onde spécifique correspond à l'absorbance maximale.

I.5.3.2. Courbe d'étalonnage du violet de gentiane:

Pour tracer la courbe d'étalonnage du violet de gentiane, on a préparé des solutions de 1, 2,3, 4, 5, 6,7, 8, 9 et 10 mg/l de ce polluant. On mesure par la suite, la variation de la densité optique en fonction de la concentration de ces solutions et cela à 550nm

I.5.3.3. Optimisation de certains paramètres influençant sur la l'adsorption du violet de gentiane

I.5.3.3.1. Rapport solide/liquide

Afin d'étudier l'effet du rapport solide/solution sur l'adsorption du violet de gentiane, on place des quantités croissantes (20,40,60, 80, 100, 120,140,160,180 et 200) mg de chaque adsorbant, puis en ajoute à chaque tube un volume de 20ml de la solution du violet de gentiane avec une concentration initiale de 40 mg/l. L'ensemble est soumis à une agitation pendant 2H et cela à la température ambiante (25°C), Après les échantillons sont filtrés et analysés par spectroscopie UV-visible.

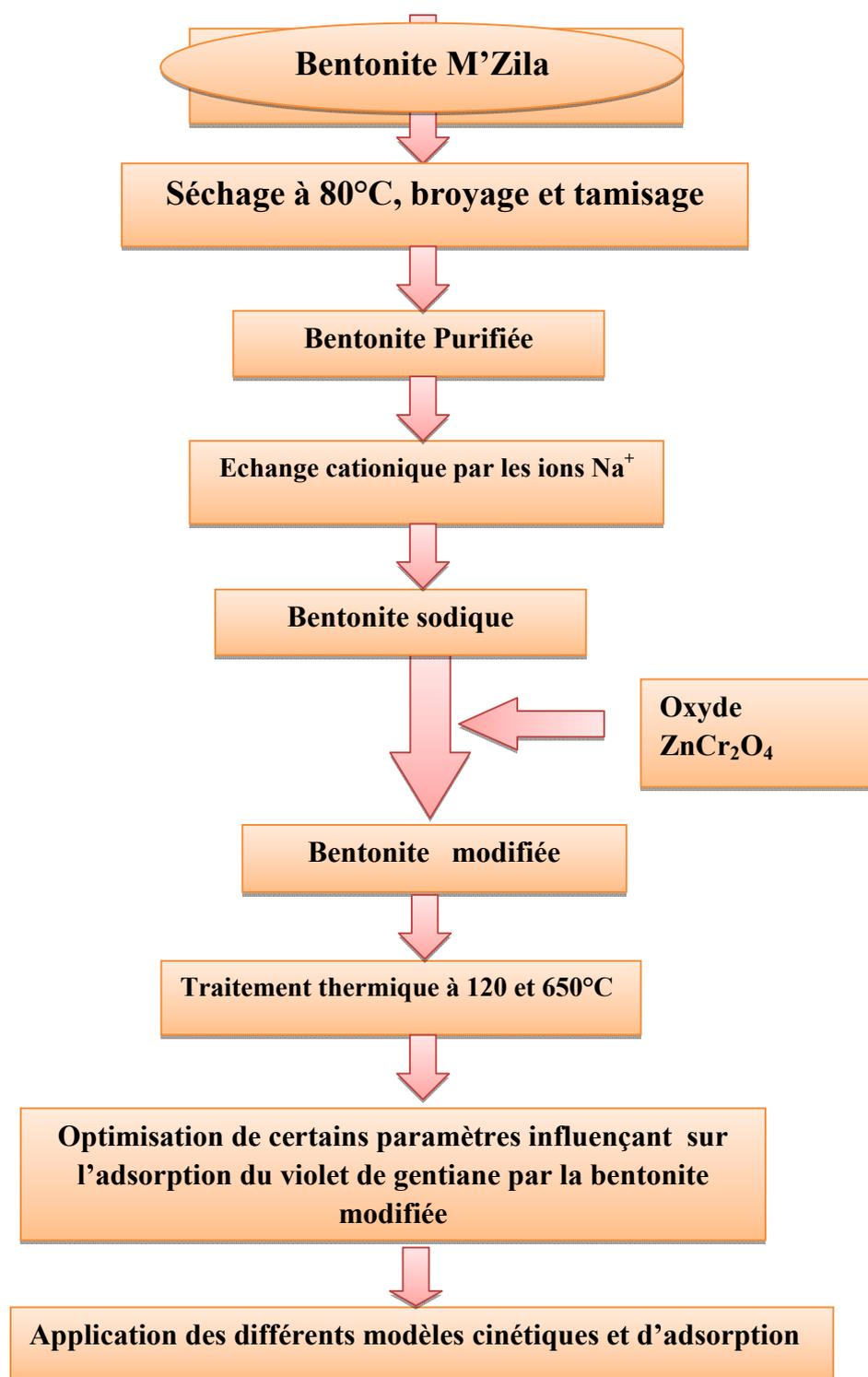


Figure I.2 : Protocole expérimental

I.5.3.3.2. Effet de pH

Pour étudier l'influence du pH sur l'adsorption du VG par les différents matériaux, 20mg d'argile sont dispersés dans 20ml du violet de gentiane de concentration 40mg/l à

différent pH compris entre 2 et 10. Le pH est ajusté par l'ajout de quelques gouttes d'une solution HCl (0,1N) ou NaOH (0,1N). Le mélange est soumis à une agitation pendant 120 min, à température ambiante de 25°C, suivi d'une centrifugation et analyse par spectroscopie UV-visible.

I.5.3.3.3. Temps de contact

Puisque l'adsorption est un procédé de transfert du polluant de la phase liquide vers la phase solide, le temps entre les deux phases joue le rôle d'un facteur limitant. Des essais d'adsorption ont été réalisés pour différents temps de contact de (1,3, 5,10,20,30,60 min à 2h). L'étude consiste à la mise en contact, une dose argileuse de masse constante (20mg) en ajoute à chaque tube un volume de 20ml de la solution du violet de gentiane (40mg/l). L'ensemble est mis sous une agitation mécanique à 25°C.

Les conditions fixées pour cette étude :pH =4. Puis filtrés et analysé par spectroscopie UV-visible.

I.5.3.3.4. Effet de la concentration et la température :

Pour étudier l'influence de la température et la concentration initiale sur l'adsorption du violet de gentiane par les différents matériaux, une série d'expériences a été réalisée à différentes températures (25°C, 40°C et 55°C) et à différentes concentrations initiales de VG allant de 40à 600 mg/l sous les conditions opératoires suivantes : 20mg de la bentonite, 20ml de VG, pH= 4, temps de contact 60 min sous agitation. Les mélanges ont été centrifugés et les surnageant ont été analysés par UV visible à longueur d'onde ($\lambda = 550$ nm).

I.6.Modélisation des cinétiques :

Différents modèles peuvent être appliqués pour décrire et comprendre le mécanisme de la cinétique d'adsorption, nous citerons le modèle du pseudo-premier ordre, le modèle du pseudo-second ordre, le modèle de la diffusion intra particulaire.

La conformité des résultats expérimentaux avec ceux de la modélisation est mesurée par les coefficients de corrélation R^2 et l'erreur relative moyenne ERM.

I.6.1 Modèle du pseudo-premier ordre :

L'équation de pseudo-premier ordre proposée par Lagergren[8],est basée sur une relation linéaire entre la quantité de soluté fixé à la surface du matériau en fonction du temps .

L'expression de la vitesse dépend directement de la quantité adsorbée Q_t , soit:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1 (Q_e - Q_t) \quad (I.4)$$

Où

$Q_t = 0$ à $t = 0$, l'intégration de l'équation I.5 donne :

$$\log (Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1 \cdot t}{2.303} \quad (I.5)$$

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

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

k_1 : Constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min^{-1})

t : Temps de contact (min)

Si la cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo-premier ordre, le tracé de $\log(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps est une droite de pente $-k_1/2,303$.

