

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

THESE

Présentée pour l'obtention du diplôme de

Doctorat en Sciences

Domaine : Sciences et Technologie

OPTION : Génie chimique

Par

M^{lle} : GOMRI Fatima

Thème

Etude des interfaces solide-liquide : Application à l'adsorption des micropolluants

Soutenue le : 26/04/2017

devant la commission d'examen :

Professeur NACEF Saci

UFAS

Président

Professeur KAMEL Rida

Université de Jijel

Examineur

Dr BOUREMAD Farida

Université de Jijel

Examineur

Professeur KAHOUL Abdelkarim

UFAS

Examineur

Professeur BOUTAHALA Mokhtar

UFAS

Rapporteur

Professeur ZIMNY Thierry

Université de Lorraine

Co-Rapporteur

Remerciements

Avant tout, je remercie Allah pour tout le courage qu'il m'a donné pour mener à bien et jusqu'au bout ce modeste travail.

*Mes remerciements les plus vifs vont à mon encadreur le Professeur **Mokhtar BOUTAHALA** pour son encadrement, sa disponibilité et son aide.*

*Je tiens à exprimer ma gratitude envers le Professeur **Gisèle FINQUENEISEL** et le Professeur **Thierry ZIMNY** directeur de l'IUT, Laboratoire de Chimie et Physique Approche Multi-échelle des Milieux Complexes (LCPA2MC) de Saint avold, pour m'avoir permis de compléter ma thèse en m'accueillant au sein de leur laboratoire.*

*Mes remerciements vont aussi au Professeur **Antonio GIL**, qui m'a accueilli dans son laboratoire lors de mes stages et qui m'a exprimé sa confiance en me permettant de rester pour effectuer ce travail de thèse. Merci à **Sophia A. Korili**.*

*Je remercie tout particulièrement M^{me} **Hassina Zaghouane-BOUDIAF** pour son aide et sa disponibilité.*

Je souhaite exprimer ma reconnaissance envers le Ministère d'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique de mon gouvernement qui a accepté de financer ce travail et à participer à ma formation de chercheur.

*Je remercie Mr **NACEF Saci**, Mr **KAMEL Rida**, Mme **BOUREMAD Farida** et Mr **KAHOUL Abdelkarim** d'avoir pris le temps de lire ce manuscrit et de juger ce travail en acceptant de faire partie des membres du jury.*

*J'exprime également mes sincères remerciements à tous les membres du laboratoire de Génie des Procédés Chimiques (LGPC), techniciens et chercheurs qui, de près ou de loin, ont apporté leur contribution à l'élaboration de ce mémoire. Je voudrais également remercier M^{lle} **TIAR chafia** pour son aide.*

Je tiens à remercier chaleureusement toute l'équipe du : laboratoire de Chimie appliqué en Espagne et le laboratoire de Chimie et Physique en France pour leur accueil, leur aide et tous les bons moments que j'ai pu passer pendant mes séjours.

Enfin, je tiens à remercier profondément mes parents et ma famille qui m'ont soutenu pendant mes longues études. Merci de m'avoir permis de faire ce que j'aime et de m'avoir aidé à pouvoir le faire encore longtemps.

Merci à tous ceux qui m'ont aidé et m'ont permis d'avancer.....

Table des matières

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre I : Etude bibliographique	4
I.1. Les argiles cationiques	4
<i>I.1.1. Structure</i>	4
*Les minéraux de type 1/1 (T-O)	4
*Les minéraux de type 2/1 (T-O-T)	5
* Les Minéraux argileux T-O-T-O ou 2/1/1	6
* Les Minéraux argileux T-O-T-O ou 2/1/1	6
<i>I.1.2. Caractéristiques physiques des argiles</i>	7
i) La capacité d'échange cationique (CEC).....	7
ii) La surface spécifique.....	9
iii) Le gonflement	10
<i>I.1.3. Traitement des argiles</i>	10
<i>I.1.3.1. Activation acide</i>	11
<i>I.1.3.2. Organophilisation des argiles</i>	12
<i>I.1.3.3. Les composites à base d'alginate</i>	14
I.2. Les argiles anioniques	16
<i>I.2.1. Structure</i>	16
<i>I.2.1.1. Description</i>	16
<i>I.2.1.2. Formule</i>	17
<i>I.2.2. Méthodes de synthèse</i>	18
<i>I.2.3. Propriétés des HDLs</i>	19
I.3. Applications	19
<i>II.4.1. Généralités</i>	20
I.4. Les colorants	20
<i>II.4.2. Classifications des colorants</i>	21
<i>I.4.3. Toxicité des colorants</i>	22

I.5. Les substances humiques	24
<i>I.5.1. Structure des substances humiques et composition</i>	24
<i>I.5.2. Classification</i>	25
<i>a- Les acides fulviques</i>	25
<i>b- Les acides humiques</i>	26
<i>c- Les humines</i>	26
<i>I.5.3. Toxicité des acides humiques</i>	26
I.6. Méthodes de dépollution	27
✓ <i>La physisorption</i>	28
✓ <i>La chimisorption</i>	28
I.7. But de travail	29
Chapitre II : Préparation et caractérisation des argiles organophiles : Application à l'adsorption d'un colorant anionique (AB80) et d'un colorant cationique (Rh6G)	38
II.1. Introduction	38
II.2. Préparation des argiles cationiques	38
<i>II.2.1. Purification de la bentonite brute (B)</i>	38
<i>II.2.2. préparation de la bentonite sodique (BNa)</i>	38
<i>II.2.3. Activation de la bentonite sodique avec l'acide sulfurique (BNaA)</i>	39
<i>II.2.4. Préparations des argiles organophiles (organophilisation)</i>	39
<i>II.2.4.1. Protocole expérimentale</i>	40
II.3. Caractérisation physico-chimique des argiles cationiques	41
<i>II.3.1. Analyse élémentaire</i>	42
<i>II.3.2. DRX</i>	48
<i>II.3.3. IRTF</i>	49
<i>II.3.4. BET</i>	51
<i>II.3.5. Points isoélectriques (pH_{PCN})</i>	54
II.4. Etude de l'élimination de l'acide bleu 80 (AB80) et de la rhodamine 6G (Rh6G) sur les argiles cationiques	56
<i>II.4.1. Propriétés physico – chimiques des colorants</i>	56
<i>a/ L'Acide Bleu 80</i>	56
<i>b/ La rhodamine 6G</i>	57

<i>II.4.2. Courbes d'étalonnage</i>	58
<i>II.4.3. Protocole expérimentale d'adsorption</i>	59
<i>II.4.4. Cinétique d'adsorption de l'AB80 et de la Rh6G sur les matériaux</i>	59
<i>II.4.4.1. L'Effet du pH sur l'adsorption de deux colorants (AB80 et Rh6G) sur les bentonites sodiques organophiles et les bentonites sodiques activées organophiles</i>	60
<i>II.4.2.2. Cinétique d'adsorption de l'AB80 sur les bentonites sodiques organophiles (Temps de contact)</i>	62
<i>II.4.4.2. Cinétique d'adsorption de la Rh6G sur les bentonites sodiques organophiles (Temps de contact)</i>	63
<i>II.4.4.4. Etude de l'effet de l'activation et de la taille des surfactants</i>	64
<i>II.4.4.5. Etude de l'effet de la concentration de l'alkyl amine</i>	66
II.4.5. Modélisation de la cinétique	67
<i>II.4.5.1. Pseudo-premier ordre</i>	67
<i>II.4.5.2. Pseudo-second ordre</i>	67
<i>II.4.5.3. Modèle de la diffusion intraparticule</i>	68
<i>II.4.6. L'isotherme d'adsorption</i>	76
<i>II.4.6.1. Modélisation des isothermes d'adsorption</i>	78
<i>II.4.6.1.1. Modèle de Langmuir</i>	78
<i>II.4.6.1.2. Modèle de Freundlich</i>	79
<i>II.4.6.1.3. Modèle de Sips</i>	79
<i>II.4.6.1.4. Modèle de Toth</i>	79
Chapitre III : Synthèse et caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires :	91
Etude de l'élimination de l'acide bleu 80 (AB80) et de la rhodamine 6G (Rh6G)	
III.1. Introduction	91
III.2. Préparation des HDLs	91
<i>III.2.1. Synthèse de la phase Mg-Al-CO₃</i>	91
<i>III.2.2. Synthèse de la phase Mg</i>	92
<i>III.2.3. Calcination des phases anioniques (Mg-Al-CO₃, Mg-Fe-CO₃ et Mg-Alch-CO₃)..</i>	92
<i>III.2.4. Préparation des hydroxydes doubles lamellaires organophiles</i>	
III.3. Caractérisation physico-chimique des argiles anioniques (HDLs)	93
<i>III.3.1. DRX</i>	93
<i>III.3.2. IRTF</i>	97

<i>III.3.3. Points isoélectriques des argiles anioniques (pH_{PZC})</i>	99
III.4. Etude de l'élimination de l'acide bleu 80 (AB80) et de la rhodamine 6G (Rh6G) sur les argiles anioniques	100
<i>III.4.1. Protocole expérimentale d'adsorption</i>	101
<i>III.4.2. Cinétique d'adsorption de l'AB80 et de la Rh6G sur les argiles anioniques (Temps de contact)</i>	101
<i>III.4.2.1. Cinétique d'adsorption de l'AB80 sur les argiles anioniques calcinées (Temps de contact)</i>	101
<i>III.4.2.2. Cinétique d'adsorption de la Rh6G sur les argiles anioniques organophiles (Temps de contact)</i>	102
<i>III.4.3. L'Effet du pH sur l'adsorption de l'AB80 sur les argiles anioniques calcinées et de la Rh6G sur les argiles anioniques organophiles</i>	104
III.4.4. Modélisation de la cinétique	106
III.4.5. L'isotherme d'adsorption	115
III.4.6. Modélisation des isothermes d'adsorption	117
III.4.7. Analyse du mécanisme d'adsorption	119
III.4.8. Etude comparative entre la capacité d'adsorption des deux colorants (AB80 et Rh6G) sur les argiles anionique et cationique	121
Chapitre IV: Synthèse du composite (Alginate-Bentonite) ; Caractérisation et adsorption de la rhodamine (Rh6G) seule et en présence de l'acide humique (AH)	126
IV.1. Introduction	126
IV.2. Synthèse de l'alginate (A)	126
IV. 3. Synthèse du composite (Alginate-Bentonite brute)	126
IV.4. Caractérisation physico-chimique du composite	127
<i>IV.4.1. MEB et analyse élémentaire</i>	127
<i>IV.4.2. DRX</i>	129
<i>IV.4.3. IRTF</i>	130
<i>IV.4.4. BET</i>	131
<i>IV.4.5. Points isoélectriques des adsorbants (pH_{PZC})</i>	132
IV.5. Etude de l'élimination de la rhodamine 6G (Rh6G) et de l'acide humique (AH) sur le composite (système simple et binaire)	133
<i>IV.5.1. L'acide humique</i>	133

<i>IV.5.1.1. Propriétés physico – chimiques</i>	133
<i>IV.5.2. Protocole expérimentale d'adsorption</i>	135
<i>IV.5.3. Cinétique d'adsorption de la Rh6G et de l'AH sur le composite (Temps de contact)</i>	135
<i>IV.5.3.1. Adsorption de la rhodamine 6G (Rh6G) seule (Choix de l'adsorbant)</i>	136
<i>IV.5.3.2. Effet du pH</i>	137
<i>IV.5.3.3. Effet de la concentration de la rhodamine 6G (Rh6G)</i>	138
<i>IV.5.3.4. La cinétique d'adsorption de Rh6G sur le composite</i>	139
<i>IV.5.3.5. Mécanisme d'adsorption</i>	140
<i>IV.5.3.6. Analyse du mécanisme d'adsorption</i>	143
<i>IV.5.4. La cinétique d'adsorption de la Rh6G en présence de l'acide humique sur le composite</i>	145
<i>IV.5.5. Isothermes d'adsorption</i>	149
<i>IV.5.5.1. Modélisation des isothermes d'adsorption de la Rh6G seule et en présence de AH</i>	151
<i>IV.5.6. La régénération du composite</i>	153
IV.6. Conclusion	154
Conclusion générale	157
Perspectives	159

Liste des figures et des tableaux

Liste des figures

Figure I.1. Éléments structuraux de bases des argiles lamellaires: couches tétraédrique (a) et octaédrique.

Figure I.2. Représentation de la structure du feuillet d'argile T-O.

Figure I.3. Représentation de la structure du feuillet d'argile T-O-T.

Figure I.4. Représentation de la structure du feuillet de chlorite.

Figure I.5. Conformations probables des ions alkyl ammonium à la surface des feuillets.

Figure I.6. Mécanisme d'adsorption des colorant anioniques sur un composite.

Figure I.7. Représentation schématique d'une structure HDL.

Figure I.8. Structure modèle d'acide humique selon Stevenson(1982).

Figure I.9. Schéma de l'adsorption physique.

Figure II.1. Diagrammes de diffraction des rayons X : (a) B, BNa, BNaC18, BNaC16 et BNaph (b) BNa, BNaA, BNaAC18, BNaAC16 et BNaph.

Figure II.2. Représentation des différentes conformations des ions alkylammonium au sein de la galerie interfoliaire : a) monocouche, b) bicouche, c) arrangement pseudotrimoléculaire et d) arrangement paraffinique.

Figure II.3. Mécanisme d'une bentonite modifiée par un alkyl amine.

Figure II.4. Spectres IR des bentonites : (a) sodiques organophiles, (b) sodiques activées organophiles et (c) sodiques organophiles à différentes CEC.

Figure II.5. Isothermes d'adsorption/désorption des argiles modifiées.

Figure II.6. Points isoélectriques des matériaux.

Figure II.7. Droites d'étalonnage : (a) Rhodamine 6G (Rh6G) et (b) Acide Bleu 80 (AB80).

Figure II.8. L'effet du pH sur l'adsorption de l'AB80 sur : (a) bentonites sodiques organophiles et (b) bentonites sodiques activées organophiles (m=10mg, V=10mL, C₀=50mg/L, t=4h, T=23°C).

Figure II.9. L'effet du pH sur l'adsorption de la Rh6G sur : (a) bentonites sodiques organophiles et (b) bentonites sodiques activées organophiles (m=10mg, V=10mL, C₀=50mg/L, t=4h, T=23°C).

Figure II.10. Cinétique d'adsorption de l'AB80 sur les bentonites sodiques organophiles (m =10mg, V=10mL, C₀=50mg/L, pH=6.6, T=23°C)

Figure II.11. Cinétique d'adsorption de la Rh6G sur les bentonites sodiques organophiles (m =10mg, V=10mL, C₀=50mg/L, pH=6.09, T=23°C).

Figure II.12. Cinétique d'adsorption de l'AB80 sur les bentonites sodiques activées organophiles ($m=10\text{mg}$, $V=10\text{mL}$, $C_0=50\text{mg/L}$, $\text{pH}=6.6$, $T=23^\circ\text{C}$)

Figure II.13. Cinétique d'adsorption de la Rh6G sur les bentonites sodiques activées organophiles ($m=10\text{mg}$, $V=10\text{mL}$, $C_i=50\text{mg/L}$, $\text{pH}=6.09$, $T=23^\circ\text{C}$).

