

*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 : KHELAIF Fairouz

Melle : SAMET Bakhta

Pour obtenir le diplôme de

**Master II**

**Filière : Chimie**

**Spécialité : chimie des Matériaux**

**Sujet :**

**Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un composé organique par  
une Kaolinite modifiée chimiquement**

**Soutenu le : 08/10/2020**

Devant les jurys

<b>BENHEBAL El Hadj</b>	<b>Président</b>	<b>UNIV. Tiaret</b>
<b>SEHIL Hafidha</b>	<b>Examinatrice</b>	<b>UNIV. Tiaret</b>
<b>KADI Samir</b>	<b>Encadreur</b>	<b>UNIV. Tiaret</b>
<b>HATTAB Fatima</b>	<b>o-encadreur</b>	<b>UNIV. Tiaret</b>

## Remerciements

Au terme de ce travail, nous remercions le Dieu tout puissant qui nous a permis de réaliser ce travail en nous donnant la force et la volonté.

Nous sommes très honorées de vous avoir comme encadreur **Dr. KADI Samir**. Nous vous remercions pour la gentillesse et la spontanéité avec lesquelles vous avez bien voulu diriger ce travail. Nous avons eu le grand plaisir de travailler avec vous, et nous avons trouvé auprès de vous le conseil et le guide qui nous a reçus en toute circonstance avec sympathie, sourire et bienveillance. Vous êtes et vous serez pour nous l'exemple de rigueur et de droiture dans l'exercice de la profession. Veuillez cher professeur, trouvé dans ce modeste travail l'expression de notre haute considération, de notre sincère reconnaissance de notre profond respect.

Nos sincères remerciements s'adressent à notre Co-encadreur **Mme. HATTAB Fatima**. Pour avoir accepté de diriger ce travail. Nous tenons à vous remercier chaleureusement et respectueusement pour votre contribution concrète, votre affection, votre appui, votre soutien moral et vos conseils.

Nos vif remerciements s'adressent aux membres du jury de soutenance ; monsieur **BENHEBAL HADJ** et mademoiselle **SEHIL HAFIDHA** qui ont bien voulu accepter d'évaluer notre travail. Vos remarques ne contribueront qu'à améliorer la qualité de celui-ci

Nous remercions également les ingénieurs de laboratoires de la faculté des sciences de la nature et de la vie, particulièrement **Mr. SAID AEK.**, **Mme. Mabroka** et **Mlle. Halima**.

Enfin, nous adressons notre profonde gratitude à l'ensemble des enseignants qui ont contribué à notre formation durant tout le cursus universitaire.

**Merci à tous**

## *Dédicace*

*Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui, quels que soient les termes embrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère.*

*A l'homme de ma vie, mon précieux offre de dieu, mon exemple éternel, celui qui c'est toujours sacrifié pour me voir réussir à toi :*  
*« Mon cher père »*

*A la lumière de ma vie, la flamme de mon cœur, tous les mots ne sauraient exprimer ma gratitude et ma reconnaissance pour vos dévouement et vos sacrifices, à : « Mes chères mères »*

*A mes chères sœurs « Nawel » et « Nour El Houda », qui n'ont pas cessées de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études. Que Dieu les protèges et leur offres la chance et le bonheur.*

*A mes sœurs : l'adorable « Marwa », la douce « Sarah » les petites « Halima » et « Manel »*

*A mon seul très cher frère « Hichem »*

*A le petit neveu et nièce « Mohamed » et « Amina »*

*A celle qui est la plus chère à mon cœur une sœur d'une autre mère ma copine « Bochra » pour le soutien moral, qui m'a assistée dans les moments difficile*

*A mon binôme, ma copine durant le parcours universitaire « Fairouz » en souvenir de notre sincère amitié et des moments agréable que nous avons passés ensemble.*

*A mes chers oncles et tantes.*

*A mes chers cousins et cousines.*

*A la promotion 2019/2020 de Master 2 chimie des matériaux*

**Bakhta**

## Dédicaces

*Avant tout, je remercie Dieu de nous avoir donné la force, la chance et la patience d'en arriver jusque-là.*

*A la lumière de ma vie, mes très chers parents qui sont toujours encouragés et soutenus tous au long de mes études.*

*A ma seule et unique sœur « AICHA », qui ne cesse de me soutenir dans tous les domaines de la vie particulièrement.*

*A mes chers frères : "DJELLOUL et ILIAS".*

*A mes très chers neveux: "YOUNES, YACINE et ISMAIL".*

*A ma binôme, ma copine "SAMET BAKHTA", je tiens à la remercier pour tous les moments de bonheur qu'on a passé ensemble durant tous notre parcours universitaire.*

*A toute la promotion Chimie des Matériaux 2020.*

*En fin, à tous ceux qui me sont chers.*

**FAIROUZ**

*La liste des abréviations :*

AIPEA : Association Internationale Pour l'Etude des Argiles

APTES : aminopropyltriéthoxysilane

C : concentration (mol/l)

$C_0$ : concentration initiale du soluté en phase (mg/L)

$C_e$  : concentration en soluté adsorbé (mg/L)

CEC: La capacité d'échange cationique

CTAB : cetyltriméthylammonium bromide

DRX : diffraction des Rayon X

ERM : erreur relative moyenne

IFTR : Infra-rouge a transformée fourrier

JB : Jaune bezacryl

K-CTAB : Kaolinite modifiée par CTAB

$K_d$  : coefficient de distribution

$K_F$  : constante de FREUNLISH

$K_L$  : constante de LANGMIR (L/mg)

$K_m$  : Kaolinite modifiée

$K_p$  : Kaolinite purifiée

m : la masse de l'adsorbant (g)

M : masse molaire (g/mol)

n : constante indicatrice de l'intensité de l'adsorption

$Q_e$  : quantité adsorbé par gramme de solide (mg/g)

$Q_m$  : quantité adsorbé a la saturation (mg/g)

$Q_t$  : capacité adsorbée au temps t (mg/g)

R : Constant de gaz parfait (J/mol/K)

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

T : température (°C, K)

T-O: couche Tétraédrique-Octaédrique

T-O-T: couche Tétraédrique-Octaédrique-Tétraédrique

T-O-T-O: couche Tétraédrique-Octaédrique-Tétraédrique-Octaédrique

V : Volume de la solution (L)

X : quantité de soluté adsorbé

$\Delta H$  : l'énergie de l'enthalpie (J/mol)

$\Delta S$  : l'énergie de l'entropie (J/mol.K)

$\Delta G$  : l'énergie libre de Gibbs ( KJ/mol)

*La liste des tableaux :*

Tableau I.1 : Classification des principaux groupes argileux et leurs espèces .....	07
Tableau I.2 : Les propriétés générales des kaolins .....	12
Tableau II.1 : La différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique .....	22
Tableau III.1 : représente les propriétés de CTAB .....	32
Tableau III.2 : Représente les propriétés de jaune bezacryl .....	35
Tableau IV.1 : Constantes cinétiques du modèle pseudo-premier ordre .....	49
Tableau IV.2 : Paramètres cinétique du modèle pseudo second ordre.....	50
Tableau IV.3 : Constantes cinétiques du Modèle de Diffusion intra-particulaire .....	51
Tableau IV.4 : paramètre de linéarisation du modèle de Langmuir par kaolinite modifiée .....	54
Tableau IV.5 : paramètre de linéarisation du modèle de Freundlich par kaolinite modifiée .....	55
Tableau IV.6 : Les paramètres d'optimisation du modèle de Redlich-Peterson .....	56
Tableau IV.7 Les grandeurs thermodynamique de la kaolinite modifiée .....	59

*La liste des figures :*

Figure I.1 : Représentation des couches tétraédrique et octaédrique .....	06
Figure I.2 : Représentation des minéraux de type TO .....	08
Figure I.3 : Représentation schématique des minéraux de type TOT .....	08
Figure I.4 : Représentation schématique des minéraux de type TOTO .....	09
Figure I.5 : Représentation schématique des minéraux interstratifiés .....	09
Figure I.6 : Structure type 1:1, cas de la kaolinite .....	13
Figure I.7 : Localisation du gisement de kaolin de Tamazert (El-Milia) .....	13
Figure II.1 : Schéma du mécanisme de transfert de matière dans le procédé d'adsorption .....	23
Figure II.2 : La classification des isothermes d'adsorption .....	25
Figure III.1 : Représentation schématique de protocole expérimental .....	33
Figure III.2 : Schéma représentatif du phénomène de diffraction des rayons X .....	38
Figure IV.1 : Evolution de la conductivité en fonction du volume de sulfate de magnésium de l'argile purifiée .....	41
Figure IV.2 : Spectre DRX de la Kaolinite modifiée .....	42
Figure IV.3 : Evolution du taux d'intercalation de la kaolinite par une solution de CTAB .....	43
Figure IV.4 : Spectre FTIR de la Kaolinite modifiée .....	44
Figure IV.5 : L'évolution de l'absorbance de JB en fonction de la longueur d'onde .....	45
Figure IV.6 : Evaluation de l'absorbance en fonction de la concentration .....	46
Figure IV.7 : Effet du pH sur l'adsorption de JB par la Kaolinite modifiée .....	47
Figure IV.8 : L'effet de temps de contact sur la fixation de JB par Kaolinite modifiée .... .....	48
Figure IV.9: Application de modèle pseudo second ordre à l'adsorption JB par km .....	49

Figure IV.10: Application du modèle de diffusion intra-particulaire par la kaolinite modifiée par CTAB .....50

Figure IV.11 : Isothermes d'adsorption du JB par la kaolinite modifiée .....53

Figure IV.12 : Isothermes du modèle de Redlich-Peterson appliqué à la kaolinite modifiée lors de l'adsorption de JB : .... Expérimentale, \_ calculé .....57

Figure IV.13 : Variation du coefficient de distribution en fonction de  $1/T$  de la kaolinite modifiée .....58

---

## Sommaire

<b>Introduction Générale</b> .....	1
<b>CHAPITRE I : Généralité sur les argiles et les Kaolins</b>	
<b>I. Les argiles</b> .....	5
<b>I.1. Définition des argiles</b> .....	5
<b>I.2. Structure des argiles</b> .....	5
<b>I.3. La classification des argiles</b> .....	6
I.3.1. Minéraux à 7 Å (type TO) .....	7
I.3.2. Minéraux à 10 Å (type TOT) .....	8
I.3.3. Minéraux à 14 Å (TOTO) .....	8
I.3.4. Minéraux interstratifiés .....	9
<b>I.4. Formations des argiles</b> .....	9
<b>I.5. Les kaolins</b> .....	10
I.5.1. Définition des kaolins .....	10
I.5.2. Formations des kaolins .....	10
<b>I.6. Composition chimique des kaolins</b> .....	11
<b>I.7. Propriétés des Kaolins</b> .....	11
<b>I.8. Structure des kaolins</b> .....	12
<b>I.9. Présentation de gisement de TAMAZERT</b> .....	13
I.9.1. Situation géographique .....	13
I.9.2. Origine du kaolin de Tamazert .....	13
<b>I.10. La modification des argiles</b> .....	14
I.10.1. Evaluation des argiles modifiées .....	14
I.10.2. Méthodes de modification des phyllosilicates .....	14
I.10.3. Echange cationique .....	14
I.10.4. Modification par greffage d'organosilanes .....	15
I.10.5. Les argiles pontées .....	15
<b>I.11. Conclusion</b> .....	16
<b>Chapitre II : Généralité sur la pollution et l'adsorption</b>	
<b>II.1. Définition</b> .....	17
<b>II.2. Sources de pollution</b> .....	17

<b>II.3. Types de polluants</b> .....	17
<b>II.3.1. Pollution chimique</b> .....	17
II.3.2. Pollution organique .....	18
II.3.3. Pollution microbienne .....	18
II.3.4. Pollution thermique .....	18
II.3.5. Pollution radioactive .....	18
II.3.6. Pollution par hydrocarbures .....	19
<b>II.4. Les différentes méthodes de traitements de la pollution</b> .....	19
II.4.1. Méthode biologique .....	19
II.4.2. Méthode chimique .....	19
II.4.3. Méthode thermique .....	20
II.4.4. Méthode physique .....	20
II.4.4.1. Adsorption .....	20
II.4.4.2. Filtration membranaire .....	20
II.4.4.3. Coagulation/floculation .....	21
<b>II.5. Le phénomène d'adsorption</b> .....	21
II.5.1. Définition d'adsorption .....	21
II.5.2. Types d'adsorption .....	21
II.5.2.1. Adsorption chimique (chimisorption) .....	21
II.5.2.2. Adsorption Physique (physisorption) .....	22
<b>II.5.3. Le mécanisme de l'adsorption</b> .....	23
<b>II.5.4. L'isotherme d'adsorption</b> .....	24
II.5.4.1. La classification d'isothermes d'adsorption .....	24
II.5.4.2. Modélisation d'isotherme d'adsorption .....	25
<b>II.5.4. La cinétique de l'adsorption</b> .....	28
<b>V.5.5. La thermodynamique de l'adsorption</b> .....	29
<b>II.6. Conclusion</b> .....	30
<b>Chapitre III : Matériels et Méthodes</b>	
<b>III.1. Objectif de travail</b> .....	31
<b>III.2. Date et lieu de travail</b> .....	31
<b>III.3. Matériels et Méthodes</b> .....	31

---

III.3.1. Produits chimique .....	31
III.3.2. Les dispositifs expérimentaux .....	31
III.3.3. Cetyltriméthylammonium bromide CTAB .....	32
<b>III.4. Protocole expérimental .....</b>	<b>32</b>
<b>III.5. préparation de l'adsorbant .....</b>	<b>34</b>
III.5.1. purification de Kaolinite .....	34
III.5.2. Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) .....	34
III.5.3. Préparation de kaolinite modifiée .....	35
<b>III.6. Jaune bezacryl .....</b>	<b>35</b>
III.7. Méthodes instrumentales d'analyses .....	36
III.7.1. Mesure de pH .....	36
III.7.2. Spectrophotométrie UV/Visible .....	36
III.7.3. La spectroscopie infrarouge (IRTF) .....	36
III.7.4. Diffraction des rayons X .....	37
<b>III.8. Adsorption de Jaune bezacryl .....</b>	<b>38</b>
III.8.1. Détermination de la longueur d'onde spécifique de jaune bezacryl .....	39
III.8.2. Détermination de la courbe d'étalonnage .....	39
<b>III.8.3. Optimisation des paramètres influençant sur la l'adsorption du JB .....</b>	<b>39</b>
III.8.3.1. Effet de pH .....	39
III.8.3.2. Le temps de contact .....	39
III.8.3.3. Effet de la concentration initiale et de la température .....	40
<b>Chapitre IV : Résultats et discussion</b>	
<b>IV.1. Caractérisation de la kaolinite purifiée et modifiée .....</b>	<b>41</b>
IV.1.1. Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) .....	41
IV.1.2. Analyse par diffraction des rayons X .....	41
IV.1.3 Analyse par FTIR .....	43
<b>IV.2. Adsorption de jaune bezacryl par la Kaolinite purifiée et modifiée .....</b>	<b>45</b>
IV.2.1. Détermination de la longueur d'onde .....	45
IV.2.2. Courbe d'étalonnage .....	45
<b>IV.3. Paramètres d'adsorption .....</b>	<b>46</b>
IV.3.1. L'effet de pH .....	47

IV.3.2. Le temps de contact .....	47
<b>IV.4. Etude cinétique.....</b>	<b>48</b>
IV.4.1. Modèle de pseudo premier ordre .....	48
IV.4.2. Modèle pseudo second ordre .....	49
IV.4.3. Modèle de diffusion de Diffusion intra-particulaire .....	50
<b>IV.5. Isothermes d'adsorption .....</b>	<b>51</b>
IV.5.1. Description des isothermes des adsorptions.....	52
IV.5.1.1. Modèle de Langmuir .....	53
IV.5.1.2. Modèle de Freundlich .....	54
IV.5.1.3. Modèle de Redlich-Peterson.....	55
<b>IV.6. Les grandeurs thermodynamiques .....</b>	<b>57</b>
<b>VI. Conclusion .....</b>	<b>59</b>

# **INTRODUCTION GENERALE**

---

## *Introduction générale*

Les colorants sont largement utilisés dans les industries telles que les textiles, le papier, le cuir, le caoutchouc, les plastiques, la synthèse des colorants, l'impression, les industries alimentaires, pharmaceutiques et cosmétiques. Les colorants ont généralement une origine synthétique et des structures moléculaires aromatiques complexes qui les rendent plus stables et plus difficiles à biodégrader. De nombreux colorants organiques sont nocifs pour l'homme et toxiques pour les micro-organismes, l'élimination des colorants des eaux usées a fait l'objet d'une attention considérable au cours des dernières décennies [1-3].

Actuellement, plusieurs techniques sont utilisées pour l'élimination des polluants. Parmi ceux-ci, on peut citer la précipitation chimique, l'échange d'ions, le traitement électrochimique, l'osmose inverse et l'adsorption. La précipitation chimique est inappropriée pour éliminer les faibles concentrations et produit une grande quantité de boues. Malgré son efficacité, l'osmose inverse est une technique coûteuse car elle nécessite un remplacement fréquent des membranes. L'échange d'ions est également une opération coûteuse, tandis que les processus électrolytiques ne sont considérés comme rentables que pour les solutions concentrées [4-7].

L'adsorption s'est avérée être une technique efficace, économique et facile à mettre en œuvre. De plus, il n'y a pas de formation de boues. Ses autres avantages sont l'applicabilité à de très faibles concentrations et la possibilité de régénération, pour une utilisation continue ou discontinue.

Un grand nombre d'études ont été signalées sur l'utilisation de différents matériaux pour l'élimination des colorants de la solution aqueuse: Crystal Violet avec charbon actif [8], Congo Red avec aluminium Dross [9], Basic Yellow 28, Methylene Blue et Malachite Green avec kaolin [10], Rhodamine 6G et Chrome azurol S avec kaolinite et halloysite [11] etc.

La modification des argiles par des agents organiques ou inorganiques a suscité l'intérêt de plusieurs chercheurs pour leurs applications dans divers domaines scientifiques et industriels [12]. L'intercalation est actuellement l'une des modifications les plus recherchées. L'intercalation est l'une des modifications les plus populaires actuellement en cours. L'intercalation de la kaolinite est née en 1960 et depuis ce temps jusqu'à présent, les utilisations industrielles de la kaolinite intercalée continuent de croître. Cette croissance est

directement liée à sa réactivité et à ces propriétés de surface, qui sont remarquablement améliorées après modification [13]. La kaolinite a été intercalée par plusieurs composés polaires tels que: le N-méthyl formamide [14], l'urée [15], l'acétate de potassium [16-18], l'hydrate d'hydrazine [19] et le sulfoxyde de diméthyle [20, 21]. Ces composés sont connus pour avoir la capacité de rompre la liaison interfoliaire entre les surfaces de siloxane et d'hydroxyaluminium et d'accéder à l'espace interfoliaire et ainsi de former un complexe par des liaisons hydrogène aux deux surfaces [22].