I.6.2. Modèle du pseudo-deuxième ordre :

Le modèle cinétique du deuxième ordre ou modèle de Ho et McKay (1999) peut être exprimé par l'équation suivante [9]:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (I.6)$$

En notant que $Q_t = 0$ à $t = 0$ et après intégration de l'équation I.6, l'équation obtenue devient :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (I.7)$$

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

Q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre

Q_t : capacité d'adsorption à l'instant t

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

$$h = k_2 \cdot Q_e^2 \quad (I.8)$$

h , Q_e et k_2 sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire de $\frac{t}{Q_t}$ en fonction de t .

I.6.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

Le modèle de la diffusion intra particule est proposé par Weber et Morris , d'après ce modèle le processus d'adsorption peut être caractérisé par quatre étapes [10]:

- Transfert de l'adsorbat de la phase liquide vers la couche limite du film liquide lié à la particule solide (diffusion externe). C'est une étape très rapide dans la solution.
- Transfert de l'adsorbat à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant, étape rapide aussi.
- Cette étape est lente, elle se fait par diffusion à l'intérieur de la particule de l'adsorbant (vers les sites actifs), par diffusion dans les pores, connue sous le nom de diffusion interne ou diffusion intra-particulaire;
- Réaction d'adsorption ou désorption sur la surface intérieure des sites actifs.

Les deux premières étapes sont généralement rapides du fait de l'agitation de la solution qui va éliminer les gradients de concentration pouvant s'établir au voisinage de la particule : la diffusion intra particulaire devient alors l'étape limitante.

Des études antérieures 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.

La diffusion intra particule est représentée par l'équation suivante :

$$Q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + I \quad (I.9)$$

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

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

I.7. Isothermes d'adsorption :

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

L'étude de l'isotherme d'équilibre d'adsorption est fondamentale pour la détermination de la capacité maximale et de la nature d'adsorption.

En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches, interactions latérales entre molécules ou non

On distingue quatre classes principales d'isotherme nommées : S (sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante)

.La **figure I.7** illustre la forme de chaque type d'isotherme [8].

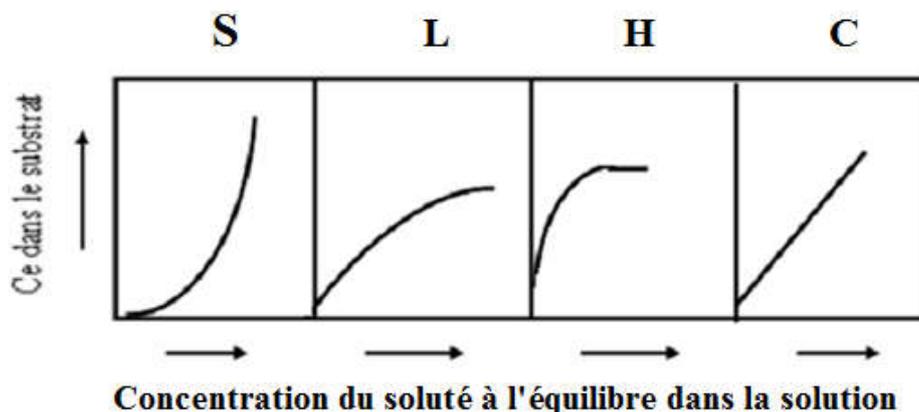


Figure I.3 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et *al*, 1974.

I.7.1. Modélisation des Isothermes d'adsorption

I.7.1.1. Modèles d'isothermes linéaires

➤ Isotherme de Langmuir

La première théorie fondamentale de l'adsorption des gaz sur des solides fut proposée par Langmuir en 1918 [9].

Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes :

- l'adsorption se produit en monocouche.
- tous les sites sont équivalents et la surface est uniforme .
- il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.
- chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée.
- l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence .des espèces adsorbées sur les sites voisins(surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées).
- 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.

Le modèle de Langmuir se traduit par l'équation suivante :

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \dots\dots(I.10)$$

Avec :

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

Q_m : Quantité adsorbée à saturation (capacité d'une monocouche) (mg/g)

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

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

➤ **Isotherme de Freundlich :**

L'isotherme d'adsorption de Freundlich a été représentée la première fois en 1926, elle est utilisée dans le cas de formation des multicouches adsorbées sur la surface, avec des sites parfois hétérogènes dont leurs énergies de fixation sont différentes [10].

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

$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \dots(I.11)$$

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

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

K_F : Constante tenant compte de la capacité d'adsorption (L/g).

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

Chapitre II

Résultats et discussion

Chapitre II : Résultats et discussion

II.1. Caractérisation de la bentonite modifiée :

II.1.1. Analyse par DRX:

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 RIGAKU, utilisant la radiation $\text{CuK}\alpha$, de longueur d'onde $\lambda = 1,5406$ nm, fonctionnant à 40 kV et 25 mA. Les données DRX ont été recueillies sur un intervalle de 2θ allant de 5 à 30°.

Les diffracto-grammes des différents échantillons sont représentés sur la figure III.1. Le spectre DRX du matériau de départ, B, montre une intensité importante à $2\theta = 5,887^\circ$, qui correspond à la distance interarticulaire du plan (001) qui est égale à 15 Å caractéristique de montmorillonite [1]. D'autres pics relatifs à la kaolinite sont observés à 2θ 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 2θ égale à 20,827 et 26,594° sont caractéristiques du quartz.

Pour calculer le taux d'intercalation, nous avons utilisé la relation de Wiewióra et Brindley[2]

qui est donnée par l'équation suivante :

$$IR = \frac{I_{i001}}{(I_{i001} + I_{r001})}$$

Avec I_{i001} se réfère à la première réflexion de la phase intercalée et I_{r001} est la réflexion résiduelle (0 0 1) dans l'intercalaire.

Le traitement chimique et thermique a provoqué des changements considérables au sein de notre argile. Effectivement, la diffraction des rayons X montre une augmentation l'espacement basal de la réflexion des plans réticulaires 001 de la montmorillonite, de 15,05 Å à 16,26 pour la bentonite modifiée B120 avec un taux d'intercalation de 84,40%. Cette augmentation de la distance basale est due à l'échange cationique compétitive entre les ions Zn^{2+} et Cr^{3+} d'un côté et les ions Na^+ , présents dans l'espace interfoliaire de la bentonite sodique, de l'autre côté.

Pour la bentonite modifiée B650, on remarque une diminution de l'intensité du pic caractéristique de la montmorillonite (M001) qui est la phase majoritaire de notre argile et

l'apparition de nouveaux pics à 2 θ égale 29,83, 32,85, 35,62 et 36,51°. Le traitement thermique à 650°C a provoqué la déshydroxylation partielle de l'argile ce qui a engendré la diminution du pic caractéristique de l'argile ainsi l'augmentation de la distance basale 15,05 à 20,57 Å avec un taux d'intercalation de 54,65%. D'autre par l'apparition de nouvelles réflexions est due à la formation de l'oxyde spinelle $ZnCr_2O_4$ à cette température. Ces réflexions concordent avec celles trouvées par Mohammad et al lors de la synthèse du $ZnCr_2O_4$ par la méthode sol-gel [3].