Figure II.14. Cinétique d'adsorption de (a) AB80 et (b) Rh6G sur les bentonites sodiques organophiles à différentes concentrations 1, 1.5 et 2 CEC ($C_0=50\text{ mg/L}$, $m=10\text{mg}$, $V=10\text{mL}$, $T=23^\circ\text{C}$).

Figure II.15. Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'AB80 sur les bentonites sodiques organophiles. (a) modèle de pseudo seconde ordre et (b) modèle de la diffusion intraparticule.

Figure II.16. Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'AB80 sur les bentonites sodiques activées organophiles. (a) modèle de pseudo seconde ordre et (b) modèle de la diffusion intraparticule.

Figure II.17. Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'AB80 sur les bentonites sodiques organophiles à différentes CEC. (a) modèle de pseudo seconde ordre et (b) modèle de la diffusion intraparticule.

Figure II.18. Modélisation de la cinétique d'adsorption de la Rh6G sur les bentonites sodiques organophiles. (a) modèle de pseudo seconde ordre et (b) modèle de la diffusion intraparticule.

Figure II.19. Modélisation de la cinétique d'adsorption de la Rh6G sur les bentonites sodiques activées organophiles. (a) modèle de pseudo seconde ordre et (b) modèle de la diffusion intraparticule.

Figure II.20. Modélisation de la cinétique d'adsorption de la Rh6G sur les bentonites sodiques organophiles à différentes CEC. (a) modèle de pseudo seconde ordre et (b) modèle de la diffusion intraparticule.

Figure II.21. Isothermes d'adsorption de l'AB 80 sur les bentonites sodiques organophiles ($m=10\text{mg}$, $V=10\text{mL}$, $t=4\text{h}$, $\text{pH}=6.6$, $T=23^\circ\text{C}$).

Figure II.22. Isothermes d'adsorption de la Rh6G sur les bentonites sodiques organophiles ($m=10\text{mg}$, $V=10\text{mL}$, $t=24\text{h}$, $\text{pH}=6.09$, $T=23^\circ\text{C}$).

Figure II.23. Modélisation de l'isotherme d'adsorption de l'AB80 sur les bentonites sodiques organophiles, activées organophiles et à différents CEC.

Figure II.24. Modélisation de l'isotherme d'adsorption de la Rh6G sur les bentonites sodiques organophiles et activées organophiles.

Figure II.25. Modélisation de l'isotherme d'adsorption de la Rh6G sur les bentonites sodiques organophiles à différents CEC.

Figure III.1. DRX des phases anioniques : (a) Mg-Al-CO₃, (b) Mg-Alch-CO₃ et (c) Mg-Fe-CO₃ avant, après calcination et après intercalation par SDS.

Figure III.2. Spectres infrarouge de la phase Mg-Al-CO₃ (a) avant, (b) après calcination, (c) SDS, (d) après intercalation par SDS.

Figure III.3. Spectres infrarouge de la phase Mg-Alch-CO₃ (a) avant, (b) après calcination, (c) SDS et (d) après intercalation par SDS.

Figure III.4. Spectres infrarouge de la phase Mg-Fe-CO₃ (a) avant, (b) après calcination, (c) SDS et (d) après intercalation par SDS.

Figure III.5. Points isoélectriques des argiles anioniques calcinées et organophiles.

Figure III.6. Cinétique d'adsorption à différentes concentration de l'AB80 sur : (a) Mg-Fe calcinée, (b) Mg-Al calcinée (m=10mg, V=10mL, pH=6.6, T=23°C).

Figure III.7. Cinétique d'adsorption à différentes concentrations de la Rh6G sur : (a) Mg-Fe-SDS, (b) Mg-Al-SDS et (c) Mg-Alch-SDS (m=10mg, V=10mL, pH=6.09, T=23°C).

Figure III.8. L'effet du pH sur l'adsorption de l'AB80 sur les argiles anioniques (m=10mg, V=10mL, C₀=50mg/L, t=4h, T=23°C).

Figure III.9. L'effet du pH sur l'adsorption de la Rh6G sur les argiles anioniques organophiles (m=10mg, V=10mL, C₀=10mg/L, t=4h, T=23°C).

Figure III.10. Schéma présentant les différents types d'interactions entre l'agent tensioactif et la surface de l'hydrotalcite.

Figure III.11. Schéma présentant le mécanisme d'adsorption entre le colorant et l'HDL organophile.

Figure III.12. Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'AB80 en fonction de la concentration sur la phase Mg-Fe calcinée.

Figure III.13. Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'AB80 en fonction de la concentration sur la phase Mg-Al calcinée.

Figure III.14. Modélisation de la cinétique d'adsorption de la Rh6G en fonction de la concentration sur la phase Mg-Fe-SDS.

Figure III.15. Modélisation de la cinétique d'adsorption de la Rh6G en fonction de la concentration sur la phase Mg-Al-SDS.

Figure III.16. Modélisation de la cinétique d'adsorption de la Rh6G en fonction de la concentration sur la phase Mg-Alch-SDS.

Figure III.17. Isothermes d'adsorption de l'AB80 sur les argiles anioniques non calcinée et calcinée (m=10mg, V=10ml, t=4h, pH=6.6, T=23°C).

Figure III.18. Isothermes d'adsorption de la Rh6G sur les argiles anioniques organophiles (m=10mg, V=10ml, t=24h, pH=6.06, T=23°C).

Figure III.19. Modélisation de l'isotherme d'adsorption de l'AB80 sur les argiles anioniques calcinées.

Figure III.20. Modélisation de l'isotherme d'adsorption de la Rh6G sur les argiles anioniques organophiles.

Figure III.21. Spectres IRTF du mécanisme d'adsorption du : (a) Mg-Al-CO₃, (b) Mg-Al-AB80 et (c) AB80.

Figure III.22. Spectres IRTF du mécanisme d'adsorption du : (a) Mg-Alch-SDS, (b) Mg-Alch-Rh6G et (c) Rh6G.

Figure III.23. Histogrammes montrant la capacité d'adsorption de deux colorants (AB80 et Rh6G) sur les argiles anioniques.

Figure IV.1. Clichés de microscope électronique des échantillons.

Figure IV.2. Diagramme de diffraction des rayons X des échantillons.

Figure IV.3. Spectres infrarouge des échantillons.

Figure IV.4. Isothermes d'adsorption de la bentonite brute et du composite.

Figure IV.5. Points isoélectriques des matériaux.

Figure IV.6. Droite d'étalonnage de l'Acide humique (AH).

Figure IV.7. Cinétique d'adsorption de la Rh6G sur les matériaux (C₀=100 mg/L, m=100 mg, V=100 mL, pH=6.09, T=23±1°C).

Figure IV.8. L'effet du pH sur l'adsorption de la Rh6G sur le composite (m=50 mg, V=50 ml, C₀=100 mg/l, t=24h, T=23°C).

Figure IV.9. Cinétique d'adsorption à différentes concentrations de la Rh6G sur le composite (m=10 mg, V=10 ml, pH=6.09, T=23°C).

Figure IV.10. Modélisation de la cinétique d'adsorption de la Rh6G en fonction de la concentration sur le composite par le modèle de Weber–Moris et le modèle de Boyd.

Figure IV.11. Spectres IRTF du mécanisme d'adsorption du : (a) composite, (b) composite-Rh6G et (c) Rh6G.

Figure IV.12. Cinétique d'adsorption du Rh6G et AH à différentes concentrations sur le composite (m=200mg, V=200mL, pH=3, T=20°C).

Figure IV.13. Modélisation de la cinétique d'adsorption de la Rh6G (a) et l'AH (b) en fonction de la concentration sur le composite.

Figure IV.14. Isothermes d'adsorption de la Rh6G seule et de la Rh6G en présence de l'AH sur le composite (R=1g/L, T = 23°C, t=24h).

Figure IV.11. Cinétique d'adsorption du Rh6G et AH à différentes concentrations sur le composite ($m=200\text{mg}$, $V=200\text{mL}$, $\text{pH}=3$, $T=20^\circ\text{C}$).

Figure IV.12. Modélisation de la cinétique d'adsorption de la Rh6G **(a)** et l'AH **(b)** en fonction de la concentration sur le composite.

Figure IV.13. Isotherme d'adsorption de la Rh6G sur le composite ($R=1\text{ g/L}$, $T = 23^\circ\text{C}$, $t=24\text{h}$).

Figure IV.15. Représentation graphique de la régénération du composite.

Liste des tableaux

- Tableau I.1. Classification des minéraux argileux selon la charge globale du feuillet et de la composition de sa couche octaédrique.
- Tableau I.2. Capacité d'échange cationique des principales familles argileuses.
- Tableau I.3. Valeurs de surface spécifique des grandes familles argileuses.
- Tableau I.4. Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.
- Tableau I.5. Classification des colorants selon la structure chimique.
- Tableau I.6. Compositions élémentaires des AHs extraites de différentes sources.
- Tableau II.1. Caractéristiques des surfactants.
- Tableau II.2. Les différents matériaux préparés.
- Tableau II.3. Analyse élémentaire de la bentonite sodique (BNa).
- Tableau II.4. Analyse élémentaire de la bentonite sodique activée (BNaA).
- Tableau II.5. Valeurs d_{001} (Å) attribuées aux différentes bentonites.
- Tableau II.6 : Les principales bandes d'absorption IR (cm^{-1}) des matériaux étudiées.
- Tableau II.7. Paramètres BET des matériaux préparés.
- Tableau II.8. Points isoélectriques des matériaux préparés.
- Tableau II.9. Caractéristiques physico-chimiques de l'acide bleu 80 (AB80).
- Tableau II.10. Caractéristiques physico-chimique de la rhodamine 6G (Rh6G)
- Tableau II.11. Constantes des différents modèles de la cinétique d'adsorption de l'acide bleu 80 sur les différents matériaux.
- Tableau II.12. Constantes des différents modèles de la cinétique d'adsorption de la rhodamine 6G sur les différents matériaux.
- Tableau II.13. Constantes des différentes modélisations des isothermes d'adsorption de l'AB80 sur les différents matériaux.
- Tableau II.14. Constantes des différentes modélisations des isothermes d'adsorption du Rh 6G sur les différents matériaux.
- Tableau III.1. Les différents matériaux argileux anioniques.
- Tableau III.2. Distances interlamellaires d_{hkl} des trois HDLs.
- Tableau III.3. Paramètres de maille des phases Mg-Al-CO₃, Mg-Alch-CO₃ et Mg-Fe-CO₃.
- Tableau III.4. Points isoélectriques des argiles anioniques calcinées et organophiles.
- Tableau III.5. Constantes des différents modèles de la cinétique d'adsorption de l'acide bleu 80 sur les argiles anioniques calcinées.

Tableau III.6. Constantes du modèle de diffusion intra-particulaire de la cinétique d'adsorption de l'acide bleu 80 sur les HDLs calcinées.

Tableau III.7. Constantes des différents modèles de la cinétique d'adsorption de la Rh6G sur les argiles anioniques organophiles.

Tableau III.8. Constantes du modèle de diffusion intra-particulaire de la cinétique d'adsorption de la Rh6G sur les argiles anioniques organophiles.

Tableau III.9. Constantes des différentes modélisations des isothermes d'adsorption de l'AB80 sur les argiles anioniques calcinées.

Tableau III.10. Constantes des différentes modélisations des isothermes d'adsorption de la Rh6G sur les argiles anioniques organophiles.

Tableau III.11. Comparaison entre l'adsorption des colorants (AB80 et Rh6G) sur les HDLs et les bentonites organophiles.

Tableau IV.1 : Analyse élémentaire de la bentonite brute et le composite.

Tableau IV.2. Caractéristiques physico-chimique de l'acide humique (AH).

Tableau IV.3. Constantes des différents modèles de la cinétique d'adsorption de la rhodamine 6G sur le composite.

Tableau IV.4. Constantes des différents modèles de la cinétique d'adsorption de la rhodamine 6G sur le composite.

Tableau IV.5. Constantes des différents modèles de la cinétique d'adsorption de la Rh6G et de l'AH sur le composite.

Tableau IV.6. Constantes des différentes modélisations des isothermes d'adsorption de la Rh6G sur le composite.

Introduction générale

Introduction générale

De nombreuses industries (textile, papeterie, plastique, agroalimentaire...) sont de grands consommateurs d'eau et utilisent des colorants organiques pour colorer leurs produits. Ces colorants sont à la fois toxiques et responsables de la coloration des eaux. Ils en résultent alors des eaux de rejets colorées qu'il est nécessaire de traiter avant leur rejet [1]. Les colorants peuvent être divisés en colorants naturels et synthétiques, et ces derniers peuvent être ensuite classés en trois catégories : les colorants anioniques (colorants directs, acides et colorants réactifs), les colorants cationiques (colorants basiques) et les colorants non ioniques (colorants dispersés et colorants en cuve) [2]. Dans cette étude, deux colorants ont été choisis, l'un anionique qu'est l'acide bleu 80 (AB80) et l'autre cationique qu'est la rhodamine 6G (Rh6G).

D'un autre côté, l'acide humique représente une part importante de la matière organique dissoute. Il représente près de 90 % du carbone organique dissous et a donc un fort effet sur les propriétés et les fonctions des systèmes d'eau naturelle [3]. Il est formé par des réactions de polycondensations au cours de la décomposition des résidus végétaux et animaux et par des transformations microbiologiques des biomolécules provenant de ces matériaux [4]. Cette molécule provoque une couleur et un goût indésirable, sert une source de nourriture aux bactéries et elle piège les métaux lourds, les pesticides et les herbicides. La réaction des acides humiques avec le chlore pendant le traitement de l'eau conduit à la production de composés organiques chlorés, dont certains sont connus pour être cancérigènes pour l'homme. Les groupes carboxyliques et phénoliques de la molécule de l'acide humique confèrent une charge négative en solution aqueuse. En raison de leurs propriétés, les substances humiques ont fait l'objet de nombreuses études [3].

Divers procédés physique, chimique et biologique ont été utilisés pour le traitement des colorants et des substances humiques, comme la coagulation, la floculation, la précipitation, l'ozonation, l'oxydation, l'adsorption et la photocatalyse. Parmi les nombreuses techniques mentionnées, l'adsorption en particulier dans les systèmes à un seul ou à plusieurs composants, est un processus efficace, peu coûteux, simple, facile à réaliser et peu sensible à des substances toxiques. Actuellement, l'adsorption sur différents charbons actifs est largement utilisée pour l'élimination des micropolluants, mais ils sont toujours considérés comme des adsorbants coûteux. Puis la recherche de matériaux peu coûteux et naturels comme adsorbants pour l'élimination des colorants semble être de plus en plus importante.

L'utilisation des argiles comme adsorbants a reçu une attention particulière pour l'élimination des micropolluants au cours des dernières années [5].

Les minéraux argileux sont des constituants importants du sol. Les argiles sont un groupe de minéraux secondaires microcristallines constituées d'une variété de phyllosilicates riches en silicium et en aluminium. Ils sont très appréciés pour leurs propriétés d'adsorption. Toutefois, d'autres applications des minéraux argileux non traités relatives à l'élimination simultanée de différents types de polluants ont été limitées par leur propre nature telle que le caractère hydrophile, ce qui ne convient pas pour l'élimination des molécules hydrophobes.