Dans notre travail, on va étudier l'usage du kaolin algérien intercalé par le CTAB, comme adsorbant à faible coût pour l'élimination du jaune bezacryl d'une solution aqueuse. Les matériaux seront caractérisés par diffraction des rayons X (XRD) et analyse FTIR. Pour atteindre l'objectif, les effets de la dose d'adsorbant, du pH, du temps de contact, de la concentration en JB et de la température de la solution seront étudiés. Les données cinétiques, les isothermes d'équilibre et les paramètres thermodynamiques seront également déterminés et discutés. Notre mémoire s'articule sur quatre chapitres. Les deux premiers sont consacrés à l'étude bibliographique relative aux minéraux argileux, à la pollution et à l'adsorption. Le troisième est consacré aux principales méthodes et technique de caractérisation. Le dernier est consacré à l'application du kaolin intercalé comme support adsorbant d'un colorant cationique qui est jaune bezacryl.

**Référence :**

- [1] Asgher M. *Water Air Soil Pollut.* 2012; 223: 2417-2435.
- [2] Gupta VK, Kumar R, Nayak A, Saleh T A, Barakat M A. *Adv Colloid Interface Sci.* 2013;193-194: 24-34.
- [3] Khan TA, Khan EA, Shahjahan. *Appl Clay Sci.* 2015; 107:70-7.
- [4] Wang S, Lee H. *J Hazard Mater. B.* 2005;B116: 71-77.
- [5] Tomczak E and Blus M. *Ecol Chem Eng S.* 2016;23(1):175-185.\*
- [6] Hamdaoui O. *J Hazard Mater.* 2006; B135:264-273..
- [7] Saputra OA, Prameswari MD, Kinanti VTD, Mayasar OD, Sutarni YD, Apriany K, et al. *IOP Conf. Ser.: Mater Sci Eng.* 2017; 172: 012039.
- [8] Depci T, Sarikaya M, Prisbrey KA, Yucel A. *IOP Conf.Ser.: Earth Environ Sci.* 2016; 44: 052026. [9] Mohamad Z, Hazielim Z, Nur SAZ, Rubiyah B, Norsuzailina MS, Md RR. *IOP Conf. Ser.: Mater Sci Eng.* 2017; 216: 012003.
- [10] Tehrani-Bagha AR, Nikkar H, Mahmoodi NM, Markazi M, Menger FM. *Desalin.* 2011;266:274-280.
- [11] Yafei Z, Elshad A, Yuri L. *IOP Conf Ser.: Mater Sci Eng.* 2014; 64:012043.
- [12] Lagaly G, Ogawa M, Dékány I. Clay mineral–organic interactions. In: Bergaya F, Lagaly G, *Handbook of clay science: fundamentals.* Chapter 10.3. Elsevier, Amsterdam; 2013.
- [13] Mehdi K, Bendenia S, Lecomte-Nana G L, Batonneau-Gener I, Rossignol F, Marouf-Khelifa K, Khelifa A, *Chem Papers.* 2019;73:131-139.
- [14] Komori Y, Sugahara Y. *J Mater Res.* 1998; 13: 930–934.
- [15] Benhebal H, Chaib M, Leonard A L, Michel Crine M, Lambert S D. *J Nanostruct Chem.* 2014; 4:98.

[15] Cheng H F, Liu Q F, Liu J, Sun B, Kang YX, J Therm Anal Calorim. 2014; 116: 195–203..

[16] Cheng H F, Li K, Liu Q F, Zhang S, Li X G; Frost, RL. J Therm Anal Calorim. 2014; 117:1231–1239.

[17] Cheng H, Liu Q, Yang J, Du X, Frost R L. Appl Clay Sci.2010; 50: 476–480.  
DOI:10.1016/j.clay.2010.09.011.

[18]Cheng HF, Liu QF, Zhang, JS, Yang J, Frost RL. J Colloid Interface Sci. 2010, 348: 355–359.

[19] Mgbemena CO, Ibekwe NO, Mohamed AAP, Sukumar R, Menon ARR. J Surf Eng Mater Adv Technol. 2013; 3: 163-168.

[20] Zhang Y, Long M, Huang P, Chang S, Hu YH, Yang HM, et al. Nano Res. 2017 ; 10: 2633–2643.

[21] Zhang S, Liu QF, Cheng, HF, Zeng FG. Appl Surf Sci. 2015; 331 : 234–240.  
DOI :10.1016/j.apsusc.2015.01.019.

[22] M. J. Wilson, “A Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy,” Blackie & Son Ltd., London, 1987.

# **CHAPITRE I**

---

**GENERALITE SUR LES ARGILES  
ET LES KAOLIN**

## I. Les argiles :

L'argile est une matière utilisée depuis longtemps dans les différentes activités de la vie humaine. Le mot argile provient du mot grec Argos ou de latin Argilo qui veut dire blanc.

### I.1. Définition des argiles :

Les argiles sont des roches constitués d'une variété de minéraux très fins, plus ou moins bien définis, et dont la forme est généralement aplatie. Ils sont constitués par des minéraux spécifiques dits : argileux, mais on trouve aussi des espèces dont les plus fréquentes sont la silice, des silicates non phylliteux, des oxydes, des hydroxydes cristallisés ou amorphe et des carbonatés[1].

Les minéraux argileux sont surtout des silicates d'alumine, dont la forme cristallographique se traduit par l'existence d'empilements de feuillets ou agrégats fibreux, dont la dimension moyenne est de 2 $\mu$ m environ[2].

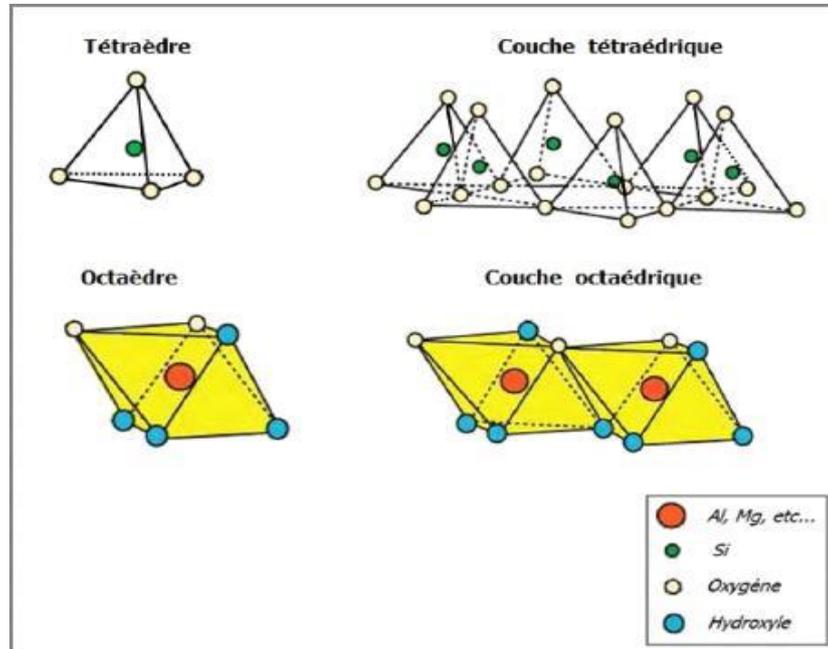
Ils possèdent certaines caractéristiques qui les distinguent en tant que groupe. L'analyse chimique montre que l'argile est composée essentiellement de silice, d'alumine, d'eau et souvent de quantités non négligeables de fer (Fe), magnésium (Mg), et de faibles quantités de sodium (Na), et de potassium (K)[3].

### I.2. Structure des argiles :

Les minéraux argileux se caractérisent principalement par une structure en feuillets dans la plus part des cas, d'où leur appellation de phyllosilicates. Ces feuillets sont constitués de deux types de couches, octaédrique et tétraédrique, dont les sommets sont occupés par les ions  $O^{2-}$  et OH. Ces ions chargés négativement ont tendance à se repousser et forment une charpente où peut être logée des cations qui assurent la stabilité électrostatique de l'ensemble de la structure. La représentation structurale des minéraux argileux peut être schématisée comme une unité qui associe un feuillet et un espace interfoliaire. Généralement le feuillet est formé par deux types de couches :

- a- La couche tétraédrique formée par un atome central A, en principe le silicium, entouré de quatre atomes d'oxygène (figure I-2). Chaque tétraèdre est lié aux autres tétraèdres voisins en partageant trois angles. L'association de six tétraèdres forme une cavité hexagonale. L'épaisseur de la couche tétraédrique est de 4,6 Å.

- b- La couche octaédrique est formée par un atome centrale A, souvent l'aluminium, entouré par des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles (figure I-13). Chaque octaédrique est connecté aux autres octaèdres voisins en partageant uniquement les arrêts entre eux. L'épaisseur de cette couche octaédrique est de 5,05 Å[4].



**Figure I.1** : représentation des couches tétraédrique et octaédrique

### I.3. La classification des argiles :

Différentes classifications des phyllosilicates ont été proposées. Les travaux de l'AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles) et plus tard, ceux de ont permis d'aboutir à une classification des argiles selon la structure et l'épaisseur du feuillet[5].

La classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs Espèces.

**Tableau I.1** : Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs Espèce[6].

Groupe de Minéraux	Espèce Minérale	Structure
Argileux		T= couche tétraèdre O= couche octaèdre
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à deux couches T-O, O-T
Smectite	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite	Minéraux à trois couches T-O-T, T-O-T
Illites	Illite	
Vermiculites	Vermiculite	
Micas	Muscovite Biotite	
Chlorites	Chlorite	Minéraux à quatre couches T-O-T-O, T-O-T-O

Nous distinguons ainsi quatre groupes :

**I.3.1. Minéraux à 7 Å (type TO) :**

Le feuillet est formé par la juxtaposition d'une couche tétraédrique et une couche octaédrique. L'équidistance caractéristique est environ 7.1Å[7].

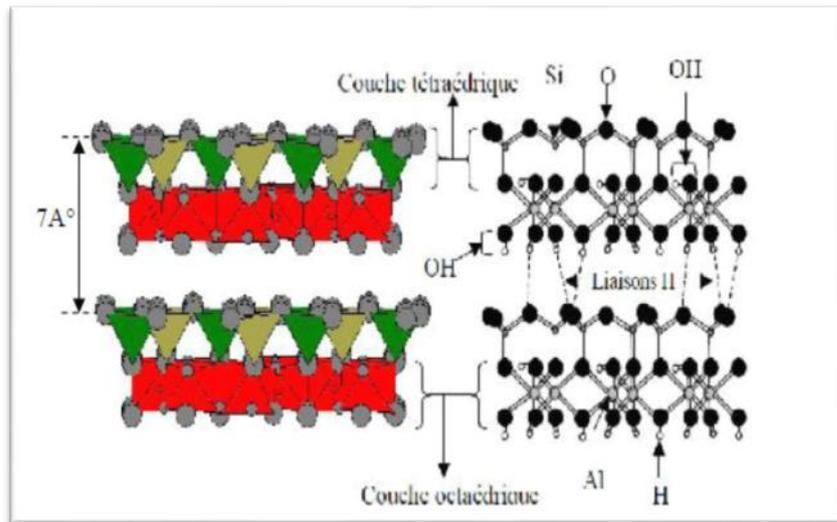


Figure I.2 : Représentation des minéraux de type TO.

**I.3.2. Minéraux à 10 Å (type TOT) :**

Ce type de minéraux résulte de la combinaison d’une couche octaédrique placée entre deux couches tétraédrique. L’équidistance caractéristique varie de 9.4 à 15 Å selon le contenu de l’inter-feuillet[7].

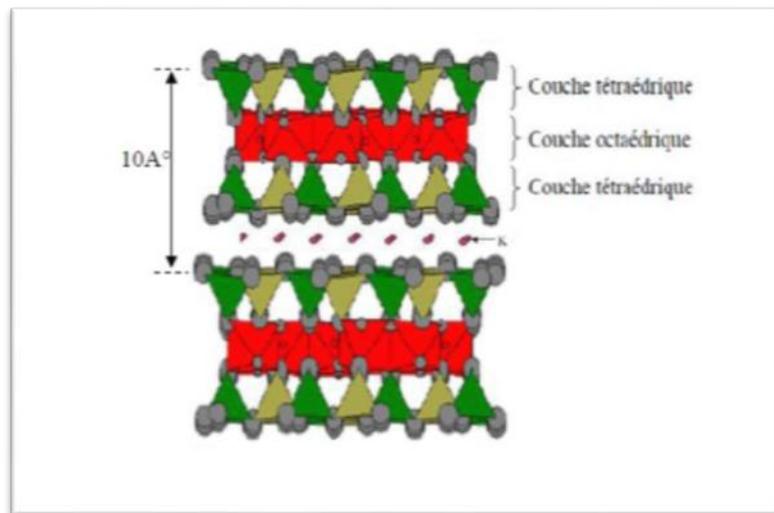


Figure I.3 : Représentation schématique des minéraux de type TOT.

**I.3.3. Minéraux à 14 Å (TOTO) :**

Ces minéraux sont issus de la combinaison de deux couches octaédriques avec deux couches tétraédriques. L’équidistance caractéristique est alors d’environ 14 Å[7].

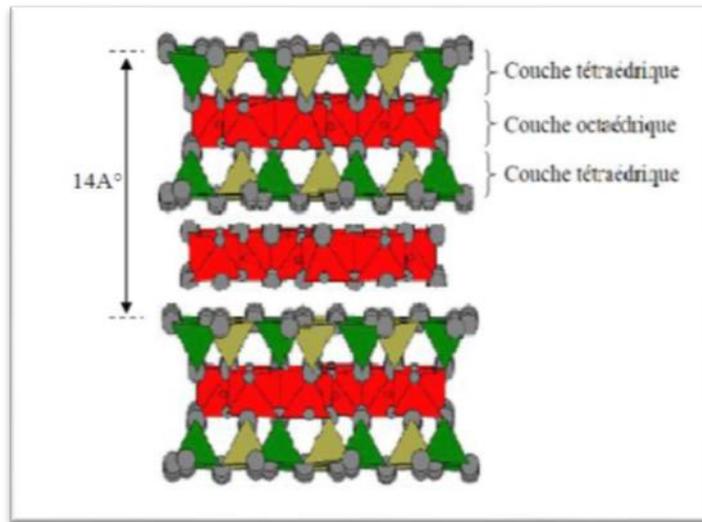


Figure I.4 : représentation schématique des minéraux type TOTO.

**I.3.5. Minéraux interstratifiés :**

L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles.

La valeur de la charge permanente du feuillet a servi de critère pour établir une classification des phyllosilicates[8].

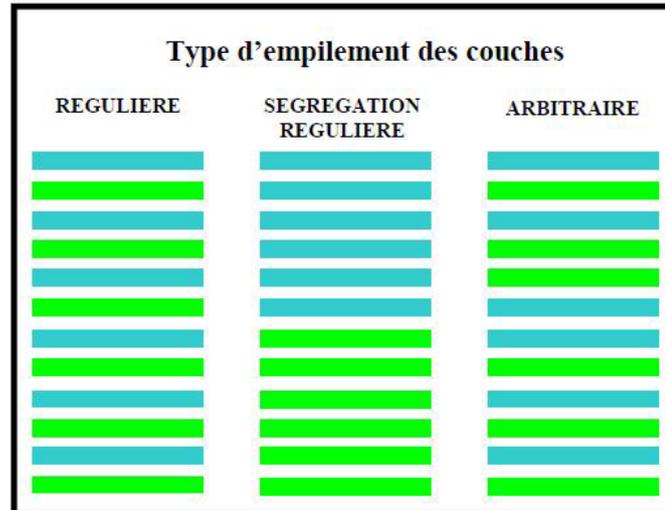


Figure I.5 : représentation schématique des minéraux interstratifiés

**I.4. Formations des argiles :**

Les argiles proviennent de l'altération et de la dégradation des roches : altération physique sous l'effet des variations de température, et surtout altération chimique au contact de l'eau qui permet la dégradation en particules très fine. Les conditions dans lesquelles cette

dégradation a eu lieu, ainsi que l'état d'avancement de cette dégradation peuvent expliquer la grande diversité des argiles[9].

## **I.5. Les kaolins :**

Le terme kaolin, d'origine chinoise, vient de "Kaoling", nom d'une colline située à proximité de Yaochao-Fu dans la province de Kiangsi, où cette matière blanche et plastique a été exploitée à partir de 210 avant Jésus[10].

### **I.5.1. Définition des kaolins :**

Le kaolin est une roche composée essentiellement de Kaolinite, résultant de la décomposition des grains et feldspaths par hydrolyse sous un climat chaud et humide ou par une action hydrothermale[11].

La kaolinite est une argile TO dioctaédrique qui est constitué d'un empilement régulier de feuillets composés d'une couche tétraédrique siliceuse en alternance avec une couche octaédrique alumineuse. On la trouve soit sous forme hydraté ou non. Elle a pour formule  $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ [12].

### **I.5.2. Formations des kaolins :**

Deux grands types de kaolin sont classiquement décrits dans la littérature :

- le kaolin primaire (résiduel).
- le kaolin secondaire (ou sédimentaire).

#### **I.5.2.1. Les Kaolins primaires (résiduels):**

La plupart des argiles et minéraux argileux proviennent de la transformation de silicates primaires ou de roches volcaniques, sous l'influence de processus physiques et chimiques impliquant l'eau de la surface de l'écorce terrestre. Certaines substances, une fois dissoutes dans l'eau, augmentent le caractère acide de celle-ci, accélérant ainsi la décomposition des minéraux primaires. (Helgeson et al. 1969) ont montré que la dissolution du gaz carbonique atmosphérique peut, lors de l'hydrolyse tripler les vitesses de décomposition des feldspaths potassiques et engendre la formation de la kaolinite.

Si le drainage de ces roches par l'eau est abondant, ce processus géochimique naturel conduit directement à la formation de la kaolinite.

Les kaolins résiduels sont généralement situés à la surface de la roche mère. Ils sont relativement purs, avec peu d'intrusion en leur sein [13].

### I.5.2.2. Les kaolins secondaires ou sédimentaires :

Les kaolins dits secondaires ont pour origine les kaolins primaires peuvent être entraînés par les eaux de ruissellement. Ils sont mélangés alors au sable et se déposent dans des fosses. Ils constituent alors des kaolins dits secondaires ou sédimentaires[14].

### I.6. Composition chimique des kaolins :

La formule chimique du kaolin est ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2(\text{OH}_4)$ ) ce qui correspond aux teneurs massiques suivantes : 36.53% d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 46.50% de  $\text{SiO}_2$  et 13.95% de  $\text{H}_2\text{O}$  ; sa masse molaire est de 258 g/mol.