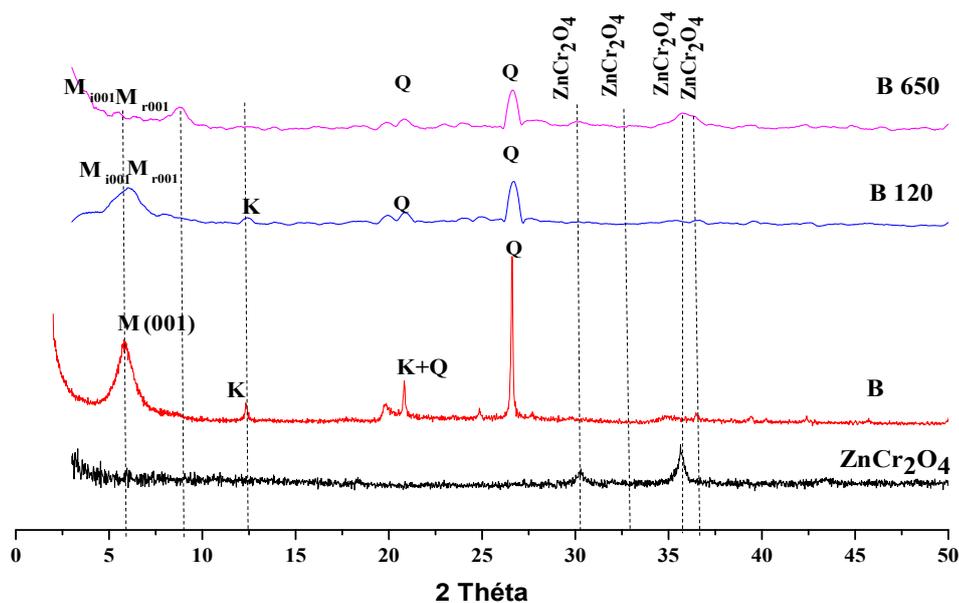


Figure II.1: Spectres DRX de la bentonite modifiée

II.1.2. Analyse par FTIR:

Les spectres FTIR des deux échantillons sont présentés sur la figure II.2. 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 3691 cm^{-1} est attribuée aux vibrations -OH de la surface interne. La bande à 3621 cm^{-1} est due à la vibration d'élongation des hydroxyles internes [4]. L'eau interfoliaire est représentée par la bande à 3550 cm^{-1} . La bande à 1666 cm^{-1} est assignée aux vibrations de déformation (bending) de l'eau adsorbée [5], tandis que celle à 1115 cm^{-1} est due au mode stretching de Si-O apical. Les bandes entre 1005 et 400 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations Si-O-Si, Al-OH et OH. La bande observée à 2343 cm^{-1} est due à la présence du quartz [6]. La présence de ce minéral 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 [7]. La présence de quartz dans tous les échantillons également a été confirmée par la bande à 798 cm^{-1} .

Le spectre de B120 est sensiblement similaires à celui de B, à l'exception de quelques singularités, entre autres, la diminution des bande à 3550 et 1666 cm^{-1} . Rappelons que ces dernières sont relatives à l'eau interfoliaire et l'eau adsorbée à la surface, lesquelles sont éliminées progressivement à partir de 100 °C . Les bandes observées à 1558 et 1382 cm^{-1} correspondent au groupement de nitrate. La bande à 1005 cm^{-1} (B) augmente en intensité et se déplace vers les hautes fréquences (1032 cm^{-1}). Cette bande est la conséquence de la vibration d'élongation asymétrique de Si–O–Si.

Le spectre de B650, on remarque une diminution des vibrations d'élongation (stretching) des groupements hydroxyles comprise entre $3700\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ et l'apparition de nouvelles bandes à 631 et 513 cm^{-1} . Ces dernières sont attribués aux vibrations d'étirement tétraédrique (Cr-O) et octaédrique (Zn-O) de liaisons métalliques dans la structure spinelle [8, 9].

Ce qui révèle la formation de l'oxyde spinelle ZnCr_2O_4 in situ la bentonite. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par la DRX.

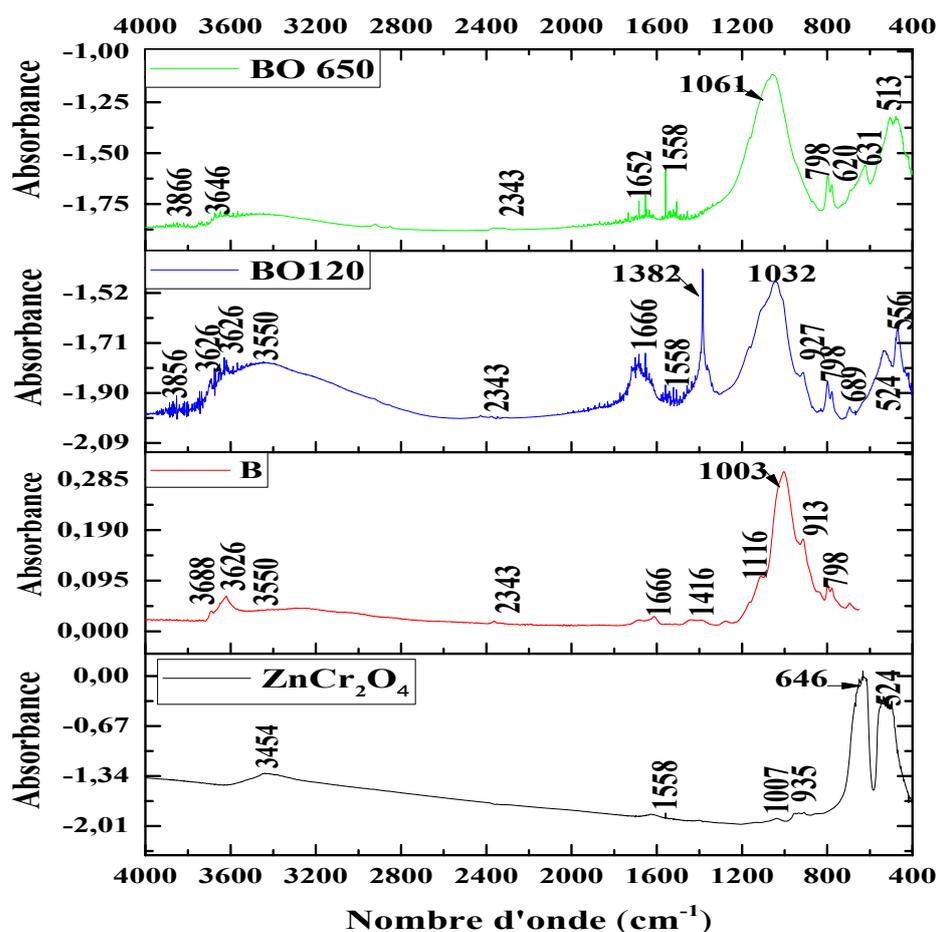


Figure II.2: Spectres FTIR de la bentonite modifiée

II.2 Adsorption du violet de gentiane par la bentonite purifiée et modifiée

II.2.1. Détermination de la longueur d'onde spécifique :

Pour déterminer la longueur d'onde spécifique du violet de gentiane, une solution (10g/l) de VG a été soumise à un balayage entre 500 nm et 580 nm. Le spectre de l'évolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde est présenté sur La figure II.3. Cette figure présente un maximum qui se situe à 550 nm. Cette λ spécifique sera utilisée pour établir la courbe d'étalonnage.

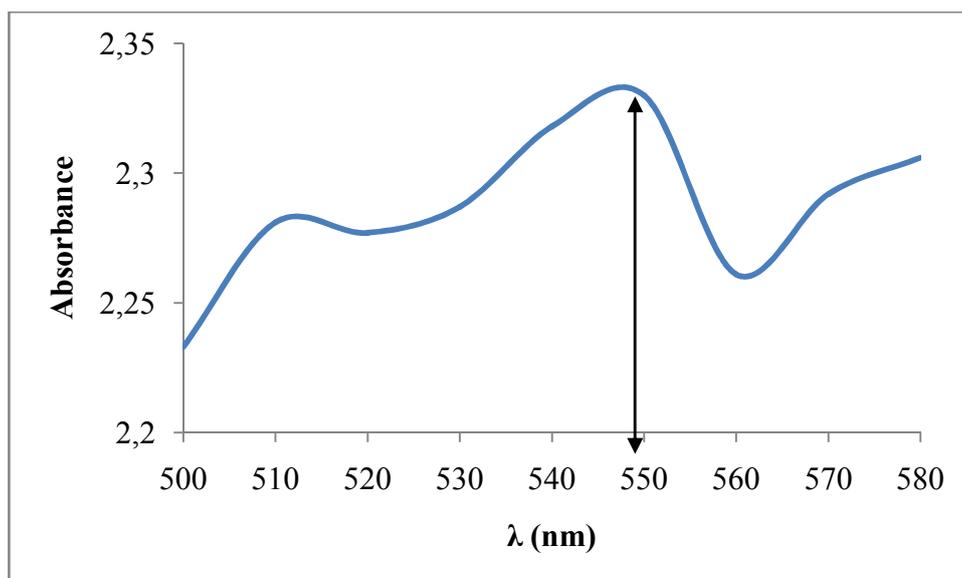


Figure II.3: l'évolution de l'absorbance du violet de gentiane en fonction de la longueur d'onde

II.2.2. Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage montre l'évolution de l'absorbance en fonction de la concentration du violet de gentiane, qui est représentée dans la figure II.4.