A cet effet, diverses méthodes ont été développées pour améliorer la réactivité de l'argile. Celles-ci comprennent des traitements à l'acide et des traitements par des surfactants.

L'activation consiste à traiter les minéraux argileux avec des solutions d'acide inorganique (acide chlorhydrique, sulfurique, phosphorique et nitrique) ou organique (acide acétique, citrique, oxalique et lactique) à certaines conditions. Au cours du traitement par l'acide, beaucoup de changements sont produits dans la structure de l'argile [6].

Ainsi, la modification des surfaces chargées négativement des minéraux argileux avec des cations organiques, produit une argile organophile. Cette dernière est utilisée pour éliminer les contaminants hydrophobes de l'eau.

D'un autre côté, les argiles anioniques (les hydroxydes doubles lamellaires) font l'objet de plusieurs études, en raison de leurs propriétés physico-chimiques. La phase calcinée de l'argile anionique a été largement utilisée comme adsorbant. L'intercalation des surfactants anioniques rend les propriétés de l'argile d'hydrophile en hydrophobe dont la résultante un matériau capable d'adsorber des polluants organiques non ioniques.

Certains problèmes se posent néanmoins lorsque les argiles veulent être utilisées comme adsorbant et en particulier dans leur mise en œuvre avec une difficulté de séparation vis-à-vis de l'eau traitée. L'encapsulation au sein des billes de biopolymères permet de simplifier ce problème. L'alginate est l'un des polymères les plus utilisés pour éliminer des polluants en solution aqueuse. Les propriétés d'adsorption et de gélification de l'alginate permettent d'envisager la combinaison des adsorbants par encapsulation et la réalisation de matériaux pouvant être mis en œuvre dans des procédés de traitement des eaux [7].

Cette thèse est divisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre présente une étude bibliographique sur les argiles cationiques et anioniques. En plus, une partie sur la modification des argiles par activation acide, organophilisation et encapsulation est rapportée dans ce chapitre. Les colorants, les acides humiques et les procédés de traitement des eaux usées sont rappelés aussi mais des notions sur les colorants.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des protocoles de préparation des argiles cationiques, les techniques de caractérisation (DRX, BET, IRTF et analyse élémentaire) et l'étude de l'élimination de l'acide bleu 80 (AB80) et de la rhodamine 6G (Rh6G) par les argiles cationiques.

Dans le troisième chapitre de thèse, sont consigné tout d'abord les protocoles de préparation des argiles anioniques puis la caractérisation texturale et chimique des matériaux obtenus. L'étude de l'élimination des deux colorants testés (AB80 et Rh6G) dans le deuxième chapitre fait l'objet d'étude dans ce chapitre.

La préparation du composite, la caractérisation physico-chimique ainsi que l'adsorption du colorant la rhodamine 6G et l'acide humique en simple et en binaire ont été étudié dans le chapitre quatre.

Enfin, cette étude est terminée par une conclusion générale.

[1] G. Grini et Pi.Marie Badot, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées, presses universitaires de Franche-comité, université de Franche-Comité (2007).

[2] L-g Yan, L-l Qin, H-q Yu, Sh. Li, R-r Shan, B. Du, Adsorption of acid dyes from aqueous solution by CTMAB modified bentonite: Kinetic and isotherm modeling, Journal of Molecular Liquids 211 (2015) 1074-1081.

[3] Ch. Leodopoulos, D. Doulia, K. Gimouhopoulos, T.M. Triantis, Single and simultaneous adsorption of methyl orange and humic acid onto bentonite, Applied Clay Science 70 (2012) 84–90.

[4] O. Bouras, Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : Synthèses et caractérisation, université de Limoge (2003).

[5] M. H. Karaoğlu, M. Doğan, M. Alkan, Kinetic analysis of reactive blue 221 adsorption on kaolinite, Desalination 256 (2010) 154–165.

[6] F. Kooli, Y. Liu, R. Al-Faze, A. Al Suhaimi, Effect of acid activation of Saudi local clay mineral on removal properties of basic blue 41 from an aqueous solution, Applied Clay Science 116–117 (2015) 23–30.

[7] A. ELY, Synthèse et propriétés de biosorbants à base d'argiles encapsulées dans des alginates : application au traitement des eaux, université de Limoges (2010).

Chapitre I :
Etude bibliographique

Chapitre I : Etude bibliographique

Les argiles ont été employées par l'homme pendant des siècles. Elles peuvent être divisées en deux grands groupes : les argiles cationiques, plus répandues dans la nature et les argiles anioniques, plus rares dans la nature, mais relativement simples et peu coûteuses à synthétiser [1].

I.1. Les argiles cationiques

I.1.1. Structure

La structure des argiles a été étudiée et déterminée il y a de nombreuses années [2]. Les argiles sont formées à partir d'éléments structuraux élémentaires, les tétraèdres de silice (SiO_4) (un atome central est coordonné à quatre atomes d'oxygène) et les octaèdres d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_6$) (un cation M entouré de six ligands (O, OH), illustrés sur la figure (I.1). La combinaison de la couche tétraédrique et de la couche octaédrique constitue le feuillet.

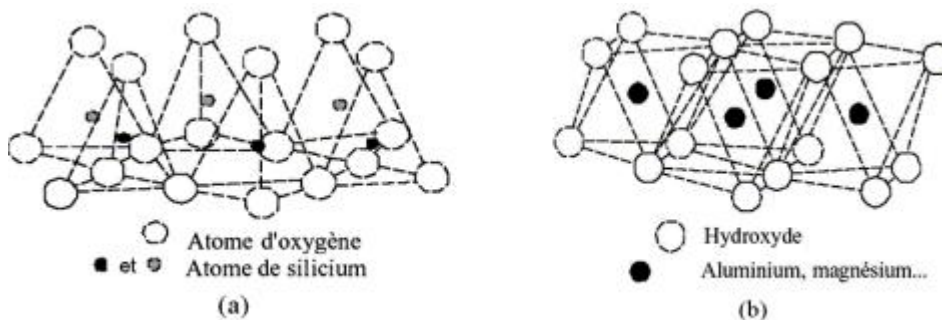


Figure I.1. Eléments structuraux de bases des argiles lamellaires: couches tétraédrique (a) et octaédrique (b) [2].

Selon l'empilement des feuillets élémentaires, ainsi que la substitution des atomes isomorphes dans le réseau cristallin, les argiles peuvent être dénombrées en un très grand nombre d'espèces. On distingue les minéraux de type 1/1 (T-O), 2/1 (T-O-T) et 2/1/1 (T-O-T-O) [2, 3].

*Les minéraux de type 1/1 (T-O) : ce type de feuillet est constitué d'une couche tétraédrique (T) superposée à une couche octaédrique (O) (figure I.2). Dans la couche tétraédrique, la cavité centrale de chaque tétraèdre est occupée par un ion Si^{4+} encadré par quatre anions O^{2-} .

La couche octaédrique est formée d'octaèdres occupés au centre par des ions Al^{3+} ou Mg^{2+} et encadrés par six anions $\text{O}^{2-} / \text{OH}^-$ [4]. L'équidistance caractéristique de cette classe est voisine de 7 Å. L'espace interfoliaire de cette classe de minéraux argileux est vide, par conséquent la cohésion des couches élémentaires est assurée par les forces (assez faibles) de Van der Waals et des liaisons hydrogène entravant l'insertion de toute espèce chimique. Le type de minéraux argileux le plus connu et qui appartient à cette famille est la kaolinite [3].

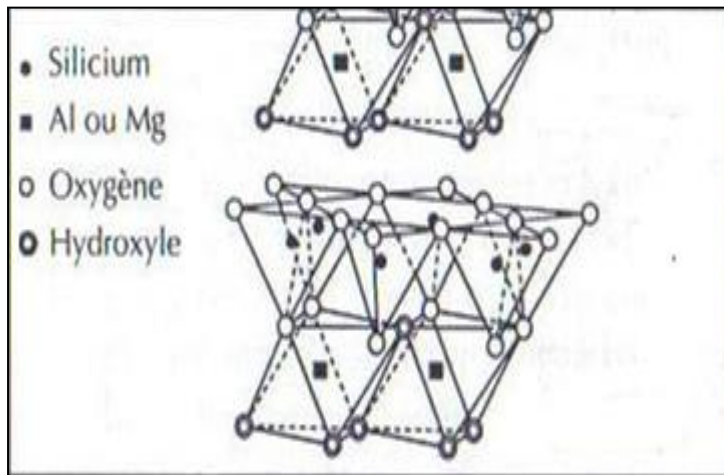


Figure I.2. Représentation de la structure du feuillet d'argile T-O [3].

*Les minéraux de type 2/1 (T-O-T) : le feuillet comprend deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (figure I.3) [4]. L'existence de substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques ($\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$) et/ou octaédrique ($\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$; ou $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+$) confère un déficit de charge au feuillet. Afin de rétablir l'électroneutralité, cette charge est compensée par un cation alcalin ou alcalino-terreux plus ou moins hydraté dit cation compensateur et qui vient se loger dans l'espace interfoliaire entre deux feuillets d'argile [5,6]. La distance basale caractéristique varie de 9,4 à 15 Å selon le contenu de l'espace interfoliaire. Dans cette classe, on trouve à titre d'exemples les smectites, les vermiculites, les illites, etc. [3].

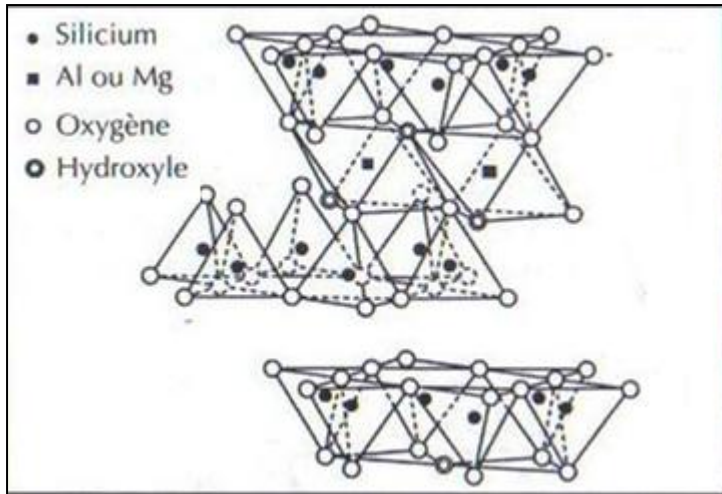


Figure I.3. Représentation de la structure du feuillet d'argile T-O-T [3].

* *Les Minéraux argileux T-O-T-O ou 2/1/1* : ce groupe d'argile représente en général les chlorites. Leur structure est assez complexe. Elle se compose de deux feuillets ayant une structure T-O-T. Cependant, l'espace entre les feuillets n'est pas occupé par un cation compensateur comme dans le cas précédent, mais par un feuillet d'hydroxydes chargé positivement, à structure de brucite ou de gibbsite (figure I.4) [2].

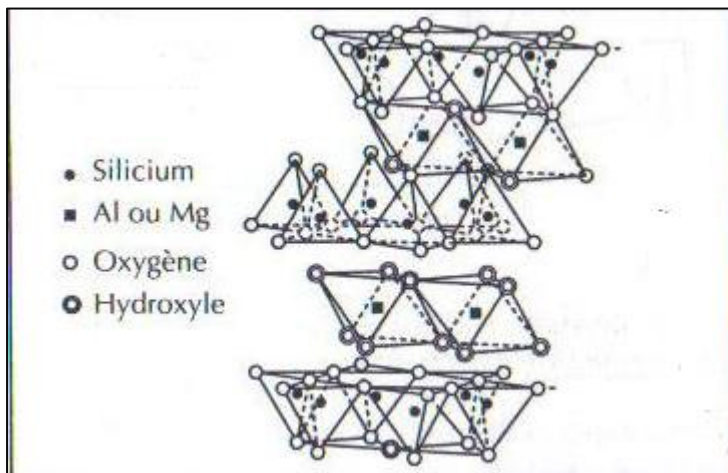


Figure I.4. Représentation de la structure du feuillet de chlorite [3].

Parmi les minéraux les plus importants de la famille des smectites et qui nous intéressent pour réaliser notre étude expérimentale sont les minéraux de type T-O-T, et en particulier la montmorillonite. Le tableau (I.1) présente des exemples de minéraux argileux.

Tableau I.1. Classification des minéraux argileux selon la charge globale du feuillet et de la composition de sa couche octaédrique [3].

Feuillet	Charge par maille	dioctaédriques	trioctaédriques
1 : 1	0	Kaolinite $(\text{Si}_4)(\text{Al}_4)\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	Antigorite $(\text{Si}_4)(\text{Mg}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
	0		Berthierines $(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)(\text{Mg}^{2+}_{6-x}\text{M}^{3+}_x)\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
	0	Pyrophyllite $(\text{Al}_4)(\text{Si}_3)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	Talc $(\text{Si}_8)(\text{Mg}_6)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
2 : 1	0,4 à 1,2	SMECTITES	
		Montmorillonite $\text{M}^+_y(\text{Si}_8)(\text{Al}_{4-y}\text{Mg}_y)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	Hectorite – Stevensite $\text{M}^+_x(\text{Si}_8)(\text{Mg}_{6-y}\text{Li}_y)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
		Beidellite / $\text{M}^+_x(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)(\text{Al}_4/\text{Fe}_4)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	Saponite $\text{M}^+_x(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)(\text{Mg}_6)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
	1,2 à 1,8	Illites $\text{K}^{x+y}(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)(\text{Al}_{4-y}\text{M}^{2+}_y)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	Vermiculites $\text{M}^{x+y}(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)(\text{Mg}_{6-y}\text{M}^{3+}_y)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
	2	MICAS	
		Muscovite $\text{K}^+_2(\text{Si}_6\text{Al}_2)(\text{Al}_4)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	Phlogopite $\text{K}^+_2(\text{Si}_6\text{Al}_2)(\text{Mg}_6)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
		Margarite $\text{Ca}^{2+}_2(\text{Si}_4\text{Al}_4)(\text{Al}_4)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	Clintonite $\text{Ca}^{2+}_2(\text{Si}_4\text{Al}_4)(\text{Mg}_6)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$

I.1.2. Caractéristiques physiques des argiles

Pour définir une argile de la façon la plus complète possible, il faut connaître plusieurs propriétés essentielles.

i) La capacité d'échange cationique (CEC) : La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge négative de 100 g d'argile. Elle s'exprime généralement en milliéquivalents pour 100 grammes (meq/100g) [7, 8]. Il y a, dans les argiles, deux principales causes d'existence d'une capacité d'échange ionique, l'une interne et l'autre externe :

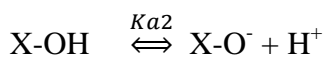
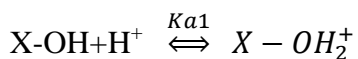
- *La capacité d'échange ionique interne (CEC interne) :* La plus fréquente est la substitution de Al^{3+} par Mg^{2+} dans la couche octaédrique. C'est le mécanisme principal d'échange pour une montmorillonite. Pour cette argile, la distance entre les sites négatifs situés au niveau de la couche octaédrique et le cation échangeable situé à la surface du feuillet est telle que les

forces d'attraction sont faibles. Des substitutions de Si par Al dans la couche tétraédrique sont également possibles [7].