Ces rapports changent selon le degré de pureté du kaolin. On considère le meilleur type du kaolin celui qui contient 45.5% en pourcentage massique d'alumine, et qui est rare dans la nature.

### I.7. Propriétés des Kaolins :

Les utilisateurs de kaolin sont régies par des propriétés physico-chimiques, en retient :

- un minéral non gonflant.
- faiblement biréfringente, l'indice de réfraction moyen est de 1.56.
- les cristaux élémentaires se présentent sous forme de plaquettes hexagonales.
- pH neutres ou basiques.
- chimiquement inerte dans un domaine relativement large de pH (4 à 9).
- blancheur élevée.
- bon pouvoir couvrant (utilisation comme pigment).
- doux et non abrasif.
- plastique, réfractaire.
- faiblement conducteur à la fois de chaleur et d'électricité [13].

Le kaolin est connu de ses caractéristiques spécifiques résumées dans le tableau ci-dessus.

**Tableau I.2** : les propriétés générales des kaolins[15].

Propriétés	Valeur
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	2,60- 2,63
Dureté (mohs)	2- 2,5
Coefficient de dilatation linéaire (20-700°)	5- 7.10 <sup>-3</sup>
Conductivité thermique (Cal/Cm.S.C°)	4- 5.10 <sup>-3</sup>
Température d'utilisation (C°)	1400
Résistance de flexion (Kg/ Cm <sup>2</sup> )	50- 210

**I.8. Structure des kaolins :**

La kaolinite présente une structure de type 1:1, avec une équidistance d'environ 7Å et elle est de type di-octaédrique (un site octaédrique sur trois restes vacants).

Les trois sites de la couche octaédrique sont donc remplis par deux cations d'aluminium et le troisième site est lacunaire. C'est la position des sites vacants qui permet de différencier les minéraux de type 1: 1 : kaolinite dickite et nacrite. Les faces basales sont de deux types, constituées, soit d'ions oxygène organisés en réseau hexagonal, soit d'OH en assemblage compact[16].

Les feuillets successifs sont empilés de sorte que les atomes d'oxygènes d'un feuillet sont situés faces à des hydroxyles d'un feuillet voisin. Ainsi des liaisons hydrogènes stabilisent l'empilement.

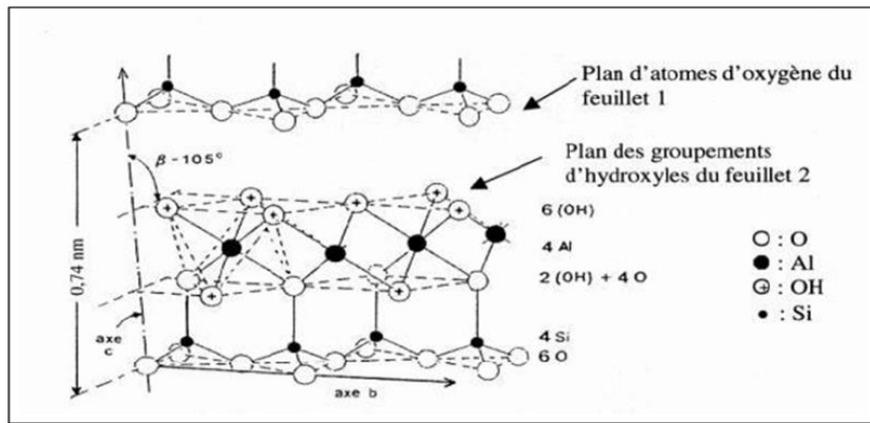


Figure I.6: Structure type 1:1, cas de la kaolinite[16].

## I.9. Présentation de gisement de TAMAZERT :

### I.9.1. Situation géographique :

Le gisement de Tamazert est situé au Nord-Est de l’Algérie dans la Daira d’El Milia (wilaya de Jijel). Il est situé à 17 Km au Nord d’El Milia et entouré au Nord-Ouest par Djbel adjar, à l’ouest par le douar Ould Boufaa, au sud par douar Boubazine et à l’est par les collines d’azrar. Le gisement est compris entre longitude de 6°5 et la latitude boréale 36°5. Le douar M’chatt où se trouve le gisement de kaolin fait partie d’un massif montagneux au cœur des monts de la Kabylie de Collo d’El Milia. Le point culminant de la région se trouve à 701 mètres (Ain sar). Les reliefs sont relativement abrupts.

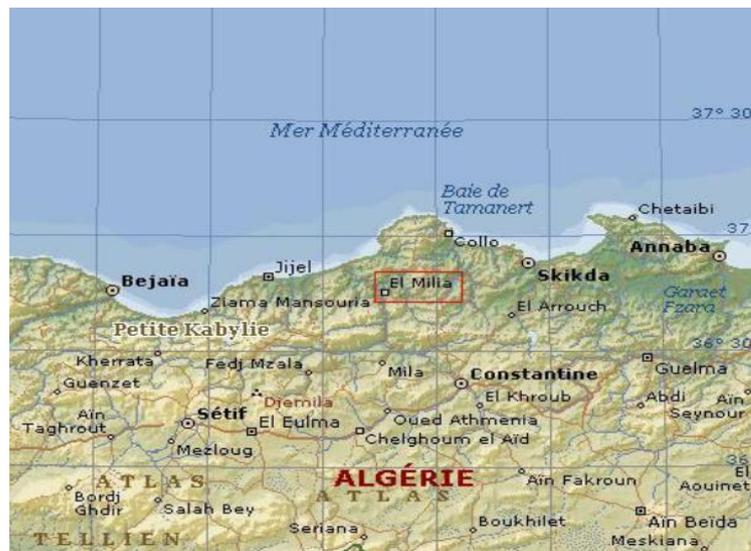


Figure I.7 : Localisation du gisement de kaolin de Tamazert (El-Milia).

### I.9.2. Origine du kaolin de Tamazert :

Le kaolin de Tamazert est d’origine hydrothermale, provenant de l’altération de roches feldspathiques et potassiques et subissent l’influence des eaux de mer et atmosphériques qui sont engagés dans le processus d’altération.

La kaolinite qui l'un des principaux constituants minéralogique est produite sans doute par l'intermédiaire d'un processus de silification hydrothermale de roches ignées neutres et acides de profondeur et superficielles, donnant naissance à deux faciès, le kaolin sableux formant une couche superficielle qui recouvre une seconde couche de gneiss kaolinisé situé en profondeur. Elle se forme généralement avec le quartz d'où l'abondance de ce dernier constaté dans le gisement[13].

### **I.10. La modification des argiles :**

Des nombreux laboratoires de recherches scientifiques de différents horizons et de différentes spécialités se sont intéressés aux argiles pontées (modifiées) ainsi que les différentes méthodes de préparation et surtout leur utilisation.

Le pontage des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros poly-cations simples ou mixtes dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, a structure rigide, avec un grand espacement interfoliaire [17].

#### **I.10.1. Evaluation des argiles modifiées :**

Les premiers résultats publiés sur les argiles organophiles sont apparus au début des années 1960 [18].

#### **I.10.2. Méthodes de modification des phyllosilicates :**

Parmi les méthodes de modification organophiles que nous allons utiliser, l'échange cationique est celle qui est la plus couramment mise en œuvre. Néanmoins, d'autres méthodes originales et intéressantes ont été développées, comme le greffage d'organosilanes et l'utilisation d'ionomères ou de copolymères à blocs[17].

#### **I.10.3. Echange cationique :**

La quantité d'ions modifiants adsorbée à la surface des feuillets dépend du nombre de sites. Les substitutions isomorphes de la kaolinite se situent dans les couches octaédriques.

Les interactions électrostatiques avec les cations compensateurs sont donc atténuées par la couche tétraédrique. Elle présente le compromis le plus intéressant entre une capacité d'échange cationique suffisamment importante, pour permettre une modification organophiles de qualité sans encombrer satiriquement l'espace interfoliaire, et suffisamment faible pour permettre la séparation des feuillets en milieux aqueux. Les cations les plus fréquemment utilisés sont les ions alkylammonium de la forme générale  $[(CH_3)_3NR]^+$  ou  $[(CH_3)_2 NRR']^+$ , où R est un hydrocarbure alkyle.

Le type d'ion alkylammonium joue également un rôle considérable sur l'échange cationique. En effet, la longueur de la chaîne carbonée, la taille et la forme de la tête polaire, ainsi que les groupements organiques portés par l'ion ont des influences non négligeables sur l'efficacité de l'échange[6].

#### **I.10.4. Modification par greffage d'organosilanes :**

Un organosilanes est un composé organo-fonctionnel de formule générale  $R_n Si X_{4-n}$ , ( $n=1, 2, 3$ ) où X désigne un groupement hydrolysable (alcoxy, halogénure ou carboxylate) et R un groupement organique non hydrolysable pouvant être porteur d'une fonction potentiellement pour interagir avec le milieu d'application. Le terme de fonctionnalité de l'organosilanes désigne le nombre de groupements hydrolysables présents sur la molécule.

Nous nous focaliserons principalement sur l'APTES, nom abrégé du 3 aminopropyltriéthoxsilane, qui est de la famille des alcoxy organosilanes. Les agents modificateurs du silane sont d'abord convertis en formant des réactives du silanol par hydrolyse, qui réagissent alors avec les groupes d'hydroxyles attachés sur la surface argileuse pour créer des bases de Lewis (N-immobilisées) dans l'espace interfoliaire. On peut prévoir alors que le greffage d'organosilanes sur les feuillets d'argile améliorera ses propriétés adsorbants vis-à-vis les polluants cationiques. Le 3-aminopropyltriéthoxsilane (APTES) était utilisé par divers chercheurs dans le but d'effectuer une modification des argiles [6].

#### **I.10.5. Les argiles pontées :**

Le pontage des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations métalliques simples ou mixtes dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un grand espacement interfoliaire.

La nature du sel précurseur est primordiale dans le pontage, et les intercalaires sont obtenus généralement par hydrolyse d'un sel métallique par une base forte (ou un acide fort) selon la nature du métal choisi. Après calcination, à différentes températures, les polycations intercalés, en se transformant en piliers sous forme de grappes d'oxydes métalliques rigides et résistants.

Ce qui confère à ces solides une stabilité thermique élevée et une surface microporeuse développée[19].

**I.11. Conclusion :**

Au terme de ce chapitre, nous sommes enclins à relever dans la première partie les argiles et dans la deuxième partie les kaolins après une autre partie de la modification des argiles.

Celles-ci devraient porter sur un deuxième chapitre qui est des généralités sur la pollution d'eau et leur traitement qui s'appelle l'adsorption.

# **CHAPITRE II**

---

**GENERALITE SUR LA POLLUTION  
D'EAU ET L'ADSORPTION**

## II. Pollution d'eau :

La pollution est une dégradation de l'environnement par l'introduction dans l'air, l'eau ou le sol de matières n'étant pas présentes naturellement dans le milieu. Elle entraîne une perturbation de l'écosystème dont les conséquences peuvent aller jusqu'à la migration ou l'extinction de certaines espèces incapables de s'adapter au changement.

### II.1. Définition :

Les eaux usées, sont des eaux chargées de polluants, solubles ou non, provenant essentiellement de l'activité humaine. Une eau usée est généralement un mélange de matières polluantes répondant à ces catégories, dispersées ou dissoutes dans l'eau qui a servi aux besoins domestiques ou industriels. Donc sous la terminologie d'eau résiduaire, on groupe des eaux d'origines très diverses qui ont perdu leurs puretés ; c'est-à-dire leurs propriétés naturelles par l'effet des polluants après avoir été utilisées dans des activités humaines (domestiques, industrielles ou agricoles)[20].

### II.2. Sources de pollution :

La pollution de l'eau connaît différentes origines : naturelle, domestique, industrielle et agricole. L'origine naturelle implique un phénomène tel que la pluie, lorsque par exemple l'eau de ruissellement passe à travers des terrains riches en métaux lourds ou encore lorsque les précipitations entraînent les polluants de l'atmosphère vers le sol. L'origine domestique concerne les eaux usées ménagères (salle de bains, cuisine, etc.), les eaux vannes (WC), ainsi que les eaux rejetées par les hôpitaux, commerces, etc. Quant à l'origine agricole et industrielle, elle concerne par exemple les eaux surchargées par des produits issus de l'épandage (engrais, pesticides) ou encore les rejets des procédés industriels qui utilisent de l'eau dans la composition, la fabrication et le nettoyage d'un produit[21][22].

### II.3. Types de polluants :

#### II.3.1. Pollution chimique :

Due à la présence de substances chimique dissoutes dans l'eau. Cette pollution est due essentiellement au déversement de polluants organiques et des sels de métaux lourd qui sont les plus menaçants rejetés souvent par les unités industrielles[23].

**II.3.2. Pollution organique :**

Elle constitue souvent la fraction la plus importante d'autant plus que dans son acceptation la plus large, cette forme de pollution peut considérer comme résultats de diverses activités (urbain, industriels, artisanales et rurales). On distingue, pour les eaux usées urbaines, les matières organique banale "protides, glucides, lipides", Les détergents, les huiles et goudron[24].

**II.3.3. Pollution microbienne :**

Les eaux d'égout contiennent une multitude d'organismes vivants apportés par les excréments d'origine humaine ou animale.

La nature de la population bactérienne par exemple est très variée et il n'est pas possible d'en faire ici un inventaire complet. L'eau peut contenir des microorganismes pathogènes (virus, bactéries, parasites). Ils sont dangereux pour la santé humaine, et limitent donc les usages que l'on peut faire de l'eau (industrie, utilisation domestique)[23].

**II.3.4. Pollution thermique :**

Les eaux rejetées par les usines utilisant un circuit de refroidissement de certaines installations (centrales thermiques, nucléaires, raffineries, aciéries..); ont une température de l'ordre de (70 à 80°C.) Elle diminue jusqu'à (40 à 45°C) lorsqu'elle contacte les eaux des milieux aquatiques entraînant un réchauffement de l'eau, qui influe sur la solubilité de l'oxygène[20].

**II.3.5. Pollution radioactive :**

C'est celle qui est occasionnée par une éventuelle radioactivité artificielle des rejets qui trouvent leur source dans l'utilisation de l'énergie nucléaire sous toutes ces formes (installations et centrales d'exploitation de mine d'uranium, traitement des déchets radioactifs).

Les éléments radioactifs s'incorporent dans les molécules des organismes vivants. Plus on s'élève dans la chaîne alimentaire plus les organismes sont sensibles aux rayonnements[20].

### II.3.6. Pollution par hydrocarbures :

La pollution par les hydrocarbures résulte de plusieurs activités liées à l'extraction du pétrole, à son transport et en aval à l'utilisation de produits finis (carburants et lubrifiants), ainsi qu'aux rejets effectués par les navires (marées noires).

Les effets des hydrocarbures dans le milieu marin sont considérables. Ils dépendent largement de leur composition. En fait leurs activités peuvent s'exercer selon plusieurs modalités très différentes[24].

## II.4. Les différentes méthodes de traitements de la pollution :

Les principales méthodes de traitement des effluents aqueux chargés de polluants organiques seront brièvement discutées[26].

### II.4.1. Méthode biologique :

La décomposition des composés organiques par voie biologique est assurée par l'action des microorganismes. C'est une technique stable, économique et extrêmement efficace pour le traitement des effluents industriels sans utilisation de réactifs chimiques. Cette technique connaît des limites :

- si la biodégradation de la matière organique par voie biologique peut être complète, elle exige souvent des volumes de rétention importants[27].
- Cette technique n'est pas toujours applicable sur les effluents industriels lorsque de trop fortes variations de concentration de polluant se produisent car les microorganismes sont lents à s'adapter aux variations de la toxicité[28].

### II.4.2. Méthode chimique :

L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et /ou toxiques et à de fortes concentrations que les autres procédés ne peuvent pas traiter ou transformer en produits biodégradables et/ou non toxiques.

Les oxydants les plus fréquemment utilisés sont l'ozone, le chlore et ses dérivés, le peroxyde d'hydrogène et l'oxygène de l'air (oxydation en voie humide); des oxydants plus spécifiques sont parfois utilisés parmi lesquels on peut citer le permanganate et le ferrate. Ces procédés présentent certains inconvénients qui freinent leur emploi dans l'industrie, comme

un coût élevé, mais aussi, pour certains, une minéralisation assez faible due au pouvoir d'oxydation faible[29].

### **II.4.3. Méthode thermique :**

Le procédé thermique le plus employé industriellement est l'incinération. Cette méthode est couramment utilisée pour des effluents contenant une grande fraction de composés non biodégradables, elle repose sur la minéralisation des composés organiques par combustion à hautes températures. Ces procédés génèrent de fortes dépenses énergétiques et devraient donc être limités au traitement d'effluents fortement concentrés en matière organique dont la combustion compense au mieux l'énergie de vaporisation de l'eau. Par ailleurs, ils nécessitent dans la plupart des cas la mise en place d'un dispositif de traitement des fumées émises[30].

### **II.4.4. Méthode physique :**

Les traitements physiques utilisent des techniques séparatives pour séparer les polluants de l'eau à traiter. On peut citer comme exemple la floculation, la filtration, la flottation et l'adsorption. Ces techniques de séparation ne modifient pas la nature des espèces et sont dites non destructives[26].

#### **II.4.4.1. Adsorption :**

L'adsorption est un procédé de séparation simple et très efficace. La technique est basée sur la propriété de certains matériaux adsorbants de fixer des molécules organiques de la phase liquide. Il s'agit donc d'un transfert de masse de la phase liquide vers la phase solide à laquelle le composé organique a tendance à se lier en raison d'interactions préférentielles [31].

L'élimination des polluants organiques dans les solutions aqueuses par adsorption a fait l'objet d'un grand nombre de travaux[32].

#### **II.4.4.2. Filtration membranaire :**

La filtration membranaire est une technique de filtration basée sur l'application d'une différence de pression (ou de potentiel électrique) de part et d'autre d'une membrane dont les propriétés sont spécifiques. Elle permet de séparer des substances contenues dans l'eau ; le spectre de ces substances va des particules solides jusqu'aux molécules[33].

### II.4.4.3. Coagulation/floculation :

La coagulation/floculation est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants : elles permettent de rassembler des ions, des molécules ou des colloïdes par un jeu complexe de phénomènes physico-chimiques (précipitation, adsorption...) dans le but de réduire la demande chimique en oxygène (DCO) avant d'un traitement biologique. Elle peut aussi être utilisée comme procédé principal de traitement. Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des floccs avec les polluants organiques. Ces floccs sont ensuite éliminés par décantation et filtration[34].

## II.5. Le phénomène d'adsorption :

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible.

### II.5.1. Définition d'adsorption :

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption est un phénomène de surface tandis que l'absorption est un phénomène de profondeur et de volume.

