



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun de Tiaret
Faculté de Science de la Nature et de la vie
Département de Science de la Nature et de la vie



MÉMOIRE DE FIN D'ETUDES

Pour l'obtention du Diplôme de Master

Domaine : science de la nature et la vie

Filière : biotechnologie

Parcours : Master

Spécialité : biotechnologie microbienne

Thème

**Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption
de violet de gentiane par une bentonite modifiée**

Présenté par :

- BELFRAK HANANE
- DERKAOUI KAMEL EDDINE MUSTAPHA
- SLAMI HABIBA BOUCHRA

Soutenu publiquement le : 23/ 06 / 2022, devant le jury composé de :

Mr Sassi Mohamed	Professeur	(Univ. Ibn Khaldoun) Président
Mr. Boussoum Mohand Ouidir	Professeur	(Univ. Ibn Khaldoun) Examineur
Mr. KADI SAMIR	Maître de Conférences "A"	(Univ. Ibn Khaldoun) Encadreur
Mme Lellou Salima	Maître assistante "A"	(Univ. Ibn Khaldoun) Co-Encadreur

Année universitaire : 2021 – 2022

Remerciements

Nous remercions le Tout-Puissant ALLAH de nous avoir donné la santé et la motivation pour réaliser ce mémoire.

Profonde gratitude à notre encadreur, Monsieur **KADI Samir**, pour tous les efforts, son aide précieuse, ses conseils avisés et sa disponibilité sans faille tout au long de la réalisation de ce modeste travail.

Nous tenons à remercier chaleureusement notre Co-encadreur, Madame **LELLOU Salima**, pour tous les efforts qu'elle a fournis, pour ses conseils et sa patience pour l'accomplissement de ce travail.

Nous exprimons nos respectueux remerciements à monsieur **SASSI Mohamed**, qui nous a honorés en acceptant de présider le jury de ce travail.

On remercie profondément monsieur **BOUSSOUM Mohand Ouidir** d'avoir accepté d'examiner et de juger ce travail.

Nos remerciements vont également à tous les enseignants qui ont contribué à notre formation.

Nous tenons à exprimer notre profonde reconnaissance à toutes les personnes ayant contribué de près ou de loin à l'achèvement de ce travail.

Nous tenons à remercier l'ensemble des ingénieurs des laboratoires de notre faculté.

Nous remercions tous nos collègues de la promotion de biotechnologies microbienne(2021-2022).

Enfin, nos plus grands remerciements vont naturellement à nos parents et à nos familles.

Dédicaces

Je dédie cet ouvrage

A ma mère Fatima, ma soutenu et encouragé durant ces années d'études et mon père Brahim

A mes frères : Mohamed, Kada, Ismail, Karim et Salah

A ma familles, mes proches

A tous mes amies qui m'ont toujours encouragé

Hanane Belfrak

Je dédie ce modeste travail à :

A qui je la préfère à moi-même, car elle s'est sacrifiée pour moi et n'a ménagé aucun effort pour me rendre toujours heureux, A qui sa supplication a été le secret de ma réussite, et avec sa présence j'ai su le sens de la vie, au symbole de l'amour et de la mer de tendresse
« Ma mère bien-aimée ».

Au propriétaire d'une biographie parfumée et d'une pensée éclairée, à celui qui m'a ouvert le chemin de la connaissance et a donné, alors donnez le meilleur de moi-même à celui dont je porte le nom avec fierté, et il a été crédité de m'avoir fait atteindre l'enseignement supérieur
« Mon cher père ».

A mon sanctuaire, ma force et mon soutien après Dieu Tout Puissant, et mes âmes sœurs avec qui j'ai vécu les plus beaux souvenirs « sœur et frères ».

A celle qui m'a aidée durant toutes mes années universitaires avec tout ce qu'elle possédait et plusieurs niveaux et qui a eu un grand impact sur de nombreux obstacles et difficultés
« Mademoiselle Mebarek ».

À ceux qui m'on élevé depuis le bout de mes doigts, et leurs prières ont été la raison de mon arrivée à ce moment, et leur présence près de moi m'a motivé à surmonter les problèmes de la vie « mon grand-père et ma grand-mère », que Dieu les guérisse et prolonge leurs vies.

A mes frères que ma mère n'a pas mis au monde, et les compagnons du chemin de la vie, sa douceur et son amertume, et symbole d'altruisme et de loyauté « mes amis et camarades de classe ».

Kamel Eddine Mustapha Derkaoui

Du profond de mon cœur, je dédie ce travail à tous ceux qui me sont chers,
A ma chère mère Kheira
Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération
pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être.
Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et
j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours.
Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formules, le fruit de vos innombrables
sacrifices. Puisse Dieu, le Très Haut, vous accorder santé, bonheur et longue vie.
A mon cher père Bouziane
pour son soutien, son affection et la confiance qu'il m'a accordé
A mes chers frères
Moustapha, Ahmed, Abdelkader, Abdelrahmen, Soufiane.
. A toute ma famille, et mes binôme Hanane et Kamel, A mes amis.
A mes collègues de la promotion pour lesquelles je ne retiens que les bons souvenirs. Je leurs
souhaite d'avancer toutes sur le bon chemin.
A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible, je vous dis
merci.

Habiba Bouchra Slami

Sommaire

Introduction générale	1
Référence :	
Chapitre I: matériel et méthode	3
I.1.Date et lieu de travail.....	3
I.2.Produits et matériels utilisés	3
I.2.1.Produits chimiques	3
I.2.2.Les dispositifs expérimentaux.....	3
I.3.Bentonite de M'Zila	4
I.3.1.Purification de l'argile.....	4
I.3.2.Sédimentation.....	4
I.3.3.Décarbonatation du minéral	6
I.3.4.Synthèse des nano composites	6
I.3.4.1.Préparation de la bentonite sodique.....	6
I.3.4.2.La modification la bentonite sodique par DMSO (BD)	6
I.3.4.3.La modification de la bentonite –DMSO par le CTAB	6
I.3.4.4.Synthèse des nano composites bentonite DMSO-CTAB-ZnCr ₂ O ₄	6
I.4.Le violet de Gentiane	7
I.5.Méthodes de caractérisation	7
I.5.1.Diffraction des rayons X(DRX)	7
I.5.2.Spectrophotomètre UV-visible.....	8
I.5.2.1.Principe de la loi de Beer-Lambert.....	8
I.6.Application des nano composites bentonite–DMSO–CTAB-ZnCr ₂ O ₄ pour l'élimination du violet de gentiane.....	9
I.6.1.Détermination de la longueur d'onde spécifique du violet de gentiane	9
I.6.2.Courbe d'étalonnage du violet de gentiane.....	9
I.6.3.Optimisation de certains paramètres influençant sur la l'adsorption du violet de gentiane :	9
I.6.3.1.Rapport solide/liquide.....	9
I.6.3.2.Effet de pH.....	9
I.6.3.3.Temps de contact.....	9
I.6.3.4.Effet de la concentration et la température	10

I.7.Modélisation des cinétiques.....	10
I.7.1.Modèle du pseudo-premier ordre.....	10
I.7.2.Modèle de pseudo-deuxième ordre	10
I.7.3.Modèle de diffusion intra particulaire	11
I.8. Isotherme d'adsorption	11
I.8.1.Modélisation des Isothermes d’adsorption	12
I.8.1.1.Modèle d’isothermes linéaires	12
I.9. Les grandeurs thermodynamiques.....	13
Chapiter II :résultats et discussions.....	15
II.1. Caractérisation de la bentonite modifiée	15
II.1.1. Analyse par DRX.....	15
II.1.2. Point de charge zéro	16
II.2. Adsorption du violet de gentiane par la bentonite purifiée et modifiée.....	17
II.2.1. Détermination de la longueur d’onde spécifique.....	17
II.2.2.Courbe d’étalonnage	17
II.2.3.Etude de certains paramètres influençant sur l’adsorption	18
II.2.3.1.Rapport solide-liquide.....	18
II.2.3.2.Effet du pH.....	19
II.2.3.3.Temps de contact	20
II.2.4.Etude cinétiques.....	20
II.2.4.1.Modèle de pseudo premier ordre.....	20
II.2.4.2.Modèle de pseudo-second ordre	21
II.2.4.3.Modèle de diffusion intra particulaire	22
II.3.Isothermes d’adsorption	23
II.3.1.Modèle de Langmuir	24
II.3.2.Modèle de Freundlich	25
II.3.3.Modèle de Sips (Freundlich-Langmuir).....	25
II.4.Grandeurs thermodynamiques	28
Références:.....	
Conclusion générale.....	34

LISTE DES ABREVIATIONS :

VG : violet de gentiane

B-DMSO : bentonite modifiée le diméthyl sulfoxyde

B-CTAB : bentonite modifiée Le bromure de cétyltriméthyl ammonium

ZnCr₂O₄ : Chromium zinc oxide nanoparticles

C : concentration de la solution à analyse (mg/L)

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

d : distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller h, k, l

I₀ : intensité du faisceau incident

I : intensité du faisceau émergent de la solution

K₁ : constante de vitesse d'adsorption de pseudo- ordre un (g/mg.h)

K₂ : constante de vitesse apparente de la seconde -order (g/mg.h)

K_{id} : constante de la diffusion intra particule (mg g⁻¹min^{-1/2})

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

m : la masse d'argile(g)

n : Nombre entier représentant l'ordre de diffraction

Q_t : Quantité d'adsorbat au temps t (mg .g⁻¹)

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

Q_m : quantité maximale d'adsorption (mg .g⁻¹)

R : Rendement%

R² : coefficient de détermination

T_{1/2} : temps de demi-réaction (réaction d'adsorption à l'équilibre

T : temps de contact (min)

V ; le volume (ml)

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

λ : longueur d'onde de la radiation utilisée

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

MEB: microscope électronique à balayage

BET.: Brunauer-Emmett-Teller

LISTE DES FIGURES :

Figure I.1:protocole expérimental	5
Figure I.2:Schéma de principe de la spectroscopie d'adsorption UV-visible.....	8
Figure I.3:Classificationdesisothermesd'adsorption selon Giles et al, 1974.....	12
Figure II.1: Spectres DRX des bentonites modifiées	15
Figure II.2: Le point charge zéro de la bentonite modifiée par DMSO-CTAB et DMSO-CTAB-ZnCr2O4	17
Figure II.3: l'évolution de l'absorbance du violet de gentiane en fonction de la longueur d'onde	17
Figure II.4: Evolution de l'absorbance en fonction de la concentration du violet de gentiane.	18
Figure II.5: L'influence du rapport solide/liquide sur l'adsorption du violet de gentiane par les bentonites modifiées	18
Figure II.6: Effet du pH sur l'adsorption du violet de gentiane par la bentonite modifiée.....	19
Figure II.7: Effet du temps de contact sur la fixation du violet de gentiane par la bentonite modifiée.....	20
Figure II.8 : Application du modèle de pseudo second - ordre à l'adsorption du VG par les bentonites modifiées BDC et BDCO.....	22
Figure II.9: Application du modèle diffusion intra particulaire à l'adsorption du violet de gentiane par la bentonite modifiée	22
Figure II.10: Isothermes d'adsorption du VG par la bentonite modifiée par DMSO-CTAB et par DMSO-CTAB-ZnCr2O4	24
Figure II.11: Isothermes du modèle de Sips (—) données expérimentales et (. . .) appliqué à la	26
Figure II.12: Isothermes du modèle de Sips (—) données expérimentales et (. . .) appliqué à la bentonite modifiée par DMSO-CTAB-ZnCr2O4, pour le VG	27
Figure II.13: Variation du coefficient de distribution en fonction de 1/T des bentonites modifiées BDC et BDCO.....	28

LISTE DES TABLEAUX :

-Tableau I.1 : Les principales caractéristiques physico-chimiques de violet de Gentiane	7
-Tableau II.1 : Constantes cinétiques du modèle pseudo premier ordre.....	21
-Tableau II.2 : Paramètres cinétique du modèle pseudo second-ordre.....	21
-Tableau II.3 : Paramètres cinétiques du modèle de diffusion intra particulaire	23
-Tableau II.4 : Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir par la bentonite modifiée par DMSO-CTAB et par DMSO-CTAB-ZnCr ₂ O ₄	25
-Tableau II.5 : Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich par la bentonite modifiée par DMSO-CTAB et par DMSO-CTAB-ZnCr ₂ O ₄	25
-Tableau II.6 : Paramètres de linéarisation du modèle de Spis (Freundlich-Langmuir) la bentonite modifiée par DMSO-CTAB et par DMSO-CTAB-ZnCr ₂ O ₄	28
-Tableau II.7 : Grandeur thermodynamiques de la bentonite modifiée	29

Introduction

générale :

De nos jours, l'augmentation de la pollution de l'eau par les colorants est une préoccupation mondiale [1]. De nombreux chercheurs rapportent qu'environ 100 tonnes/an de colorants sont rejetés dans le milieu aquatique avec une consommation de plus de 10^4 tonnes /an, provenant principalement de l'industrie textile [2,3].

Les colorants ont été rejetés par diverses sources, par exemple les industries du textile, des cosmétiques, des produits pharmaceutiques, du papier, du plastique et de la pâte à papier, par conséquent, ils sont considérés comme de puissants polluants qui s'ajoutent aux ressources naturelles en eau [4].