- *La capacité d'échange ionique interne (CEC externe)* : Il existe un premier type de sites réactionnels pour les minéraux argileux : ce sont les groupements silanol Si-OH et aluminol Al-OH, en bordure des feuillets argileux, qui peuvent s'ioniser plus ou moins selon la valeur du pH de la solution. Il s'agit donc ici d'une charge dépendante du pH. Les propriétés acido-basiques de ces sites peuvent être résumées selon deux cas :

1) *l'acido-basicité au sens de Brönsted* :

Lorsque les sites superficiels X-OH (avec X=Al ou Si) possèdent des propriétés amphotères, ils sont alors susceptibles de capter ou de libérer un ion hydrogène selon les deux réactions suivantes :

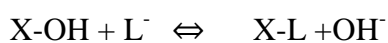


Où k_{a1} et k_{a2} sont les constantes d'équilibre de ces réactions. En milieu acide, c'est l'espèce X-OH_2^+ qui est prédominante tandis qu'en milieu basique c'est X-O^- . En fonction du pH et de la nature du site, la surface du minéral acquiert une charge positive, nulle ou négative. Il existe une valeur particulière de pH pour laquelle les proportions en X-OH_2^+ et X-O^- sont équivalentes. C'est le point de charge nulle (P.C.N). Il est calculé selon l'équation suivante :

$$\text{pH (P.C.N)} = 0.5 (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$$

2) *l'acido-basicité au sens de Lewis* :

Lewis considère comme acide toute molécule pourvue d'une orbitale libre et qui, par conséquent, tend à s'unir à une molécule possédant une paire libre d'électrons et fonctionnant comme une base. Le radical X du groupement X-OH agit comme un acide de Lewis accepteur d'électrons et peut ainsi être lié à la base OH^- , donneur d'électrons, ou à un autre donneur L^- , base plus forte, selon l'équilibre suivant [9, 10] :



Voici quelques valeurs de CEC pour les principales familles argileuses (tableau I.2) :

Tableau I.2. Capacité d'échange cationique des principales familles argileuses [2].

<i>Matériaux argileux</i>	<i>CEC (meq/100 g)</i>
Smectites	80 - 150
Vermiculites	120 - 200
Illites	10 - 40
Kaolinite	1 - 10
Chlorite	< 10

ii) *La surface spécifique* : La surface spécifique d'une argile correspond à la somme de toutes les surfaces échangeables accessibles à un ion ou une molécule donnée. Ces surfaces sont présentes sur les faces basales et les bordures de cristaux avec des proportions qui varient selon le type de minéral et le pH [11]. La valeur maximale de la surface spécifique d'un phyllosilicate est égale à la somme des surfaces de toutes les faces de chacun des feuillet élémentaires. L'estimation de cette surface se fait par plusieurs méthodes. La plus fréquemment utilisée est la méthode BET ou elle utilise l'azote à sa température de liquéfaction (77 K) et ne met pas en jeu d'interactions spécifiques [8]. Les valeurs caractéristiques des surfaces des grandes familles argileuses sont rassemblées dans le tableau (I.3).

Tableau I.3. Valeurs de surface spécifique des grandes familles argileuses [2].

<i>Argiles</i>	<i>Surface spécifique</i>		
	<i>Interne</i>	<i>Externe</i>	<i>Totale</i>
Smectites	750	50	800
Vermiculites	750	<1	750
Illites	5	25	30
Kaolinite	0	15	15
Chlorite	0	15	15

iii) Le gonflement

Le gonflement consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaire d'équilibre sous une pression donnée [8]. Il varie d'une famille argileuse à une autre [2]. La pénétration des molécules d'eau dans les espaces interfoliaires détermine une augmentation du volume, et donc l'apparition d'une pression de gonflement [12]. Les minéraux argileux T-O n'ont pas normalement de charges présentes sur la surface. Cette propriété les rend stable et leur structure, notamment la distance entre les feuillets, n'est pas affectée par la présence d'eau. Par contre, dans le cas des minéraux argileux T-O-T, il existe deux groupes présentant les propriétés de gonflement, le groupe des vermiculites et celui des smectites [2].

Les propriétés de gonflement des minéraux argileux sont principalement gouvernées par la nature des cations compensateurs et la localisation des substitutions isomorphiques au sein des feuillets. On trouve deux modes de gonflement (ou deux types d'eau) qui se distinguent par leur aptitude d'hydratation :

a) Le gonflement cristallin : il correspond à la pénétration des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire et à la formation d'états hydratés existant sur des domaines précis de pression relative. Il permet d'augmenter la distance interfoliaire de 9.6 à 20 Å. Il est intéressant de noter qu'une montmorillonite, même séchée à 105 °C, présente généralement une distance interfoliaire d'environ 12 Å témoignant de la présence d'eau liée entre ses feuillets. L'amplitude du gonflement cristallin est liée à l'énergie d'hydratation des cations compensateurs [3, 8].

b) Le gonflement osmotique : Il est également appelé gonflement "macroscopique" ou gonflement "libre". Il se produit lorsque l'énergie d'hydratation est suffisante pour franchir la barrière de potentiel due aux forces électrostatiques attractives entre feuillets. Au-delà de la deuxième couche d'eau adsorbée à la surface d'un feuillet, l'eau perd ses propriétés d'eau liée et devient de l'eau libre [8].

1.1.3. Traitement des argiles

Plusieurs méthodes ont été utilisées dans la littérature pour modifier les performances des argiles. Dans notre étude, l'activation par acide, l'oganophilisation par des surfactants et l'encapsulation des argiles par des biopolymères (argile-polymère) sont décrites.

1.1.3.1. Activation acide

L'activation est un procédé qui consiste à améliorer les propriétés d'adsorption de l'argile en lui faisant subir un traitement thermique ou chimique [13].

Il existe différents types d'acides utilisés pour l'activation comprenant des acides inorganiques tels que l'acide chlorhydrique, sulfurique et nitrique et des acides organiques tels que l'acide acétique, l'acide citrique, malique et lactique. Parmi ces acides, l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique sont les plus largement utilisés dans l'activation, car ils montrent de bons résultats par rapport à la surface spécifique, la porosité et la capacité d'adsorption [14, 15].

Généralement, le processus d'activation se fait en deux étapes :

- i) Les cations qui se trouvent dans l'espace interfoliaire sont remplacés par les ions H^+ .
- ii) La dissolution de l'aluminium de la couche octaédrique et du silicium de la couche tétraédrique avec la dissolution des cations structuraux.

Donc, l'activation augmente la surface spécifique, la porosité et modifie les groupes fonctionnels de la surface [14, 16, 17].

Le procédé d'adsorption sur les argiles activées montre une efficacité et une performance importante pour l'élimination des micropolluants organiques et inorganiques (les colorants, les phénols et les métaux lourds). Durant l'activation un excès de protons peut être adsorbé sur l'argile, en changeant la charge de la surface de négatif en positif et évidemment la capacité d'adsorption vers les contaminants anioniques va augmenter.

Plusieurs études ont été publiées, B. Benguella et al (2009) ont étudié l'adsorption de deux colorants acides, à savoir, le rouge benzylique et le vert nylomine, sur une argile activée par l'acide sulfurique (0.1N). Les données de la cinétique montrent que, à l'équilibre (2h), la bentonite activée adsorbe mieux les deux colorants que la bentonite naturelle. Aussi, le modèle de Langmuir convient très bien avec les données expérimentales (par exemple pour le colorant benzylique rouge, les quantités adsorbées maximales pour l'argile activée et l'argile naturelle sont 42.07 mg/g et 39.11 mg/g respectivement) [18].

L'adsorption de l'acide humique sur une bentonite traitée par différentes concentrations d'acide sulfurique entre 0.25 et 3M (D. Doulia et al (2009)) montre que la quantité maximale adsorbée a été observée pour une bentonite activée avec 3M d'acide, par contre aucune efficacité n'a été observée pour l'argile brute. Donc, il est intéressant de noter que le traitement acide induit l'augmentation appréciable de l'adsorption [19].

Les travaux menés par Y. El Mouzdahir et al. (2010) sur l'adsorption d'un colorant cationique (Bleu de méthylène) par une bentonite activée avec l'acide nitrique (HNO_3) à différentes concentrations ont montré une capacité d'adsorption importante (500 mg/g pour une concentration de 0.5N). Pour des concentrations élevées d'acides (1-3N), une diminution importante de la capacité d'adsorption jusqu'à 100 mg/g a été trouvée qui peut être liée à une dissolution partielle du minéral argileux [20].

H. Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala. (2011) ont étudié les propriétés d'adsorption d'une montmorillonite activée avec l'acide sulfurique H_2SO_4 (1M, 90°C). Ils ont montré que la montmorillonite activée est un adsorbant efficace dans l'adsorption du chlorophénol (2,4,5 trichlorophénol (TCP)) ou les interactions entre les groupes aluminol et silanol de la bentonite et les molécules hydrophobes du chlorophénol sont plus dominante. Le taux d'élimination pour une concentration de 100 mg/L à 25 °C est de 33 mg/g [21].

Kooli et al. (2015) ont étudié l'adsorption d'un colorant cationique (basic bleu 41 (BB-41)) sur une argile activée à différentes concentrations (0.1-0.5). L'activation montre une faible CEC et une grande surface spécifique. L'augmentation de la surface spécifique n'est pas la cause principale qui contrôle la capacité d'adsorption des argiles activées pour le colorant BB-41. L'activation par acide a amélioré la capacité d'adsorption de l'argile brute de 50 mg/g à 73 mg/g. Cette capacité a été diminuée avec l'augmentation de la concentration d'acide qui est lié à la destruction des sites acides et pas à la surface spécifique de l'argile brute [22].

1.1.3.2. Organophilisation des argiles

A l'état naturel, la présence des cations compensateurs hydratables rend la montmorillonite hydrophile [23]. Pour la rendre compatible avec les milieux organiques, il est nécessaire de remplacer les cations compensateurs par des molécules organiques qui vont compenser la charge perçue à la surface. Cette modification peut être réalisée par plusieurs méthodes, comme par exemple l'échange cationique, le greffage d'organosilanes, ou l'utilisation de polymères polaires ou copolymères à blocs. Toutefois, la méthode la plus facile et la plus utilisée est celle de l'échange cationique [2].

Cette dernière consiste à substituer aux cations compensateurs des cations porteurs de chaînes alkyles. Les cations les plus fréquemment utilisés sont les ions alkylammonium. Les sels de phosphonium sont également des ions modifiants intéressants pour leur stabilité thermique plus élevée mais ils n'ont été que peu utilisés jusqu'à présent. La substitution est réalisée en milieu aqueux, car le gonflement de la montmorillonite facilite l'insertion des ions

alkylammonium au sein des galeries interfoliaires. De plus, leur intercalation dans les galeries augmente la distance interfoliaire [9].

En fonction de la charge, de la géométrie de surface et de la capacité d'échange cationique du feuillet du minéral argileux ainsi que de la longueur de la chaîne carbonée du surfactant cationique, l'intercalation des cations organiques peut être sous forme de monocouche, bicouche, pseudotrimoléculaire ou paraffinique accompagnée d'expansion de la distance basale (figure I.5) [2, 8, 23].

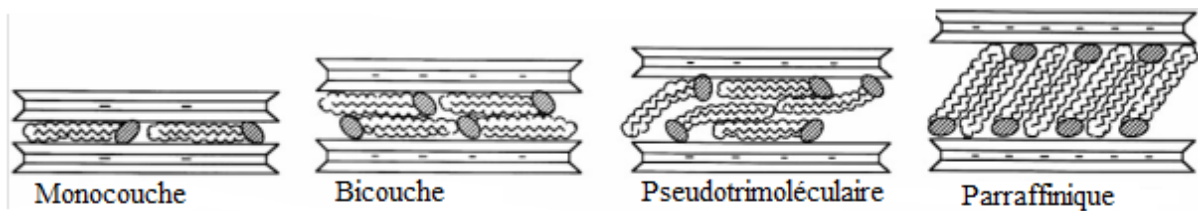


Figure I.5. Conformations probables des ions alkyl ammonium à la surface des feuillets [8, 23].

L'adsorption de quatre colorants acides sur une bentonite organophile par le cetyltriméthyl ammonium bromide (CTMAB) a été étudiée par L-g. Yan et al. (2015). Ils ont trouvé que : l'équilibre est atteint au bout de 10 min pour l'acide Blue 93 (AB93), l'acide Turquoise Blue A (ATBA) et l'acide Golden Yellow G (AGYG) et 50 min pour l'acide Blue 25 (AB25) et les données des cinétiques d'adsorption des quatre colorants sont bien présentés par le modèle de pseudo second ordre. Aussi, la capacité d'adsorption des quatre colorants suit l'ordre suivant : ATAB>AGYG>AB93>NAB25 et les rapports maximum d'adsorption sont : 88%, 93%, 97% et 94% pour 100 mg/l AB25, 150 mg/l AB93, 100 mg/l ATBA et 100 mg/l AGYG respectivement [24].

Une étude menée par T.S. Anirudhan et al. (2015) sur l'adsorption des colorants cationiques (bleu de méthylène (BM), crystal violet (CV) et Rhodamine B (RB)) par une bentonite organophile par un surfactant cationique (Hexadecyltriméthylammonium chloride) a montré que la capacité maximale d'adsorption a été trouvée pour un pH=9 (99.99 % pour BM, 95.0 % pour CV and 83.0 % pour RB) et la capacité d'adsorption des colorants est de : 399.74, 365.11 and 324.36 $\mu\text{mol/g}$ pour le BM, le CV et le RB respectivement à 30°C [25].

L. Zhang et al. (2015) ont étudié l'adsorption de deux chlorophénols (4-CP et 2,4-DCP) sur une montmorillonite sodique intercalée par deux alkyl amines (le dodecyltriméthylammonium bromide (DTAB) et le cetyltriméthylammonium bromide (CTAB)). L'étude a montré que la Mt-CTAB adsorbe mieux le 4-CP et le 2,4-DCP que la Mt-DTAB et le temps d'équilibre est de 2h. Aussi, ils ont trouvé que la quantité adsorbée diminue avec l'augmentation du pH initial de la solution et la température. Les points isoélectriques des montmorillonites organophiles sont les suivantes : 6.5 pour Mt-DTAB et 11.2 pour Mt-CTAB. Donc, au $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PIE}}$ l'argile organophile est chargée négativement ce qui mène à une diminution de l'adsorption du chlorophénol chargé négativement ($\text{pH} > \text{pK}_a$, les valeurs des pK_a sont 9.38 et 7.89 pour le 4-CP et le 2,4-DCP respectivement). Par contre, au $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PIE}}$, une attraction électrostatique se produit entre la surface chargée positivement et les molécules du chlorophénol (forme moléculaire ($\text{pH} < \text{pK}_a$)) mène à une augmentation de la quantité adsorbée. Les données d'adsorption de deux chlorophénols sur la montmorillonite organophile sont bien décrites par le modèle de pseudo second ordre et le modèle de Langmuir [26].