L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène de concentration des molécules d'une phase gazeuse ou liquide sur la surface géométrique du solide mais aussi à sa surface interne développée dans sa porosité.

Le corps qui s'adsorbe à la surface est appelé adsorbat, par contre, le support est nommé substrat ou adsorbant.

### II.5.2. Types d'adsorption :

#### II.5.2.1. Adsorption chimique (chimisorption) :

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide.

La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption[35].

### II.5.2.2. Adsorption Physique (physisorption) :

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal/mole. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals.

La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées. La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles[36].

**Tableau II.1** : la différence entre adsorption physique et adsorption chimique [20]

	<b>Adsorption chimique</b>	<b>Adsorption physique</b>
<b>Nature des interactions</b>	Liaison forte (grande affinité adsorbat/adsorbant)	Liaisons faibles force de van der Waals
<b>Quantité adsorbée</b>	Déterminée par le nombre de sites de la surface (monocouche au minimum)	Possibilité de superposition de plusieurs couches d'atomes adsorbés
<b>Caractère de la surface</b>	Homogène: les sites ne sont pas équivalents de point de vu énergétique	Plus ou moins homogène
<b>Caractéristique de phénomène</b>	Spécifique	Non spécifique
<b>Chaleur d'adsorption</b>	Ne dépasse pas 50KJ/mol	De100à1000KJ/mol
<b>Vitesse d'adsorption</b>	Limitée	Très marquée
<b>Mobilité des espèces Adsorbées</b>	Limitée	Très grande
<b>Influence de l'élévation de la température</b>	Faible et parfois favorable suite à l'activation de la surface	Diminue avec l'augmentation de la température

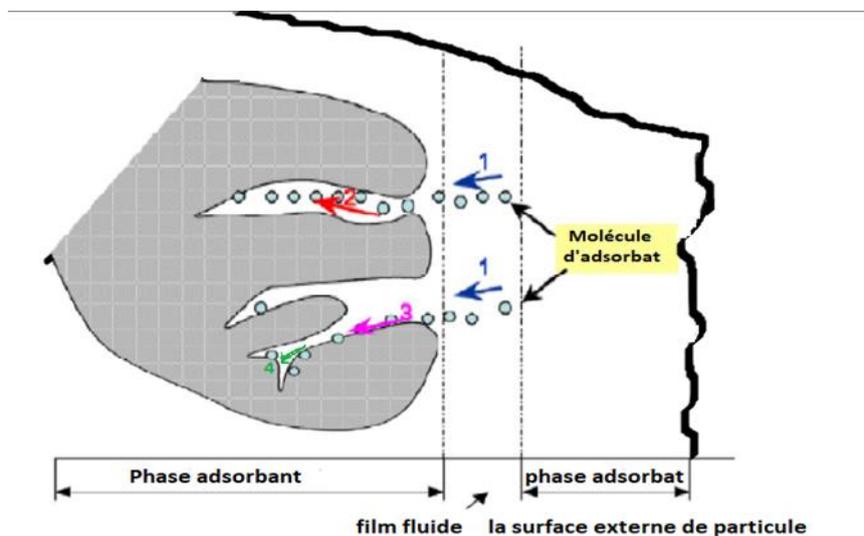
### II.5.3. Le mécanisme de l'adsorption :

Le processus d'adsorption d'un soluté à la surface d'un adsorbant peut être décomposé en étapes élémentaires successives. Chacune de ces étapes peut contrôler le phénomène global dans des conditions données.

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant.

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes :

- 1ere étape (la diffusion externe) : le transfert des molécules de soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide liée à la particule solide (par diffusion et par convection).
- 2eme étape (la diffusion interne) : le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant.
- 3eme étape : la diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration.
- 4eme étape : Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile[36].



**Figure II.1** : Schéma du mécanisme de transfert de matière dans le procédé d'adsorption:

1-diffusion externe ; 2-diffusion de surface ; 3-diffusion interne ; 4 dans les pores [20].

### II.5.4. L'isotherme d'adsorption :

Tous les systèmes adsorbat/adsorbant ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme.

L'isotherme d'adsorption est généralement représentée sous forme graphique. Il représente la relation entre la quantité adsorbée  $q_e$  (mg/g) et la concentration en soluté adsorbé  $C_e$  (mg/L) à une température constante[37].

La relation obtenue est appelée « isotherme d'équilibre ».

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \quad (II.1)$$

Où : V : volume de la solution (L) ;

m : masse de solide adsorbant (g) ;

$C_0$  : concentration initiale du soluté en phase (mg/L).

#### II.5.4.1. La classification d'isothermes d'adsorption :

Plusieurs auteurs, ont proposé une classification des isothermes d'adsorption basée sur leur forme et leur pente initiale.

##### II.5.4.1.1. Classe L (LANGMIR) :

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales[35].

##### II.5.4.1.2. Classe S (Sigmoide) :

Les isothermes de cette classe présentent à faible concentration, les isothermes de cette classe présentent, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules

qui s'attirent par des forces de Van Der Waals et se regroupent en ilots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres [35].

#### II.5.4.1.3. Classe H (Haute affinité) :

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté[35].

#### II.5.4.1.4. Classe C (partition Constante) :

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant[35].

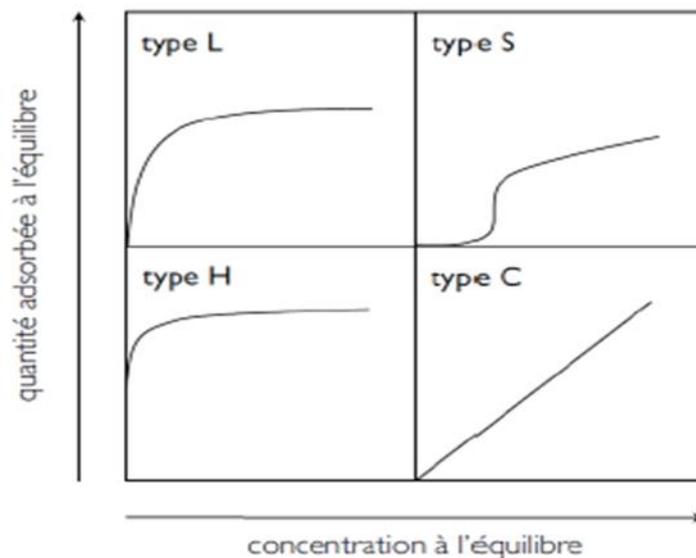


Figure II.2 : la classification des isothermes d'adsorption

#### II.5.4.2. Modélisation d'isotherme d'adsorption :

Il existe différents modèles théoriques qui décrivent la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre et la concentration. Il s'agit de relations non cinétiques que l'on nomme isothermes. Ces modèles peuvent illustrer des adsorptions en mode statique ou dynamique. Dans ce qui suit, nous exposerons quelques modèles :

**II. 5.4.2.1. Modèle de FREUNDLISH :**

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides[38]. Elle se présente sous la forme :

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{II.2})$$

où :  $K_F$  : constante relative à la capacité de l'adsorption de l'adsorbant (constante de FREUNDLISH) ( $\text{mg l}^{-(1/n)} \text{ L}^{1/n} \text{ g}^{-1}$ ).

$n$  : Constante indicatrice de l'intensité de l'adsorption.

Le modèle de Freundlich repose sur l'hypothèse suivante :

L'énergie d'adsorption varie selon le site mis en jeu et donc la surface de l'adsorbant n'est pas énergétiquement uniforme.

La forme linéaire est donnée par l'expression suivant :

$$\ln Q_e = \ln K_F + (1/n) \ln C_e \quad (\text{II.3})$$

La droite obtenue en portant  $\ln q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  permet de déterminer les paramètres  $K_F$  et  $n$ .

$1/n$  nous donne la forme de l'isotherme et l'intensité de l'adsorption :

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

**I.5.4.2.2. Modèle de LANGMIR :**

Ce modèle est très utile pour l'adsorption mono-moléculaire d'un soluté formant une monocouche à la surface d'un adsorbant. Ce modèle se base sur les hypothèses suivantes[39]:

- Les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergétiquement équivalents.

- Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule.
- L'adsorption se fait en monocouche.
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Il est décrit par l'expression suivante :

$$Q_e = \frac{X}{m} = \frac{Q_{e\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{II.4})$$

où X : quantité de soluté adsorbée (mg)

m : masse de l'adsorbant (g).

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

Q<sub>e</sub> : quantité du soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant (mg/g).

Q<sub>e,max</sub> : capacité maximale d'adsorption théorique (mg/g).

K<sub>L</sub> : constante de Langmuir de l'équilibre d'adsorption (L/mg).

Cette équation peut être linéarisée sous la forme suivante :

$$\frac{C_e}{Q_{e\max}} = \left( \frac{1}{q_{\max}} \right) C_e + \frac{1}{K_L q_{\max}} \quad (\text{II.5})$$

Les paramètres K<sub>L</sub> et q<sub>max</sub> sont déterminés à partir de la droite obtenue en portant  $\frac{C_e}{q_{\max}}$  fonction de C<sub>e</sub>.

Certains auteurs utilisent également un paramètre adimensionnel qui est le facteur de séparation (R<sub>L</sub>).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{II.6})$$

- 0 < R<sub>L</sub> < 1 : adsorption favorable.
- R<sub>L</sub> > 0 : adsorption défavorable.
- R<sub>L</sub> = 1 : adsorption linéaire.
- R<sub>L</sub> = 0 : adsorption irréversible.

### II.5.4. La cinétique de l'adsorption[39]:

L'expression cinétique de la réaction d'adsorption doit s'appuyer comme tout équilibre chimique sur l'étude de l'évolution de la quantité d'adsorbat fixée sur l'adsorbant en fonction de temps.

Plusieurs modèles ont été développés afin d'examiner le mécanisme du processus d'adsorption d'un liquide sur la surface d'un solide, parmi ces modèles, on retient :

#### II.V.4.3.1. Modèle pseudo premier ordre :

Ce modèle a été proposé par Lagergren et exprimer par la relation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (Q_e - Q_t) \quad (\text{II.7})$$

Où:  $q_e$  : Quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (en mg/g).

$Q_t$ : Quantité de soluté adsorbé à l'instant  $t$  (en mg/g).

$K_1$ : Constante de vitesse de premier ordre (en min<sup>-1</sup>).

Après intégration, l'équation s'écrit :

$$\ln (Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (\text{II.8})$$

L'application de ce modèle pour un système donné peut être vérifiée en examinant la linéarité de la droite obtenue en portant  $\ln (Q_e - Q_t)$  en fonction de  $t$ . L'ordonnée à l'origine et la pente de la droite permettent de calculer  $q_e$  et  $K_1$ .

#### II.5.4.3.2. Modèle pseudo second ordre :

L'équation du pseudo-second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des solutés sur l'adsorbant. Le modèle de pseudo- second ordre permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant compte, à la fois, le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{II.9})$$

L'intégration conduit à l'équation suivante :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (\text{II.10})$$

Avec :  $K_2$ : Constante de vitesse de second ordre (mg. g<sup>-1</sup>. min<sup>-1</sup>).

La quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$  et  $K_2$  peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de  $\frac{t}{q_t} = f(t)$ .

### V.5.5. La thermodynamique de l'adsorption[39]:

L'adsorption d'un composé chimique à la surface d'un solide est un équilibre thermodynamique pouvant être schématisé comme suit :



Cet équilibre est caractérisé par une constante d'équilibre  $K_d$  donnée par la loi d'action de masse:

$$K_d = \frac{q_e}{c_e} \quad (\text{II.11})$$

Sachant que :

$$Q_e = \frac{(c_0 - c_e)}{m} * V \quad (\text{II.12})$$

Donc

$$K_d = \frac{(c_0 - c_e)}{c_e} * \frac{v}{m} \quad (\text{II.13})$$

Avec :  $q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre ;

$C_0$  : concentration initiale en soluté ;

$C_e$  : concentration résiduelle à l'équilibre.

La variation de l'enthalpie libre d'un système subissant une transformation à température et pression constantes est la différence entre l'enthalpie libre des produits (soluté adsorbé sur le solide) et la somme des enthalpies des réactifs (solide + soluté). Elle est exprimée comme suit :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{II.14})$$

Où :  $\Delta H$  : variation de l'enthalpie (J/mol) ;

$\Delta S$  : variation de l'entropie (J/mol.K).

La variation de l'énergie peut être également exprimée en fonction de la constante d'équilibre  $K_d$ .

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln k_d \quad (\text{II.15})$$

Sachant qu'à l'équilibre  $\Delta G = 0$ , par conséquence :

$$\Delta G = - RT \ln K_d \quad (\text{II.16})$$

L'enthalpie libre est reliée à l'enthalpie standard d'adsorption et à l'entropie standard grâce à la formule suivante.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{II.17})$$

On obtient alors :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{II.18})$$

Les valeurs de  $\Delta S^\circ$  et  $\Delta H^\circ$  sont déterminées à partir du tracé de  $\ln K_d = f(1/T)$ .

## II.6. Conclusion :

Ce chapitre a présenté, un aperçu sur les sources de pollution et les divers techniques et procédés de dépollution. Une attention particulière a été portée sur la technique de l'adsorption.

# **CHAPITRE III**

---

## **MATERIELS ET METHODES**

### III.1. Objectif de travail :

Notre travail porte sur l'adsorption d'un colorant, le jaune bezacryl, par une argile de type 1/1 (kaolinite) qui a subi une modification chimique en intercalant une molécule organique qui le CTAB. Cette modification a pour objectif de déterminer, les effets de la dose d'adsorbant, du pH, du temps de contact, de la concentration en JB et de la température. Les données cinétiques, les isothermes d'équilibre et les paramètres thermodynamiques sont également déterminés et discutés.

### III.2. Date et lieu de travail :

Notre travail a été réalisé au niveau de laboratoire d'écologie végétal de la faculté de la science de la nature et de la vie (Ibn Khaldoune) Tiaret. Durant la période du **19 février 2020 au 15 mars 2020** et durant la période du **22 juin au 02 juillet 2020**.

### III.3. Matériels et Méthodes :

#### III.3.1. Produits chimiques :

- L'eau distillée
- L'argile (Kaolin)
- Chlorure de Barium 2 fois hydraté  $\text{BaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$
- Sulfate de magnésium 7 fois hydraté  $\text{MgSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$
- Nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$
- Jaune bezacryl
- Hydroxyde de Sodium  $\text{NaOH}$
- Acide Chlorhydrique  $\text{HCl}$  0.1N
- cetyltriméthylammonium bromide CTAB.

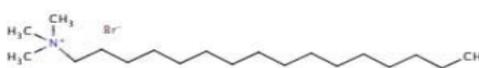
#### III.3.2. Les dispositifs expérimentaux :

- Balance
- Spatule
- Verre de montre
- Bécher
- Eprouvette graduée
- Fioles jaugée
- Erlenmeyer
- Seringue

- Etuve
- Papier filtre
- Agitateur
- Broyeur
- Mortier
- Centrifugeuse
- Pilulier
- Baromètre
- Entonnoir
- Tamis
- Spectrophotomètre
- Ph mètre
- Conductimètre
- Agitateur Ultrason de 35 KHz
- Bain marie secoueur
- Burette

### III.3.3. Cetyltrimethylammonium bromide CTAB:

Tableau III.1 : représente les propriétés de CTAB

Nom	Formule brute	Masse molaire (g/mol)	Représentation
Cetyltrimethylammonium bromide	C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> BrN	364,456	

### III.4. Protocol Expérimental :

Pour réaliser notre travail nous avons suivi le protocole expérimental présenter sur la figure suivante :

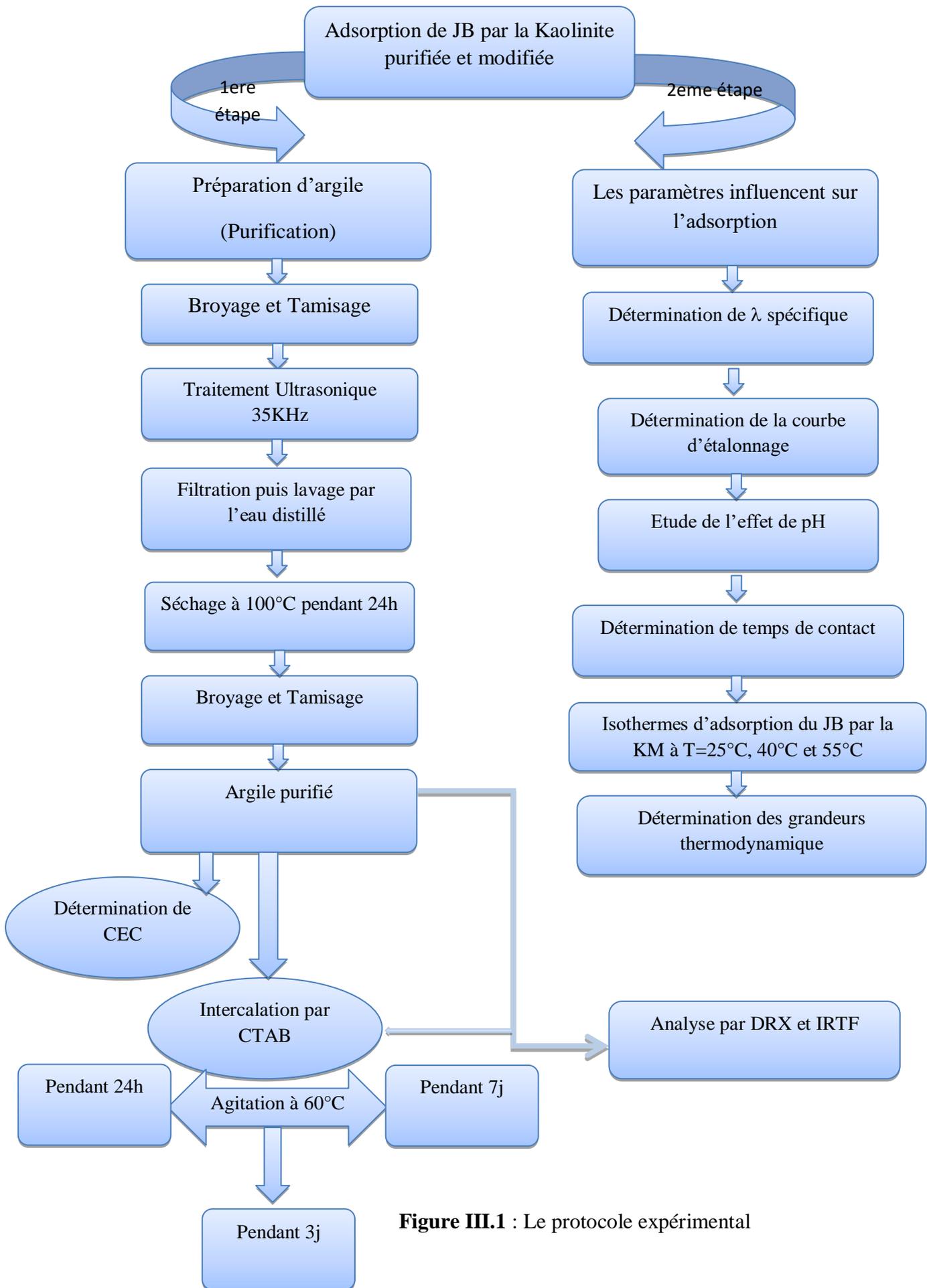


Figure III.1 : Le protocole expérimental

### III.5. préparation de l'adsorbant :

#### III.5.1. purification de Kaolinite :

Dans le but d'obtenir un matériau finement divisé à partir d'un produit initialement constitué d'un agglomérat de particules fines, on applique une méthode physique qui est : la dispersion par ultrason.