Les valeurs obtenues, montrent qu'il y a une variation linéaire entre l'absorbance et la concentration du bleu triacryl avec un coefficient de corrélation égale à $R^2 = 0,857$ et cela suivant l'équation ci-dessous :

$$Y = 0,0842 X$$

Où :

Y : Absorbance à $\lambda = 550$ nm.

X : Concentration violet de gentiane en mg/l.

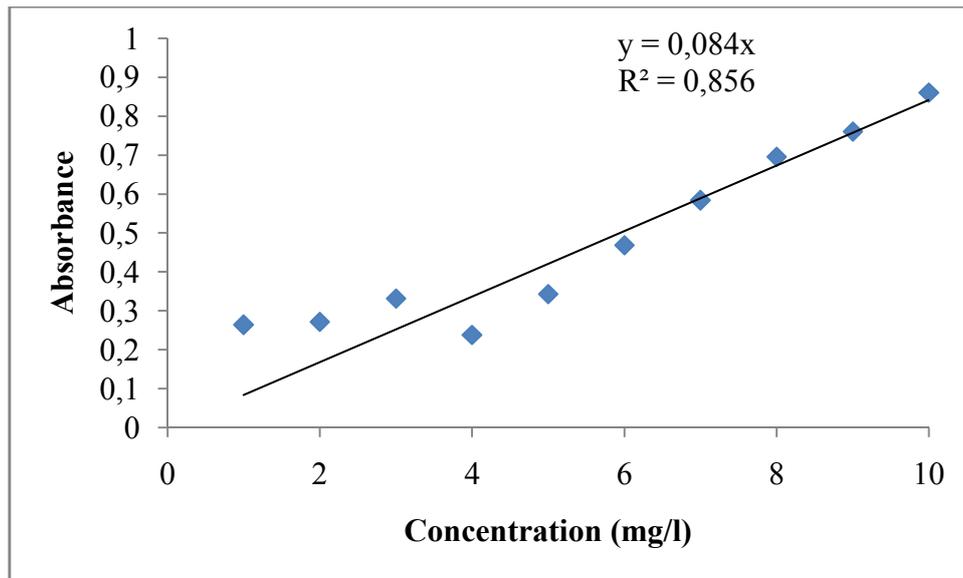


Figure II.4: Evolution de l'absorbance en fonction de la concentration du violet de gentiane.

II.2.3 Etude de certains paramètres influençant sur l'adsorption

II.2.3.1. Rapport solide-liquide :

La figure II.5, reflète l'évolution de la quantité du violet de gentiane adsorbée à l'équilibre exprimé en (mg) du violet de gentiane par (g) d'argile Q_e (mg/g) en fonction de la concentration d'argile en g/l.

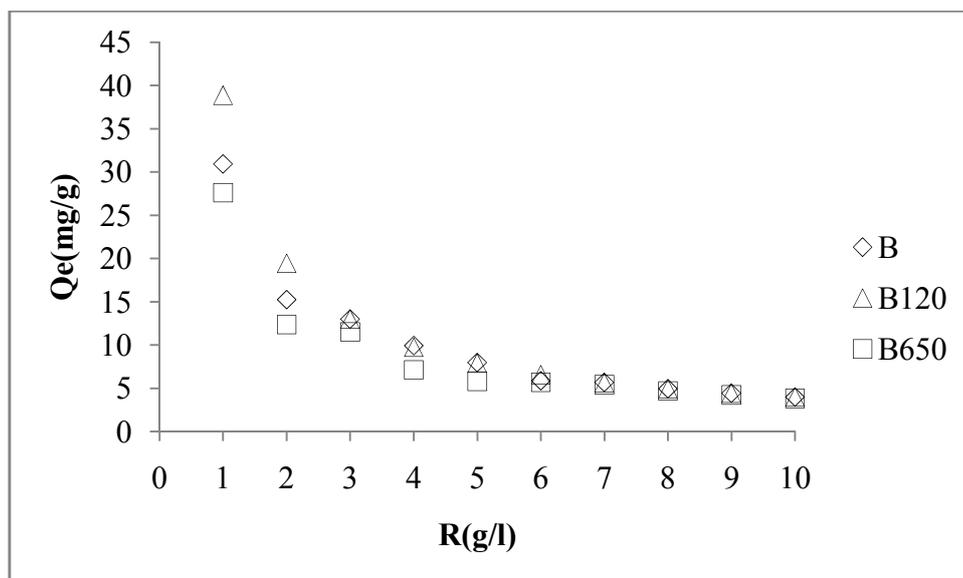


Figure III.5 : L'influence du rapport sur l'adsorption du violet de gentiane par la bentonite modifiée. Conditions : V=20 ml, C= 40ml, T= 25°C, t= 2H

On remarque, une diminution de la quantité du VGadsorbée à l'équilibre au fur et à mesure que la concentration solide / solution augmente, et cela pour les deux échantillons. Cette diminution peut s'expliquer par le fait que la présence d'une grande quantité d'adsorbant réduit le nombre de sites d'adsorption par unité de masse, ce qui entraîne une diminution de l'adsorption. D'autre part, l'augmentation de la quantité d'adsorbant provoquera une agrégation des particules qui se traduira par une diminution de la surface totale et une augmentation de la longueur du chemin de diffusion. Ces deux phénomènes contribuent à la diminution de la quantité adsorbée par unité de masse [10,11]. La plus grande quantité adsorbée à l'équilibre a été observée à un rapport de 1 g /l. 1 g/l a été considéré dans toutes les expériences ultérieures. Des résultats similaires ont été observés lors de l'adsorption du bleu de méthylène par la kaolinite modifiée par DMSO [12].

III.2.3.2. Effet du pH :

C'est un paramètre critique qui affecte le processus de l'adsorption en influençant l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant.

En effet, le pH de la solution du polluant affecte plusieurs éléments tels que: la charge de la surface du l'adsorbant, le degré d'ionisation des matériaux, la dissociation des groupes fonctionnels sur les sites actifs de l'adsorbant et la structure de l'adsorbat.

Nous avons examiné l'influence du pH pour des valeurs comprises entre 2 et 10. Pour cela, 20 mg d'adsorbant sont introduits dans 20 ml de solution du violet de gentiane à une concentration initiale égale à 40 mg/l. l'ensemble est sous agitation pendant 2H à température ambiante. La (figure II.6) met évidence l'évolution de la quantité du violet de gentiane adsorbée à l'équilibre Q_e (mg/g) par la bentonite purifiée et modifiée en fonction du pH.

Les résultats montrent que l'adsorption du VG n'est pas affectée par le pH du milieu pour la bentonite purifiée, ce qui n'est le cas de B120 et B650 .Les quantités adsorbées maximales sont observées à pH=4.