Les colorants à structure complexe sont stables, toxiques, cancérigènes et mutagènes, en particulier ceux utilisés dans le textile, qui finissent par être rejetés dans les eaux usées industrielles et causent de graves problèmes environnementaux tels que la production d'amines aromatiques dangereuses dans des conditions anaérobies [5].

Parmi eux, les colorants cationiques qui ont une luminosité et une intensité de couleur élevées et sont très visibles même lorsqu'ils sont présents à de très faibles concentrations ; leur dégradation est plus difficile que les colorants anioniques [6,7].

Au fil des ans, différentes techniques ont été employées pour les éliminer. Parmi celles-ci, nous pouvons mentionner la biodégradation [8], le procédé électrochimique [9], la photo dégradation catalytique [10], la technologie membranaire [11] et la floculation. / Coagulation [12]. Ces techniques sont onéreuses et certaines d'entre elles génèrent également des boues [13].

L'adsorption a souvent été utilisée comme une approche importante pour résoudre de tels problèmes. Dans ce contexte, dans les processus d'eaux contaminées/usées, les minéraux naturels sont généralement utilisés comme adsorbants et ont attiré beaucoup d'attention pour leur plus grande efficacité d'élimination, leur coût inférieur et la variété de leurs propriétés [14-15].

La bentonite, l'une des argiles les plus abondantes à la surface de la terre, s'est également avérée être un adsorbant efficace pour l'élimination des composés toxiques du sol, de l'eau et de l'air [16]. L'échange des cations intercouches de l'argile stratifiée contre d'autres espèces inorganiques donne naissance aux argiles pontées. Les argiles pontées sont généralement synthétisés en échangeant les cations intercouches d'argile avec de grands polycations oligomères tels que Al, Zr, Fe, Cr, Al-Cu, Al-La, Al-Si et divers autres oligomères [17-20].

Dans ce contexte, la bentonite de M'Zila constituée essentiellement de montmorillonite a été modifiée par DMSO, CTAB et l'oxyde spinelle $ZnCr_2O_4$ synthétisé in situ. Les matériaux résultants ont été caractérisés par la diffraction des rayons X et utilisés dans l'adsorption du violet de gentiane (VG). L'adsorption a été réalisée via la concentration solide/solution, le pH, temps de contact, l'isotherme d'équilibre et la température. Notre mémoire est subdivisé en deux chapitres.

Introduction générale

Le premier est consacré aux principales méthodes et technique de caractérisation. Le second est consacré à l'application de la bentonite comme support adsorbant d'un colorant cationique qui est le violet de gentiane.

Référence :

- [1] Pereira, L., & Alves, M. (2012). Dyes environmental impact and remediation. In *Environmental protection strategies for sustainable development* (pp. 111-162). Springer, Dordrecht.
- [2] Boudechiche, N., Fares, M., Ouyahia, S., Yazid, H., Trari, M., & Sadaoui, Z. (2019). Comparative study on removal of two basic dyes in aqueous medium by adsorption using activated carbon from *Ziziphus lotus* stones. *Microchemical Journal*, 146, 1010-1018.
- [3] Mu, B., & Wang, A. (2016). Adsorption of dyes onto palygorskite and its composites: a review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 1274-1294.
- [4] KUL, A. R., Aldemir, A., Alkan, S., Hasan, E. L. İ. K., & ÇALIŞKAN, M. (2019). Adsorption of Basic Blue 41 using *Juniperus excelsa*: Isotherm, kinetics and thermodynamics studies. *Environmental Research and Technology*, 2(3), 112-121.
- [5] Asghari, A., Hemati, M., Ghaedi, M., Rajabi, M., & Mirtamizdoust, B. (2014). Ultrasonic assisted adsorption of basic dyes from binary component systems onto ZnO nanoparticles loaded on activated carbon derived from almond shell: optimization by central composite design.
- [6] Aksu, Z. (2005). Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process biochemistry*, 40(3-4), 997-1026.
- [7] Humelnicu, I., Băiceanu, A., Ignat, M. E., & Dulman, V. (2017). The removal of Basic Blue 41 textile dye from aqueous solution by adsorption onto natural zeolitic tuff: Kinetics and thermodynamics. *Process Safety and Environmental Protection*, 105, 274-287.
- [8] Gurav, R., Bhatia, S. K., Choi, T. R., Choi, Y. K., Kim, H. J., Song, H. S., ... & Yang, Y. H. (2021). Application of macroalgal biomass derived biochar and bioelectrochemical system with *Shewanella* for the adsorptive removal and biodegradation of toxic azo dye. *Chemosphere*, 264, 128539.
- [9] Alagesan, J., Jaisankar, M., Muthuramalingam, S., Mousset, E., & Chellam, P. V. (2021). Influence of number of azo bonds and mass transport limitations towards the elimination capacity of continuous electrochemical process for the removal of textile industrial dyes. *Chemosphere*, 262, 128381.
- [10] Rani, M., & Shanker, U. (2021). Synergistic effects of zinc oxide coupled copper hexacyanoferrate nanocomposite: Robust visible-light driven dye degradation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 584, 67-79.

- [11] Zereshki, S., Daraei, P., & Shokri, A. (2018). Application of edible paraffin oil for cationic dye removal from water using emulsion liquid membrane. *Journal of hazardous materials*, 356, 1-8.
- [12] Guo, Y., Gao, W., & Fatehi, P. (2018). Hydroxypropylsulfonated kraft lignin as a coagulant for cationic dye. *Industrial Crops and Products*, 124, 273-283.
- [13] Salem, S., Teimouri, Z., & Salem, A. (2020). Fabrication of magnetic activated carbon by carbothermal functionalization of agriculture waste via microwave-assisted technique for cationic dye adsorption. *Advanced Powder Technology*, 31(10), 4301-4309.
- [14] Edzwald, J. K., Toensing, D. C., & Leung, M. C. Y. (1976). Phosphate adsorption reactions with clay minerals. *Environmental Science & Technology*, 10(5), 485-490.
- [15] Fox, I., & Malati, M. A. (1993). An investigation of phosphate adsorption by clays and its relation to the problems of eutrophication of the River Stour, Kent. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 57(2), 97-107.
- [16] Fontes, M. P. F., & Weed, S. B. (1996). Phosphate adsorption by clays from Brazilian Oxisols: relationships with specific surface area and mineralogy. *Geoderma*, 72(1-2), 37-51.
- [17] Murray, H. H. (2000). Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *Applied clay science*, 17(5-6), 207-221.
- [18] Adams, J. M., & McCabe, R. W. (2006). Clay minerals as catalysts. *Developments in Clay Science*, 1, 541-581.
- [19] Bergaya, F., Aouad, A., & Mandalia, T. (2006). Pillared clays and clay minerals. *Developments in clay science*, 1, 393-421.
- [20] Vicente, M. A., Gil, A., & Bergaya, F. (2013). Pillared clays and clay minerals. In *Developments in clay science (Vol. 5, pp. 523-557)*. Elsevier.

Chapitre I: matériel et méthode

Dans ce chapitre, nous discutons de la nature des matériaux et des réactifs utilisés. Les procédures et le protocole expérimental. Les méthodes d'analyse sont également détaillées. Notre étude expérimentale a porté sur :

- ✚ La purification de la bentonite
- ✚ La modification de la bentonite par DMSO (diméthyle sulfoxyde) et CTAB
- ✚ Synthèse et application de nano composites bentonite modifiée-ZnCr₂O₄
- ✚ Détermination de la longueur d'onde spécifique du violet de gentiane
- ✚ Courbe d'étalonnage du violet de gentiane
- ✚ Application de ces matériaux pour l'élimination d'un colorant cationique qui est le violet de gentiane, pour cela on a optimisé certains paramètres tels que le rapport solide/liquide, effet du pH et l'effet du temps de contact.

I.1.Date et lieu de travail :

L'ensemble de ce travail a été réalisé au laboratoire d'écologie et foresterie au niveau de la faculté de science de la nature et de la vie de l'université d'Ibn Khaldoun Tiaret durant la période **03février au 03mars2022.**

I.2.Produits et matériels utilisés :

I.2.1.Produits chimiques :

Les différents réactifs employés au cours de cette étude sont:

- Eau distillée
- Argile « Bentonite de M'Zila »
- Acide chlorhydrique HCl
- Hydroxyde de sodium NaOH
- Nitrate d'argent AgNO₃
- Le chlorure de sodium NaCl
- Zn(NO₃)₂·4H₂O(MERCK) 98,5%
- Cr(NO₃)₃·9H₂O(MERCK) 98%
- C₂H₂O₄·2H₂O (acide oxalique) (MERCK) 99,5%
- C₂H₆O (éthanol)(Reid et de Haen)99,8%

I.2.2Les dispositifs expérimentaux :

- Eprouvette graduée
- La balance analytique
- Verre de montre
- Spatule
- Seringue
- Bécher
- Etuve
- Barreau magnétique
- Agitateur
- Entonnoir

- Fiole jaugée
- Centrifugeuse
- Papier filtre
- Tamis
- pH-mètre : HANNA HI 2211
- Le four
- Plaque chauffante
- Ampoule à décanter
- Potence
- Un mortier
- Thermomètre.

I.3.Bentonite de M'Zila:

L'argile que nous avons utilisée est de la bentonite riche en mont morillon ite et de Nord-ouest Algérien. La première bentonite des gisements de M'Zila (Mostaganem), Ce matériau est commercialisé sans additif par BENTAL. Pour réaliser ce travail, nous avons suivi le protocole expérimental représenté sur la figure I.1. Pour cela, nous avons procédé comme suit :

I.3.1 Purification de l'argile :

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

I.3.2.Sédimentation :

La sédimentation est un processus dans lequel des particules de matière quelconque cessent progressivement de se réunissent en couche.

20 g d'argile sont dispersés dans 1 litre d'eau distillée sous agitation magnétique pendant 15 min à température ambiante. Après décanter 24 heures, la partie surnageant est filtrée puis séchée à 80°C. Le produit obtenu est broyé au mortier.

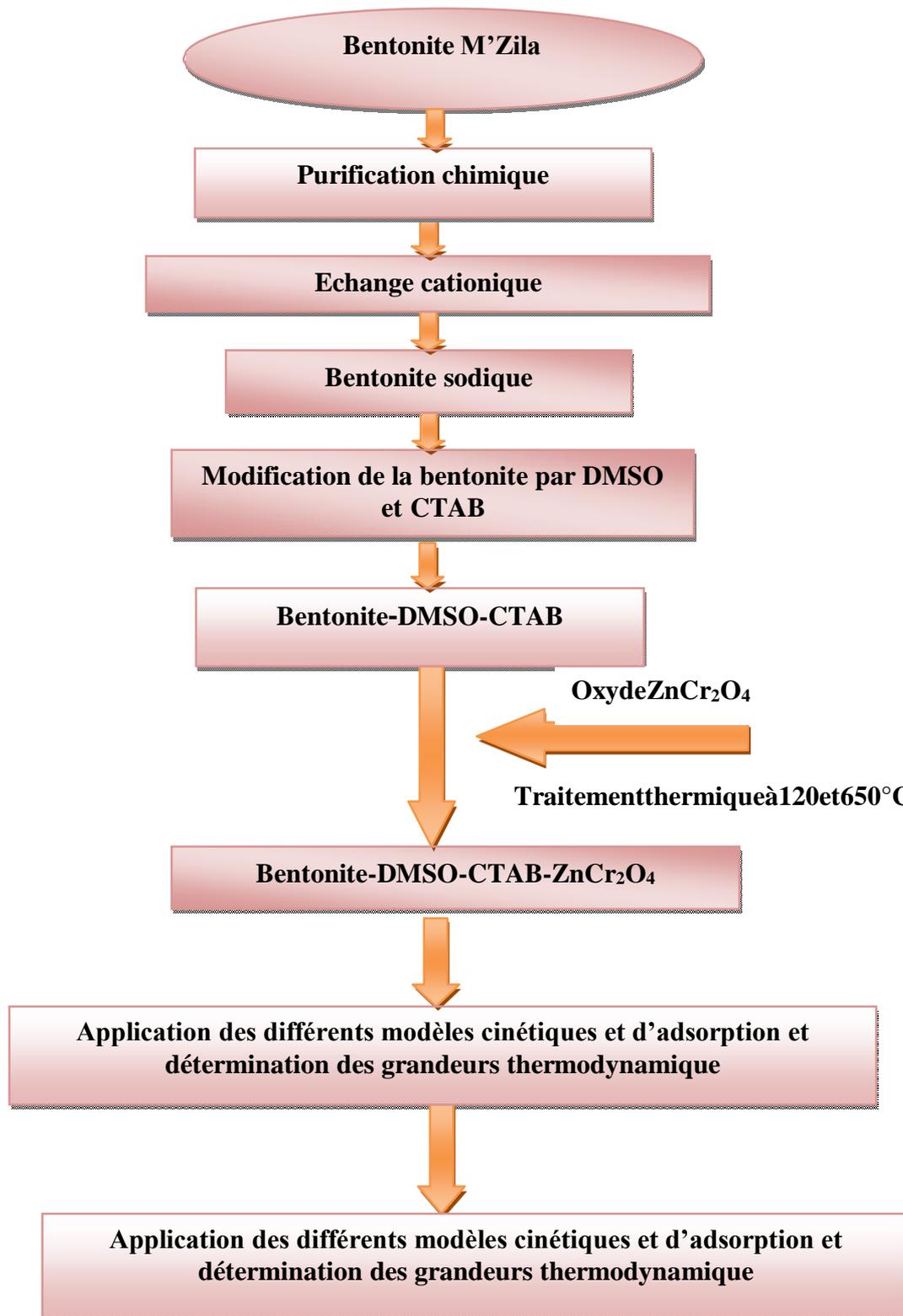


Figure I.1 : protocole expérimental

I.3.3. Décarbonatation du minerai :

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

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

I.3.4. Synthèse des nano composites :

I.3.4.1. Préparation de la bentonite sodique :

L'échange cationique s'effectue de la manière suivante [1]:

10g d'argile purifiée sont dispersés dans 1L d'une solution de chlorure de sodium (1N) pendant 12 heures à température ambiante. La suspension est ensuite filtrée et lavée plusieurs fois par l'eau distillée, ce lavage est poursuivi jusqu'à l'élimination complète des ions chlorure. L'échange est répété 3 à 4 fois jusqu'à saturation afin de remplacer les cations inter feuilletés par des ions Na⁺.