1.1.3.3. Les composites à base d'alginate

Les polymères naturels sont disponibles en grandes quantités dans la nature. Ces biopolymères sont biodégradables et non toxiques [27]. L'encapsulation avec différents types d'adsorbants sont envisagés de façon à compenser ou associer les propriétés spécifiques d'un type de matériau avec les avantages d'un autre. Parmi les polymères les plus utilisés pour préparer un tel composite, on trouve des polysaccharides d'origine naturelle notamment l'alginate, le chitosan, l'agarose, des carbohydrates ou la cellulose. Des polymères synthétiques tels que le polystyrène ou le polyacrylique ont également été utilisés [28]. Ces différents polymères présentent la capacité de former des gels organisés en réseaux tridimensionnels. Le choix du polymère et de la méthode de formation des liaisons entre chaînes influencent directement les propriétés finales du gel (porosité, biodégradabilité, capacité de gonflement) [28, 29].

L'efficacité d'un matériau composite adsorbant/polymère pour fixer des polluants provient non seulement de l'adsorbant encapsulé, mais aussi des sites actifs de la matrice polymère. Parmi les adsorbants encapsulés dans une matrice polymère ; le charbon actif, l'hectorite et les argiles [29].

Deux méthodes ont été utilisées pour préparer les composites, la première c'est la méthode de diffusion ou le produit contenant l'alginate en solution est immergé dans un bain contenant les ions calcium. La deuxième méthode est la gélification dans la masse qui nécessite le recours à un réactif réticulant, capable de créer progressivement dans toute la masse des zones de jonction de façon à réaliser un gel homogène [28, 30]. Le procédé de diffusion donne des gels ayant un gradient de concentration d'ions CaCl_2 à travers l'épaisseur, tandis qu'une gélification interne donne des gels avec des concentrations en ions uniforme [30].

Une étude de l'adsorption de deux colorants anioniques sur un composite alginate calcique/montmorillonite organophile a été menée par M.F. Abou Taleb et al. (2012). Les résultats ont montré que l'adsorption maximale a été obtenue à $\text{pH}=2$ et le processus d'adsorption est spontané et exothermique. Aussi, ils ont conclu que la montmorillonite organophile peut être un adsorbant efficace pour l'élimination des colorants anioniques. Le mécanisme d'adsorption des colorants anioniques sur le composite est présenté sur la figure (I.6). Dans la première étape, le composite est immergé dans une solution à pH acide ($\text{pH}=2$) et les groupes fonctionnel (COOH et OH) seront protonés. Cette étape est rapide. La deuxième étape est la séparation des agglomérats des colorants qui sont dans un état organisé dans le soluté. Ces associations des colorants dans les solutés devraient être dissociées avant l'étape d'adsorption. La troisième étape est l'attraction électrostatique des colorants chargés négativement par l'adsorbant chargé positivement. Cette dernière étape devrait être l'étape limitante [31].

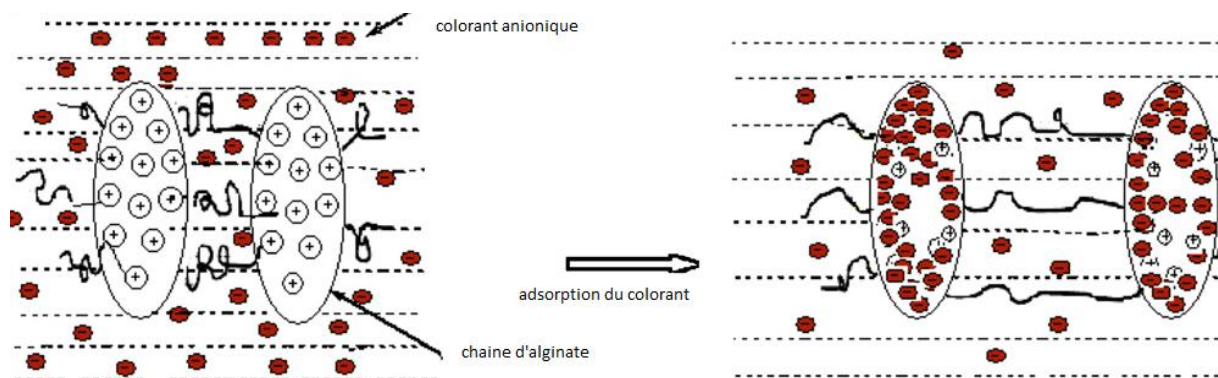


Figure I.6. Mécanisme d'adsorption des colorant anioniques sur un composite [31].

A.Benhouria et al. (2015) ont réalisé la combinaison de trois matériaux (bentonite+charbon actif+alginate) pour préparer un matériau composite à base d'alginate. L'application de ce

dernier dans l'adsorption d'un colorant cationique (bleu de méthylène BM) montre des capacités d'adsorption importante (jusqu'à 994.06 mg/g). Aussi, ils ont montré que ce matériau est réutilisable après 6 cycles de régénération [32].

L'adsorption de deux molécules (4-nitrophenol (4NP), 2-nitrophenol (2NP) seul et ensemble sur un composite (argile pontée organophile, charbon actif et alginate) a été étudié par S. Hamidouche et al. (2015). Ils ont conclu que : le matériau préparé est capable d'adsorber les deux polluants et le 2NP favorise l'adsorption du 4NP [33].

A. Hassani et al. (2015), de leur côté se sont intéressés à l'adsorption d'un colorant cationique (basic red 46 (BR46)) sur un composite montmorillonite/alginate. L'étude montre que des quantités adsorbées importantes sont observées dans le milieu basique où la déprotonation des groupes fonctionnels au niveau de la surface est plus dominante qui favorise les forces d'attraction électrostatiques entre l'adsorbant et l'adsorbé. En se basant sur l'isotherme de Langmuir, la capacité maximale d'adsorption est de 35 mg/g [34].

De plus, N. Djebri et al. (2016) ont préparé un composite (bentonite activée organophile/alginate). L'adsorption du bleu de méthylène par le composite a montré une capacité d'adsorption importante de l'ordre 799.43 mg/g en comparant avec la bentonite activée et l'alginate : les quantités adsorbées sont 263.80, 483.6 mg/g pour les deux adsorbants respectivement [35].

I.2. Les argiles anioniques

Les dernières années, les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs) ont fait l'objet d'un intérêt croissant pour leurs propriétés d'échange anionique, leurs propriétés magnétiques et électrochimiques et leurs utilisations dans plusieurs domaines [36]. Les recherches actuelles visent essentiellement à la préparation de nouveaux composés ou la mise en œuvre de nouvelles méthodes de préparation [37].

1.2.1. Structure

1.2.1.1. Description

Le terme HDL désigne les hydroxydes doubles lamellaires, qui contiennent deux sortes de cations métalliques (divalents et trivalents) dans les feuillets et des anions dans les interfeuillets [38]. La structure peut être décrite par l'empilement de feuillets de composition $Mg(OH)_2$ analogue à ceux de la brucite, ou une fraction des cations divalents est remplacée par des cations trivalents donnant lieu à l'apparition d'une charge positive. L'électroneutralité

est assurée par des espèces anioniques solvatées par des molécules d'eau présentes dans l'espace interfeuillelet [39, 40]. La structure d'une hydrotalcite est montrée sur la figure (I.7).

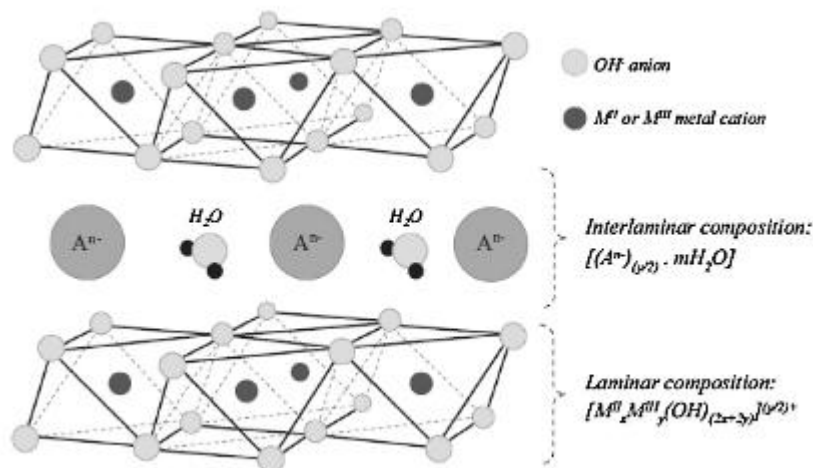
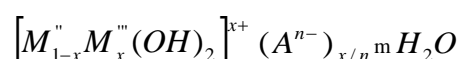


Figure I.7. Représentation schématique d'une structure HDL [41].

1.2.1.2. Formule

Dans la formule générale, on trouve deux entités, le feuillet chargé et l'espace interfoliaire. La formule est représentée par [42, 43, 44] :



Où : M^{II} : est le cation divalent (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} ,) ; M^{III} : est le cation trivalent (Al^{3+} , Fe^{3+} ,) ; A^{n-} : est l'anion intercalé de valence n, situé dans l'espace interfoliaire (Cl^- , CO_3^{2-} , NO_3^{2-} et les anions organiques) ; l'affinité des anions se fait selon l'ordre suivant : $CO_3^{2-} > SO_4^{2-} > OH^- > F^- > Cl^- > Br^-$ [45, 46]. Donc les anions carbonates sont les plus difficiles à échanger [46] ; x : la fraction du cation trivalent dans la structure qui est défini comme :

$x = \frac{M^{III}}{M^{II} + M^{III}}$, la valeur est comprise entre (0.2-0.33) [44, 47] ; m : nombre des molécules

d'eau avec $m = 1 - \frac{3}{x}$. La charge du feuillet, la capacité d'échange anionique ainsi que la surface disponible par unité de charge sont directement liées au rapport molaire de cations R

(le rapport $R = \frac{M^{II}}{M^{III}}$ varie également entre 1 et 5 [48].

1.2.2. Méthodes de synthèse

Les HDLs sont aisément préparés en laboratoire. Elles peuvent être synthétisées par diverses techniques [48]. Trois voies de synthèse les plus utilisées sont détaillées ici.

1/ La plus simple et la plus utilisée est la méthode de coprécipitation : elle consiste à précipiter les cations de la solution de sels simultanément sous un pH, une agitation et un rapport

$\frac{M''}{M'''}$ contrôlé par l'ajout d'une espèce basique. Une addition lente des réactifs est généralement favorable à une bonne organisation de la phase préparée [50, 51, 52]. Deux méthodes de coprécipitation principales sont couramment employées: la coprécipitation à pH constant et celle à pH variable. Du fait de la forte affinité des HDLs pour les anions carbonates, les réactions de coprécipitation sont généralement réalisées sous N₂ afin d'éviter toute contamination par les anions CO₃, résultant de la dissolution du CO₂ de l'atmosphère. De plus, cette méthode est facilement transposable pour produire de grandes quantités d'HDL dans un procédé industriel [49]. Donc pour toute synthèse par la méthode de coprécipitation, quatre éléments sont essentiels : une source pour les cations di- et trivalent, une source pour l'anion intercalé (exp : carbonate de sodium si le carbonate est voulu, nitrate de sodium si le nitrate est désiré, etc.) et une base suffisamment forte pour provoquer la précipitation de l'HDL, habituellement l'hydroxyde de sodium a été utilisé [41].

2/ Les HDLs peuvent aussi être préparés par la méthode d'échange anionique. Cette méthode est utile quand la méthode de coprécipitation est inapplicable par exemple quand les métaux des deux cations di et trivalent ou les anions intercalés sont instables [53]. La réaction d'échange est une réaction topotactique, c'est-à-dire que la structure iono-covalente des feuillettes est conservée, alors que les liaisons plus faibles anions/feuillettes sont cassées. Il est à noter que les échanges se font plus facilement à partir des phases contenant des anions nitrates intercalés qu'à partir des phases contenant des anions carbonates ou chlorures intercalés [52, 53].

3/ Une autre méthode de produire les HDLs est la méthode de reconstruction/réhydratation : Elle implique la calcination de l'HDL pour éliminer l'eau, les anions intercalés et les groupes hydroxyle, ce qui entraîne des oxydes métalliques mixtes. Il est intéressant de noter que les HDLs ont la propriété de pouvoir se régénérer après calcination et formation d'oxydes mixtes [53]. Si l'anion est détruit dans le domaine de température de calcination, il peut être remplacé par un autre anion. On parle alors de «l'effet mémoire des HDLs», cette propriété est bien

connue dans le cas des HDLs *Mg-Al* et *Zn-Al* [54, 55]. De plus, les anions inclus n'ont pas besoin d'être les mêmes espèces qui sont présentes dans les HDLs non calcinés [53].

1.2.3. Propriétés des HDLs

Les propriétés essentielles qui caractérisent les hydrotalcites et qui sont à l'origine de leur utilisation pour diverses applications sont résumées comme suit :

a) La capacité d'échange anionique (CEA)

Elle est définie comme étant le nombre de quantité total d'anions échangeable monovalents qu'il est possible de substituer aux anions compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 grammes d'argiles [56]. Elle varie entre 2-5 mmole/g et elle est plus élevée que celle des argiles cationiques [57, 58].

b) La surface spécifique

La surface spécifique des HDLs est considérée parmi les propriétés intéressantes, elle est très importante, elle varie entre 20-120 m²/g [58].

I.3. Applications

Les deux types d'argiles cationiques et anioniques présentent une grande diversité chimique et structurale ce qui leur confère des propriétés d'intérêt dans des domaines d'application très variés. Les deux types présentent des propriétés catalytiques ayant possiblement des applications dans plusieurs conversions organiques. Aussi, ils possèdent des propriétés d'échange anioniques et cationiques qui permettent l'intercalation d'une grande variété d'anions organiques et inorganiques. Le domaine de la médecine s'intéresse aussi aux argiles pour l'application comme antiacide [59]. Plus récemment, les argiles ont été utilisées pour des fins environnementales comme adsorbants, nous citons :

F. Boukraa et al (2009) ont étudié l'adsorption d'un colorant anionique (Evan's Blue (EB)) sur un hydrotalcite de type Ni-Fe ayant subi des traitements thermiques. Les résultats montrent que : le matériau est bien cristallisé, le traitement thermique diminue la surface spécifique et l'élimination du colorant augmente avec l'augmentation du traitement thermique [60].

De leur côté N. D. Setti et al (2010) ont étudié l'adsorption d'un colorant anionique benzopurpurine 4B sur une hydrotalcite de type Mg-Al et sa forme modifiée Mg-Al-500 (calcination à 500°C). Les résultats indiquent que les HDLs ont été efficaces pour éliminer le colorant (4B benzopurpuri). Leurs capacités d'adsorption sont très élevées, en particulier pour

la phase calcinée Mg-Al-500. La caractérisation de la phase Mg-Al calcinée avant et après adsorption du colorant par DRX et IRTF montre que benzopurpurine 4B s'adsorbe et mène à la reconstruction de l'hydrotalcite avec une distance basale plus importante de la phase de départ (Mg-Al-CO₃) [61].