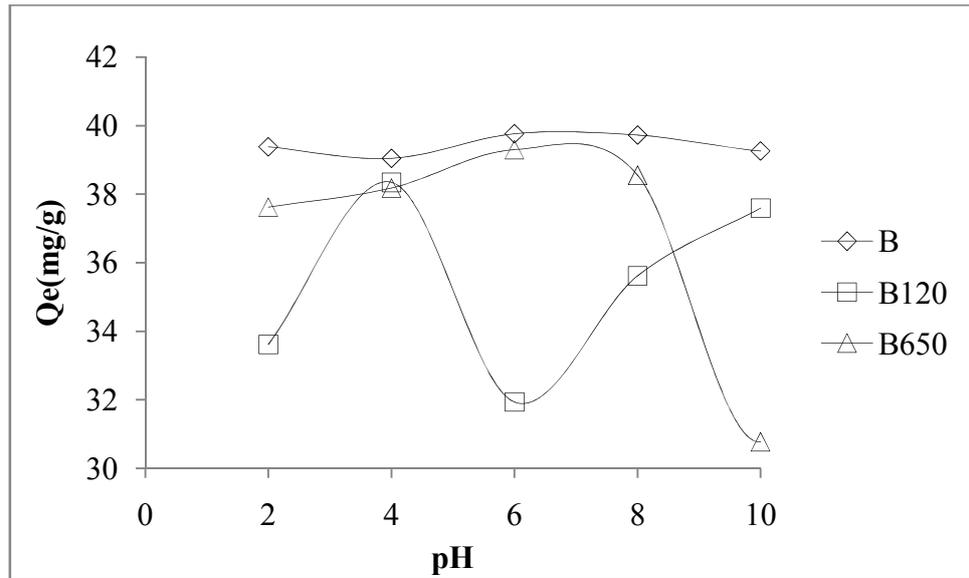


Figure III.6 : Effet du pH sur l’adsorption du violet de gentiane par la bentonite modifiée

Conditions : V=20ml, C=40mg/l, R (S /L)=1, T=25°C , t=2H

III.2.3.3. Temps de contact

L’effet du temps de contact sur la fixation du violet de gentiane par B, B120 et B650 est représenté sur la figure II.7.

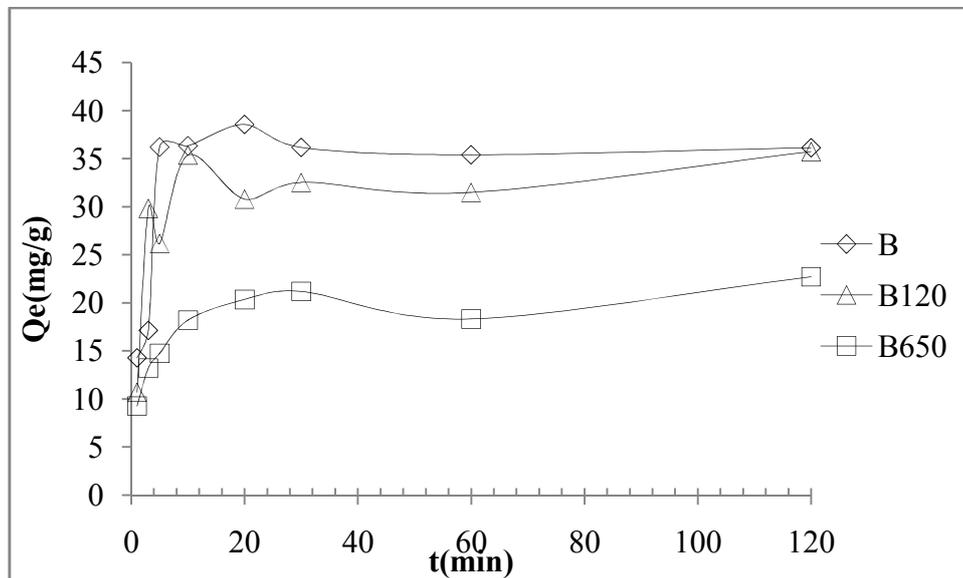


Figure II.7 : L’effet du temps de contact sur la fixation du violet de gentiane par la bentonite modifiée. **Conditions :** V=20ml, R(S /L)=1, T=25°C, pH=4.

D'après le cheminement de la courbe, on observe une augmentation de la quantité adsorbée du violet de gentiane (40mg/l) à 25°C dans les vingt premières minutes, et delà elle se stabilise. Le temps de contact est de 60 minutes pour l'ensemble des échantillons.

II.3. Etude cinétiques :

Les données cinétiques obtenues par le processus d'adsorption ont été analysées par le biais de trois modèles ; Modèle de pseudo premier ordre, modèle de pseudo-second ordre et modèle de diffusion intra-particulaire.

II.3.1 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 l'ensemble des matériaux (figure II.8). Les paramètres de linéarisation de ce modèle sont représentés dans le tableau II.1

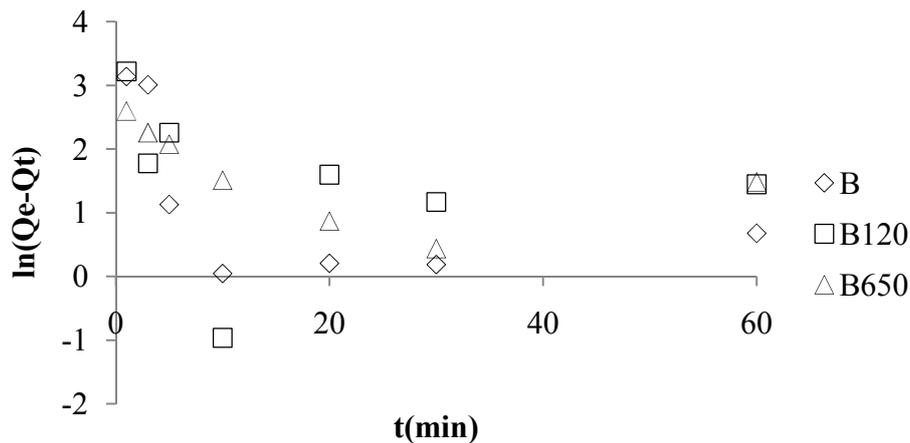


Figure II.8 : Application du modèle de pseudo 1^{er} ordre à l'adsorption du violet de gentiane par la bentonite modifiée.

Tableau II.1 : Constantes cinétiques du modèle pseudo premier ordre.

Adsorbant	Modèle de pseudo-premier ordre				
	$Q_{exp}(mg/g)$	$Q_{ecal}(mg/g)$	$K_1 (g\ mg^{-1}\ min^{-1})$	R^2	ERM%
B	37,37	6.02	0,075	0,262	/
B120	35,74	5,49	0,025	0,034	/
B650	22,74	7,16	0,046	0,292	87,93

Les valeurs représentées sur le tableau II.1 confirment la non validité du modèle. Une différence considérable existe entre les quantités adsorbées expérimentales, Q_{exp} , et calculées, Q_{ecal} . Les faibles valeurs des coefficients de détermination et les fortes erreurs relatives moyennes confirment la non application de ce modèle.

II.3.2. Modèle de pseudo-second ordre :

Les paramètres de linéarisation du modèle de pseudo second ordre figurent dans le tableau II.2 et sur la figure II.9.

Tableau II.2 : Paramètres cinétique du modèle pseudo second ordre

Adsorbants	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%
B	37,37	37,59	1552,829	1,099	0,999	10,23
B120	35,74	37,59	441,031	0,348	0,996	9,397
B650	22,74	22,77	170,882	0,331	0,988	10,98

Les résultats montrent que l'adsorption VG suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre. Les coefficients de détermination, R^2 , tendent vers 1 et des erreurs relatives moyennes très faibles. Ce modèle suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant. Il s'agit par ailleurs d'une physisorption.