I.3.4.2. La modification la bentonite sodique par DMSO (BD) :

Afin de modifier la bentonite sodique par DMSO, Nous suivons les étapes suivantes [2]

- a- On prend 5,4g d'argile échangée avec 54ml de DMSO.
- b- Agitation à température ambiante pendant 96 heures.
- c- Centrifugation pendant 10 minutes (4500tours/min).
- d- Séchage à 60°C pendant 24 heures, broyer et tamiser à 250µm.

I.3.4.3. La modification de la bentonite –DMSO par le CTAB :

Le synthèse de la bentonite modifiée DMSO et CTAB, BDC, a été réalisée en dispersant: 5g de bentonite modifiée par DMSO dans 100 ml d'eau distillée suivi d'une agitation vigoureuse à température ambiante pendant 24h. Après Ajouter lentement la quantité 875 mg de CTAB à 60°C Après agitation pendant 4heures, l'argile organique a été filtrée, lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée, séchée dans une étuve à 80 °C, broyée et tamisée 250µm [3]

I.3.4.4. Synthèse des nano composites bentonite DMSO-CTAB-ZnCr₂O₄ :

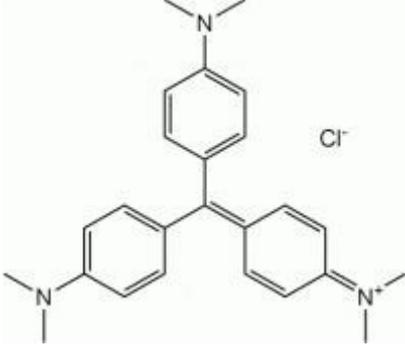
Pour modifier la bentonite (BDC) par l'oxyde mixte ZnCr₂O₄, nous avons procédé comme suit [4] : -4g de Cr(NO₃)₃.9H₂O +1.3g de Zn(NO₃). 4H₂O ont été dissous dans l'éthanol 100 ml (solution1) -0.675g de acide oxalique sont dissous dans 50ml l'éthanol (solution 2)

On verse la solution 2 dans la solution 1, l'ensemble est sous agitation magnétique pendant 18 H. Après agitation, on ajoute au mélange 5g de BDC L'ensemble est sous agitation à la température 70°C pendant 2H suivi d'un séchage à 120°C et 650°C. Le matériau obtenu est BDCO.

II.4. Le violet de Gentiane :

Le violet de Gentiane est un cation, dont les propriétés sont listées dans le tableau ci-dessous

Tableau I.1. les principales caractéristiques physico-chimiques de violet de gentiane [5]

De nomination	Violet gentiane, Violet cristal, BV3, 42555 (IC)
Appellation chimique	Hexamethyl par arosaniline chloride (crystal violet)
Famille	Colorant basique
Structure	
Formule brute	C ₂₅ H ₃₀ N ₃ Cl
Masse molaire (g/mol)	407,99
λ _{max} (nm)	580

I.5. Méthodes de caractérisation :

I.5.1. Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X est la technique de base pour caractériser les matériaux. La diffraction des rayons X (DRX), est une technique analytique basée sur la diffraction des rayons X pour les matériaux qui doivent avoir une structure cristalline. Elle permet la détermination des phases minérales monocristallines et poly cristallines. Le rayonnement incident est donné par la raie K α du Cu ($\lambda=1,54098\text{\AA}$) pour Cu et la raie K α ($\lambda=1,7903\text{\AA}$), pour Co. Les échantillons à analyser se présentent sous forme de poudres uniformément déposées dans le bac, ou sous forme des plaquettes solides. Envoyez un faisceau de rayons X sur cet échantillon, qui sera alors diffracté par le matériau selon la loi de Bragg:

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

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

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

n: Nombre entier représentant l'ordre de diffraction,

λ : Longueur d'onde de la radiation utilisée.

Les détecteur du dispositif entoure l'échantillon et permet d'obtenir un diffracto gramme représentant l'intensité du signalent fonction de l'angle de diffraction 2θ . Pour satisfaire l'équation I.1 [6].

I.5.2 Spectrophotomètre UV-visible:

L'analyse spectrophotométrique UV-Visible est basée sur l'évolution de l'absorption lumineuse du milieu (solution) en fonction de l'élément. Le principe d'analyse est basé sur la loi de Beer-Lambert.

I.5.2.1. Principe de la loi de Beer-Lambert :

Si un faisceau lumineux monochromatique traverse une solution homogène d'une substance de concentration (Figure.2) dans un récipient avec des parois parallèles de longueur l (chemin optique) dans le récipient, on observe que la fraction de lumière absorbée est une fonction de la concentration et de l'épaisseur du milieu [7].

On définit la loi de Beer-Lambert:

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) \epsilon \cdot L \cdot C \quad \text{I.2}$$

Avec:

I_0 : intensité du faisceau incident.

I : intensité du faisceau émergent de la solution.

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

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

C : concentration de la solution à analyser.

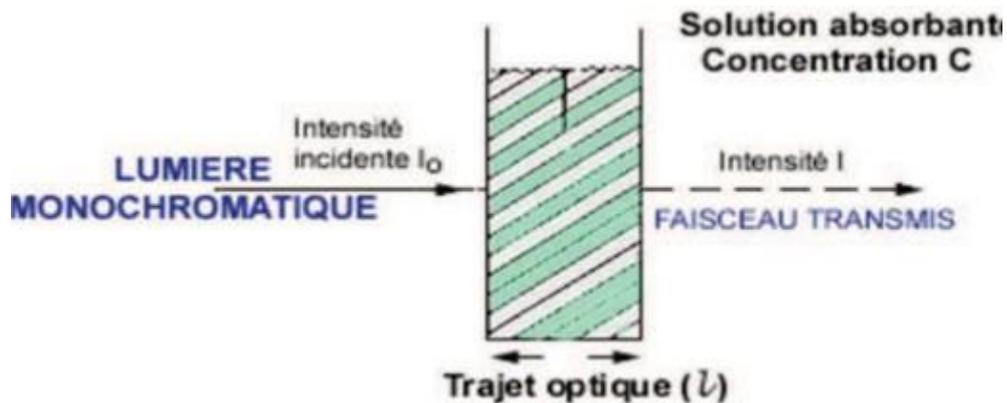


Figure I.2: Schéma de principe de la spectroscopie d'adsorption UV-visible

I.6.Application des nano composites bentonite–DMSO–CTAB–ZnCr₂O₄ pour l'élimination du violet de gentiane :

L'efficacité de décontamination de la bentonite modifiée a été mesurée par la quantité de violet de gentiane adsorbée par gramme d'adsorbant, déterminée par la relation suivante:

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

I.6.1.Détermination de la longueur d'onde spécifique du violet de gentiane:

Afin de déterminer la longueur d'onde spécifique du violet de gentiane (VG), une solution à 10mg/L de ce dernier a été balayée par un spectromètre UV-Visible dans la gamme de longueur d'onde de 500 à 600nm ; La longueur d'onde spécifique correspond à l'absorbance maximale.

I.6.2.Courbe d'étalonnage du violet de gentiane:

Pour tracer une courbe d'étalonnage du violet de gentiane, des solutions de 1,2,3,4,5,6,7,8,9 et 10mg/L de ce contaminant ont été préparées. Les densités optiques de ces solutions ont été mesurées à une longueur d'onde de 580nm. Cette dernière est la longueur d'onde spécifique du violet de gentiane.

I.6.3.Optimisation de certains paramètres influençant sur la l'adsorption du violet de gentiane :

I.6.3.1.Rapport solide/liquide :

Pour étudier l'effet du rapport solide/liquide sur l'adsorption du violet de gentiane, des quantités croissantes, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160,180 et 200mg, de chaque adsorbant ont été ajoutées à des tubes contenant 20ml d'une solution de violet de gentiane de concentration initiale de 40 mg/L. Les mélanges ont été agités à température ambiante (25°C) pendant 2heures, puis filtrés et analysés par spectroscopie UV-visible à 580nm.

I.6.3.2.Effet de pH :

Pour étudier l'effet du pH sur l'adsorption du VG sur les différents matériaux, 20mg d'argile modifiée ont été dispersés dans 20ml du violet de gentiane à une concentration 40mg/L. L'étude a été réalisée dans une gamme de pH comprise entre 2 à 10, le pH a été ajusté en ajoutant quelques gouttes HCl (0,1N) ou NaOH (0,1N).Les mélanges ont été agités à température ambiante 25°C pendant 120 minutes, puis centrifugés et analysés par spectroscopie UV-visible à 580nm.

I.6.3.3.Temps de contact :

Puisque l'adsorption est le processus de transfert des contaminants de la phase liquide à la phase solide, le temps entre les deux phases s'agit comme un facteur limitant. Des tests d'adsorption ont été réalisés pendant des durées de 1, 3, 5, 10, 20, 30, 60min et 2h. L'étude comprenait l'ajout d'un volume équivalent par contact de 20ml de solution de violet de gentiane (40mg/L) à une dose massique constante d'argile modifiée (20mg) dans chaque tube .L'ensemble est placé sous agitation mécanique à 25°C à pH=10, suivi d'une filtration et analyse par spectroscopie UV-visible à 580 nm.

I.6.3.4. Effet de la concentration et la température:

Pour étudier l'effet de la température et de la concentration initiale sur l'adsorption du violet de gentiane par les différents matériaux, une série d'expériences ont été réalisées à différentes températures (25°C, 40°C et 50°C) et à différentes concentrations initiales de VG allant de 40 à 200mg/L sous les conditions opératoires suivantes: 20mg du matériau, 20ml de VG, pH=10, temps de contact 60 min sous agitation. Les mélanges ont été centrifugés et le surnageant a été analysés par spectroscopie UV-visible à $\lambda = 580\text{nm}$.

I.7. Modélisation des cinétiques:

Différents modèles peuvent être appliqués pour décrire et comprendre le mécanisme de la cinétique d'adsorption, nous citerons le modèle du pseudo-premier ordre, le modèle du pseudo-second ordre, et le modèle de la diffusion intraparticulaire. La concordance des résultats expérimentaux avec de la modélisation a été mesurée par le coefficient de corrélation R^2 et l'erreur relative moyenne ERM.

I.7.1. Modèle du pseudo-premier ordre:

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

L'expression du taux dépend directement de la quantité d'adsorption Q_t , à savoir:

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

Où

$Q_t = 0$ à $t = 0$, l'intégration de l'équation I.4 donne:

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

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

Q_t : Quantité d'adsorption au temps t (mg/g)

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

t : Temps de contact (min)

Si la cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo-premier ordre, le tracé de $\log(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps est une droite avec une pente de $-k_1/2.303$

I.7.2. Modèle de pseudo-deuxième ordre:

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

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

Après avoir intégré l'équation I.6, l'équation résultante devient:

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

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

Q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre

Q_t : Capacité d'adsorption à l'instant t

Le taux d'adsorption initiale, h , à $t=0$ est défini comme:

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

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

I.7.3. Modèle de diffusion intra particulaire :

Weber et Morris ont proposé le modèle de diffusion interparticulaire, selon le quelle processus d'adsorption peut être divisé en quatre étapes [10]:

- L'adsorbat est transféré de la phase liquide vers la couche limite du film liquide lié aux particules solides (diffusion externe). C'est une étape très rapide dans la solution.
- L'adsorbat est transféré à la surface extrême de l'adsorbant à travers le film liquide, et la vitesse est également très rapide.
- Cette étape est lente et se fait par diffusion à l'intérieur des particules d'adsorbant (vers le site actif), par diffusion dans les pores, dite diffusion intra-particule.
- Réaction d'adsorption ou de désorption sur la surface interne du site actif.

Les deux premières étapes sont généralement rapides du fait de l'agitation de la solution qui va éliminer les gradients de concentration qui pourraient s'accumuler à proximité des particules : la diffusion intra particulaire de vient alors l'étape confinement.

Des études antérieures ont montrées que l'étape finale de l'adsorption des molécules organiques dans les adsorbants poreux se produit très rapidement, par conséquence, les diffusions externe ou interne ne peuvent être le facteur de contrôle de vitesse.