Le principe de la méthode consiste à disperser 5g l'échantillon traité dans 100ml de l'eau distillée, l'ensemble est soumis à une agitation ultrasonique, à une fréquence de 35khz/10min. Réalisant par la suite une filtration et plusieurs lavages de l'échantillon par l'eau distillée (04 fois), suivi d'un séchage (100°C/24h).

#### III.5.2. Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) :

La capacité d'échange cationique CEC correspond au nombre de charges positifs susceptibles de se fixer entre les feuillets d'argile. Elle s'exprime en centi-moles par Kg, ce qui est traduit dans le système des unités internationales par les milliéquivalents pour 100 g d'argile (meq/100g).

Une masse de 2g de Kaolinite dispersée dans 200ml d'eau distillée, la suspension obtenue est agitée pendant deux heures puis filtrée. Un volume de 300 ml de solution une fois molaire de  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  est ajouté à la suspension en ajustant de pH à 7. Lavage de la suspension jusqu'à test négatif au nitrate d'argent, ensuite sécher à 60°C pendant une nuit et broyer finement l'argile obtenue.

On prend 0,5g d'argile traité dispersée dans 50ml d'eau distillée, sous agitation pendant 04 heures. Procéder à un titrage conductimétrique classique ou moyen d'une solution de sulfate de magnésium 0,02M attendre un moment entre chaque addition (1ml) de la solution titrant pour que la valeur de la conductance stabilise.

On trace le graphe conductance en fonction de volume de la solution titrant. La correction de la valeur de la conductance permet de compenser les effets de la dilution. Le point équivalent est obtenu par l'intersection des deux droites tangentes de la courbe de titrage. La valeur de CEC est calculé comme suite :  $\text{CEC} = 2C * (V/m) * 100$

C : concentration initiale exprimée en normalité= 0.02M ; V : volume de solution (ml) ; m : masse d'échantillon en (g).

### III.5.3. Préparation de kaolinite modifiée :

Pour modifier la kaolinite nous avons procédé comme suit :

On a préparé 3 échantillons de masse de 7g d'argile purifiée, on la dispersée dans 200ml d'eau distillée, la suspension obtenue est agitée pendant deux heures, après l'agitation en ajoutant une masse de 2.5468g de CTAB [40].

Après l'agitation on a met les échantillons dans un bain marie secoueur a 60°C. Le premier échantillon était agité pendant 24h, le deuxième était agité pendant 3 jours et le troisième pendant 7 jours.

Après cette opération ; filtration de la suspension suivi par un lavage jusqu'à test négatif au nitrate d'argent, puis un séchage pendant une nuit.

### III.6. Jaune bezacryl

Dans cette étude, des solutions de jaune bezacryl dans l'eau ont été utilisées pour déterminer les performances du processus d'adsorption appliqué pour éliminer le colorant des solutions aqueuses. Un résumé des principales propriétés et de la structure moléculaire de ce colorant apparaît dans le tableau III.1, où l'on peut observer que la molécule fait partie de la classe chimique de l'azométhine et a une absorbance maximale à une longueur d'onde de 439 nm [41].

**Tableau III.2** : Représente les propriétés de jaune bezacryl.

Propriétés	Structure
Type: basique / cationique Classe chimique: Azométhine $\lambda_{sp}$ (nm): 439 Masse molaire (g mol <sup>-1</sup> ): 433,52 Formule moléculaire: C <sub>21</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S	

### III.7. Méthodes instrumentales d'analyses :

#### III.7.1. Mesure de pH :

Le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre de type (HANNA) muni d'une électrode en verre.

#### III.7.2. 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.

Cette loi permet de définir deux grandeurs :

**Transmittance T : exprimée en % :**

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\epsilon l c} \quad \text{III.1}$$

**Absorbance A :**

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon.l.C \quad \text{III.2}$$

Avec :

$I_0$  : intensité du faisceau incident.

$I$  : intensité du faisceau émergent de la solution.

$\epsilon$ : Coefficient d'extinction molaire (L /mole.cm),

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

$C$  : concentration de la solution à analyser.

#### III.7.3. 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.

#### III.7.4. Diffraction des rayons X :

La découverte des rayons X était un évènement très important qui a bouleversé le sens des progressions scientifique, éventuellement dans le domaine de la cristallographie, car la diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive pour l'identification et la détermination quantitative des différentes formes cristallines présentes dans un solide.

La diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde des rayons X ( $0.1 < \lambda < 10\text{nm}$ ) sur un échantillon argileux orienté ou non. Le rayonnement pénètre le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans les toutes les directions, les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phases vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg.

- **La loi de Bragg :**

Si l'on calcule les directions dans lesquelles on a du signal, on s'aperçoit que l'on obtient une loi très simple: si l'on trace des plans imaginaires parallèles passant par les atomes, et si l'on appelle  $d$  la distance entre ces plans (ou « distance inter-réticulaire »), alors les interférences sont constructives si

$$2 d_{hkl} * \sin \theta_{hkl} = n * \lambda \quad \text{III.3}$$

Où :

$d_{hkl}$  : Distance inter-réticulaire exprimé en Å.

$n$  : est un nombre entier appelé « ordre de diffraction ».

$\lambda$  : est la longueur d'onde des rayons X.

$\theta$ : Angle de diffraction (°).

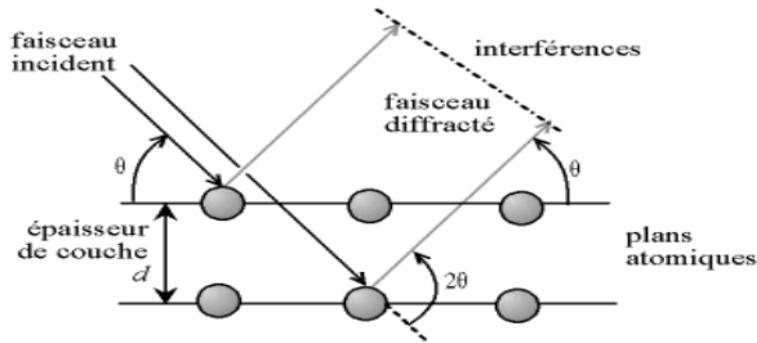


Figure III.2 : Schéma représentatif du phénomène de diffraction des rayons X.

### III.8. Adsorption de Jaune bezacryl :

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

$$Q_e = \frac{V(C_i - C_e)}{m} \quad \text{III.4}$$

Avec :

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

$C_i$  : la concentration initiale (mg/l)

$C_e$  : la concentration à l'équilibre (mg/l)

$V$  : le volume (ml)

$m$  : la masse d'argile (g).

Les solutions sont préparées à des concentrations inférieures à leurs solubilités, dans des flacons teintés ou sombres. Nous avons utilisé la méthode qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée en grande quantité, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées.

Afin d'étudier l'élimination du jaune bezacryl par la Kaolinite purifiée et modifiée, nous avons procédé comme suit :

- En premier lieu, détermination de la longueur d'onde spécifique du jaune bezacryl ainsi sa courbe d'étalonnage.
- En second lieu, optimisation des paramètres influençant sur l'adsorption JB par la Kaolinite purifiée et modifiée.

**III.8.1. Détermination de la longueur d'onde spécifique de jaune bezacryl :**

Pour une bonne adsorption du JB, il faut déterminer la meilleure longueur d'onde spécifique qui correspond à l'absorbance maximale. Pour cela une solution de (10 mg/l) de JB qui sera soumise à un balayage des longueurs d'onde entre 400nm et 540 nm.

**III.8.2. Détermination de la courbe d'étalonnage :**

Pour tracer la courbe d'étalonnage de JB, on a préparé des solutions de 1, 2,3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 et 10 mg/l de ce colorant. On a mesuré par la suite, la variation de la densité optique en fonction de la concentration de ces solutions et cela 440nm qui est la longueur spécifique de ce colorant.

**III.8.3. Optimisation des paramètres influençant sur la l'adsorption du JB :****III.8.3.1. L'effet de pH :**

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

A fin étudier l'influence du pH sur l'adsorption JB par la Kaolinite purifiée et modifiée, 20mg d'argile sont dispersés dans 20ml de JB de concentration 40mg/l. Le pH a été étudié dans une gamme de pH allant 2 à 12. 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 modérée pendant deux heures, à température ambiante de 25°C suivi d'une centrifugation et analyse du surnageant par spectroscopie UV-visible. .

**III.8.3.2. Le 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 différentes temps de contact de 1 min, 3min, 5min, 10min, 20min, 30min, 1h et 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 de jaune bezacryl à concentrations (200mg/l). L'ensemble est mis sous une agitation mécanique à 25°C.

Les conditions fixées pour cette étude : R(S/L) égal à 1, pH =12. Puis centrifugées et les surnageant sont ensuite analysés par spectroscopie UV-visible.

**III.8.3.3. Effet de la concentration initiale et de la température :**

Après la détermination du temps de contact et sous les mêmes conditions du pH et R(S/L), les concentrations du jaune bezacryl ont été variés (10mg/l, 20mg/l, 40mg/l, 60mg/l, 100mg/l, 150mg/l et 200mg/l) et mise en contact avec 20mg du complexe formé sous agitation modéré 1h et aux températures 25°C, 40°C et 55°C. Puis ces derniers ont subi une centrifugation pendant 10 min, suivi d'une analyse du surnageant par spectrophotomètre UV-visible. Cela a été appliqué pour l'ensemble des complexes formés.

# **CHAPITRE IV**

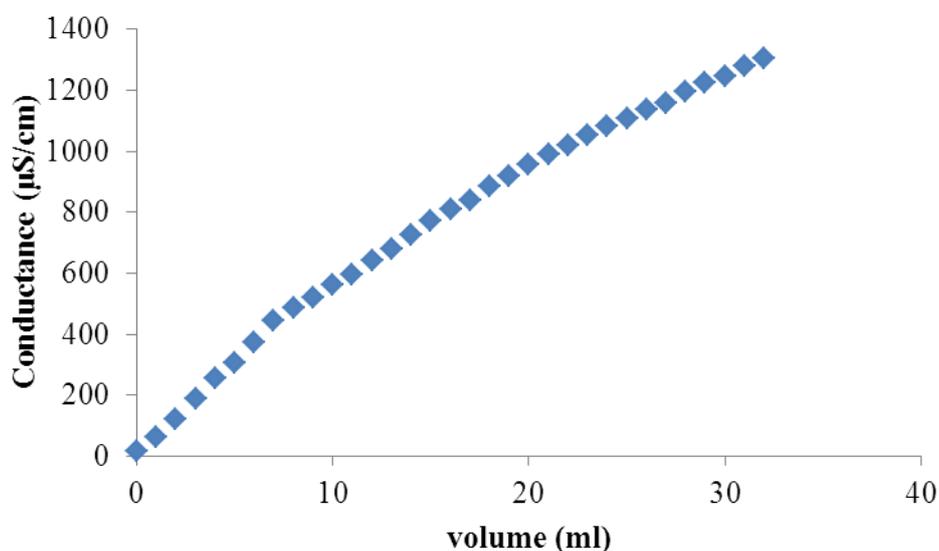
---

**RESULTATS ET DISCUSSIONS**

## IV.1. Caractérisation de la kaolinite purifiée et modifiée :

### IV.1.1. Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC)

Les argiles ont la propriété de fixer de manière réversible certains cations contenus dans les solutions environnantes. La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de charges négatives susceptibles de fixer les cations de cette manière. Elle est exprimée en centimètres par kg ( $\text{cmol kg}^{-1}$ ), qui est une traduction dans le système international d'unités des milliéquivalents pour 100 g (meq). La figure ci-dessous représente l'évolution de la conductance en fonction du volume de la solution de sulfate de magnésium versé.



**Figure IV.1:** Evolution de la conductivité en fonction du volume de sulfate de magnésium de l'argile purifiée.

Le calcul donne un volume au point équivalent égale à **2 ml** de sulfate, ce qui correspond à une CEC d'environ **16 meq g/100g**. Cette valeur est légèrement supérieure à la littérature qui est de 15meq g/ 100g.

### IV.1.2. 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 RIGAKU, 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 diffracto-grammes des différents échantillons sont représentés sur la figure III.2. Le spectre DRX du matériau de départ, K, montre des réflexions basales intenses caractéristiques de la

kaolinite: une première à 7,15 Å ( $2\theta = 12,41^\circ$ ) correspondant au (0 0 1) plan, une seconde à 04,47 Å ( $2\theta = 19,97^\circ$ ), une autre à 03,59 Å ( $2\theta = 25,01^\circ$ ) et une dernière à 03,59 Å ( $2\theta = 25,01^\circ$ ). Cela montre que le kaolin Tamazert est essentiellement de la kaolinite. Du quartz (q) à faible intensité a été détecté [42].

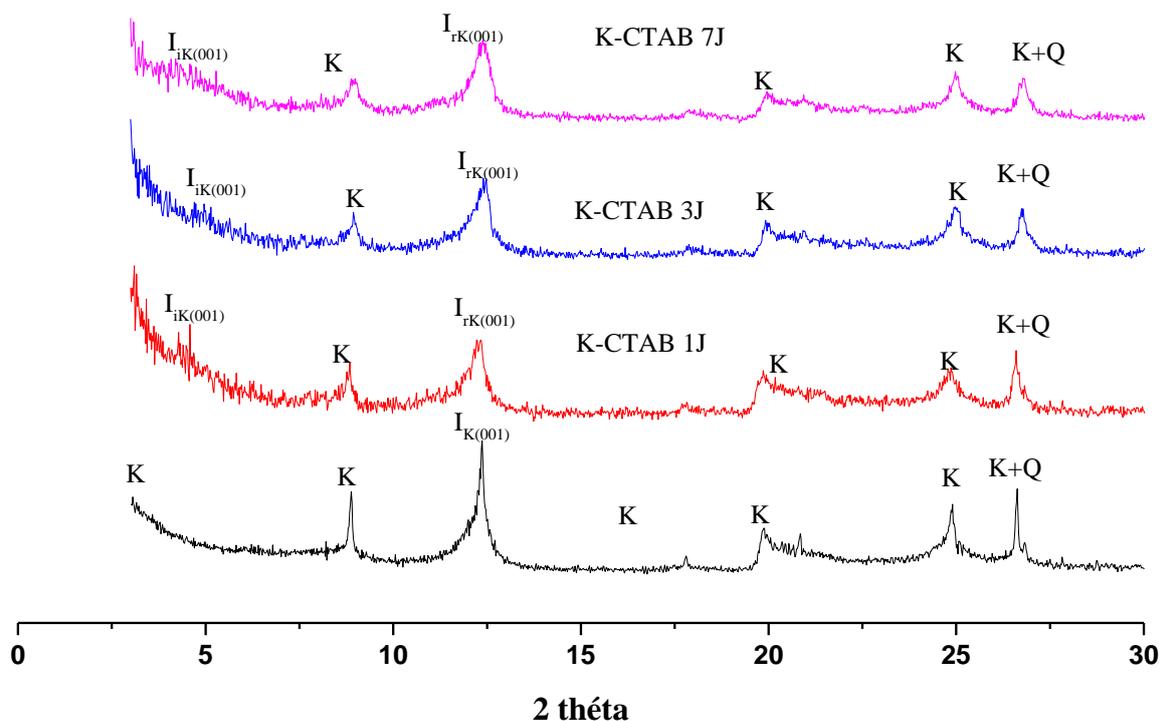
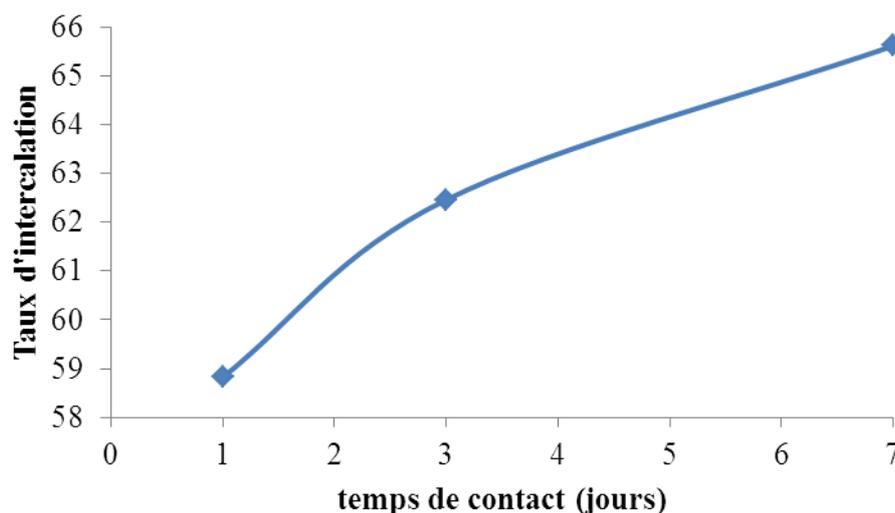


Figure IV.2 : Spectre DRX de la Kaolinite modifiée

Le traitement chimique avec CTAB a provoqué un changement considérable dans notre argile. En effet, la diffraction des rayons X montre une augmentation de l'espacement basal de la réflexion du plan de réseau 001, de 7,16 à 20,66 Å. Cette augmentation de la distance basale est due à l'intercalation du CTAB dans l'espace interfoliaire de notre argile. Pour calculer le taux d'intercalation (IR), nous avons utilisé la relation de Wiewiora et Brindley [43], qui est donnée par l'équation suivante:

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

$I_{i001}$  fait référence à la première réflexion de la phase intercalée et  $I_{r001}$  est la réflexion résiduaire (0 0 1) dans l'intercalaire. L'évolution du taux d'intercalation en fonction du temps de contact est représentée sur la figure IV.3.