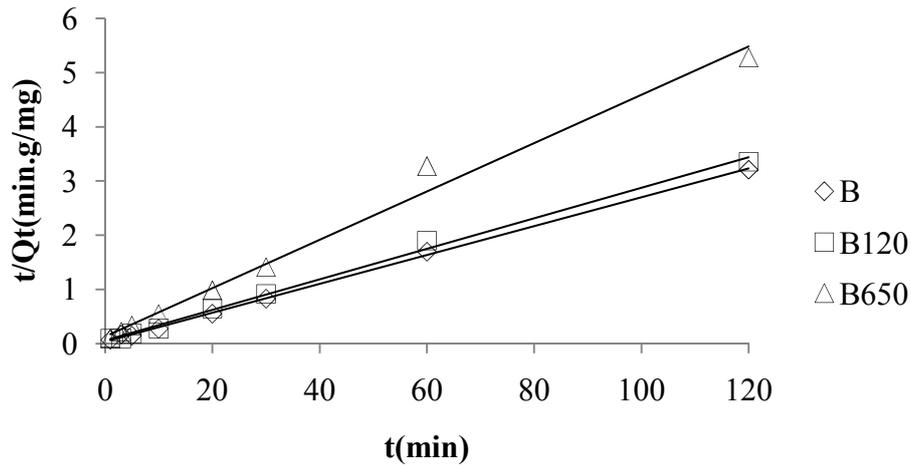


Figure II.9 : Application du modèle de pseudo second - ordre à l'adsorption VG par la bentonite modifiée

En considérant la vitesse initiale d'adsorption, h , le solide B adsorbe rapidement le violet de gentiane comparativement à B120 et B650. Ce modèle a été appliqué avec succès lors de l'adsorption du violet de gentiane par feuilles de figuier modifiées [13].

II.3.3. Modèle de diffusion intra-particulaire :

Les résultats du modèle de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption du violet de gentiane par la bentonite modifiée sont représentés sur la figure II.10 et le dans tableau II.3

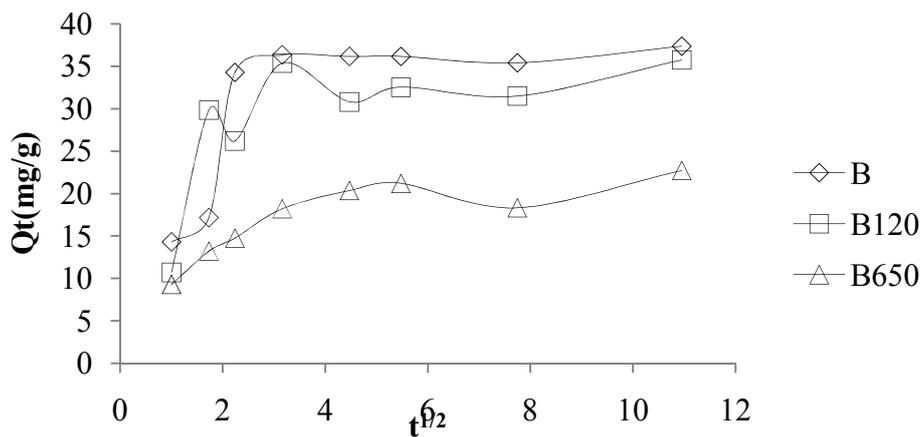


Figure II.10: Application du modèle diffusion intra-particulaire à l'adsorption du violet de gentiane par la bentonite modifiée.

Selon le tableau II.3, on observe que les coefficients de corrélation relatifs à la diffusion intra-particulaire tendent vers 1 avec des erreurs relatives moyennes très faibles,

cela confirme la validité de ce modèle. Ce modèle a été appliqué avec succès lors de l'adsorption du violet de gentiane par des nanoparticules TiO₂ [14].

Tableau II.3 : Paramètres cinétiques du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption BTA par B120 et B 650

Adsorbant	Diffusion intra-particulaire				
	Q _{exp} (mg/g)	k _{id} (mg/g min ^{1/2})	l (mg/g)	R ²	ERM%
B	37,37	0,7664	31,843	0,996	6,04
B120	35,74	1,1774	23,117	1	24,94
B650	22,74	1,148	16,944	0,990	13,02

Le cheminement du second tronçon caractérise la constante de vitesse de la diffusion intra-particulaire, k_{id}, ses valeurs évoluent selon les séquences :

$$k_{id} (B120) > k_{id} (B650) > k_{id} (B)$$

L'épaisseur de la couche limite, l de la bentonite modifiée diminue au fur et à mesure que la température de traitement augmente. L'épaisseur de la couche limite, l, décroît selon les séquences suivantes :

$$l_B > l_{B120} > l_{B650}$$

La diminution de l avec l'élévation de température révèle une diminution de plus en plus accrue de l'effet de la couche limite sur la limitation de la cinétique d'adsorption.

II.4. Isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption de jaune bezacryl à 25°C, 40°C et 55°C, par la bentonite modifiée par ZnCr₂O₄ sont représentées sur la figure II.11. En coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant (mg/g) en fonction de la quantité de VG restant dans la solution d'équilibre (mg/l).

Dans l'intervalle de températures considéré, les isothermes d'adsorption du violet de gentiane mettent en évidence une diminution de la quantité adsorbée au fur et à mesure que la température augmente pour la bentonite purifiée; ce qui signifie que le processus

mis en jeu est exothermique. Par contre pour B120 et B650, une élévation de température accroît considérablement l'efficacité de nos adsorbants vis-à-vis l'adsorption du VG, ce qui nous ramène à supposer que le l'adsorption du violet par la bentonite modifiée par $ZnCr_2O_4$ est un procédé endothermique.

Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles et al. [31] en quatre principales classes, pour les solutions diluées. L'interprétation du mécanisme mis en jeu, associé à ces isothermes, est basée sur leur pente initiale et la forme de ces courbes aux fortes concentrations du soluté. En utilisant cette classification, les isothermes expérimentales obtenues sont de type L (Langmuir). Ce type d'isotherme est caractérisé par une pente décroissante au fur et à mesure que la concentration à l'équilibre augmente, vraisemblablement à cause de la diminution du nombre de sites d'adsorption vacants, suite au recouvrement progressif de la surface du matériau. Dans ce type d'adsorption, il n'existe pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