L'adsorption du méthyl orange (MO) a été étudiée par H. Zaghouane-Boudiaf et al. (2012) sur une hydrotalcite de type MgNiAl calcinée et non calcinée. L'étude a conclu que la phase calcinée possède une grande capacité d'adsorption (375 mg/g) par rapport à la phase non calcinée [62].

L'élimination du rouge Congo (CR), un colorant anionique par une argile anionique de type Mg-Al a été étudié par Ridha Lafi et al (2016). L'étude a conclu que la cinétique d'adsorption correspond au modèle de pseudo-second ordre, et les isothermes correspondent au modèle de Langmuir strictement. Aussi, Les paramètres thermodynamiques ont été calculés, et ont montré que le processus d'adsorption est spontané et endothermique. L'attraction électrostatique a été suggérée dans ce travail pour contrôler l'adsorption du rouge congo sur la phase Mg-Al. Enfin, d'après ces résultats, nous concluons que les hydrotalcites (HDLs) sont des adsorbants efficaces pour l'application dans le domaine de la dépollution [63].

I.4. Les colorants

II.4.1. Généralités

Un colorant est une substance colorée, naturelle ou synthétique, qui interagit avec le milieu dans le quel il est introduit. Il possède deux propriétés spécifiques: la couleur et l'aptitude à être fixé sur des supports solides [64].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. D'autres groupes dits auxochromes peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore. Le changement de coloration par ce dernier groupe est produit par les doublets libres. (Les groupements chromophores et auxochromes sont classés par intensité décroissante dans le tableau I.4).

De manière générale, un colorant est un assemblage de groupes chromophores, de groupes auxochromes et de noyaux aromatiques (cycles benzéniques, anthracène, etc.) [65, 66, 67, 68].

Tableau I.4. Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

<i>Groupes chromophores</i>	<i>Groupe auxochromes</i>
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

II.4.2. Classifications des colorants

Il existe plusieurs façons pour la classification des colorants commerciaux. Ils sont classés selon leur structure, leur couleur et leurs méthodes d'application. Toutefois, en raison de la complexité de la nomenclature de la couleur à partir de la structure chimique, la classification basée sur les méthodes d'application est souvent favorable [64]. La classification basée sur la structure chimique (classification chimique) repose sur la nature du groupe chromophore et elle est présentée dans le tableau (I.5) [65, 66, 67, 69].

Une autre classification (classification tinctoriale) des colorants est basée sur leur charge (le groupe auxochrome) lors de la dissolution dans un milieu aqueux, tels que les colorants cationiques (tous les colorants basiques), anioniques (colorants acide, réactifs et directe directe, de l'acide, et des colorants réactifs), et non-ioniques (colorants dispersés) [66, 67, 68, 70].

1.4.3. Toxicité des colorants

Les eaux résiduelles de plusieurs industries telles que de textile, de papier, d'impression, de plastique, d'alimentaire et de cosmétique causent un problème environnemental très sérieux [65, 69]. En raison de leur production à grande échelle et de leur application très répandue, les colorants synthétiques sont à l'origine d'une pollution environnementale considérable et représentent un facteur de risque très sérieux pour la santé publique. Les colorants sont rejetés à des proportions importantes entre 10 et 15%. Les colorants basiques ont une haute intensité de couleurs et sont plus visibles même en très peu de concentration. Les colorants peuvent affecter l'activité photosynthétique dans la vie aquatique en raison de la diminution de la pénétration de la lumière et peuvent aussi être toxiques pour certaines espèces aquatiques en raison de la présence de métaux et des hydrocarbures, etc. En outre, les colorants sont également cancérigènes chez diverses espèces. Ils peuvent aussi causer de graves problèmes aux êtres humains au niveau du rein, du système reproducteur, du foie, du cerveau et du système nerveux central. Les colorants azoïques sont toxiques à cause de la présence d'amines toxiques dans l'effluent. De même, les colorantes anthraquinones sont les plus résistants à la dégradation et la couleur reste pour un grand moment dans les effluents. Les colorants réactifs sont chimiquement stables, peu dégradables et solubles dans l'eau provoquant des troubles graves dans l'environnement [67, 69].

Tableau I.5. Classification des colorants selon la structure chimique [69].

Classe	Chromosphère	Exemple
colorants azoïques		 Reactive Black 5
Colorants anthraquinoniques		 Reactive Bleu 4
Colorants indigoïdes		 Aid Bleu 71
Colorants nitroso		 Acid green 1
Colorants nitrés		 Acid Yellow 24
Colorants triarylméthane		 Basic Red 9

I.5. Les substances humiques

Les substances humiques (SH) représentent la majeure partie du carbone organique globalement distribué dans les environnements aquatiques et terrestres. Elles sont formées par des réactions de polycondensations au cours de la décomposition des résidus végétaux et animaux et par des transformations microbiologiques des biomolécules provenant de ces matériaux [71]. Elles constituent un mélange complexe de molécules organiques hétérogènes, caractérisées par une grande variété de groupements fonctionnels et présentant une large gamme de propriétés physico-chimiques qui conditionnent leur comportement géochimique. Aussi, elles possèdent un caractère amphiphile, c'est à dire qu'elles sont à la fois hydrophobes et hydrophiles, elles ne sont pas volatiles. La formation des substances humiques reste un des aspects les moins compris de la chimie de l'humus [72, 73].

1.5.1. Structure des substances humiques et composition

La structure des substances humiques reste mal définie malgré plusieurs études et il est difficile de la représenter par une formule moléculaire [73]. Leurs masses moléculaires sont dans la gamme de 2,0 à 1.300 kDa [74]. Certains auteurs attribuent aux substances humiques une structure polymérique. D'autres proposent une structure tridimensionnelle qui peut être d'excellents sites d'adsorption de composés hydrophobes tels les hydrocarbures aromatiques polycycliques. Cependant, il est important de définir les principaux groupements fonctionnels présents dans cet acide et qui sont responsables de sa réactivité. Il s'agit essentiellement des groupements carboxyliques (-COOH), phénoliques et alcooliques (OH), carbonyles (CO), des quinones, des cétones (-CO-) et amines (-NH-) comme l'indique la figure (I.8) [75]. Cependant, les groupes phénoliques et carboxyliques sont plus fréquents dans la structure et sont responsable de leur comportement acide. L'analyse élémentaire des AHs extrait de différents sources (le sol, le charbon, etc.) en incluant l'acide humique commercial est montré dans le tableau (I.6) [74].

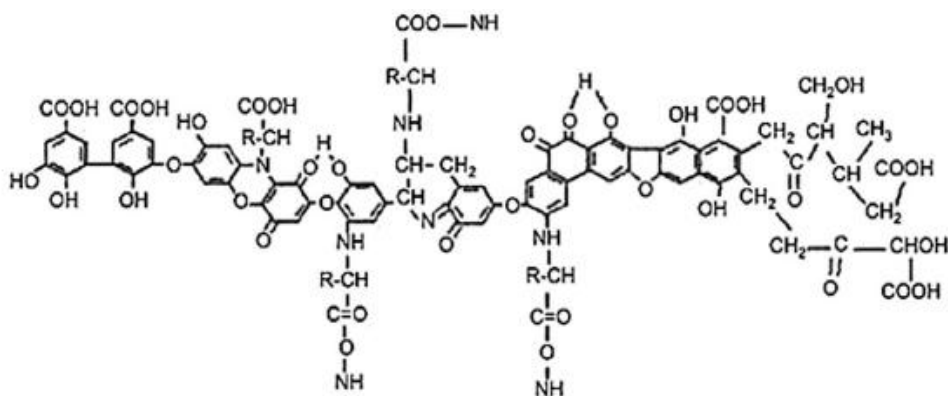


Figure I.8. Structure modèle d'acide humique selon Stevenson(1982) [75].

Tableau I.6. Compositions élémentaires des AHs extraites de différentes sources [74].

AHs	C%	H%	N%	O%	S%
Commercial (Sigma-Aldrich)	55	5.5	4.5	34.4	1.2
Sols tourbeux	50.4	4.9	2.8	39.1	0.7
Sédiment	43.7-53.8	4.1-5.8	3.5-6.2	31.1-37.1	-
Peat sol	50.4	4.9	2.8	39.1	0.7
Boues d'épuration	52.8	6.8	6.5	33.9	0.1
Léonardite	63.8	3.7	1.2	31.3	-
Rivière	51.2	4.7	2.6	40.4	1.9

I.5.2. Classification

Les substances humiques aquatiques sont des polyanions dont le degré d'ionisation dépend du pH du milieu. Elles sont classées selon leur solubilité en trois fractions distinctes : [71, 75, 76]

a- Les acides fulviques

Les acides fulviques résultent de la solubilité plus ou moins rapide, au contact de la phase minérale, des « précurseurs » originaires des litières. Il s'agit des acides phénoliques et aliphatiques, des « polymères » phénoliques plus ou moins colorés, des chaînes de saccharides et des polypeptides. Ces composés se polymérisent rapidement dans le sol, suivant les conditions écologiques locales, et l'activité microbiologique globale. Les acides phénoliques et les polymères constituent le « noyau » de la macromolécule

fulvique, les autres composés forment les chaînes latérales [75]. Cette fraction est soluble dans toute la gamme du pH [71].

b- Les acides humiques

Les acides humiques regroupent des composés de plus grande masse moléculaire, d'acidité moindre et présentent une plus grande aromaticité [73]. Ils sont solubles en milieu alcalin et insoluble en milieu acide (pH < 2,0) [71]. Il existe deux types d'acide humique :

- Les acides humiques «*jeunes*» peu polymérisés et proches des acides fulviques sont des composés qui résistent moins à la biodégradation microbienne. Ils sont «*bruns* » et résultent de la polymérisation rapide de composés hydrosolubles par oxydation enzymatique.
- Les acides humiques «*évolués*» sont de grosses molécules, à noyau phénolique très important par rapport aux chaînes latérales et de couleur «*grise* ». Leur liaison avec les argiles est très intime. Ces macromolécules sont résistantes à la biodégradation microbienne [70].

c- Les humines

Il s'agit d'une forme d'humus très complexe qui est un mélange hétérogène de plusieurs formes dont trois ont été mises en évidence par voie expérimentale [75]. Ils sont insolubles quel que soit le pH du milieu [71].

1.5.3. Toxicité des acides humiques

La toxicité des acides humiques est reconnue comme étant remarquablement faible. Les tests dermiques menés sur des rats et des lapins n'ont révélé aucune anomalie dans les études de la toxicité aiguë ou chronique et aucune irritation locale n'a été observée. Aussi, leur présence dans les sols joue un rôle important dans leur fertilisation. Elles constituent un excellent milieu échangeur d'ions favorisant ainsi l'alimentation des plantes. De mêmes, elles empêchent en partie la toxicité des plantes pour certains polluants (pesticides, métaux lourds, etc.). Néanmoins, certains travaux de la littérature ont signalé que les espèces réactives de l'oxygène présent dans les acides humiques pourraient causer une toxicité à certaines concentrations. Leur présence dans l'eau ne reste pas sans conséquences, leurs interactions avec les produits toxiques et leurs évolutions au cours du traitement de l'eau sont

susceptibles de comporter des risques de pollution par accumulation des micropolluants organiques et minéraux [74, 77].

En raison de leurs effets toxiques, les colorants et les acides humiques ont suscité beaucoup d'inquiétudes lors de leurs utilisations. Par conséquent, il est souhaitable d'utiliser des méthodes et des technologies spécifiques pour les éliminer.

I.6. Méthodes de dépollution

De nombreuses méthodes de dépollution ont été développées ces dernières années [78]. Un procédé de traitement est choisi en fonction de la nature et de l'origine de la pollution visée, autrement dit des propriétés physico-chimiques des polluants contenus dans l'effluent à traiter et de leur concentration [79].

Les techniques de dépollution peuvent être divisées en trois catégories: physique (coagulation, filtration, osmose inverse, adsorption, etc.), chimique (oxydation, ozonation, etc.) et biologique (traitement aérobie et anaérobie). Toutes ces méthodes ont leurs propres avantages et inconvénients [69].

L'adsorption avait été souvent préférée et plus avantageuse que les autres méthodes. Elle est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquide se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses. Elle a son origine dans les forces d'attraction intermoléculaires, de nature et d'intensité variées, qui sont responsables de la cohésion des phases condensées, liquides ou solides. Une molécule attirée inégalement par les autres molécules de deux phases trouvera une position énergétiquement favorable à la surface de la phase qui l'attire le plus ; celle-ci sera appelée l'adsorbant, les molécules ainsi adsorbées constituant l'adsorbat [80]. Dans la plupart des cas, le phénomène d'adsorption a lieu entre un composé et la surface d'un solide [78].

Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques. Les applications industrielles typiques sont la production des gaz industriels (oxygène, azote, hydrogène), la séparation des hydrocarbures (paraffines linéaires et ramifiées, par exemple), les traitements de l'air, des eaux et des effluents pour l'élimination de polluants (composés soufrés, odeurs, COV...), le séchage, la production de médicaments, etc. [80].

On distingue ainsi deux types d'adsorption suivant la nature des liaisons entre l'abstrat adsorbé et le solide :

✓ *La physisorption*

C'est un phénomène réversible dû principalement aux forces de Van der Waals et aux liaisons hydrogènes entre les molécules d'adsorbat et les atomes qui composent la surface de l'adsorbant (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température) [80, 81]. En tenant compte de la structure électronique des molécules, on admet actuellement que les forces de Van der Waals se composent de trois contributions différentes, dites effets d'orientation (interaction de Keesom), d'induction (interaction de Debye) et de dispersion (interaction de London) [81]. Contrairement à la chimisorption, la physisorption est un phénomène non spécifique donnant lieu à la formation de multicouches : la première couche est due aux interactions adsorbat/adsorbant alors que les suivantes concernent les interactions adsorbat/adsorbat (figure I.9) [80]. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion. La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 kJ.mol⁻¹ et considérée comme faible : la désorption peut donc être totale [82].

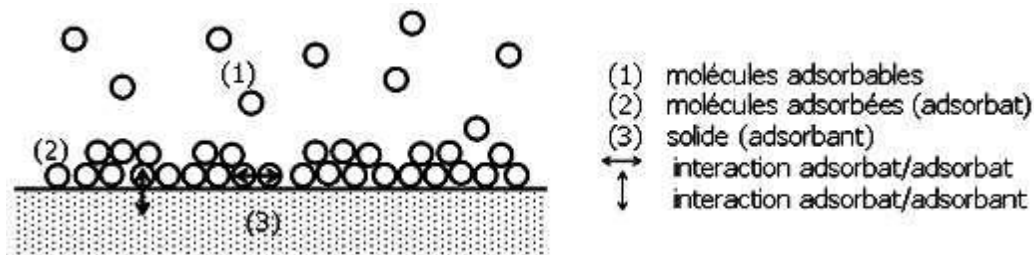


Figure I.9. Schéma de l'adsorption physique [80].

✓ *La chimisorption*

La chimisorption est un phénomène irréversible. Très spécifique et lente, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation. L'adsorption chimique résulte d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée : les forces de liaison sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons

chimiques. L'énergie d'adsorption est supérieure à 80 kJ.mol^{-1} : la désorption est difficile. L'adsorption physique peut se faire en monocouche ou multicouches, alors que l'adsorption chimique est uniquement mono-moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multi-moléculaires. De manière générale, l'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit avec un dégagement de chaleur ce qui peut conduire à un échauffement du solide [82].