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

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

Où

k_{id} : Est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire (mg/g.min^{1/2}).

L'or donnée à l'origine, I , renseigne sur l'épaisseur de la couche limite (mg/g)

I.8. Isothermes d'adsorption:

Tous les systèmes adsorbant /adsorbat se comportent différemment et les phénomènes d'adsorption sont généralement traités par leur comportement isotherme. Une isotherme décrit la relation entre la quantité d'adsorption et la concentration de soluté restant (résiduel) dans un solvant donné à température constante où il existe un équilibre d'adsorption.

L'étude de l'isotherme d'équilibre d'adsorption à la base de la détermination de la capacité maximale et des propriétés d'adsorption.

En effet, son émergence représente une partie des phénomènes mis en jeu : adsorption mono couche ou multicouches, interactions latérales entre molécules ou non.

Il existe quatre classes principales d'isotherme nommées: S (sigmoïde), L(Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure I.3 illustre la forme de chaque type d'isotherme [11].

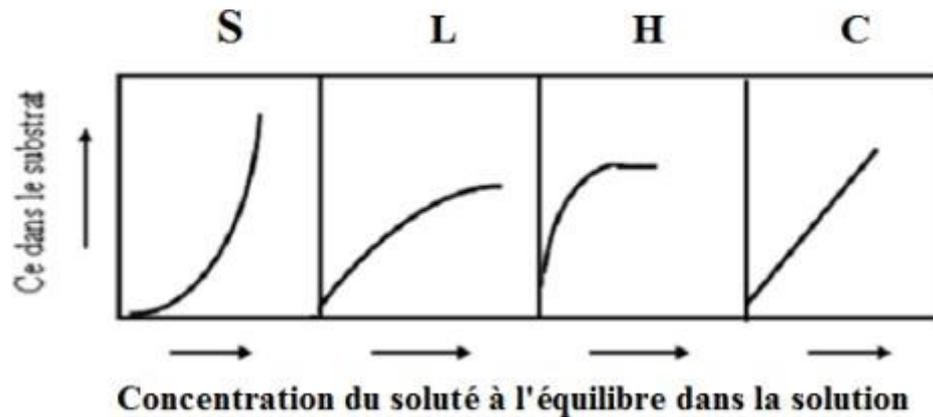


Figure I.3:Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al, 1974.

I.8.1.Modélisation des Isothermes d'adsorption :

I.8.1.1.Modèle d'isothermes linéaires :

✓ Isotherme de Langmuir :

Langmuir a proposé la première théorie fondamentale de l'adsorption des gaz sur les solides en 1918 [12].

Les hypothèses sur les quel le repose le modèle sont les suivantes:

- ✓ L'adsorption se fait en monocouche.
- ✓ Tous les pièces son t'égales et surface est uniforme.
- ✓ Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.
- ✓ Une seule espèce adsorbée peut être immobilisée par site
- ✓ L'énergie d'adsorption est la même pour tous les sites et est indépendante de la présence d'espèces adsorbées sur les sites adjacents (interaction entre surface uniforme et espèces adsorbées).
- ✓ La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il existe un équilibre entre l'adsorption et la désorption).
- ✓ Le nombre limité de sites d'adsorption en surface

Le modèle de Langmuir est donné par l'équation suivante:

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{KlC_e}{1+KlC_e} \quad (\text{I.10})$$

Avec:

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

Q_m : Quantité d'adsorption à saturation (capacité d'une mono couche) (mg/g).

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

Kl :Constante d'équilibre d'adsorption, dépendant de la température et de la condition expérimentale (mg/L).

✓ **Isotherme de Freundlich:**

L'isotherme d'adsorption de Freundlich a été proposée pour la première fois en 1926, et est utilisée dans des situations où des multicouches d'adsorption se forment sur une surface, parfois avec des sites hétérogènes d'énergies de liaison différentes [13].

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

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

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

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

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

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

✓ **Isotherme de Sips :**

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

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

$$Q_e = Q_m \frac{(K_{LF} C_e)^{1/n}}{1 + (K_{LF} C_e)^{1/n}} \quad (\text{I.12})$$

Avec :

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

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

I.9. Les grandeurs thermodynamiques :

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

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (\text{I.15})$$

C'est l'énergie d'adsorption de Gibbs, qui est composée de deux termes, un terme enthalpie que (ΔH) qui exprime les énergies d'interactions entre les molécules et la surface adsorbant, et un terme entropique (ΔS) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface.

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

$$\ln K_d = (-\Delta H/R.T) + (\Delta S/R) \dots (\text{I.16})$$

Avec :

K_d : coefficient de distribution.

ΔH : enthalpie (joule/mole).

ΔS : 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 adsorbé à l'équilibre et la concentration dans la solution, soit : **$K_d=Q_e/C_e$**

Références :

- [1] F. Bergaya. Matériaux argileux; structure, propriétés et application. Ed. A. Decarreau Société Française de Minéralogie et de Cristallographie. Argiles à piliers. Chapitre II, (1990), 511-537.
- [2] Mahrez, N., Bendenia, S., Marouf-Khelifa, K., Batonneau-Gener, I., & Khelifa, A. (2015). Improving of the adsorption capacity of halloysite nanotubes intercalated with dimethyl sulfoxide. *Composite Interfaces*, 22(6), 403-417.
- [3] Zahaf, F., Marouf, R., Ouadjenia, F., & Schott, J. (2018). Kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of Pb (II), Cr (III) and Cu (II) onto modified bentonite. *Desalin. Water Treat*, 131, 282-290.
- [4] Yazdanbakhsh, M., Khosravi, I., Goharshadi, E. K., & Youssefi, A. (2010). Fabrication of nanospinel ZnCr₂O₄ using sol-gel method and its application on removal of azo dye from aqueous solution. *Journal of hazardous materials*, 184(1-3), 684-689.
- [5] Alizadeh, N., Shariati, S., & Besharati, N. (2017). Adsorption of crystal violet and methylene blue on azolla and fig leaves modified with magnetite iron oxide nanoparticles. *International Journal of Environmental Research*, 11(2), 197-206.
- [6] Adjimi, S. (2012). Contribution à l'élaboration d'un papier photocatalytique. Application à la réduction des COVs (Doctoral dissertation, Université de Grenoble).
- [7] Jefford, C. W., McCreadie, R., Muller, P., & Pfyffer, J. (1973). Spectroscopy and structure elucidation. Coordinated experimental exercises in advanced organic chemistry. *Journal of Chemical Education*, 50(3), 181.
- [8] Lagergren, S. K. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar*, 24, 1-39.
- [9] Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, 34(5), 451-465.
- [10] Weber Jr, W. J., & Morris, J. C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the sanitary engineering division*, 89(2), 31-59.
- [11] Giles, C. H. (1960). Studies in adsorption: Part X1. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J. chem. Soc.*, 111, 3973-3993.
- [12] Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*, 40(9), 1361-1403.
- [13] Freundlich, H. M. F. (1906). Over the adsorption in solution. *J. Phys. chem*, 57(385471), 1100-1107.

[14] Günay, A., Ersoy, B., Dikmen, S., & Evcin, A. (2013). Investigation of equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanism of Basic Blue 16 adsorption by montmorillonitic clay. *Adsorption*, 19(2), 757-768.

Chapitre II : résultats et discussions

II.1. Caractérisation de la bentonite modifiée :

II.1.1. Analyse par DRX :

La minéralogie de la montmorillonite purifiée et modifiée a été analysée par diffraction des rayons X. L'instrument consistait en un diffractomètre RIGAKU avec rayonnement $\text{CuK}\alpha$, longueur d'onde $\lambda = 1,5406 \text{ nm}$, tension de travail 40kV, 25mA. Les données XRD ont été recueillies dans l'intervalle 2θ de 2° à 50° .

Les diffractogrammes des différents échantillons sont représentés sur la Figure II.1. Le spectre XRD du matériau de départ B montre une intensité significative à $2\theta = 5,887^\circ$, ce qui correspond à la distance basale du plan (001), qui est égale à la caractéristique 15 \AA de la montmorillonite [1]. Des pics supplémentaires liés à la kaolinite ont été observés à 2θ égal à $12,33$, $19,803$ et $23,094^\circ$, correspondant aux plans de réseau (011), (020) et (0-21), respectivement. Les pics notés en 2θ égaux à $20,827$ et $26,594^\circ$ sont caractéristiques du quartz.

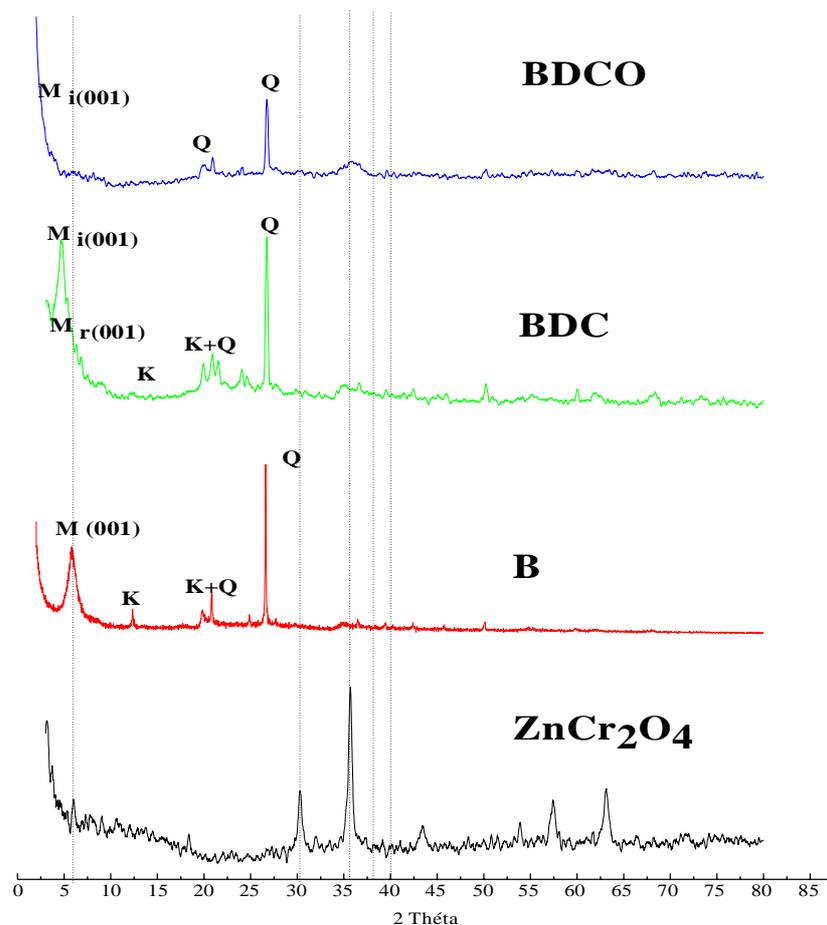


Figure II.1: Spectres DRX des bentonites modifiées

Pour calculer le taux d'intercalation, nous avons utilisé la relation de Wiewióra et Brindley [2], qui est donnée par l'équation suivante :

$$IR = \frac{I_{i001}}{(I_{i001} + I_{r001})} \quad \text{II.1}$$

Où I_{i001} fait référence à la première réflexion de la phase d'intrelacement, et I_{r001} est la réflexion résiduelle (0 0 1) dans l'intercalaire.

Les traitements chimiques et thermiques ont provoqué des modifications considérables dans la structure et la composition chimique nos argiles. Les traitements chimiques au DMSO et au CTAB ont considérablement modifié notre argile. En effet, la diffraction des rayons X a montré le l'espacement de la réflexion caractéristique du plan du réticulaire 001 de la montmorillonite de $2\theta = 5,887^\circ$ à $2\theta = 4,640^\circ$ provoquant l'augmentation de la distance basale de 15,05 à 19,28 Å, avec un taux d'intercalation de 65,31 %. Cette augmentation de la distance de base est due l'intercalation de DMSO et de CTAB dans l'espace inter foliaire de l'argile. Pour l'argile modifiée DMSO-CTAB et l'oxyde spinelle mixte $ZnCr_2O_4$, on constate la disparition du pic caractéristique du de la montmorillonite et l'apparition d'une nouvelles réflexion à 2θ égale à $3,41^\circ$, qui correspond à la distance inter foliaire de 25,89Å. Cela est due au traitement thermique à $650^\circ C$ qui entraîner les dés hydroxylation de l'argile [3,4] et la formation d'argiles pontées. Ceci est confirmé par les nouvelles réflexions observées à 2 thêtas 29,83, 32,85, 35,62 et $36,51^\circ$ dues à la formation in situ de l'oxyde spinelle mix

te $ZnCr_2O_4$ et à la formation de bentonite pontée. Ces réflexions sont cohérentes avec celles trouvées par Mohammad et al lors de la synthèse de $ZnCr_2O_4$ par la méthode So gel [5].