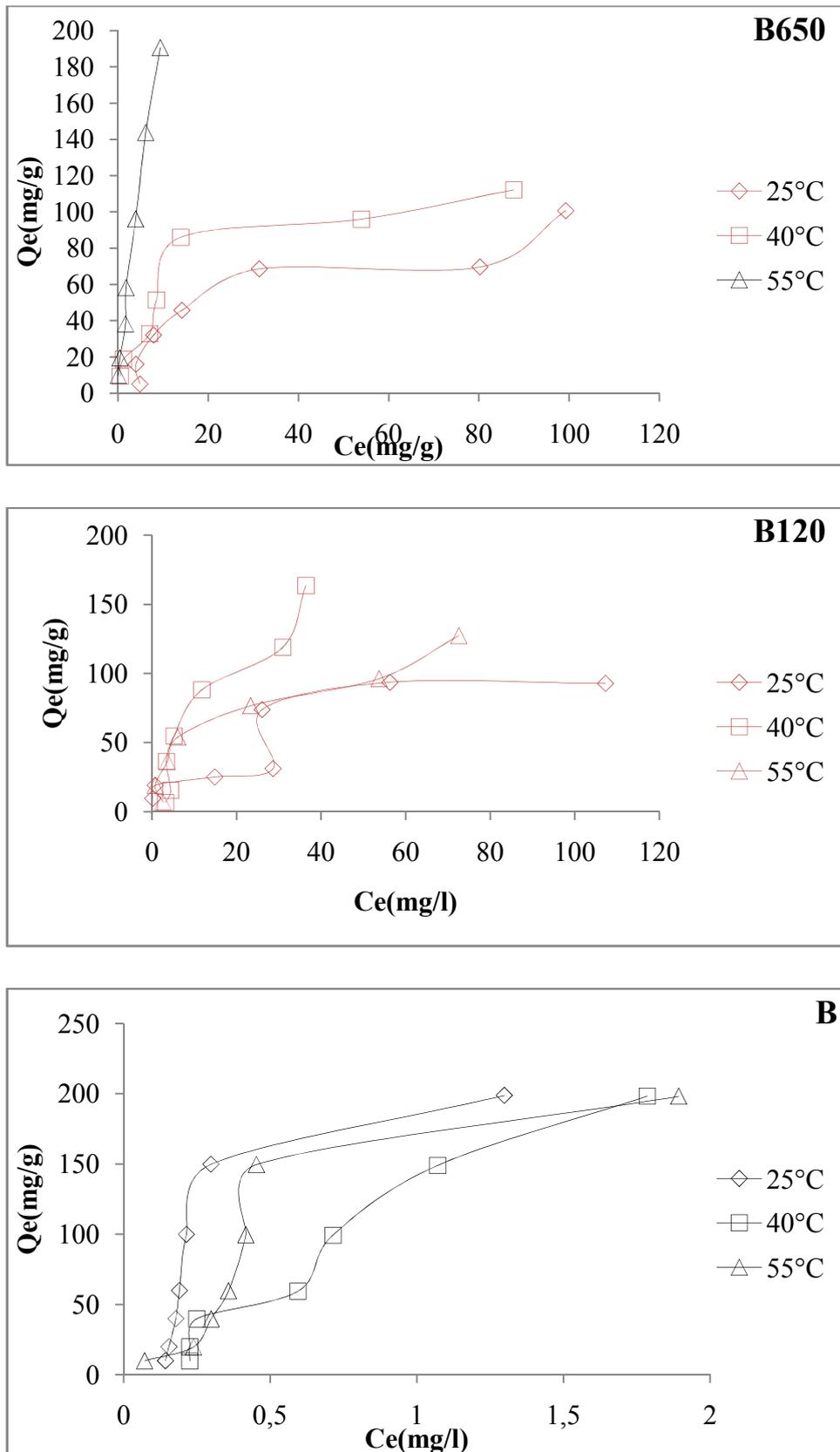


Figure II.11 : Isothermes d'adsorption du VG par la bentonite modifiée.

II.4.1. Description des isothermes des adsorptions :

L'ajustement des données expérimentales par les différentes équations d'isotherme représente un aspect important de l'analyse des données. La corrélation de ces derniers, à l'équilibre, par des équations empiriques ou théoriques est essentielle pour la simulation pratique de systèmes d'adsorption. Parmi les modèles disponibles, ceux de Langmuir, Freundlich qui 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 deux modèles classiques, en vue de décrire les isothermes expérimentales.

Nous allons aussi recourir à l'équation de Redlich-peterson 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

II.4.1.1. Modèle de Langmuir :

Dans l'hypothèse la plus simple pour l'adsorption on admet que les sites d'adsorption S à la surface d'un corps solide (adsorbant) sont occupés par les espèces adsorbants de la solution (adsorbat). Si ce modèle est vérifié, on doit obtenir en coordonnées $C_e/Q_e=f(C_e)$, des droite Les principaux résultats figurent dans le tableau II.4.

Tableau II.4: paramètre de linéarisation du modèle de Langmuir par la bentonite purifiée et modifiée

Echantillons	T (°C)	Q _m (mg/g)	K _L (l/mg)	R ²	ERM %
B	25	204,081	0,803	0,961	46,307
	40	/	/	0,136	34,703
	55	833,333	0,185	0,053	30,842
B120	25	108,695	0,421	0,676	53,127
	40	/	/	0,009	49,651
	55	151,515	0,048	0,771	42,690
B650	25	138,888	0,193	0,516	43,245
	40	87,719	0,166	0,981	20,232
	55	303,030	0,142	0,581	22,34

On remarque que le modèle de Langmuir ne décrit pas l'ensemble des isothermes expérimentales. 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-adsorbat.

II.4.1.2. Modèle de 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 II.5: paramètre de linéarisation du modèle de Freundlich par la bentonite purifiée et modifiée

Echantillons	T (°C)	N	$K_f(1/mg)$	R^2	ERM %
B	25	2,097	79,073	0,512	65,194
	40	0,813	120,418	0,868	29,706
	55	0,991	156,100	0,810	36,724
B120	25	2,882	16,397	0,814	32,433
	40	2,145	21,942	0,791	41,011
	55	1,988	14,269	0,709	46,907
B650	25	1,474	4,913	0,678	49,956
	40	2,535	16,938	0,853	24,342
	55	1,557	39,259	0,964	90,600

D'après les faibles valeurs du coefficient de corrélation R^2 qui ne dépasse pas 0,964, le modèle de Freundlich ne décrit pas l'ensemble des isothermes expérimentales relatives à l'adsorption du VG par la bentonite purifiée et modifiée.

Conclusion

Conclusion Générale

Conclusion Générale :

L'objectif principal de cette étude est la modification et l'application d'une argile de type 2/1, la bentonite de M'Zila, à l'élimination d'un colorant cationique qui est le violet de gentiane.

Après purification et échange cationique par les ions de Na^+ , la bentonite de M'Zila a subi une modification chimique par les nitrates de zinc et les nitrates de chrome suivi d'un traitement thermique à 120°C (B120) et 650°C (B650). La diffraction des rayons X et l'infrarouge à transformée de Fourier ont révélé que le traitement chimique et thermique ont provoqué des changements considérables dans notre argile.

Effectivement, on a constaté une intercalation de la bentonite conduisant à l'augmentation de l'espace interfoliaire des plans réticulaires 001 de la montmorillonite de 15,05 à 16,26 Å avec un taux d'intercalation de 84,40% pour B120. Pour B650, on a remarqué une déshydroxylation partielle de bentonite due au traitement thermique à 650°C , une augmentation de la distance à 20,57 Å avec un taux d'intercalation de 54,65% et la formation de l'oxyde spinelle ZnCr_2O_4 .

La seconde partie de notre travail a été consacrée à l'étude de la rétention du violet par les deux matériaux. Pour cela nous avons étudié l'influence de certains paramètres sur l'adsorption de ce colorant tel que : le rapport solide/liquide, le pH et le temps de contact, la concentration initiale de VG et la température. Les principaux résultats obtenus montrent que les plus grandes capacités d'adsorption ont été observées pour un ratio de 1 g/l à pH= 4 et un temps de contact de 60 min.

Pour l'étude cinétique trois modèles ont été mis à contribution, soient les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, diffusion intra-particulaire.

Les résultats montrent que l'adsorption du violet de gentiane suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre. Ce modèle suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbant-adsorbé. L'adsorption du VG suit également la diffusion d'intra-particule, mais cette dernière n'est pas la seule étape limitante.

Les isothermes expérimentales obtenues sont de type L (Langmuir). Ce type d'isotherme est caractérisé par une pente décroissante au fur et à mesure que la concentration à l'équilibre augmente. Le modèle de Freundlich décrit mieux nos isothermes d'adsorption comparativement au modèle de Langmuir.

Conclusion Générale

Enfin, pour déterminer l'efficacité de ces matériaux à éliminer ce colorant cationique ; on doit étudier l'effet concentration initiale et de la température. D'autres techniques d'analyse sont nécessaires pour comprendre ce que le traitement chimique et thermique ont provoqué à nos matériaux. Parmi ces techniques nous pouvons citer le MEB, la BET et ATD/ATG.

*Références
bibliographiques*

Références bibliographiques

Introduction

- [1] S.Gamoudi, E. Srasra, Green synthesis and characterization of colored Tunisian clays: Cosmetic applications, *Appl. Clay.Sci.*165(2018) 17-21
- [2] N. Daneshvar, D. Salari, A.R. Khataee, Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters, *J. Photochem. Photobiol. A.*157 (2003) 111-116.
- [3] H. Lachheb, E. Puzenat, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaoui, C. Guillard, J.M. Herrmann, Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania, *Appl. Catal. B* 39 (2002) 75.
- [4] L.K. Akinola, A.M. Umar AM, Adsorption of crystal violet onto adsorbents derived from agricultural wastes: kinetic and equilibrium studies. *J Appl Sci Environ Manag* 19(2015) 279–288
- [5] A.S. Özcan, B. B. Erdem and A. Özcan, Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite *J. Colloid. Interf. Sci.* 280 (2004).44-54.
- [6] S.A. Memon, R. Arsalan, S. Khan, T.Y. Lo, Utilization of Pakistani bentonite as partial replacement of cement in concrete, *Constr. Build. Mater.* 30 (2012) 237–242.
- [7] S. Mondal, Methods of dye removal from dye house effluent—an overview, *Environ. Eng. Sci.* 25 (2008) 383–396.
- [8] H. Liang, Z. Long, S. Yang and L. Dai, Organic modification of bentonite and its effect on rheological properties of paper coating, *Appl. Clay.Sci.* 104 (2015).
- [9] R. Han, D. Ding, Y. Xu, W. Zou, Y. Wang, Y. Li, L. Zou, Use of rice husk for adsorption of Congo red from aqueous solution in column mode, *Bioresour. Technol.* 99(2008) 2938–2946.
- [10] F. Deniz, S. D. Saygideger, Removal of a hazardous azo dye (Basic Red 46) from aqueous solution by princess tree leaf, *Desalin.*268 (2011) 6–11 [11] S. Wang, H. Lee, Dye adsorption on unburned carbon: kinetics and equilibrium, *J. Hazard. Mater. B* 126 (2005) 71–77.
- [12] K.G. Bhattacharyya and A. Sharma, Kinetics and thermodynamics of methylene blue adsorption on neem (*Azadirachta indica*) leaf powder, *Dyes Pigm.*65(2005).51–59.