I.7. But de travail

Le but de notre travail est focalisé sur les points suivants :

- 1/ Préparation des bentonites sodiques, activées et organophiles.
- 2/ Synthèse des HDLs organophiles.
- 3/ Etude de l'élimination de deux colorants (AB80 (anionique), Rh6G (cationique)) sur les matériaux cationique et anionique organophiles.
- 4/ Synthèse d'un composite argile-biopolymère.
- 5/ Etude de l'adsorption de la Rh6G seul et en présence de l'acide humique sur la bentonite encapsulée par l'alginate.

Références bibliographiques du chapitre I

- [1] A. Vaccari, Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays, *Catalysis Today* 41 (1998) 53-71.
- [2] M. W. Lertwimolnun, Réalisation de nanocomposites polypropylène/argile par extrusion bivis, thèse doctorat, Ecole des mines Paris (2006).
- [3] L. Bouna, Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO_2 En vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux, thèse doctorat, université de Marrakech (2012).
- [4] A. E. benaomar, Etude des processus d'adsorption et de désorption de produits phytosanitaires dans des sols calcaires, thèse doctorat, université de Reims Champagne-Ardenne (2010).
- [5] N. Célini, Traitement des argiles par plasma froid pour leur utilisation comme charges de nanocomposites argile-polymère, thèse doctorat, université du Maine (2004).
- [6] T. Shichi, K. Takagi, Clay minerals as photochemical reaction fields, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1 (2000) 113-130.
- [7] A. Benchabane, Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles - polymères. Effets de l'ajout de polymères, thèse doctorat, université de Louis Pasteur -Strasbourg (2006).
- [8] L. Le Pluart, Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux, thèse doctorat, université de Lyon (2002).
- [9] H. Viallisterrisse, Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles, thèse doctorat, université de Bourgogne (2000).
- [10] K. L. Konan, Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium, thèse doctorat, université de Limoges (2006).
- [11] M. Ghayaza, Réactivité argiles-polluants métalliques : simulation des barrières argileuses des sites de stockage des déchets, thèse doctorat, université d'Orléans (2012).

- [12] N. Jozja, Etude de matériaux argileux albanais. Caractérisation "multi-échelle" d'une bentonite magnésienne, thèse doctorat, université d'Orléans (2003).
- [13] Z. Dali-Youcef, H. Bouabdasselem, N. Bettahar, Élimination des composés organiques par des argiles locales, *C. R. Chimie* 9 (2006) 1295–1300.
- [14] F. Hussin, M. Kh. Arou, W. M. A. W. Daud, Textural characteristics, surface chemistry and activation of bleaching earth: A review, *Chemical Engineering Journal* 170 (2011) 90–106.
- [15] L. Wu, M. Tabuse, M. Miyamoto, J. Matsuki, K. Yoza, K. Tokuyasu, Sorption of cellooligosaccharides to activated clay in sulfuric acid solution, *bio mass and bio energy* 33 (2009) 907–910.
- [16] B. Tyagi, Ch. D. Chudasama, R. V. Jasra, Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part A* 64 (2006) 273–278.
- [17] C. Catrinescu, C. Fernandes, P. Castilho, C. Breen, M.M.L. Ribeiro Carrott, I.P.P. Cansado, Selective methoxylation of limonene over ion-exchanged and acid-activated clays, *Applied Catalysis A: General* 467 (2013) 38–46.
- [18] B. Benguella, A. Yacouta-Nour, Adsorption of Bezanyl Red and Nylomine Green from aqueous solutions by natural and acid-activated bentonite, *Desalination* 235 (2009) 276–292.
- [19] D. Doulia, Ch. Leodopoulos, K. Gimouhopoulos, F. Rigas, Adsorption of humic acid on acid-activated Greek bentonite, *Journal of Colloid and Interface Science* 340 (2009) 131–141.
- [20] Y. El Mouzdahir, A. Elmchaouri, R. Mahboub, A. Gil, S.A. Korili, Equilibrium modeling for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions on activated clay minerals , *Desalination* 250 (2010) 335 –338.
- [21] H. Zaghouane-Boudiaf , M. Boutahala, Preparation and characterization of organo-montmorillonites. Application in adsorption of the 2,4,5-trichlorophenol from aqueous solution, *Advanced Powder Technology* 22 (2011) 735–740.
- [22] F. Kooli, Y. Liu , R. Al-Faze, A. Al Suhaimi, Effect of acid activation of Saudi local clay mineral on removal properties of basic blue 41 from an aqueous solution, *Applied Clay Science* 116–117 (2015) 23–30.

- [23] B. Sylvain, Développement de formulations polyoléfines / silicates lamellaires : contrôle de la nanostructuration par la gestion des interactions physico-chimiques et le procédé de mise en oeuvre dans le fondu, thèse doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon (2004).
- [24] L. Yan, Li-lu Qin, H. Yu, Sh. Li, R. Shan, B. Du, Adsorption of acid dyes from aqueous solution by CTMAB modified bentonite: Kinetic and isotherm modeling, *Journal of Molecular Liquids* 211 (2015) 1074–1081.
- [25] T.S. Anirudhan, M. Ramachandran, Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite clay (organoclay): Kinetic and competitive adsorption isotherm, *Process Safety and Environmental Protection* 95 (2015) 215-225.
- [26] L. Zhang, Adsorption behavior and mechanism of chlorophenols onto organoclays in aqueous solution, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 484 (2015) 118–129.
- [27] R. Bhattacharyya, S. K. Ray, Adsorption of industrial dyes by semi-IPN hydrogels of Acrylic copolymers and sodium alginate, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 22 (2015) 92–102.
- [28] A. Ely, Synthèse et propriétés de biosorbants à base d'argiles encapsulées dans des alginates : application au traitement des eaux, thèse doctorat, université de Limoges (2010).
- [29] Vincent ROCHER, Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique, thèse doctorat, université de Pierre et Marie Curie (2008).
- [30] S. N. Pawar, Kevin J. Edgar, Alginate derivatization: A review of chemistry, properties and applications, *Biomaterials* 33 (2012) 3279-3305.
- [31] M. F. Abou Taleb, D. E. Hegazy, S. A. Ismail, Radiation synthesis, characterization and dye adsorption of alginate–organophilic montmorillonite nanocomposite, *Carbohydrate Polymers* 87 (2012) 2263– 2269.
- [32] A. Benhouria, Md. Azharul Islam, H. Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala, B.H. Hameed, Calcium alginate–bentonite–activated carbon composite beads as highly effective adsorbent for methylene blue, *Chemical Engineering Journal* 270 (2015) 621–630.

- [33] S. Hamidouche, O. Bouras, F. Zermane, B. Cheknane, M. Houari, J. Debord, M. Harel, J.C. Bollinger, M. Baudu, Simultaneous sorption of 4-nitrophenol and 2-nitrophenol on a hybrid geocomposite based on surfactant-modified pillared-clay and activated carbon, *Chemical Engineering Journal* 279 (2015) 964–972.
- [34] A. Hassani, Preparation of montmorillonite–alginate nanobiocomposite for adsorption of a textile dye in aqueous phase: Isotherm, kinetic and experimental design approaches, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 21 (2015) 1197–1207.
- [35] N. Djebri, M. Boutahala, N-E Chelali, N. Boukhalfa, L. Zeroual, Enhanced removal of cationic dye by calciumalginate/organobentonite beads: modeling, kinetics, equilibriums, thermodynamic and reusability studies, *International Journal of Biological Macromolecules* S0141-8130(16)31127-8.
- [36] Ch. Vaysse, Caractérisation structurale d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions oxométallates (Mo,W) ou acrylate intercalés, thèse doctorat, université de BORDEAUX I, (2001).
- [37] I. Ben Assaker, Synthèse électrochimique de films d'hydroxydes doubles lamellaires-application aux biocapteurs, thèse doctorat, université d'Evry Val d'Essonne (2009).
- [38] A. Ait Ichou, M. Abali, M. Chiban, G. Carja, M. Zerbet, E. Eddaoudi, F. Sinan, Élaboration et caractérisation d'argiles synthétiques de type HDL et leur application pour l'adsorption des ions Cu^{2+} (Development and characterization of synthetic clay LDH type and their application on the adsorption of Cu^{2+} ions), *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (S2) (2014) 2444-2448.
- [39] Y. Wang, H. Gao, Compositional and structural control on anion sorption capability of layered double hydroxides (LDHs), *J. Coll and Interface Sci.* 301 (2006) 19-26.
- [40] M. J. Reis, F. Silverio, J. Tronto, J. B. Valim, Effects of pH, temperature, and ionic strength on adsorption of sodium dodecylbenzenesulfonate into Mg–Al– CO_3 layered double hydroxides, *J. Physics and Chemistry of Solids* 65 (2004) 487-492.
- [41] F. L. Theiss, G. A. Ayoko, R. L. Frost, Synthesis of layered double hydroxides containing Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} and Al^{3+} layer cations by co-precipitation methods-A review, *Applied Surface Science* 383 (2016) 200-213.

- [42] Y. Feng, D. Li, Y. Wang, D. G. Evans, X. Duan, Synthesis and characterization of a UV absorbent-intercalated Zn-Al layered double hydroxide, *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006) 789-794.
- [43] L. Du, B. Qu, Y. Meng, Q. Zhub, Structural characterization and thermal and mechanical properties of poly(propylene carbonate)/MgAl-LDH exfoliation nanocomposite via solution intercalation, *Composites Science and Technology* 66 (2006) 913-918.
- [44] S. V. Prasanna, P. V. Kamath, C. Shivakumara, Synthesis and characterization of layered double hydroxides (LDHs) with intercalated chromate ions, *Materials Research Bulletin* 42 (2007) 1028-1039.
- [45] Sh-L Wang, P-Ch Wang, In situ XRD and ATR-FTIR study on the molecular orientation of interlayer nitrate in Mg/Al-layered double hydroxides in water, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical. Eng. Aspects* (2006).
- [46] Q. Hu, Z. Xu, Sh. Qiao, F. Haghseresht, Michael Wilson, G. Q. Lu, A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays, *J. Coll and Interface Sci.* 308 (2007) 191-199.
- [47] K. Nejati, H. Keypour, P. D. Kh. Nezhada, Z. Rezvani, K. Asadpour-Zeynali, Preparation and characterization of cetirizine intercalated layered double hydroxide and chitosan nanocomposites, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 53 (2015) 168–175.
- [48] L. Arab, Propriétés adsorbantes d’argiles anioniques: synthèse et caractérisation, thèse magister, université FA Sétif (2005).
- [49] S. Touati, Elaboration d'aérogels d'hydroxydes doubles lamellaires et de bionanocomposites à base d'alginate, thèse doctorat, université de Blaise Pascal (2013).
- [50] Q. Tao, Y. Zhang, X. Zhang, P. Yuanb, H. He, Synthesis and characterization of layered double hydroxides with a high aspect ratio, *J. Solid State Chemistry* 179 (2006) 708-715.
- [51] A. Nadia, Etude des matériaux mésoporeux appliqués à la réaction de Knoevenagel, thèse doctorat, université Tizi ouzou (2015).
- [52] B. Gregoire, Relation Composition-Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires : Effets de la charge du feuillet et de la nature de l’anion interfoliaire, thèse doctorat, Ecole doctorale SESAMES (2012).

- [53] K. Goha, T. Lim, Z. Dong, Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review, *Water res.* (2007).
- [54] M. Sajid, Ch. Basheer, Layered double hydroxides: Emerging sorbent materials for analytical extractions, *Trends in Analytical Chemistry* 75 (2016) 174–182.
- [55] L. P. Cardoso, J. B. Valim, Study of acids herbicides removal by calcined Mg-Al-CO₃-LDH, *J. Physics and Chemistry of Solids* 67 (2006) 987-993.
- [56] Ch. Tiar, Etude de l'élimination du 2,4,5-trichlorophénol sur les hydroxydes doubles lamellaires organophiles, thèse magister, université FA Sétif (2010).
- [57] F. Li, Y. Wang, Q. Yang, D. G. Evans, C. Forano, X. Duan, Study on adsorption of glyphosate (N-phosphonomethyl glycine) pesticide on MgAl-layered double hydroxides in aqueous solution, *J. of Hazardous Materials B*125 (2005) 89-95.
- [58] Y. You, H. Zhao, George F. Vance, Surfactant-enhanced adsorption of organic compounds by layered double hydroxides, *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* 205 (2002) 161-172.
- [59] M. J. Binette, Nouveaux matériaux nanocomposites dérivés des polysilicates lamellaires, thèse doctorat, université d'Ottawa (Canada) (1999).
- [60] F. B. Dj. Saiah, B-L Su, N. Bettahar, Nickel–iron layered double hydroxide (LDH): Textural properties upon hydrothermal treatments and application on dye sorption, *Journal of Hazardous Materials* 165 (2009) 206–217.
- [61] N. D. Setti, N. Jouini, Z. Derriche, Sorption study of an anionic dye–benzopurpurine4B–on calcined and uncalcined Mg–Al-layered double hydroxides, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 71 (2010) 556–559.
- [62] H. Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala, L. Arab, Removal of methyl orange from aqueous solution by uncalcined and calcined MgNiAl layered double hydroxides (LDHs), *Chemical Engineering Journal* 187 (2012) 142–149.
- [63] R. Lafi, Kh. Charradi, M. A. Djebbi, A. B. Haj Amara, A. Hafiane, Adsorption study of Congo red dye from aqueous solution to Mg–Al–layered double hydroxide, *Advanced Powder Technology* 27 (2016) 232–237.

- [64] A. Nenaïssa, Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif, thèse doctorat, université Mentouri Constantine (2011).
- [65] B. Souad, Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton, thèse doctorat, université Paris-est et Saad Dahlab (2010).
- [66] E. Errias, Réactivité de surface d'argiles naturelles. Etude de l'adsorption de colorants anioniques, thèse doctorat, université de Strasbourg (2011).
- [67] S. Hammami, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, thèse doctorat, université Paris-Est et Tunis El Manar (2008).
- [68] H. Sabrina, Contribution à l'étude de la décoloration des eaux sur grignons d'olive valorisé. Etude dynamique, thèse magister, université M'hamed bougara Boumerdes (2008).
- [69] M. T. Yagub, T. K. Sen, Sh. Afroze, H.M. Ang, Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review, *Advances in Colloid and Interface Science* 209 (2014) 172–184.
- [70] N. Barka, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, thèse doctorat, université Ibn Zohr Agadir (2008).
- [71] O. Bouras, Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : Synthèses et caractérisation, thèse doctorat, université de Limoge (2003).
- [72] L. Vacher, Étude par fluorescence des propriétés de la matière organique dissoute dans les systèmes estuariens. Cas des estuaires de la Gironde et de la Seine, thèse doctorat, université Bordeaux I (2004).
- [73] B. Eyheraguibel, Caractérisation des substances humiques biomimétiques-effets sur les végétaux, thèse doctorat, université Toulouse (2004).
- [74] B. A. G. Melo, F. L. Motta, M. H. A. Santana, Review Humic acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments, *Materials Science and Engineering C* 62 (2016) 967–974.