II.1.2. Point de charge zéro :

L'évolution de $pH_i - pH_f$ en fonction de pH_i de BDC et BDCO est représentée sur La figure 6. L'intersection du graphique avec l'abscisse de X représente le point de charge nulle (pH_{PZC}), où la charge de surface du solide est globalement neutralisée. La bentonite purifiée a un point de charge zéro à $pH = 5$ [6]. On peut voir sur la figure 6, que les points de charge zéro de la bentonite modifiée DMSO-CTAB (BDC) et de la bentonite modifiée DMSO-CTAB- $ZnCr_2O_4$ (BDCO) sont respectivement de 4,6 et 3,6. Ces changements importants du point de charge nulle, en particulier pour BDCO, suggèrent que les modifications de la bentonite de M'Zila par DMSO, CTAB et $ZnCr_2O_4$ ont entraîné des changements considérables dans notre argile. Lorsque le pH de la solution est inférieur à pH_{PZC} , la sur faces de la bentonite est chargée positivement ; par contre lorsque le pH de la solution est supérieur à pH_{PZC} [7], elle est chargée négativement.

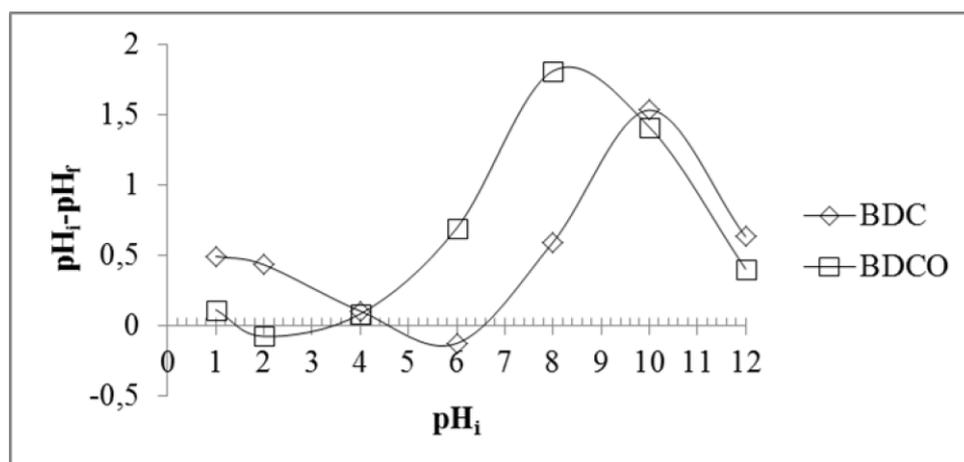


Figure II.2 : Le point charge zéro de la bentonite modifiée par DMSO-CTAB et DMSO-CTAB-ZnCr₂O₄

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

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

Pour déterminer la longueur d'onde spécifique du violet de gentiane, une solution (10g/l) de VG a été soumise à un balayage entre 500 nm et 600 nm. Le spectre de l'évolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde est présenté sur La figure II.3. Cette figure présente un maximum qui se situe à 580 nm. Cette λ spécifique sera utilisée pour établir la courbe d'étalonnage.

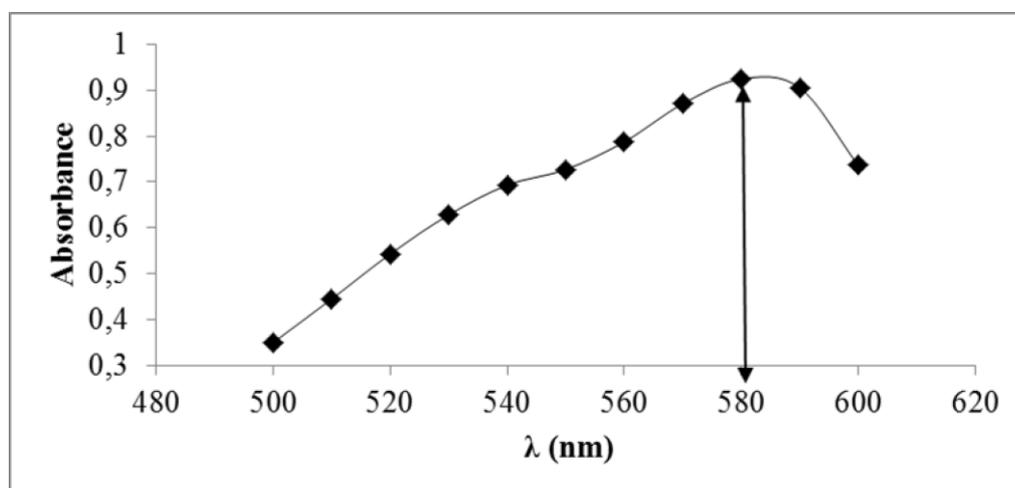


Figure II.3: l'évolution de l'absorbance du violet de gentiane en fonction de la longueur d'onde

II.2.2. Courbe d'étalonnage :

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

Les valeurs obtenues, montrent qu'il y a une variation linéaire entre l'absorbance et la concentration du violet de gentiane avec un coefficient de corrélation égale à $R^2 = 0,9818$ et cela suivant l'équation ci-dessous :

$$Y = 0,1139 X$$

Où :

Y : Absorbance à $\lambda=580$ nm.

X : Concentration violet de gentiane en mg/L.

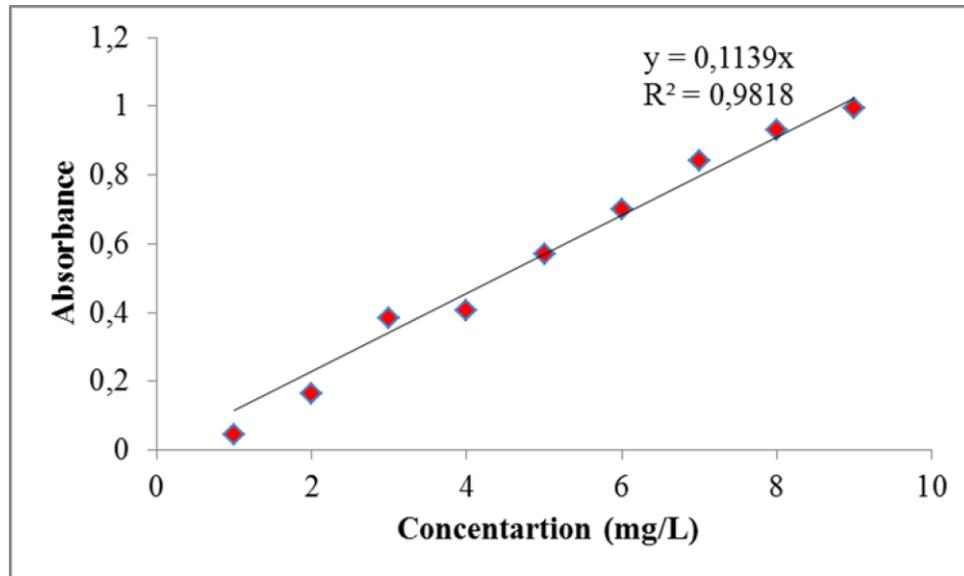


Figure II.4: Evolution de l'absorbance en fonction de la concentration du violet de gentiane.

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

II.2.3.1. Rapport solide-liquide :

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

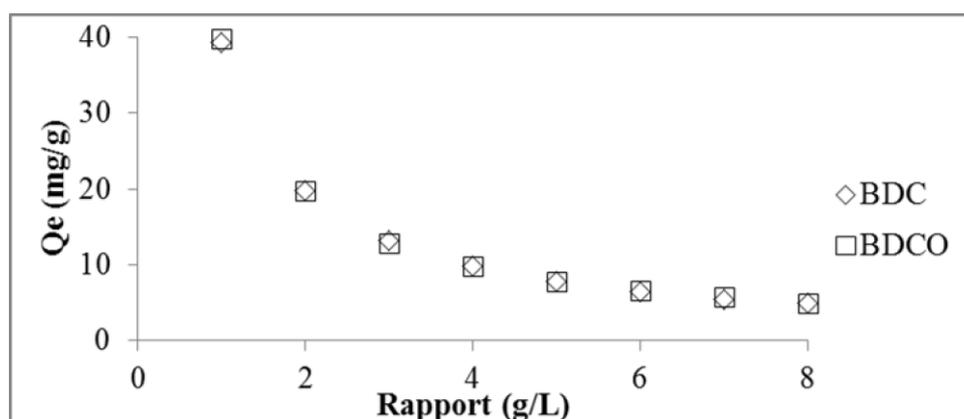


Figure II.5: L'influence du rapport solide/liquide sur l'adsorption du violet de gentiane par les bentonites modifiées. Conditions : $V=20$ ml, $C=40$ ml, $T=25^\circ\text{C}$, $t=2\text{H}$

D'après la figure II.5, on remarque, une diminution de la quantité du VG adsorbée à l'équilibre au fur et à mesure que la concentration solide/solution augmente, et cela pour l'ensemble des échantillons. La meilleure quantité adsorbée à l'équilibre, Q_e , est observée pour un rapport égal à 1. Ceci peut être expliqué par les hypothèses suivantes :

- 1- Tant que la quantité d'adsorbant ajoutée à la solution de colorant est faible, les cations du colorant peuvent accéder facilement aux sites d'adsorption. L'ajout d'adsorbant permet d'augmenter le nombre de sites d'adsorption mais les cations du colorant ont plus de difficultés à approcher ces sites à cause de l'encombrement;
- 2- Une grande quantité d'adsorbant crée des agglomérations de particules, d'où une réduction de la surface totale d'adsorption et, par conséquent, une diminution de la quantité d'adsorbant par unité de masse d'adsorbant [8].

II.2.3.2.Effet du pH :

Afin d'étudier l'influence du pH sur la rétention du violet de gentiane par les bentonites modifiées, nous avons pris un intervalle du pH de 2 à 12. La figure II.6 met évidence l'évolution de la quantité de VG adsorbée à l'équilibre, Q_e (mg), en fonction du pH par BDC et BDCO.

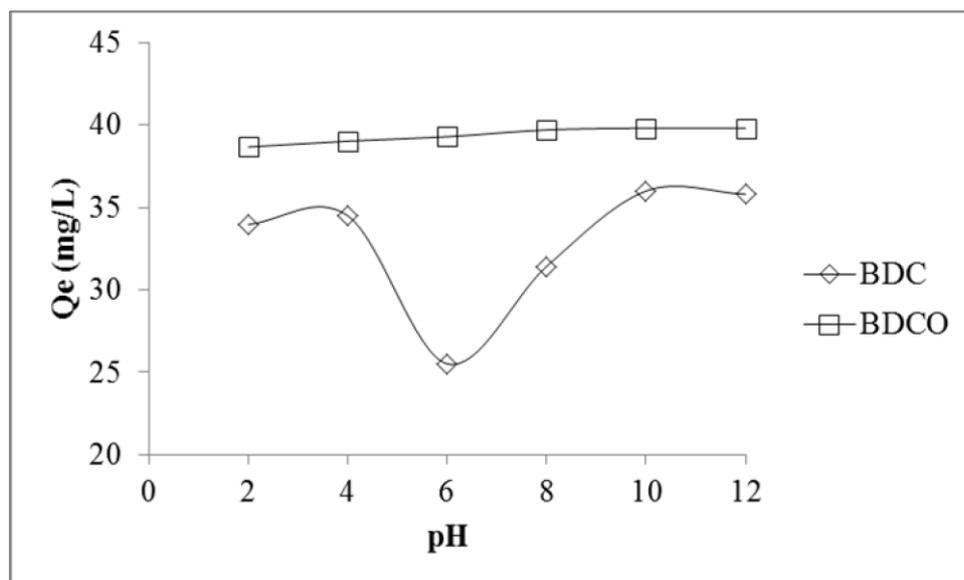


Figure II.6 : Effet du pH sur l'adsorption du violet de gentiane par la bentonite modifiée

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

Le pH de la solution du colorant affecte plusieurs éléments tels que: la charge de la surface de l'adsorbant, le degré d'ionisation des matériaux, la dissociation des groupes fonctionnels sur les sites actifs de l'adsorbant et la structure de la molécule du colorant [9]. Comme le montre la figure 4, la capacité d'adsorption de VG par BDCO n'est pas influencée par l'augmentation du pH. Tandis que, pour bentonite modifiée par DMSO et CTAB, BDC, elle a diminué avec l'augmentation du pH et cela sur une gamme de pH allant de 2 à 6, au-delà elle a augmenté. Cette diminution peut être expliquée par le fait à $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$, l'adsorption du violet de gentiane est

faible, cela est attribué à la répulsion électrostatique entre la bentonite modifiée (BDC) chargée positivement et le colorant cationique VG. Par contre à $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$, une accentuation de l'adsorption du violet de gentiane a été observée. Ceci est dû à l'attraction électrostatique entre l'argile modifiée chargée négativement et le colorant chargé positivement. Des résultats similaires ont été lors de l'adsorption de cristal violet et de bleu de méthylène sur des feuilles d'azolla et de figuier modifiées avec des nanoparticules d'oxyde de fer [10]. Pour la suite de l'expérimentation, nous avons opté pour un $\text{pH}=10$.

II.2.3.3. Temps de contact :

L'évolution de la quantité du violet de gentiane adsorbée, par la bentonite modifiée par DSMO-CTAB et DMSO-CTAB-ZnCr₂O₄, en fonction du temps d'agitation sont représentées sur la figure II.5 et cela pour une concentration initiale du VG égale à 40 mg/L.