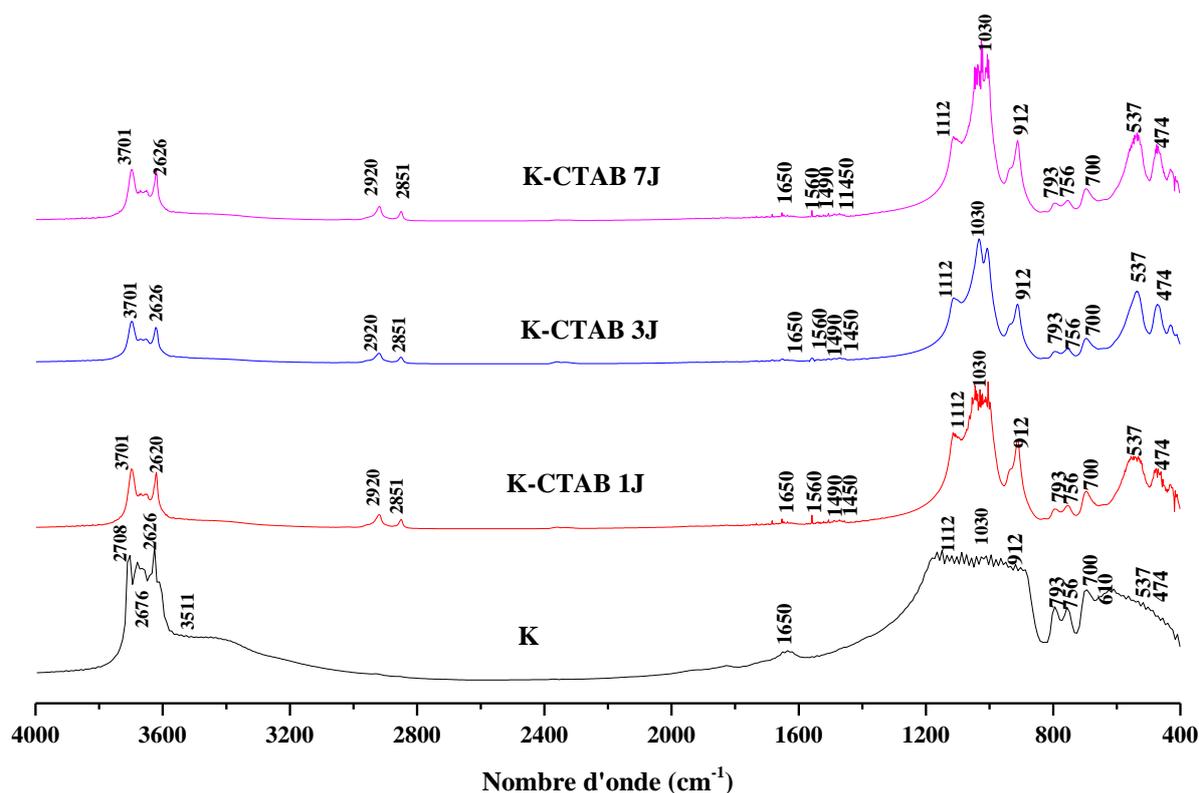
**Figure IV.3.** Evolution du taux d'intercalation de la kaolinite par une solution de CTAB

D'après la figure IV.2, la kaolinite s'intercale rapidement dès le premier jour. Effectivement le taux d'intercalation augmente au fur et à mesure que le temps de contact augmente conduisant à l'accroissement de la distance interfoliaire de 7,15 à 20,66 Å.

#### IV.1.3 Analyse par FTIR:

Les spectres IR ont été acquis grâce à un spectromètre à transformée de Fourier. L'appareil utilisé est SHIMADZU (FTIR-8400S). Les spectres FTIR de tous nos échantillons sont illustrés sur la figure IV.4.

Le kaolin de Tamazert présente des bandes dans la région 3700–3600  $\text{cm}^{-1}$ . Cette région est liée aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyle. Les bandes à 3703 et 3679  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations -OH de la surface interne [44]. La bande à 3630  $\text{cm}^{-1}$  est due à la vibration d'élongation des hydroxyles internes [45]. L'eau interfoliaire est représentée par la bande à 3511  $\text{cm}^{-1}$ . La bande à 1627  $\text{cm}^{-1}$  est assignée aux vibrations de déformation (bending) de l'eau adsorbée [46]. Les bandes de la gamme 1112–900  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées aux modes  $\nu$  (Si – O – Si) [47]. Les bandes entre 1030 et 400  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations Si–O–Si, Al–OH et OH.



**Figure IV.4** : Spectre FTIR de la Kaolinite modifiée

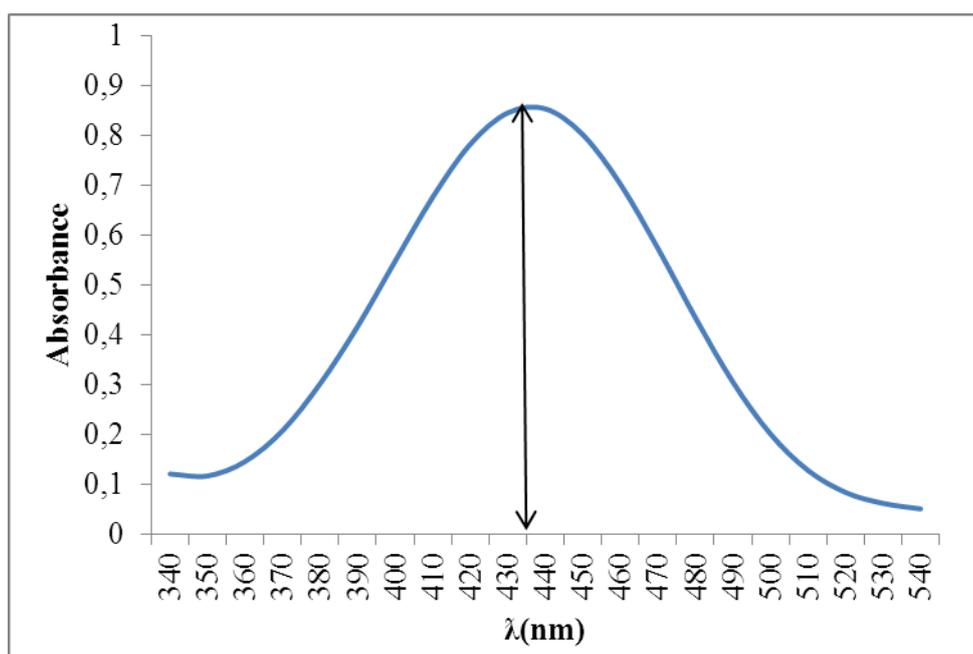
Après l'intercalation, des changements significatifs se produisent dans les spectres FTIR des intercalats. La diminution d'intensité pour la bande de  $3701\text{ cm}^{-1}$  de K-CTAB 1J, K-CTAB 3J et K-CTAB 7J indique que les cations  $\text{CTAB}^+$  interagissent avec les hydroxyles de la surface interne. Les bandes  $2920$  et  $2851\text{ cm}^{-1}$  proviennent des tronçons antisymétriques et symétriques des groupes  $\text{CH}_2$ . Ces bandes augmentent progressivement en intensité avec le temps de contact.

L'intensité des bandes de siloxane diminue de manière significative, indiquant l'implication profonde des groupes  $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$  dans l'adsorption  $\text{CTAB}^+$ . Les groupes  $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$  fournissent une charge négative permanente mais relativement faible qui favorisent leur interaction électrostatique avec les cations  $\text{CTAB}^+$  [48, 49]. En comparaison avec K, la bande de  $3511\text{ cm}^{-1}$  diminue drastiquement pour la kaolinite modifiée par CTAB, indiquant l'élimination de l'eau physisorbée et une modification de l'hydrophobicité des organoargiles [50]. Dans ce contexte, la vibration de flexion de l'eau à  $1637\text{ cm}^{-1}$  diminue également en intensité, révélant une hydrophobisation de surface. Dans les spectres des échantillons d'argile- $\text{CTAB}^+$ , la gamme  $1490\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$  est particulièrement intéressante. Elles correspondent à la flexion antisymétrique de l'alkyle appartenant à  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ , et le cisaillement des groupes méthylène [51].

## IV.2. Adsorption de jaune bezacryl par la Kaolinite purifiée et modifiée :

### IV.2.1. Détermination de la longueur d'onde :

Pour déterminer la longueur d'onde spécifique du jaune bezacryl, une solution (10g/l) de JB a été soumise à un balayage entre 340 nm et 540 nm. L'évolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde (figure IV.5) a une allure gaussienne dont le maximum se situe à 440nm. Cette valeur concorde avec celle utilisée par Catia et al lors de l'adsorption du jaune bezacryl par du carbone modifié chimiquement [52].



**Figure IV.5 :** L'évolution de l'absorbance de JB en fonction de la longueur d'onde.

### IV.2.2. Courbe d'étalonnage :

La courbe d'étalonnage montre l'évaluation de l'absorbance en fonction de la concentration du JB est représentée dans la figure IV.6

Les valeurs obtenues, montrent qu'il y a une variation linéaire entre l'absorbance et la concentration du JB avec un coefficient de corrélation égale à  $R^2 = 0,9961$  suivant l'équation suivante :

$$Y=0.0433X$$

Ou :

Y : Absorbance à  $\lambda = 440\text{nm}$ .

X : Concentration du JB en mg/l.

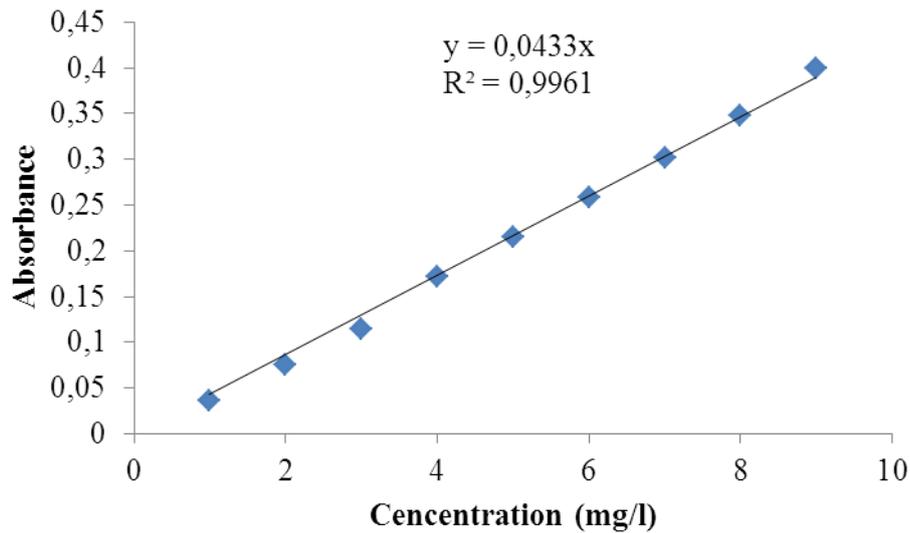


Figure IV.6 : Evaluation de l'absorbance en fonction de la concentration.

### IV.3. Paramètres d'adsorption

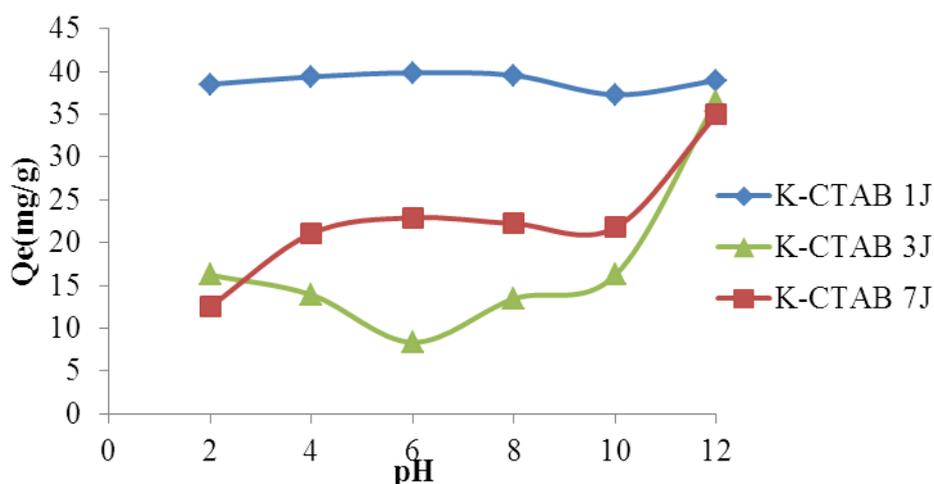
#### IV.3.1. L'effet de pH :

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

En effet, le pH de la solution du polluant 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 l'adsorbé.

Afin d'étudier l'influence du pH sur la rétention du jaune bezacryl par la kaolinite modifiée, nous avons pris un intervalle de pH allant de 2 à 10. Pour cela 20mg d'argile est dispersée dans 20 ml de JB de concentration 40mg/l. l'ajustement du pH est réalisé par l'ajout de quelques gouttes de HCl (0,1N) ou NaOH (0,1N). La figure III.7 met en évidence l'évolution de la quantité de JB adsorbée à l'équilibre  $Q_e$  (m/g) en fonction du pH par la kaolinite modifiée.

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



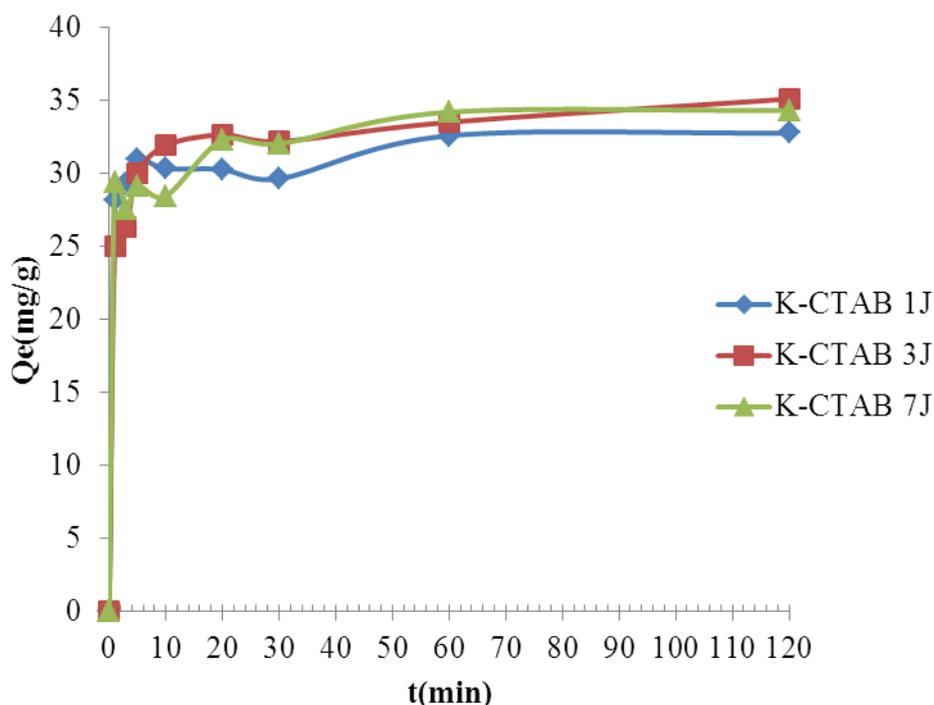
**Figure IV.7 :** Effet du pH sur l'adsorption de JB par la Kaolinite modifiée

**Conditions :** V=20ml, C=40mg/l, Rapport S-L=1, T=25°C.

Les résultats montrent que l'adsorption du Jaune bezacryl est largement affectée par le pH du milieu surtout pour K-CTAB 3J et K-CTAB 7J. Les quantités adsorbées à l'équilibre augmentent avec l'augmentation du pH, pour atteindre des quantités adsorbées maximales à pH=12 et cela pour l'ensemble des matériaux. L'introduction du CTAB dans l'espace interfoliaire a provoqué la modification de la charge de l'argile, favorisant ainsi l'adsorption du jaune bezacryl à pH basique. Des attitudes équivalentes ont été observées par Zhu et al lors de l'adsorption du JB par la cellulose modifiée par l'hyperbranchée polyéthylèneimine [53]. Pour la suite de l'expérimentation, on a opté pour un pH=12.

#### IV.3.2. Le temps de contact :

Afin d'étudier l'effet du temps sur l'adsorption du jaune bezacryl par les trois matériaux, une série d'expériences ont été réalisées à pH = 12 et à des intervalles de temps allant de 1 à 120 minutes (Fig. IV.8). L'adsorption a été rapide dans les dix premières minutes, en raison de la disponibilité de sites chargés négativement en surface. Les courbes tendent alors vers un atterrissage. L'équilibre est atteint après 30 minutes de contact car au-delà le changement n'est pas significatif.



**Figure IV.8:** L'effet de temps de contact sur la fixation de JB par Kaolinite modifiée

**Conditions :**  $V=20\text{ml}$ ,  $C=40\text{mg/l}$ , Rapport S-L=1,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=12$ .

#### IV.4. Etude cinétique :

Les données cinétiques obtenues pour 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).

##### IV.4.1. Modèle de pseudo premier ordre :

Ce modèle a été utilisé dans le but d'approcher le plus possible le mécanisme réactionnel réel. Les paramètres de linéarisation de ce modèle sont représentés dans le tableau IV.1. D'après ce dernier, on peut dire que le modèle de pseudo premier ordre n'est pas en bonne adéquation avec les données expérimentales. Effectivement la différence considérable existante entre les quantités adsorbées expérimentales et les faibles valeurs du coefficient de détermination  $R^2$  et l'erreur relative moyenne élevée révèlent la non application de ce modèle.

Tableau IV.1 : Constantes cinétiques du modèle pseudo-premier ordre

Adsorbant	Modèle de pseudo-second ordre				
	$Q_{exp}$ (mg/g)	$Q_{ecal}$ (mg/g)	$K$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$R^2$	ERM%
K-CTAB 1J	32,794	4,324	0,101	0,733	93,166
K-CTAB 3J	35,127	6,606	0,063	0,701	91,968
K-CTAB 7J	34,342	8,172	0,150	0,926	98,429

IV.4.2. Modèle pseudo second ordre :

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

Les résultats montrent que l'adsorption JB suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre. Les coefficients de détermination,  $R^2$ , tendent vers 1 et les faibles valeurs de l'erreur relative montrent que ce modèle pseudo décrit bien notre cinétique et cela pour les trois matériaux. Ce modèle suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant. Il s'agit par ailleurs d'une physisorption.