Références bibliographiques

- [13] O.Hamdaoui, Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick, *J. Hazard. Mater.* B.135(2006).264–273.
- [14] A. Berrazoum, R. Marouf, F. Ouadjenia, J. Schott, Bioadsorption of a reactive dye from aqueous solution by municipal solid waste, *Biotechnol. Rep.* 7 (2015) 44–50
- [15] N. Mahrez, S. Bendenia, K. Marouf-Khelifa, I. Batonneau-Gener and Amine Khelifa, Improving of the adsorption capacity of halloysite nanotubes intercalated with dimethyl sulfoxide, *Compos. Interfaces.* 22 (2015).403-417.
- [16] J. Fu, Y.J. Chen, J.Y. Ju, Q.S. Li, S.Q. H.L. Zhu, Treating Dye Wastewater of Reactive Brilliant Red K-2BP by Cetyltrimethylammonium Chloride-Modified Bentonite with Polyacrylamide Flocculant *Pol. J. Stud. Environ.* 20 (2011).61-66.

Chapitre 1

- [1] F. Zahaf, N. Dali, R. Marouf, F. Ouadjenia, J. Schott, Kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of Pb (II), Cr (III) and Cu (II) onto modified bentonite, *Desalin water Treat.*, 131(2018) 282-290.
- [2] F. Bergaya. Matériaux argileux ; structure, propriétés et applications. Ed. A. Decarreau Société Française de Minéralogie et de Cristallographie. Argiles à piliers. Chapitre II, (1990), 511-537.
- [3] S. ADJIMI. Contribution à l'élaboration d'un papier photocatalytique. Application à la réduction des Composés Organiques Volatils. UNIVERSITÉ DE GRENOBLE. 2012.
- [4] D.H. Williams, Fleming I, Spectroscopic method in organic chemistry. 2nd Edition John Wiley, New York, 1973.
- [5] F. Messemeche, Etude qualitative et quantitative de l'adsorption d'un colorant organique sur le charbon actif, Mémoire de Master, Biskra, 2014.
- [6] M. Yazdanbakhsh, K. Elahieh, E. K. Goharshadia, A. Abbas Youssefi, *J. Hazard. Mater.*, 184(2010) 684–689.
- [7] N. Alizadeh, S. Shariati, N. Besharati, Adsorption of Crystal Violet and Methylene Blue on Azolla and Fig Leaves Modified with Magnetite Iron Oxide Nanoparticles, *Int. J. Environ. Res.*, 11(2017) 197–206 (2017).

Références bibliographiques

- [8] S. Lagergren, Zurtheorie der sogenannten adsorption gelösterstoffe (About the theory of so-called adsorption of soluble substances), K. Sven, Vetenskapsakad. Handl., 24 (1898) 1–39.
- [9] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, Process Biochem., 34 (1999) 451–465.
- [10] W.J. Weber, J.C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, J. Sanitary Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng., 89 (1963) 31–59.
- [11] C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa, D. Smith, Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, J. Chem. Soc., 973 (1960) 3973–3993.
- [12] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, J. Am. Chem. Soc., 40 (1918) 1361–1403.
- [13] H.M.F. Freundlich, Over the adsorption in solution, J. Phys. Chem., 57 (1906) 385–470.

Chapitre 2

- [1] F. Zahaf, N. Dali, R. Marouf, F. Ouadjenia, J. Schott, Kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of Pb (II), Cr (III) and Cu (II) onto modified bentonite, Desalin water Treat., 131(2018) 282-290.
- [2] F Salaa, S Bendenia, G L Lecomte-Nana, A Khelifa, Enhanced removal of diclofenac by an organohalloysite intercalated via a novel route: Performance and mechanism, ChemEng J. 396(2020) 125226..
- [3] M Yazdanbakhsha, I Khosravi, E K Elaheh Goharshadia, A Abbas Youssefi, Fabrication of nanospinel ZnCr₂O₄ using sol-gel method and its application on removal of azo dye from aqueous solution, J. Hazard. Mater. 184 (2010) 684–689.
- [4] R.L. Frost, J. Kristof, E. Horvath, J.T. Kloprogge, Rehydration and phase changes of potassium acetate-intercalated halloysite at 298 K, J. Colloid Interface Sci., 226 (2000) 318–327.
- [5] R.L. Frost, J. Kristof, G.N. Paroz, J.T. Kloprogge, Role of Water in the Intercalation of Kaolinite with Hydrazine, J. Colloid Interface Sci., 208 (1998) 216–225.

Références bibliographiques

- [6] M J Wilson, Clay mineralogy: Spectroscopic and chemical determinative methods, Chapman & Hall, Londres (1995).
- [7] I. Poljanšek, M. Krajnc, Characterization of phenol-formaldehyde prepolymer resins by in line FT-IR spectroscopy, *Acta Chim. Slov.*, 52 (2005) 238–244..
- [8] K Vankudoth, A H Padmasri, R Sarkari, V K Velisoju, N Gutta, N K Sathu, C N Rohita, V Akula, The role of Lewis acid–base pair sites in ZnO–ZnCr₂O₄ catalysts for cyclization via dehydrogenative condensation of crude glycerol and 1,2-propanediamine for the synthesis of 2,6-dimethylpyrazine, *New J. Chem.* 41(2017) 9875–9883.
- [9] G Palanisamy, T Pazhanivel, K Bhuvaneswari, G Bharathi, G Marimuthu, T Maiyalagan, Spinel oxide ZnCr₂O₄ incorporated with ZnS quantum dots for application on visible light driven photocatalyst Azo dye degradation, *Colloids Surf. A.* 590(2020) 124505.
- [10] S Kadi, S Lellou, K Marouf-Khelifa, J Schott, A Khelifa, Cadmium (II) and lead (II) removal from aqueous solutions by heat-treated Algerian halloysite. *Desalin Water Treat.* 113 (2018) 213-26.
- [11] Z Rawajfih, N Nsour, Thermodynamic analysis of sorption isotherms of chromium(VI) anionic species on reed biomass, *J Chem Thermodyn.* 51(2008):846-51.
- [12] S Lellou, S Kadi, L Guemou, J Schott, H Bnhebal, Study of Methylene Blue Adsorption by Modified Kaolinite by Dimethyl Sulfoxide, *Ecol Chem Eng S.* 27(2) (2020):225-239.
- [13] N. Alizadeh, S. Shariati, N. Besharati, Adsorption of crystal violet and methylene Blue on Azolla and Fig Leaves Modified with Magnetite Iron Oxide Nanoparticles, *Int. J. Environ. Res.* 11(2017) 197–206.
- [14] S. Jafari, S. Aziziana, B. Jaleh, Adsorption kinetics of methyl violet onto TiO₂ nanoparticles with different phases, *Colloids Surf., A.* 384 (2011) 618– 623
- [15] C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa, D. Smith, Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, *J. Chem. Soc.*, 973 (1960) 3973–3993.