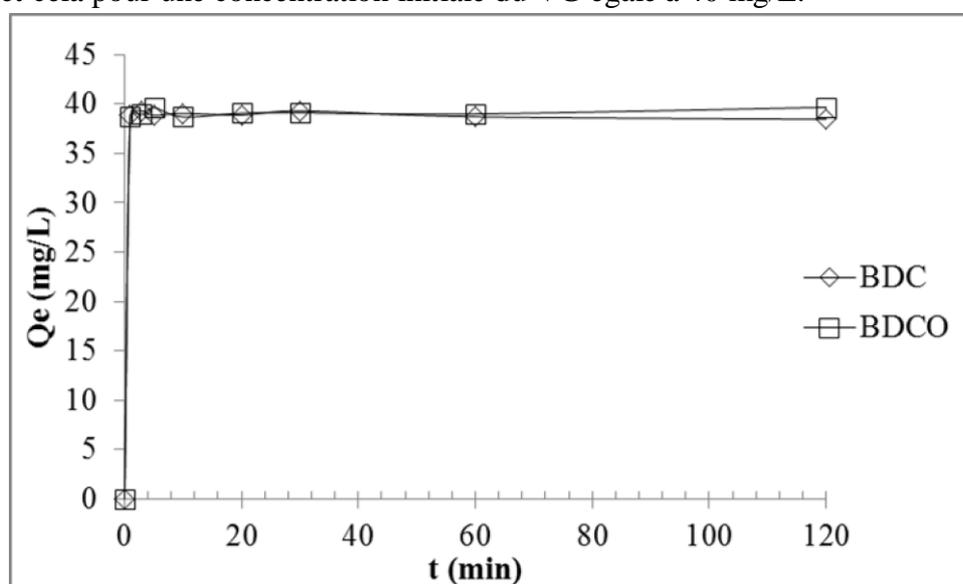


Figure II.5 : L'effet du temps de contact sur la fixation du violet de gentiane par la bentonite

Modifiée. **Conditions :** $V=20\text{ml}$, $R(S/L)=1$, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=10$.

D'après le cheminement de la courbe, on observe une augmentation de la quantité adsorbée du VG à 25°C dans les dix premières minutes pour les deux matériaux, au-delà elle se stabilise. Le temps d'équilibre est de 60 minutes pour l'ensemble des échantillons.

II.2.4. Etude cinétiques :

L'étude cinétique est réalisée pour évaluer la vitesse de réaction et le mécanisme d'adsorption du violet de gentiane par bentonite modifiées. Trois modèles simplifiés sont utilisés, modèle pseudo-premier-ordre, pseudo-second-ordre, modèle de la diffusion intra particulaire

II.2.4.1 Modèle de pseudo premier ordre :

Les paramètres de linéarisation du modèle de pseudo premier ordre sont représentés dans le tableau II.1

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

Adsorbant	Modèle de pseudo-premier ordre				
	$Q_{t \text{ exp}}(\text{mg/g})$	$Q_{t \text{ cal}}(\text{mg/g})$	$K_1 (\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1})$	R^2	ERM%
BDC	39,348	7,614	-4,675	0,026	/
BDCO	39,687	0,363	0,025	0,039	/

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

II.2.4.2. Modèle de pseudo-second ordre :

Les paramètres de linéarisation du modèle de pseudo second ordre figurent dans le tableau II.2 et sur la figure II.6.

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

Adsorbants	$Q_{t \text{ exp}} (\text{mg/g})$	$Q_{t \text{ cal}}(\text{mg/g})$	$K_2 (\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1})$	h (mg/g.min)	R^2	ERM%
BDC	39,349	39,216	0,232	357,143	0,999	2,144
BDCO	39,687	39,683	0,120	188,679	0,999	3,474

Les résultats montrent que l'adsorption VG suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre. Les coefficients de détermination, R^2 , tendent vers 1 et des erreurs relatives moyennes très faibles. Ce qui confirme que ce modèle décrit la cinétique d'adsorption du violet de gentiane par la bentonite modifiée par DMSO-CTAB et DMSO-CTAB-ZnCr₂O₄.

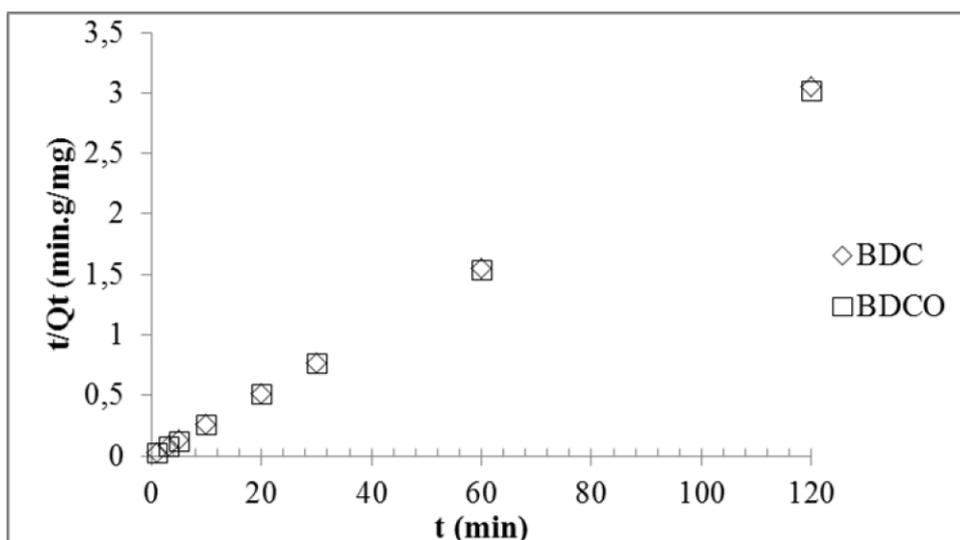


Figure II.6 : Application du modèle de pseudo second - ordre à l'adsorption du VG par les bentonites modifiées BDC et BDCO

En considérant la vitesse initiale d'adsorption, h , le solide BDC adsorbe rapidement le violet de gentiane comparativement à la bentonite modifiée BDCO. Ce modèle a été appliqué avec succès lors de l'adsorption du violet de gentiane et du bleu de méthylène par de la silice microporeuse [11].

II.2.4.3. Modèle de diffusion intraparticulaire :

Les résultats du modèle de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du violet de gentiane par la bentonite modifiée sont représentés sur la figure II.7 et le dans tableau II.3.

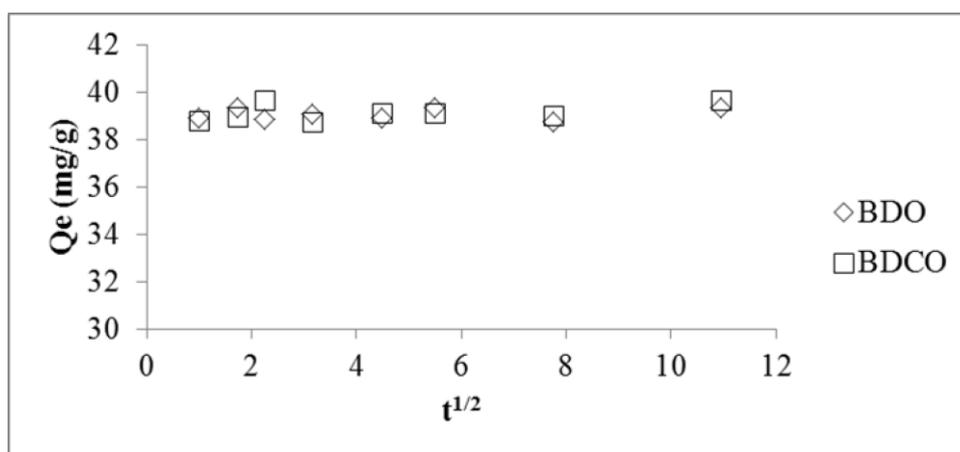


Figure II.7 : Application du modèle diffusion intra particulaire à l'adsorption du violet de gentiane par la bentonite modifiée.

Selon le tableau II.3, on observe que les coefficients de corrélation relatifs à la diffusion intra particulaire tendent vers 1 avec des erreurs relatives moyennes très faibles, cela confirme la validité de ce modèle. Ce modèle a été appliqué avec succès lors de l'adsorption du violet de gentiane par du charbon actif [12].

Tableau II.3 : Paramètres cinétiques du modèle de diffusion intraparticulaire

Adsorbants	Diffusion intra particulaire				
	$Q_{exp}(mg/g)$	$K_{id}(mg/g \text{ min}^{1/2})$	$l (mg/g)$	R^2	ERM%
BDC	39,349	0,225	38,364	1	1,542
BDCO	39,687	0,022	39,034	1	0,621

La pente du second tronçon caractérise la constante de vitesse de la diffusion intra particulaire, k_{id} , l'ordonnée à l'origine, l , représentant l'épaisseur de la couche limite. Les valeurs K_{id} de évoluent selon les séquences :

$$K_{id}(\text{BDC}) > K_{id}(\text{BDCO})$$

L'épaisseur de la couche limite, l , décroît selon les séquences suivantes :

$$(l_{\text{BDCO}}) > (l_{\text{BDC}})$$

II.3. Isothermes d'adsorption:

Les isothermes d'adsorption du violet de gentiane à 25°C, 40°C et 50°C, par les bentonites modifiées sont représentées sur la figure II.8. En coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant (mg/g) en fonction de la quantité de VG restant dans la solution d'équilibre (mg/L). Dans l'intervalle des températures considérées, mettent en évidence une diminution de la quantité adsorbée entre 25 et 50°, ce qui nous laisse à suggérer que l'adsorption du violet de gentiane par les bentonites modifiées est exothermique.

Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles et al [13] en 4 principales classes, pour les solutés à solubilité limitée. En utilisant cette classification, les isothermes expérimentales obtenues sont de type **S**.

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

arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption.

II.3.1. Modèle de Langmuir :

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

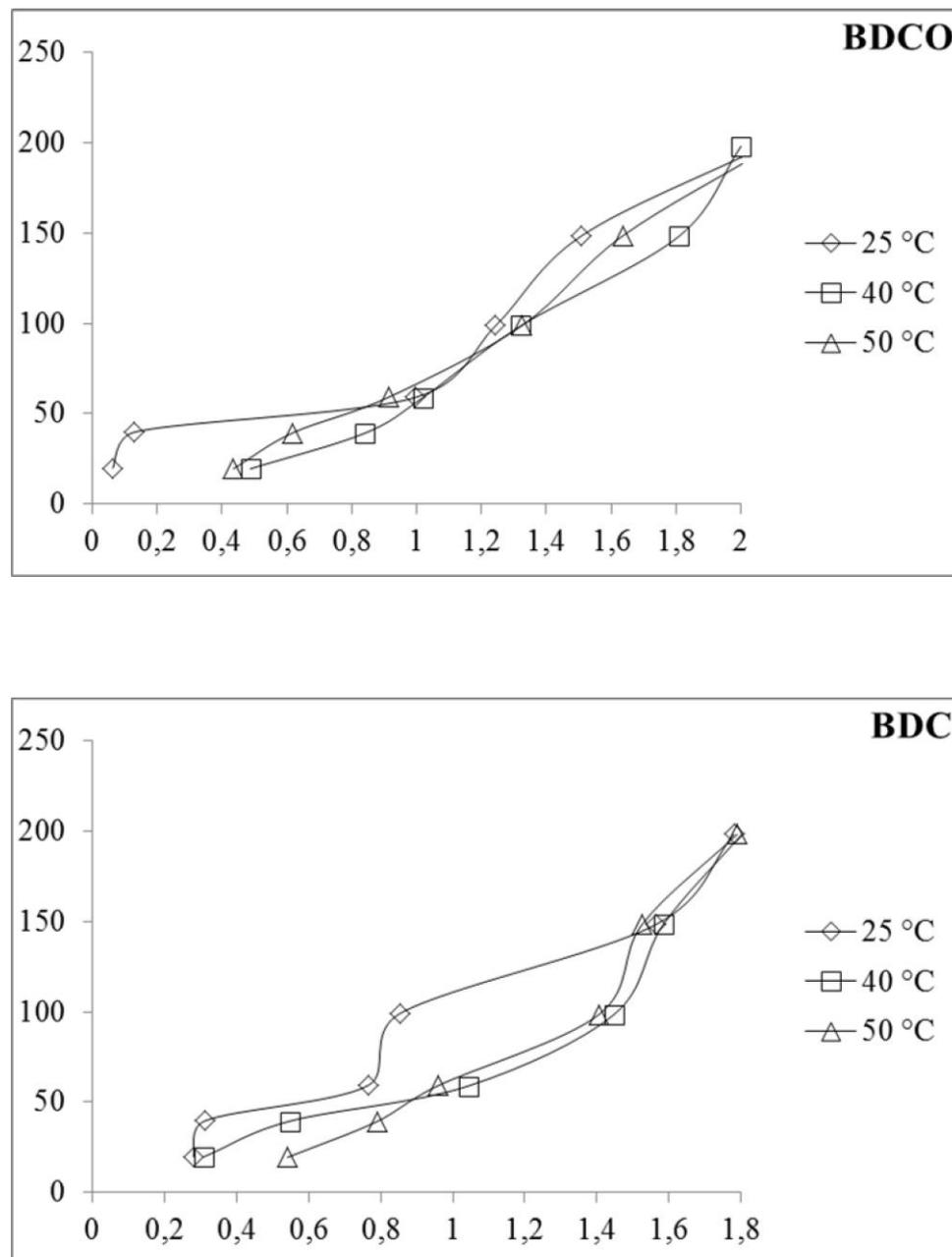


Figure II.8 : Isothermes d'adsorption du VG par la bentonite modifiée par DMSO-CTAB et par DMSO-CTAB-ZnCr₂O₄

Tableau II.4: paramètre de linéarisation du modèle de Langmuir par la bentonite modifiée par DMSO-CTAB et par DMSO-CTAB-ZnCr₂O₄.