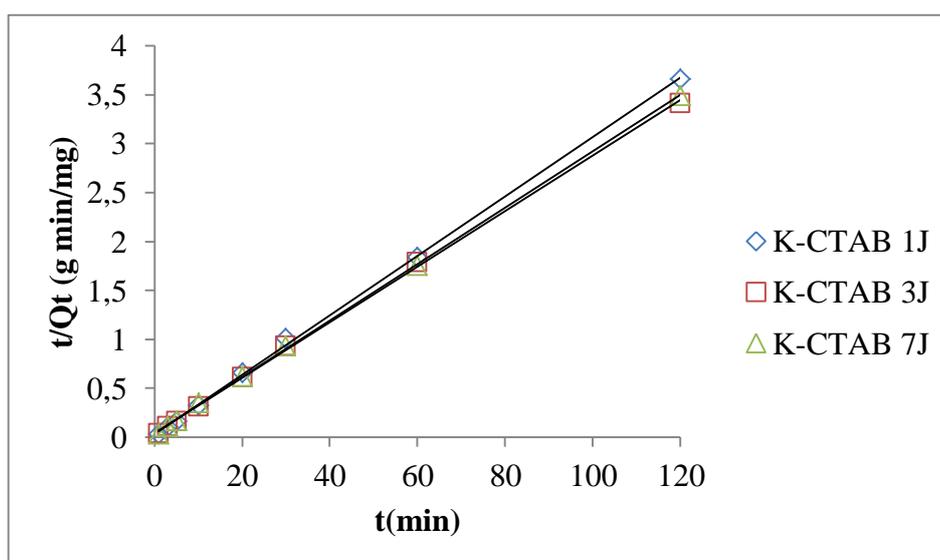


Figure IV.9: Application de modèle pseudo second ordre à l'adsorption JB par km.

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

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%
K-CTAB 1J	32,794	32,895	33,445	0,031	0,999	10,206
K-CTAB 3J	35,127	35,211	26,110	0,021	0,999	6,381
K-CTAB 7J	34,342	34,602	28,571	0,024	0,999	9,510

En considérant la vitesse initiale d'adsorption,  $h$ , on remarque une diminution de la vitesse au fur et mesure que le temps d'agitation augmente. Ce modèle a été appliqué avec succès lors de l'adsorption du JB par les déchets de l'industrie du bore [54].

**IV.4.3. Modèle de Diffusion intra-particulaire:**

Les résultats de l'application du modèle de Diffusion intra-particulaire sur kaolinite modifiée sont illustrés sur le tableau IV.3 et sur la figure IV.10

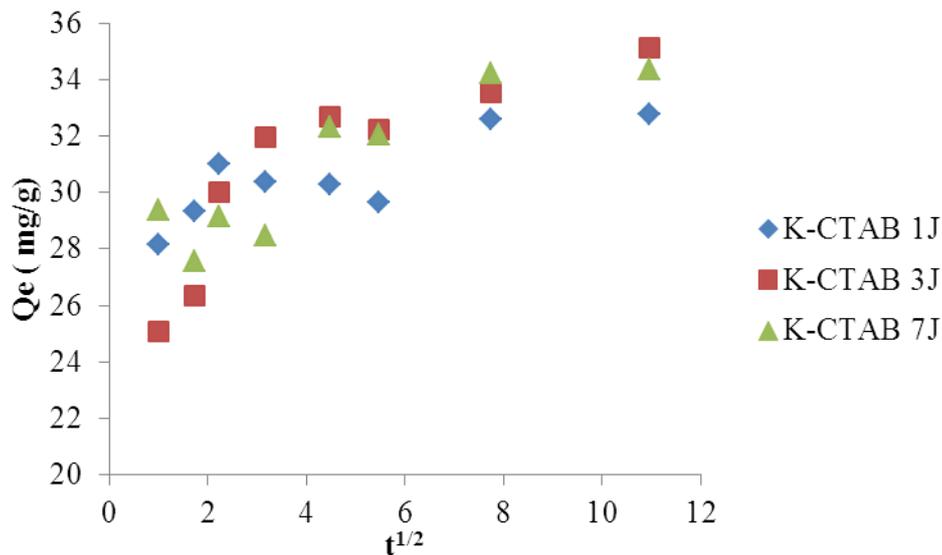


Figure IV.10 : Application du modèle de diffusion intra-particulaire par la kaolinite modifiée par CTAB

Les coefficients de détermination du second tronçon représentés dans le tableau IV.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. Ce modèle a été appliqué avec succès lors de l'adsorption du jaune bezacryl par du carbone modifié chimiquement [55].

**Tableau IV.3:** Constantes cinétiques du Modèle de Diffusion intra-particulaire :

Adsorbants	Diffusion intra-particulaire					
	$Q_{e\text{ exp}}$ (mg/g)	$Q_{e\text{ cal}}$ (mg/g)	$k_{id}$ (mg/g $\text{min}^{1/2}$ )	$l$ (mg/g)	$R^2$	ERM%
K-CTAB 1J	32,794	36,791	1,303	22,517	1	10,000
K-CTAB 3J	35,127	48,261	2,094	25,317	1	12,604
K-CTAB 7J	34,342	37,296	0,957	26,814	1	3,344

L'échantillon K-CTAB 3J favorise la diffusion intra-particulaire des molécules de jaune bezacryl ( $K_{id}=2,094$ ). L'épaisseur de la couche limite,  $l$ , croît avec l'augmentation du temps traitement pour l'ensemble des échantillons.

#### IV.5. Isothermes d'adsorption :

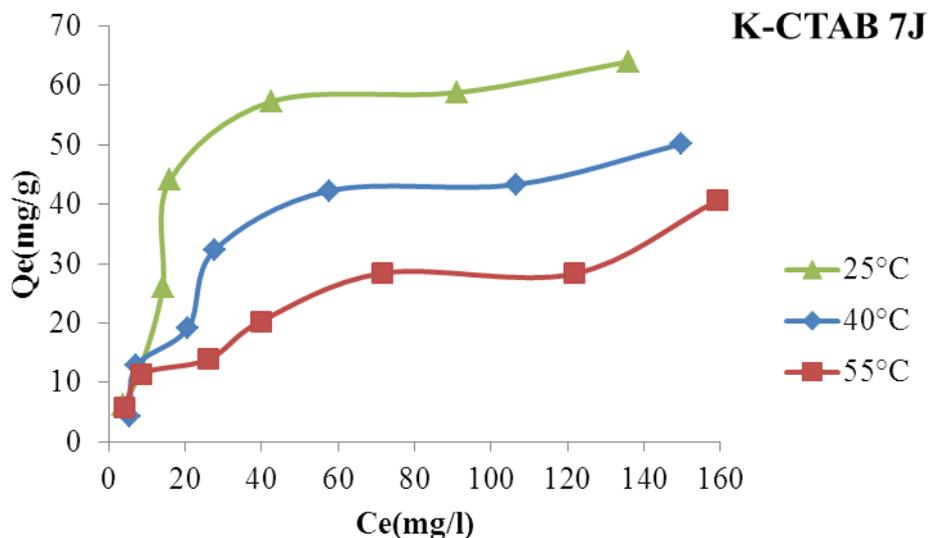
Les isothermes d'adsorption de jaune bezacryl à 25°C, 40°C et 55°C, par la kaolinite modifiée par CTAB sont représentées sur la figure IV.11. En coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant (mg/g) en fonction de la quantité de JB restant dans la solution d'équilibre (mg/l).

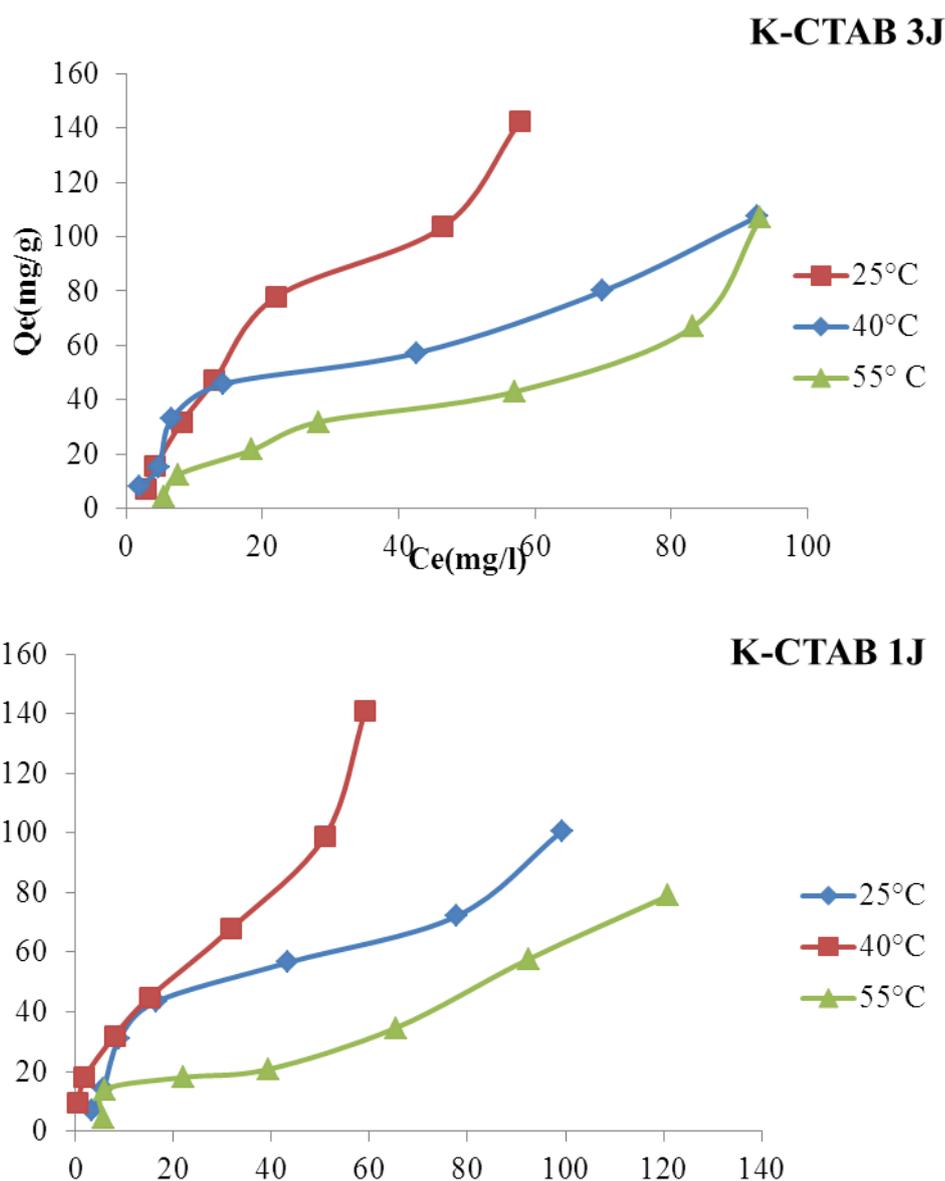
Dans l'intervalle de températures considéré, les isothermes d'adsorption du jaune bezacryl mettent en évidence une diminution de la quantité adsorbée au fur et à mesure que la température augmente; ce qui signifie que le processus mis en jeu est exothermique. Une température élevée réduit ainsi considérablement l'efficacité de nos adsorbants vis-à-vis l'adsorption du JB à l'exception de de l'échantillon K-CTAB 1J. Effectivement pour ce dernier, la meilleure quantité adsorbée est observée à 40°C.

Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles et al. [56]. 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.

#### IV.5.1. 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.





**Figure IV.11 :** Isothermes d'adsorption du JB par la kaolinite modifiée.

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

#### IV.5.1.1. 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 IV.4.

**Tableau IV.4:** paramètre de linéarisation du modèle de Langmuir par kaolinite modifiée

Echantillons	T (°C)	Qm (mg/g)	K <sub>L</sub> (l/mg)	R <sup>2</sup>	ERM %
K-CTAB 1J	25	129,870	0,022	0,872	17,081
	40	156,25	0,046	0,740	29,141
	55	16,393	0,005	0,285	26,586
K-CTAB 3J	25	416,666	0,008	0,434	14,779
	40	108,695	0,038	0,839	19,208
	55	5000	0,000	0,0004	21,514
K-CTAB 7J	25	99,009	0,016	0,548	38,979
	40	65,789	0,021	0,905	20,624
	55	43,103	0,027	0,895	99,972

On remarque que le modèle de Langmuir ne décrit pas l'ensemble des isothermes expérimentales de K<sub>m</sub>, car l'ensemble des coefficients de corrélation R<sup>2</sup> ne dépasse pas 0,905.

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.

#### IV.5.1.2. 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<sub>e</sub>) en fonction de Ln (C<sub>e</sub>). Les paramètres linéarisation de ce modèle sont représentés sur le tableau ci-dessous :

**Tableau IV.5:** paramètre de linéarisation du modèle de Freundlich par kaolinite modifiée

Echantillons	T (°C)	N	$K_L$ (l/mg)	$R^2$	ERM %
K-CTAB 1J	25	1,900	6,029	0,729	40,614
	40	1,922	12,222	0,970	12,004
	55	1,589	2,487	0,794	31,537
K-CTAB 3J	25	1,153	4,174	0,937	22,145
	40	1,803	7,448	0,877	26,790
	55	3,976	2,404	0,902	25,746
K-CTAB 7J	25	1,351	2,618	0,678	52,979
	40	1,551	2,636	0,818	33,178
	55	2,229	4,064	0,828	30,891

D'après les faibles valeurs du coefficient de corrélation  $R^2$  qui ne dépasse pas 0,970, le modèle de Freundlich ne décrit pas l'ensemble des isothermes expérimentales relatives à l'adsorption du Jaune Bezacryl par la kaolinite modifiée.

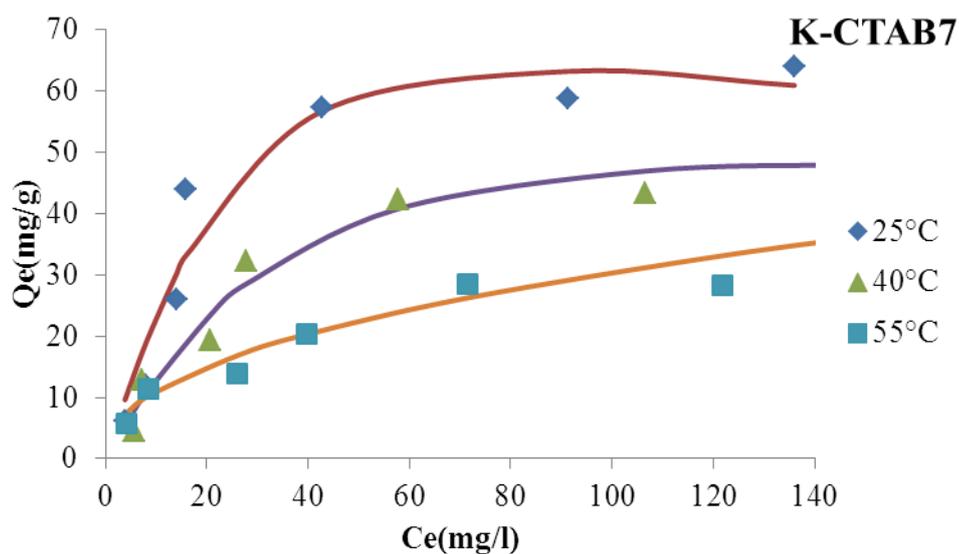
#### IV.5.1.3. Modèle de Redlich-Peterson :

Les paramètres d'optimisation du modèle de Redlich-peterson sont représentés dans le tableau ci-dessous. La figure IV.12 représente une comparaison entre les données expérimentale et calculé à partir du modèle de Redlich-Peterson

Tableau IV.6: Les paramètres d'optimisation du modèle de Redlich-Peterson

Adsorbants	T (°C)	KR <sub>P</sub>	M	Beta	R <sup>2</sup>	ERM
K-CTAB 1J	25	0,380	21,934	0,571	0,949	26,345
	40	11161,831	0,0051	0,243	0,956	24,512
	55	80,529	0,0155	1,00 <sup>E</sup> -16	0,961	22,264
K-CTAB 3J	25	0,019	250,698	0,755	0,976	17,017
	40	6,056	5,0048	0,537	0,879	27,818
	55	0,026	71,088	2,34E <sup>-15</sup>	0,906	24,349
K-CTAB 7J	25	0,019	119,627	1,478	0,917	51,816
	40	0,018	79,653	1,255	0,959	21,734
	55	118,349	0,518	0,565	0,910	17,148

D'après le tableau IV.8, l'ajustement des données expérimentales par le modèle de Redlich-Peterson s'avère mieux pour décrire nos isothermes d'adsorption.



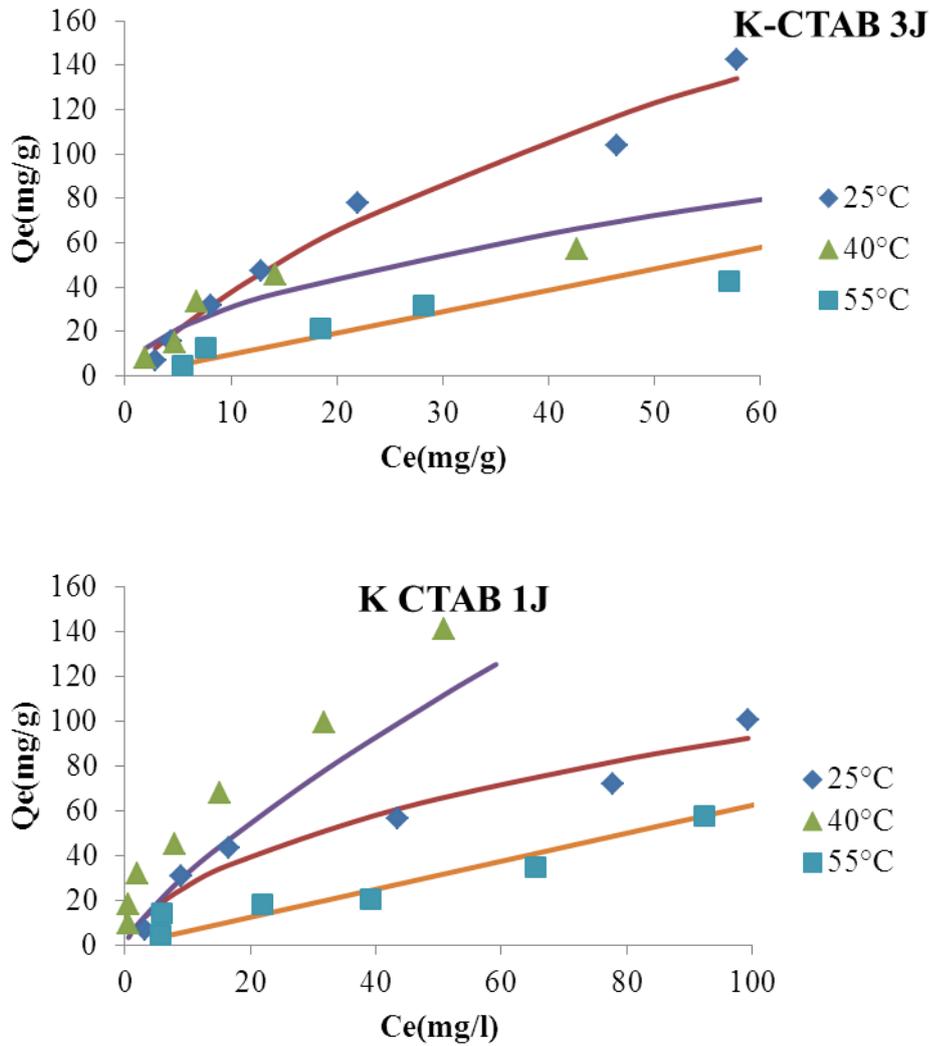


Figure IV.12: Isothermes du modèle de Redlich-Peterson appliqué à la kaolinite modifiée lors de l'adsorption de JB .

Condition expérimentales: pH = 12, R= 1g/l, t= 60 min

#### IV.6. Les 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, 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 :

$$\ln K_d = (- \Delta H/R.T) + (\Delta S/R) \quad \text{IV.1}$$

Où :

Kd: Coefficient de distribution

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

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

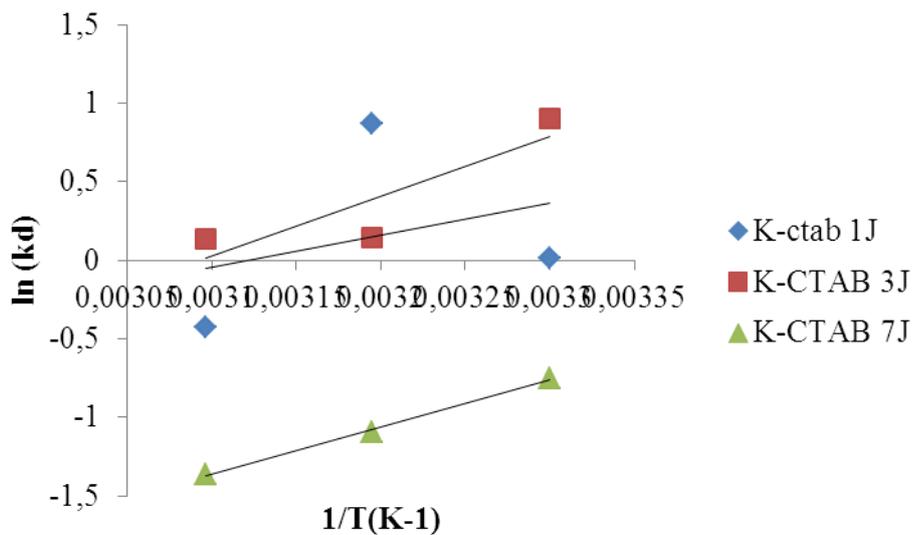
T: Température absolue (K)

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 IV.13 présente l'influence de l'inverse de la température sur le coefficient de distribution



**Figure IV.13 :** Variation du coefficient de distribution en fonction de 1/T de la kaolinite modifiée

Les grandeurs thermodynamiques  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  et  $\Delta G^\circ$  sont représentées dans le tableau IV.7. Dans le cas d'une physisorption, la variation de l'énergie libre est comprise entre 0 et 20 kJ / mol et pour la chimisorption elle est dans le gamme 80-400 kJ / mol [57].

Tableau IV.7 : Les grandeurs thermodynamique de la kaolinite modifiée

Echantillons	$\Delta H^\circ$ (kJ/mole)	$\Delta S^\circ$ (kJ/mole.K)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mole)		
			25 °C	40 °C	55 °C
<b>K-CTAB 1J</b>	-16,985	-0,053	-0,913	-0,383	0,147
<b>K-CTAB 3J</b>	-31,353	-0,096	-1,978	-1,008	-0,039
<b>K-CTAB 1J</b>	-24,912	-0,088	-1,978	-1,008	-0,039

À partir de ces valeurs thermodynamiques, On peut dire que la physisorption du jaune bezacryl était exothermique ( $\Delta H^\circ < 0$ ) ordonnée ( $\Delta S^\circ < 0$ ) et spontanée ( $\Delta G^\circ < 0$ ) pour l'ensemble des matériaux à l'exception de K-CTAB 1J à 55°C. L'énergie de Gibbs diminue avec la température, ce qui a pour effet de réduire ce caractère spontané.

# CONCLUSION

---

## Conclusion

Dans ce travail, nous avons traité la modification, la caractérisation et l'application la kaolinite de Tamazert (Algérie) pour l'élimination d'un polluant (JB). Dans cet ordre d'idée, nous avons fait subir à cette kaolinite une dispersion mécanique par ultrason ainsi qu'une modification chimique.

La Kaolinite a été modifiée par le CTAB pendant 1 jour, 3 jours et 7 jours. Ce traitement chimique a provoqué un changement considérable dans notre argile. En effet, la diffraction des rayons X montre une augmentation de l'espacement basal de la réflexion du plan de réseau 001 au fur et à mesure que le temps de contact entre l'argile et CTAB augmente. L'intercalation était maximale au bout de 7 jours d'agitation, en passant de 7,16 à 20,66 Å avec un taux d'intercalation de 65,62%. Cette augmentation de la distance basale est due à l'intercalation du CTAB dans l'espace interfoliaire de notre argile.

Dans un second temps, nous avons étudié l'adsorption du JB par la kaolinite modifiée. Pour cela, on a déterminé les différents paramètres qui influencent sur l'adsorption tels que l'effet de pH et le temps de contact de la solution, l'effet de la concentration initiale et la température. Les meilleures quantités adsorbées à l'équilibre ont été remarquées pour un pH=12 et pour un temps d'agitation 30 minutes. L'échantillon K-CTAB 3J présente la plus grande quantité adsorbée à l'équilibre en atteignant 146mg/g et cela à 25°C.

Pour déterminer la vitesse et le mécanisme contrôlant le phénomène d'adsorption, trois modèles cinétiques ont été mis à contribution, soient les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, diffusion intra-particulaire. L'étude cinétique montre que la fixation du JB suit parfaitement le modèle de pseudo-ordre 2. Ce dernier suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant. A la fin une modélisation des isothermes d'adsorption à 25°C 40°C et 55°C par des modèles d'adsorption celui de Langmuir et Freundlich et Redlich Peterson. Ce dernier s'avère le mieux approprié pour décrire nos isothermes d'adsorption.

À partir des valeurs thermodynamiques, On peut dire que la physisorption du jaune bezacryl était exothermique ( $\Delta H < 0$ ) ordonnée ( $\Delta S < 0$ ) et spontanée ( $\Delta G < 0$ ) pour l'ensemble des matériaux à l'exception de K-CTAB 1J à 55°C. L'énergie de Gibbs diminue avec la température, ce qui a pour effet de réduire ce caractère spontané.

Afin de mieux comprendre ce que le traitement chimique a provoqué au sein de notre argile, d'autres analyses doivent être faites telles que MEB, BET, ATD et ATG.

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

---

Références Bibliographiques :

1. Christophe Michel-Lévy, M., Minéralogie des argiles, par S. Caillère et S. Hénin, Préface de J. Orcel, 1963. Bulletin de Minéralogie, 1964.
2. Fenelon, P., Georges Millot. Géologie des Argiles, altérations, sédimentologie, géochimie. Norois, 1965.
3. Bendou, S., Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, 2009.
4. Bentahar, Y., Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, 2016.
5. Caillère, S., MINERALOGIE DES ARGILES. II: CLASSIFICATION ET NOMENCLATURE. 1982.
6. Meroufel, B., Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles: Kaolin, racines de Calotropis procera et noyaux de dattes, 2015.
7. Réda, B.M., Étude de la cristallisation et des propriétés mécaniques et diélectriques de céramiques préparés à partir de Kaolin-dolomite, 2010, Université El-Hadj Lakhder–BATNA.
8. Drouin, S., Rôle des argiles dans la préservation et la fossilisation de la Matière Organique pétrolière, 2007.
9. Gaombalet, J., Le gonflement des argiles et ses effets sur les ouvrages souterrains de stockage, 2004.
10. KESRI, N., Contribution à l'étude minéralogique du gisement de kaolin de Jijel. Mémoire de magister de l'université de Mouhamed Boudiaf–Usto-Oran. 2014.
11. Bouzidi, N., Influence des impuretés des kaolins sur les propriétés des produits de cuisson, 2012.
12. Abdessemed, A., étude de l'élimination de l'éthyle violet par adsorption sur la kaolinite et le charbon actif et par des méthodes photochimiques en milieu aqueux, mémoire de magister. Université MENTOURI-CONSTANTINE, 2009.

13. Soualmi, K., H. Semghouni, and T. Ikhlef, Etudes des propriétés des géopolymères élaborés à partir des kaolins de TAMAZERT, Université de Bejaia 2015.
14. Soro, N.S., Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la kaolinite, 2003.
15. Chetouf, H., A. Maiza, and A. Akdim, Proposition et élaboration d'une palette de couleurs pour les kaolins commercialisables, université Abderahmane Mira Bejaia 2016.
16. Thompson, J. and C. Cuff, Crystal structure of kaolinite: dimethylsulfoxide intercalate. *Clays and Clay Minerals*, 1985.
17. Nadia, B., Elaboration des matériaux organo-inorganiques à base de produits naturels et leurs applications dans des processus chimiques. 2016.
18. Ayranci, E., N. Hoda, and E. Bayram, Adsorption of benzoic acid onto high specific area activated carbon cloth. *Journal of colloid and interface science*, 2005.
19. Weber, W.J. and J.C. Morris, Equilibria and capacities for adsorption on carbon. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 1964.
20. DOUADI, M. and A. MEDAKENE, Etude de l'adsorption d'une eau polluée par des hydrocarbures sur charbon actif.
21. Ayrac, C., Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif, 2009.
22. Crini, G. and P.-M. Badot, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. PUFC, Besançon, 2007.
23. Mekhalif, F., Réutilisation des eaux résiduaires industrielles épurées comme eau d'appoint dans un circuit de refroidissement. Mémoire de Magister, université de Skikda, 2009.
24. Chebli, D., Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique, 2018.
25. BOUTAMINE, Z., Elimination d'un polluant organique modèle par sonochimie et procédés d'oxydation avancées. Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2014.

26. Bouaziz Karime, I., Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique, 2014.
27. Martins, M.A.M., et al., Comparative studies of fungal degradation of single or mixed bioaccessible reactive azo dyes. *Chemosphere*, 2003.
28. Beccari, M., et al., Role of lipids and phenolic compounds in the anaerobic treatment of olive oil mill effluents. *Environmental technology*, 1999.
29. Robinson, T., et al., Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource technology*, 2001.
30. Debellefontaine, H., et al., Treatment of organic aqueous wastes: wet air oxidation and wet peroxide oxidation®. *Environmental pollution*, 1996.
31. Walker, G. and L. Weatherley, Adsorption of acid dyes on to granular activated carbon in fixed beds. *Water Research*, 1997.
32. Snyder, S.A., et al., Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination*, 2007.
33. Deegan, A., et al., Treatment options for wastewater effluents from pharmaceutical companies. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 2011.
34. Hecini, L. and S. Achour, Élimination des composés organiques phénoliques par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium. *LARHYSS Journal P-ISSN*.
35. Tebessi, S. and S. Hafsi, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant organique sur le charbon actif. 2011.
36. MOUMENINE, S., Elimination de polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant. 2011.
37. Tahar, A., et al., Matériaux adsorbants pour la rétention et le traitement de substances pharmaceutiques et phytosanitaires—Caractéristiques et éléments de choix. *Rapport bibliographique.: Cemagref*, 2010.
38. Laabd, M., et al., Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monoazoïques sur la polyaniline. *J. Mater. Environ. Sci*, 2015.
39. L. KHOULALENE, S.S., Etude Cinétique et Thermodynamique de l'adsorption du Noir Eriochrome T sur le Charbon. 2016.

40. Mehdi K, Bendenia S, Gisele, Lecomte-Nana G L, Batonneau-Gener I, Rossignol F, Marouf-Khelifa K, Khelifa A. Chem. Pap. 2019. <https://doi.org/10.1007/s11696-018-0558-8>
41. Aguiar C R L, Fontana E, Valle J A B, Souza A A U, Morgado A F, Selene M A G U S. Can. J. Chem. Eng. 2016.
42. Lellou S, Kadi S, Guemou L, Schott J, Bnhebal H. ECOL CHEM ENG S. 2020.
43. Salaa F, Bendenia S, Lecomte-Nanab GL, Khelifa A. Chem Eng J. 2020. DOI: 10.1016/j.cej.2020.125226.
44. Frost RL, Kristof J, Horvath E, Klopogge JT. J Colloid Interface Sci. 2000. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.6807>
45. Madejová J. FTIR techniques in clay mineral studies. Vib Spectrosc. [https://doi.org/10.1016/S0924-2031\(02\)00065-6](https://doi.org/10.1016/S0924-2031(02)00065-6).
46. Frost, R.L., Kristof, J., Paroz, G.N., Klopogge, J. T. J. Colloid. Interface. Sci. 1998. <https://doi.org/10.1006/jcis.1998.5780>.
47. Madejová J, Pentrák M, Pálková H, Komadel IR spectroscopy of clay minerals and clay nanocomposites Spectrosc. Prop Inorg Organomet Compd 2010. <https://doi.org/10.1039/9781849730853-00022>.
48. Kannan C, Sundaram T, Palvannan T. J Hazard Mater. 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.12.116>.
49. Pei Y, Wang M, Tian D, Xu X, Yuan L. J Colloid Interface Sci. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.05.003>.
50. Shirzad-Siboni M, Khataee A, Hassani A, Karaca S. C R Chim 2015; <https://doi.org/10.1016/j.crci.2014.06.004>.
51. Mehdi K, Bendenia S, Gisele, Lecomte-Nana G L, Batonneau-Gener I, Rossignol F, Marouf-Khelifa K, Khelifa A. Chem. Pap. 2019. <https://doi.org/10.1007/s11696-018-0558-8>
52. Aguiar C R L, Fontana E, Valle J A B, Souza A A U, Morgado A F, Selene M A G U S. Can. J. Chem. Eng. 2016.
53. Zhu W, Liu L, Liao Q, Chen X, Qian Z, Shen J, Liang J, Yao J. Origin. Pap. 2016. <https://doi.org/10.1007/s10570-016-1045-4>

54. Olgun A, Atar N. J. Hazard. Mater. 2019, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.064>
55. Giles CH, Mac Ewan TH, Nakhwa SN, Smith DJ. Chem Soc. 1960.
56. Bessaha F, Marouf-Khelifa K, Batonneau-Gener I, Khelifa A. Desalin Water Treat. 2016.
57. Saeed M, Munir M, Nafees M, Shah SSA, Ullah H, Waseem A. Microporous Mesoporous Mater.2020.

## Résumé :

Cette étude a eu pour but d'évaluer l'efficacité du traitement d'un colorant cationique (Jaune bezacryl) par une méthode de dépollution non destructive (l'adsorption), en utilisant une argile de type 1/1 (Kaolin de TAMAZERT (Algérie)) comme adsorbant. L'argile a été purifiée et intercalée par un surfactant à savoir CTAB. Ce traitement chimique a provoqué un changement considérable dans notre argile, l'analyse de DRX et IRTF montre une augmentation de l'espacement basale de la réflexion du plan de réseau 001. L'intercalation était maximale au bout de 7 jours d'agitation, en passant de 7,16 à 20,66 Å avec un taux d'intercalation de 65,62%. On a étudié l'influence des paramètres opératoires (l'effet du pH, le temps de contact, la concentration initiale et la température) sur le phénomène. L'adsorption du jaune bezacryl est favorable à pH =12 pour un temps de contact 30minutes. La cinétique d'adsorption suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre, ainsi que celui de la diffusion intra particulaire. Les isothermes (type L) d'adsorption son bien décrite par le modèle de Redlich Peterson. La physisorption du jaune bezacryl est exothermique ( $\Delta H^\circ < 0$ ) ordonnée ( $\Delta S^\circ < 0$ ) et spontanée ( $\Delta G^\circ < 0$ )

**Mots clé :** Kaolin, jaune bezacryl, CTAB, l'adsorption

## المخلص:

خصصنا هذه الدراسة لمعالجة مياه الصرف الملونة عن طريق الامتزاز باستخدام الطين (الكاولين من تامازرت (الجزائر)) المنقى والمُقمح مع مادة خافضة للتوتر السطحي ، وهي CTAB. تسبب هذا العلاج الكيميائي في تغيير كبير في الطين لدينا، و يظهر تحليل DRX و IRTF زيادة في التباعد القاعدي لانعكاس السطح من الشبكة 001. كان الاقتحام الأقصى على 7 ايام من الخلط، من 7.16 الى 20.66 Å بمعدل اقتحام 65.62% . قمنا بدراسة عوامل المؤثرة على الامتزاز (تأثير الحموضة، وقت الاتصال، التركيز الأولي ودرجة الحرارة). امتزاز اصفر البيزاكريل مناسب عند pH =12، وقت الاتصال 30 دقيقة. تتنوع حركية الامتزاز بشكل مثالي نموذج الترتيب الثاني الزائف، و كذلك نموذج الانتشار داخل الجسيمات. تم وصف متساوي درجة حرارة الامتزاز (النوع L) جيداً بواسطة نموذج ردتش بتارسن. يكون امتصاص أصفر بيزاكريل طارداً للحرارة ( $\Delta H^\circ < 0$ ) مرتب ( $\Delta S^\circ < 0$ ) وتلقائي ( $\Delta G^\circ < 0$ )

**الكلمات المفتاحية:** كاولين، أصفر البيزاكريل، CTAB، الامتزاز.

## Abstract:

The aim of this study was to evaluate the effectiveness of the treatment of a cationic dye (bezacryl yellow) by a non-destructive depollution method (adsorption), using a type 1/1 clay (Kaolin from TAMAZERT (Algeria)) as an adsorbent. The clay was purified and intercalated with a surfactant namely CTAB. This chemical treatment caused a considerable change in our clay, the analysis of DRX and IRTF shows an increase in the basal spacing of the reflection of the 001 lattice plane. The intercalation was maximal after 7 days of shaking, going from 7.16 to 20.66 Å with an intercalation rate of 65.62%. We studied the influence of the operating parameters (the effect of pH, contact time, initial concentration and temperature) on the phenomenon. The adsorption of bezacryl yellow is favorable at pH = 12 for a contact time of 30 minutes. The adsorption kinetics perfectly follow the pseudo-second order model, as well as that of intra-particle diffusion. Adsorption isotherms (type L) are well described by the Redlich Peterson model. The physisorption of bezacryl yellow is exothermic ( $\Delta H^\circ < 0$ ) ordered ( $\Delta S^\circ < 0$ ) and spontaneous ( $\Delta G^\circ < 0$ )

**Key Words:** Kaolin, CTAB, adsorption, Bezacryl yellow