Echantillons	T (°C)	Q _m (mg/g)	K _L (l/mg)	R ²	ERM %
BDC	25	-833,333	-0,103	0,085	18,165
	40	-285,714	-0,198	0,426	15,261
	50	-72,993	-0,424	0,903	11,427
BDCO	25	-232,558	0,843	0,404	44,516
	40	-105,263	-3,333	0,928	67,637
	50	-166,667	-0,276	0,792	63,786

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

II.3.2. Modèle de Freundlich :

La relation de type Freundlich est souvent utilisée pour restituer graphiquement les données d'adsorption empirique dans une représentation graphique Ln (Q_e) en fonction de Ln (C_e). Les paramètres linéarisation de ce modèle sont représentés sur le tableau ci-dessous

Tableau II.5: paramètre de linéarisation du modèle de Freundlich par la bentonite modifiée par DMSO-CTAB et par DMSO-CTAB-ZnCr₂O₄.

Echantillons	T (°C)	N	K _f (L/mg)	R ²	ERM %
BC	25	0,937	99,206	0,929	18,421
	40	0,830	76,089	0,943	16,979
	50	0,527	61,732	0,987	6,316
BCO	25	1,806	98,593	0,882	24,370
	40	0,608	58,968	0,991	6,882
	50	0,696	69,561	0,993	5,776

D'après les valeurs du coefficient de corrélation R² qui dépasse 0,882 et les faibles valeurs de l'erreur relative moyenne, on peut dire que le modèle de Freundlich décrit mieux l'ensemble nos isothermes expérimentales relatives à l'adsorption du VG par la bentonite modifiée comparativement au modèle de Langmuir.

II.3.3. Modèle de Sips (Freundlich-Langmuir) :

L'ajustement des paramètres Q_s, K_s et n, par régression non linéaire, nous a permis de déterminer les isothermes théoriques et de les comparer à l'expérience. Les figures II.9 et II.10, montrent une bonne corrélation entre les données expérimentales et celles obtenues à travers le modèle de Sips. Les paramètres d'optimisation du modèle de Sips sont représentés dans le tableau II.6.

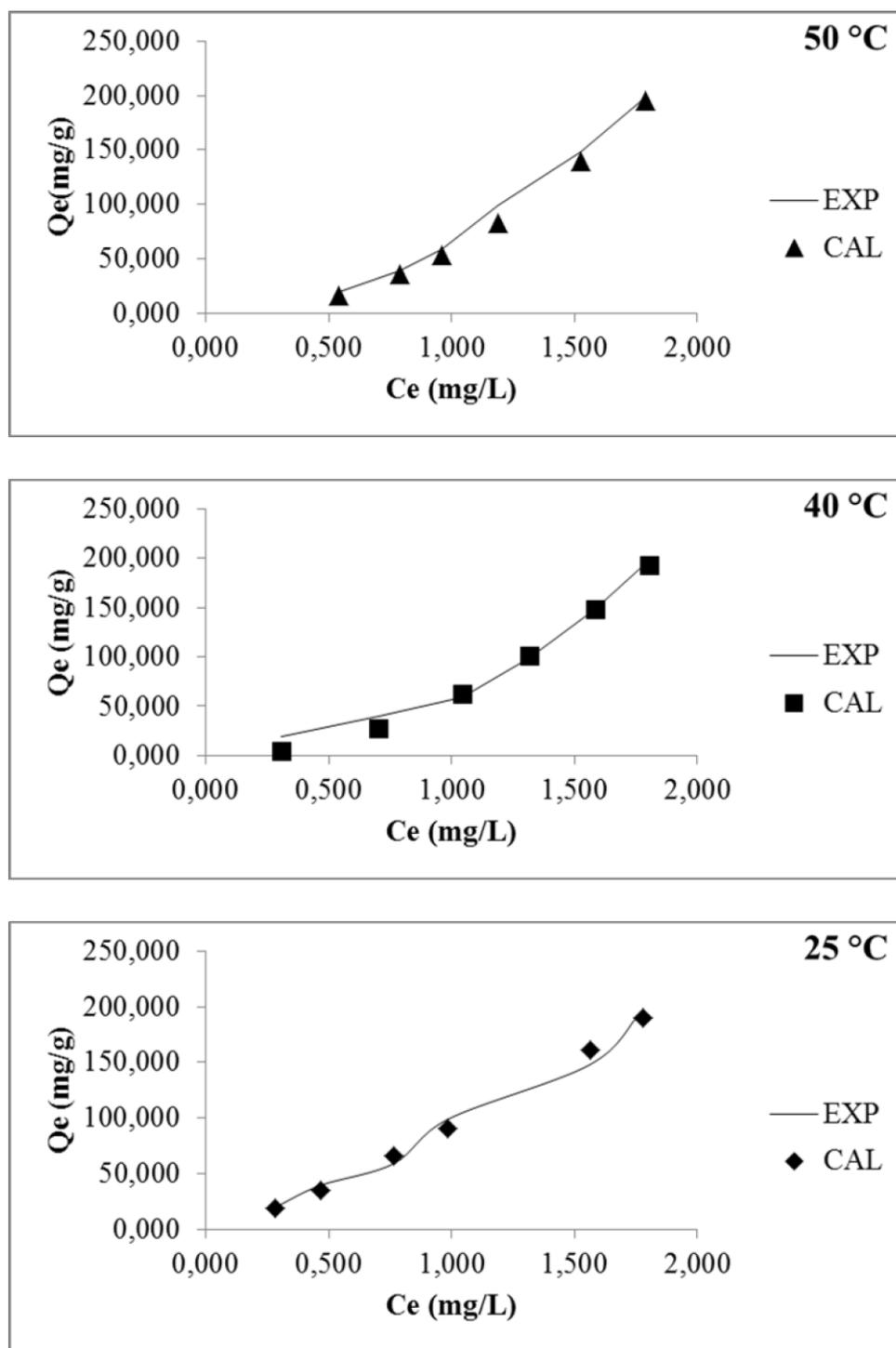


Figure II.9 : Isothermes du modèle de Sips (—) données expérimentales et (. . .) appliqué à la bentonite modifiée par DMSO-CTAB, pour le VG. Conditions expérimentales: volume de solution = 20 mL, masse d'adsorbant = 20 mg, pH = 10, temps de contact 1H.

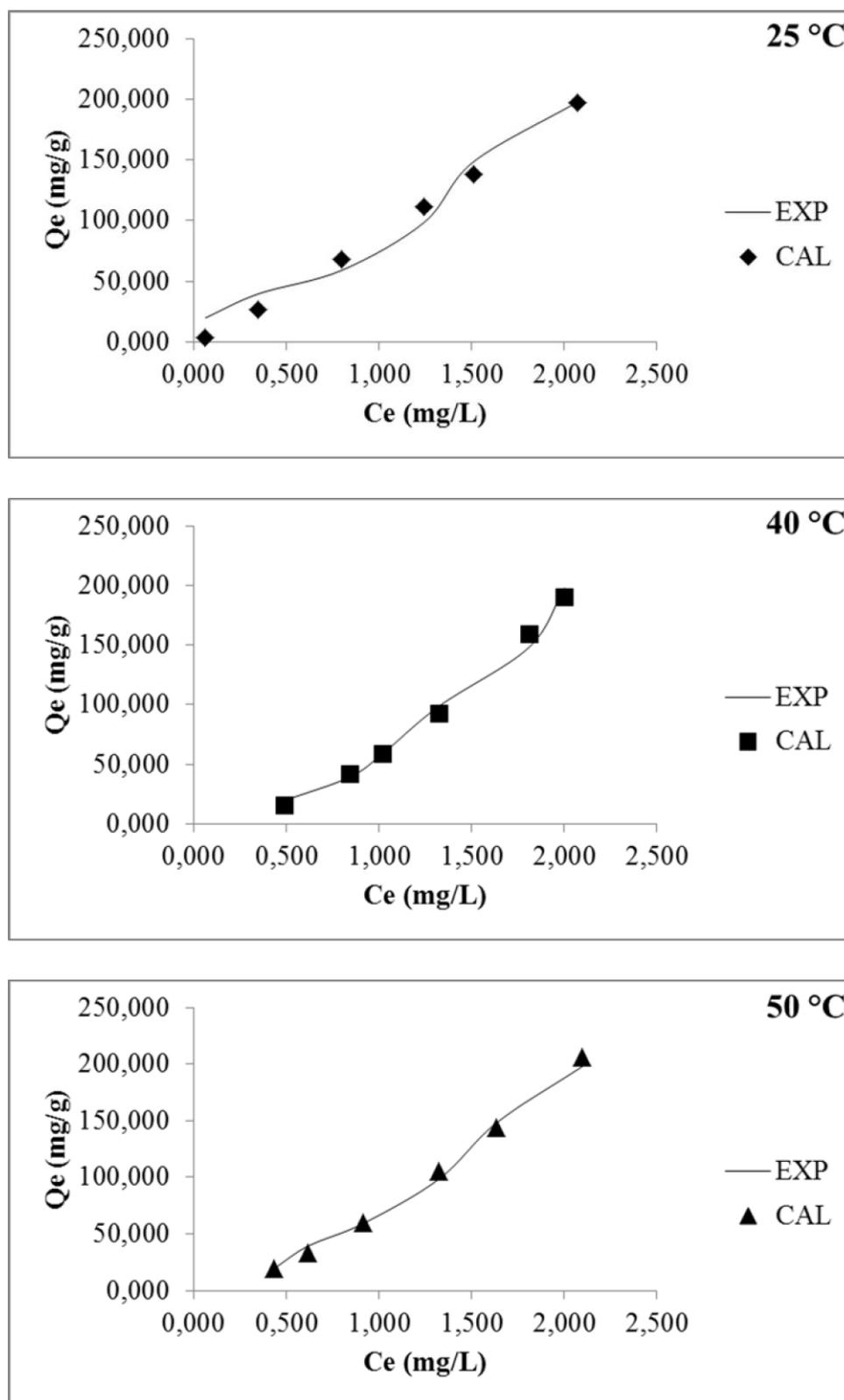


Figure II.10 : Isothermes du modèle de Sips (—) données expérimentales et (. . .) appliqué à la bentonite modifiée par DMSO-CTAB-ZnCr₂O₄, pour le VG. Conditions expérimentales: volume de solution = 20 mL, masse d'adsorbant = 20 mg, pH = 10, temps de contact 1H.

Tableau II.6: paramètre de linéarisation du modèle de Sips (Freundlich-Langmuir) par la bentonite modifiée par DMSO-CTAB et DMSO-CTAB-ZnCr₂O₄.

Echantillon	BDC			BDCO		
	25	40	50	25	40	50
T (°C)						
Qm	280731,74	975719,62	1210368,49	157007,84	11267,43	26656,82
Ks	0,002	0,009	0,008	0,001	0,049	0,019
N	0,803	0,486	0,480	0,894	0,571	0,665
R²	0,984	0,991	0,995	0,975	0,989	0,995
ERM (%)	7,839	19,248	9,903	25,523	7,020	5,224

D'après le tableau II.6, l'ajustement des données expérimentales par le modèle de Sips montre qu'il est plus applicable vu les valeurs de coefficients de corrélation qui dépassent 0,97 et les faibles valeurs de l'erreur relative moyenne (ERM% < .26%).

II.4. Grandeurs thermodynamiques :

Les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie libre standard (ΔG), l'enthalpie standard (ΔH) et l'entropie standard (ΔS) aident à prédire la spontanéité du processus d'adsorption. De manière générale, les phénomènes d'adsorption s'accompagnent toujours d'effets thermiques [18], qui peuvent être exothermiques ($\Delta H < 0$) ou endothermiques ($\Delta H > 0$). Parmi eux, la mesure de la chaleur ΔH est le principal critère permettant de distinguer la chimisorption de la physisorption. La figure II.11 présente l'influence de l'inverse de la température sur le coefficient de distribution.

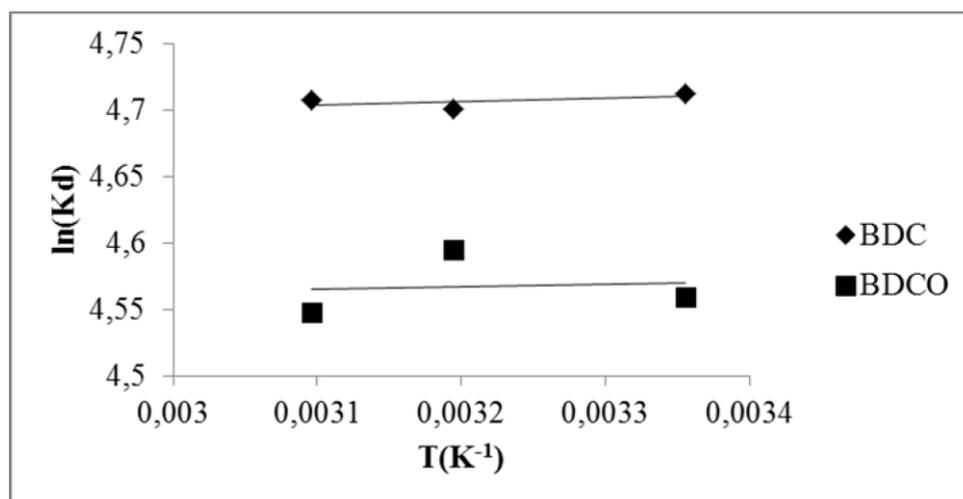


Figure II.11: Variation du coefficient de distribution en fonction de $1/T$ des bentonites modifiées BDC et BDCO.

Les chaleurs d'adsorption ΔH° , ΔS° et ΔG° sont données en tableau II.7.

Tableau II.7: Grandeurs thermodynamiques des bentonites modifiées

Echantillon	ΔH (kJ/mole)	ΔS (kJ/mole.K)	ΔG (kJ/mole)		
			25°C	40°C	50°C
BDC	-0,203	0,038	-11,670	-12,247	-12,632
BDCO	-0,158	0,037	-11,323	-11,885	-12,260

Les valeurs négatives de ΔG° impliquent la spontanéité du processus de physisorption. Cependant, l'énergie de Gibbs augmente avec l'augmentation de la température pour les deux matériaux, indiquant l'augmentation de ce caractère spontané. Les valeurs négatives de ΔH° montre que l'adsorption du VG est de nature exothermique et qu'une augmentation de la température défavorise le processus. Les valeurs positives de ΔS° suggèrent des systèmes adsorbat-adsorbant beaucoup plus désordonnés situés à l'interface solide/liquide [14]. Les molécules du violet de gentiane sont très plus chaotiques à l'état adsorbé qu'en solution [15,16].

Références:

- [1] Zahaf, F., Dali, N., Marouf, R., Ouadjenia, F., & Schott, J. (2016). Application of hydroxy-aluminum-and cetyltrimethylammonium bromide-intercalated bentonite for removing acid and reactive dyes. *Desalination and Water Treatment*, 57(44), 21045-21053.
- [2] Salaa, F., Bendenia, S., Lecomte-Nana, G. L., & Khelifa, A. (2020). Enhanced removal of diclofenac by an organohalloysite intercalated via a novel route: Performance and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 396, 125226.
- [3] Kadi, S., Lellou, S., Marouf-Khelifa, K., Schott, J., & Khelifa, A. (2018). Cadmium (II) and lead (II) removal from aqueous solutions by heat-treated Algerian halloysite. *Desalination and Water Treatment*, 113, 213-226.
- [4] Kadi, S., Lellou, S., Marouf-Khelifa, K., Schott, J., Gener-Batonneau, I., & Khelifa, A. (2012). Preparation, characterisation and application of thermally treated Algerian halloysite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 158, 47-54.
- [5] Yazdanbakhsh, M., Khosravi, I., Goharshadi, E. K., & Youssefi, A. (2010). Fabrication of nanospinel ZnCr₂O₄ using sol-gel method and its application on removal of azo dye from aqueous solution. *Journal of hazardous materials*, 184(1-3), 684-689.
- [6] Lellou, S., Kadi, S., Ouadjenia, F., Benhebal, H., Schott, J., & Marouf, R. (2021). Synthesis and application of montmorillonite nanocomposites/phenolic resins for the elimination of Basic Blue 41. *Desalination and Water Treatment*, 218, 389-400.
- [7] Mall, I. D., Srivastava, V. C., Agarwal, N. K., & Mishra, I. M. (2005). Adsorptive removal of malachite green dye from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon-kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 264(1-3), 17-28.
- [8] Lellou, S., Kadi, S., Guemou, L., Schott, J., & Benhebal, H. (2020). Study of methylene blue adsorption by modified kaolinite by dimethyl sulfoxide. *EcolChemEng S*, 27, 225-39.
- [9] Lellou, S., Kadi, S., Guemou, L., Schott, J., & Benhebal, H. (2020). Study of methylene blue adsorption by modified kaolinite by dimethyl sulfoxide. *EcolChemEng S*, 27, 225-39.
- [10] Alizadeh, N., Shariati, S., & Besharati, N. (2017). Adsorption of crystal violet and methylene blue on azolla and fig leaves modified with magnetite iron oxide nanoparticles. *International Journal of Environmental Research*, 11(2), 197-206
- [11] Li, Y., Wang, S., Shen, Z., Li, X., Zhou, Q., Sun, Y., ...& Gao, Q. (2020). Gradient adsorption of methylene blue and crystal violet onto compound microporous silica from aqueous medium. *ACS omega*, 5(43), 28382-28392.

- [12] Foroutan, R., Peighambaroust, S. J., Peighambaroust, S. H., Pateiro, M., & Lorenzo, J. M. (2021). Adsorption of crystal violet dye using activated carbon of lemon wood and activated carbon/Fe₃O₄ magnetic nanocomposite from aqueous solutions: a kinetic, equilibrium and thermodynamic study. *Molecules*, 26(8), 2241.
- [13] Giles, C. H. (1960). Studies in adsorption: Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J. chem. Soc.*, 111, 3973-3993.
- [14] Gupta, S. S., & Bhattacharyya, K. G. (2008). Immobilization of Pb (II), Cd (II) and Ni (II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium. *Journal of environmental management*, 87(1), 46-58.
- [15] Weil, K. G. (1981). MJ Jaycock, GD Parfitt: *Chemistry of Interfaces*. Ellis Horwood Limited Publishers, Chichester 1981. 279 Seiten, Preis:£ 27, 50.
- [16] Gupta, V. K., Gupta, M., & Sharma, S. (2001). Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud—an aluminium industry waste. *Water research*, 35(5), 1125-1134.

Conclusion générale

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

La bentonite de M'Zila a été modifiée par CTAB-DMSO et DMSO-CTAB-ZnCr₂O₄. Nos matériaux BC et BDC ont été caractérisés par diffraction des rayons X. Cette dernière a confirmé que les modifications par ces composés chimiques ont provoqué des changements considérables au sein de notre argile. Effectivement les modifications par DMSO-CTAB a provoqué une intercalation du plan réticulaire 001 de montmorillonite engendrant l'augmentation de l'espace inter foliaire de 15,05 à 19,28 Å, avec un taux d'intercalation de 65,31 %. Pour la bentonite modifiée par DMSO-CTAB-ZnCr₂O₄(BDCO), on constate la disparition du pic caractéristique de la montmorillonite et l'apparition d'une nouvelle réflexion à 2θ égale à 3,41°, qui correspond à la distance inter foliaire de 25,89 Å. Cela est due au traitement thermique à 650°C qui entraîne la déshydroxylation de l'argile et la formation d'argiles pontées.

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

Les paramètres considérés suite à une optimisation sont un ratio solide/solution: 1g/L, pH de la solution: 10, temps de contact à l'équilibre: 1 h.

Pour déterminer la vitesse et le mécanisme contrôlant le phénomène d'adsorption, trois modèles cinétiques ont été mis à contribution, soit les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, diffusion intra particulaire. L'étude cinétique montre que la fixation du bleu tridactyle suit parfaitement le modèle de pseudo-ordre 2. Ce dernier suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant. La diffusion intra particulaire contribue également. Le modèle de Sips décrit très convenablement l'adsorption du bleu triacryl par les deux matériaux. Quelle que soit la température en $R^2 \geq 0,97$ l'erreur relative moyenne faible qui ne dépasse pas 26%.

Les valeurs négatives ΔH° et ΔG° indiquent que l'adsorption VG est exothermique et spontanée qu'une augmentation de la température désavantage le processus. Les valeurs positives de ΔS° pour les bentonites modifiées, suggère que la physisorption était plus désordonnée.

Afin de comprendre ce que les modifications chimiques ont provoqué au sein de nos matériaux, d'autres analyses sont nécessaires tels que BET, ATD/ATG et MEB.

Résumé :

Ce travail porte sur l'étude expérimentale d'adsorption du violet de gentiane par une bentonite de M'Zila qui a subi des modifications chimique par DMSO-CTAB et par DMSO-CTAB-ZnCr₂O₄. Ces argile sont été synthétisées, puis caractérisées par diffraction des rayons X (DRX) qui a confirmé que la modification par DMSO-CTAB a provoqué une intercalation du plan réticulaire 001 de montmorillonite engendrant une augmentation de l'espace inter foliaire de 15,05 à 19,28 Å, avec un taux d'intercalation de 65,31 %. Pour la bentonite modifiée par DMSO-CTAB-ZnCr₂O₄, on constate la disparition du pic caractéristique du de la montmorillonite et l'apparition d'une nouvelles réflexion à 2θ égale à 3,41°, qui correspond à la distance inter foliaire de 25,89 Å. Cela est due au traitement thermique à 650°C qui entraîner les dés hydroxylation de l'argile et la formation d'argiles pontées. Ces matériaux ont été utilisés comme supports adsorbant du violet de gentiane sous les conditions suivants : un rapport solide liquide : 1g/L, pH =10, temps de contact à l'équilibre: 1 h. La cinétique d'adsorption suit parfaitement le modèle du pseudo second ordre ainsi que celui de la diffusion intra particulaire. Les isothermes sont de type S, elles sont bien décrites par le modèle de Sips. Les paramètres thermodynamiques relatifs au système adsorbat/adsorbant étudié indiquent que le processus d'adsorption du violet est spontané, exothermique et désordonné.

Mots clés : bentonite de M'Zila, DMSO, CTAB, ZnCr₂O₄, adsorption, violet de

Abstract:

This work concerns the experimental study of the adsorption of gentian violet by a betonies from M'Zila which has undergone chemical modifications by DMSO-CTAB and by DMSO-CTAB-ZnCr₂O₄. These clays were synthesized, and then characterized by diffraction X-rays (XRD) which confirmed that the modification by DMSO-CTAB caused an intercalation of the reticular plane 001 of montmorillonite resulting in an increase in the interlayer space from 15,05 to 19,28 Å, with an intercalation rate of 65.31%. For the bentonite modified by DMSO-CTAB-ZnCr₂O₄, we note the disappearance of the peak characteristic of montmorillonite and the appearance of a new reflection at 2θ equal to 3.41°, which corresponds to the inter foliar distance of 25.89 Å. This is due to the heat treatment at 650°C which leads to the de hydroxylation of the clay and the formation of bridged clays. These materials were used as adsorbent supports for gentian violet under the following conditions: a solid-to-liquid ratio: 1 g/L, pH = 10, contact time at equilibrium: 1 h. The adsorption kinetics perfectly follows the pseudo second order model as well as that of intra particle diffusion. The isotherms are of type S; they are well described by the Sips model. The thermodynamic parameters relating to the adsorbate/adsorbent system studied indicate that the violet adsorption process is spontaneous, exothermic and disordered.

Key words : M'Zila bentonite, DMSO, CTAB, ZnCr₂O₄, adsorption, gentian violet

ملخص:

يتناول هذا العمل الدراسة التجريبية لامتزاز بنفسجي الجنطيانا بواسطة طين مزيلة الذي خضع لتعديلات كيميائية بواسطة DMSO-CTAB و DMSO-CTAB-ZnCr₂O₄، ثم تميزت بحيود الأشعة السينية (XRD) مما أكد أن التعديل بواسطة DMSO-CTAB تسبب في إقحام المونت موريلونيت مما تسبب في زيادة مساحة الطبقة البينية من 05,15 إلى 19,28 Å، بمعدل إقحام 65.31 % بالنسبة للبنتونيت المعدل بواسطة DMSO-CTAB-ZnCr₂O₄، فإن اختفاء خاصية الذروة للمونت موريلونيت وظهور انعكاس جديد عند 2θ يساوي 3,41 درجة، الذي يتوافق مع المسافة القاعدية البالغة 25,89 Å. ويرجع ذلك إلى المعالجة الحرارية عند 650 درجة مئوية مما يؤدي إلى إزالة الهيدروكسيل من الطين وتشكيل الطين الجسور. تم استخدام هذه المواد لامتزاز بنفسجي الجنطيانا في ظل الظروف التالية: نسبة سائلة صلبة: 1 غ / ل، درجة

الحموضة = 10 ، وقت التلامس عند التوازن: 1 ساعة. تتبع حركية الامتزاز و قد أوضحت نتائج الدراسة الحركية للامتزاز بأنها تتبع نموذج النظام الزائف الثاني تماماً وكذلك نموذج الانتشار الداخلي. تكون متساوي الحرارة من النوع S ، وقد تم وصفها جيداً بواسطة نموذج Sips. تشير المعلمات الديناميكية الحرارية إلى أن عملية الامتصاص البنفسجي تلقائية وطاردة للحرارة ومضطربة من قبل جميع المواد

الكلمات المفتاحية: بنتونيت مزيلة، DMSO، CTAB، $ZnCr_2O_4$ ، الامتزاز، بنفسجي الجنطيانا.