- [75] M. Koriko, Extraction, Caractérisation, Réactivité chimique des substances naturelles avec les phosphates de HAHOTOE-KPOGAME et leurs propriétés photodegradantes, thèse doctorat, université Blaise Pascal et Lome (2010).
- [76] T. Grinhut, Y. Hadar, Y. Chen, Degradation and transformation of humic substances by saprotrophic fungi: processes and mechanisms, *fungus biology reviews* 21 (2007) 179–189.
- [77] El. El azzouzi, Processus Physico-chimiques d'Élimination des pesticides dans l'environnement: Cas de l'Imazéthapyr, thèse doctorat, université MOHAMMED V–AGDAL Rabat (2013).
- [78] O. Allahdin, Élimination (par adsorption sur la brique activée) de polluants métalliques dans les eaux de la République Centrafricaine et les pays en voie de développement. Aspects texturaux, physico-chimiques (électro) cinétiques et thermodynamiques, thèse doctorat, université de Lille-1 (2014).
- [79] I. B. Karime, Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique, thèse doctorat, université Toulouse (2014).
- [80] N. J. Krou, Étude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques, thèse doctorat, université Toulouse (2010).
- [81] Ch. Vagner, Caractérisation de surface d'adsorbants carbonés et étude des équilibres et cinétiques d'adsorption en phase gazeuse, thèse doctorat, université Metz (2003).
- [82] C.M. Creanga, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), thèse doctorat, université Toulouse (2007).

Chapitre II : Préparation et caractérisation des argiles organophiles ; Application à l'adsorption d'un colorant anionique (AB80) et d'un colorant cationique (Rh6G)

Chapitre II : Préparation et caractérisation des argiles organophiles : Application à l'adsorption d'un colorant anionique (AB80) et d'un colorant cationique (Rh6G)

II.1. Introduction

Ce chapitre présente les protocoles de préparation des argiles cationiques et leurs modifications (activation et organophilisation). Il présente aussi les caractérisations physico-chimiques des adsorbants (l'analyse élémentaire, la diffraction par rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la mesure de la surface spécifique (BET)).

Les résultats de l'élimination de deux colorants commerciaux : l'acide bleu 80 (AB80), chargé négativement et la rhodamine 6G (Rh6G), chargé positivement sur les matériaux préparés ont été discutés également.

II.2. Préparation des argiles cationiques

II.2.1. Purification de la bentonite brute (B)

L'argile que nous avons utilisée a été fournie par l'entreprise nationale des substances Utiles et des Produits Non Ferreux (ENOF), de Hammam Boughrara, en Algérie. La purification de la bentonite consiste à en éliminer les impuretés cristallines (quartz, feldspath,...). Sa composition chimique est : 69.4% SiO₂, 1.1% MgO, 14.7% Al₂O₃, 0.8% K₂O, 0,3% CaO, 1.2% Fe₂O₃, 0.5% Na₂O, 0.2% TiO₂, 0.05% As, 11% de perte au feu et sa capacité d'échange cationique est de l'ordre de 90 meq/100 g [1]. Le traitement suivant a été appliqué. Un lavage avec l'eau distillée (3fois), puis un séchage et enfin un broyage. La fraction obtenue est nommé *B*.

II.2.2. préparation de la bentonite sodique (BNa)

Pour remplacer tous les cations échangeables par des ions Na⁺ et avoir des fractions granulométriques bien définies, le traitement suivant a été suivi [2] :

- La bentonite brute est dispersée dans une solution de NaCl (1M) pendant 24h et le traitement est répété 3 fois.

- Les impuretés cristallines et les sels résiduels sont éliminés par centrifugation et lavés à l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un test négatif au chlorure.
- La partie minérale ($<2 \mu\text{m}$) est récupérée par sédimentation, ensuite, elle est séchée à l'étuve à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ et broyée jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène. Cette fraction est désignée par *BNa*.

Les deux formes de la bentonite (B, BNa) ont été utilisées pour la préparation des adsorbants modifiés.

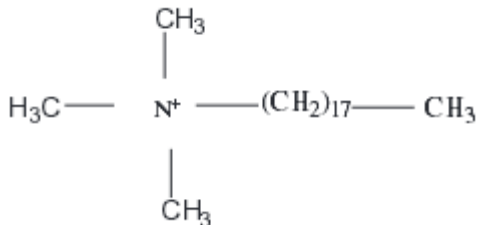
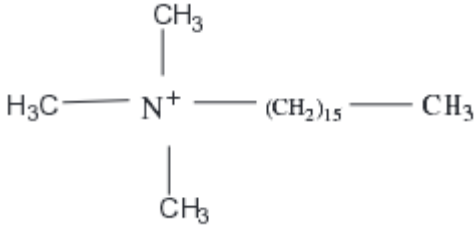
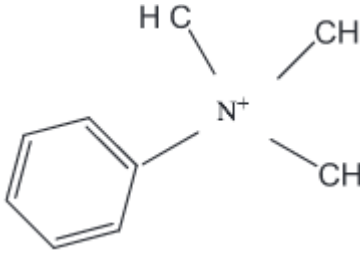
II.2.3. Activation de la bentonite sodique avec l'acide sulfurique (BNaA)

Une masse de 20g de bentonite sodique (BNa) est mise dans un erlenmeyer, l'ajout de la solution de l'acide sulfurique (1M) se fait goutte à goutte sous agitation vigoureuse pour éviter qu'une attaque vive ne détruise les minéraux argileux. Le mélange est chauffé à $90 \text{ }^\circ\text{C}$, cette température reste constante durant le processus d'activation au moyen d'un bain marie. Le temps de contact est fixé à 6 heures et déterminé à partir de l'instant où la température atteint 90°C . La bentonite activée subit plusieurs lavages avec l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un test négatif au BaCl_2 (élimination des ions SO_4^{2-}), puis séchée à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ et broyée [2, 3]. L'échantillon est désigné par *BNaA*.

II.2.4. Préparations des argiles organophiles (organophilisation)

Dans les dernières décennies, l'argile modifiée par des molécules organiques ont été largement utilisées pour l'élimination des polluants organiques [4]. Dans notre préparation, trois surfactants ont été utilisés (tableau II.1) pour modifier la bentonite sodique et la bentonite sodique activée.

Tableau II.1. Caractéristiques des surfactants [5].

Nom	Abréviation	Structure
Octadecyltriméthylammonium	ODTMA ⁺	
Hexadecyltriméthylammonium	HDTMA ⁺	
phenyltriméthylammonium	PTMA ⁺	

II.2.4.1. Protocole expérimentale

Dans un erlenmeyer d'un litre, on introduit 10 mL d'acide chlorhydrique (HCl 1N). Le volume est complété avec l'eau distillée, cette solution acide est portée à la température à laquelle nous souhaitons réaliser l'échange cationique entre les argiles et les surfactants (80°C), sous une agitation très lente pour éviter la formation de la mousse.

-On introduit séparément l'amine à 1CEC que nous souhaitons ioniser (l'hexadecyltriméthylammonium-chlorure, l'octadecyltriméthylammonium-chlorure et le phenyltriméthylammonium-chlorure)

- Après 3h d'agitation à 80°C, on introduit 10 g de chacun des échantillons préparés (BNa et BNaA).

-Après 3 h d'échange cationique, les échantillons sont lavés plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à l'élimination total des ions chlorures (test négatif au nitrate d'argent), séchés à 80°C et broyés [2]. Les échantillons sont dénotés : *BNaC18*, *BNaC16*, *BNaph* et *BNaAC18*, *BNaAC16*, *BNaAph*.

Aussi, la bentonite sodique (BNa) a été traitée par différentes concentrations en ODTMA. Chaque quantité d'alkyl amine (1.5 CEC et 2 CEC) est introduite dans une solution d'acide chlorhydrique (0.01N, 80°C) sous agitation lente pendant 3h. Ensuite 10g d'argile est introduite. Après échange cationique, lavage et séchage, les fractions obtenues sont nommés : *BNaC18-1.5CEC*, *BNaC18-2CEC*.

Les différents matériaux préparés et leurs abréviations sont rassemblés dans le tableau (II.2).

Tableau II.2. Les différents matériaux préparés.

<i>Matériau</i>	<i>Abréviation</i>
<i>Bentonite Brute</i>	<i>B</i>
<i>Bentonite sodique</i>	<i>BNa</i>
<i>Bentonite sodique activée</i>	<i>BNaA</i>
<i>BNaA organophilisée par l'ODTABr</i>	<i>BNaAC18</i>
<i>BNaA organophilisée par l'HDTABr</i>	<i>BNaAC16</i>
<i>BNaA organophilisée par le TMPABr</i>	<i>BNaAph</i>
<i>BNa organophilisée par l'ODTABr</i>	<i>BNaC18</i>
<i>BNa organophilisée par l'ODTABr-1.5CEC</i>	<i>BNaC18-1.5CEC</i>
<i>BNa organophilisée par l'ODTABr-2CEC</i>	<i>BNaC18-2CEC</i>
<i>BNa organophilisée par l'HDTABr</i>	<i>BNaC16</i>
<i>BNa organophilisée par le TMPABr</i>	<i>BNaph</i>

II.3. Caractérisation physico-chimique des argiles cationiques

Les techniques utilisées pour caractériser nos échantillons sont : l'analyse chimique élémentaire, la diffraction par rayons X (DRX), la spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (IRTF), la technique de mesure de la surface spécifique (BET).

II.3.1. Analyse élémentaire

L'analyse chimique est une méthode directe qui permet d'évaluer la composition des échantillons en termes de pourcentages d'oxydes. L'analyse chimique a été effectuée sur les deux échantillons d'argiles : sodique et activée [6].

Les résultats de l'analyse élémentaire des échantillons argileux (sodique et activée) sont montrés sur les spectres 1 et 2 et dans les tableaux (II.3 et II.4).

L'analyse élémentaire effectuée sur la bentonite sodique (tableau II.3) indique qu'elle est composée essentiellement de Si, Al, Mg et Fe et du cation compensateur (Na^+). Après activation de la bentonite sodique par H_2SO_4 , nous constatons une diminution de la composition massique en éléments structurants tels que le Mg, Al et le Fe. Ceci est probablement dû à la dissolution partielle de la couche octaédrique (Tableau II.4). Nous remarquons aussi que le pourcentage massique en silicium augmente de 31 à 35 %, ceci favorise la fixation des surfactants et des colorants anioniques.

Tableau II.3. Analyse élémentaire de la bentonite sodique (BNa).

Elément	%Masse	%Atomique
C	4.13	6.90
O	45.50	54.74
Na	2.24	1.96
Mg	2.65	2.35
Al	10.11	7.58
Si	31.62	22.33
K	0.92	0.46
Fe	2.33	0.83

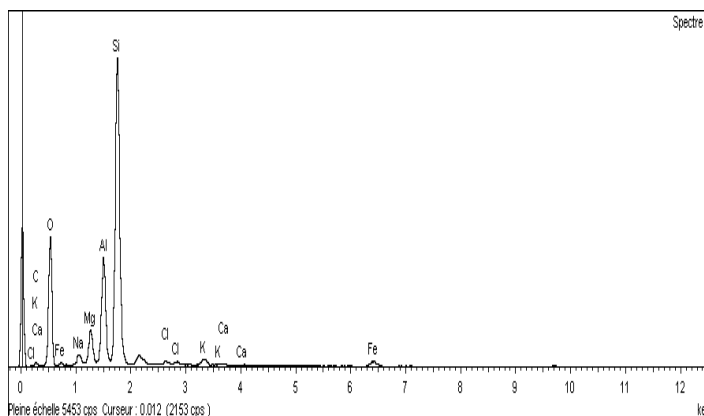
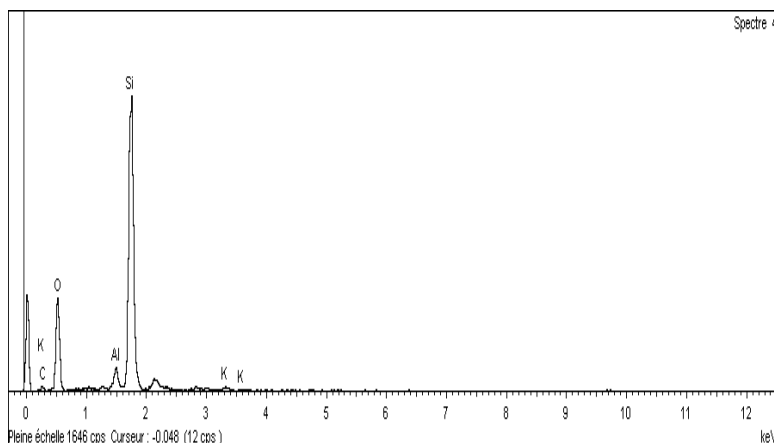


Tableau II.4. Analyse élémentaire de la bentonite sodique activée (BNaA).

Elément	%Masse	%Atomique
C	10.30	15.83
O	51.44	58.87
Mg	0.27	0.20
Al	2.24	1.53
Si	35.00	23.33
K	0.60	0.28
Fe	0.22	0.07



II.3.2. DRX

Les résultats de la diffraction des rayons X de nos matériaux sont présentés sur les figures (II.1). Les distances interlamellaires des argiles sont calculées en utilisant l'équation de Bragg : $n\lambda=2d\sin\theta$. Où : d est la distance interlamellaire, λ ($=1.5418$) est la longueur d'onde de la radiation et θ est l'angle de diffraction.

Sur la figure (II.1.a), les spectres de diffraction des rayons X montrent les pics caractéristiques de la bentonite, correspondants aux réflexions (hkl) de type : (001), (110), (200) et (060) [7]. Pour le spectre de la bentonite brute, nous observons d'autres pics situés aux angles supérieurs à $2\theta=20^\circ$ et plus intenses, sont attribués à la présence d'impuretés comme, par exemple, le pic caractéristique du quartz ($2\theta=27.58^\circ$).

Après purification, le diffractogramme de la bentonite sodique (BNa) montre une diminution du pic principal $d_{001}=12.63 \text{ \AA}$ par rapport à celui de la bentonite brute (B) $d_{001}=14.69 \text{ \AA}$, alors que le reste de la structure n'est pas affecté sauf les raies qui caractérisent les phases cristallines sous forme d'impuretés, particulièrement celle du quartz, qui ont diminué. S. Almuhammed et al (2016) et B. Makhoukhi et al (2015) ont synthétisé des

bentonites sodiques, ils ont trouvé des valeurs des distances interfoliaires de l'ordre de 12.7 et 12.8 Å respectivement [7, 8].

L'activation de la bentonite sodique avec l'acide sulfurique introduit des changements dans la structure cristalline de la bentonite (figure II.1.b). Elle implique des changements dans la structure de l'argile avec une destruction partielle par rapport à la bentonite brute. Les cations Na^+ étaient les cations les plus enlevés, parce que ces éléments étaient présents dans l'espace interlamellaire et déplacés facilement par les protons, tandis que les cations Mg^{2+} , Fe^{3+} et Al^{3+} sont installés dans les couches octaédriques et dissous avec assez de difficulté [9]. L'intensité des pics caractéristiques est réduite et devient un peu large. La valeur du pic principal d_{001} est de l'ordre de 15.91 Å. E. Eren et al (2009) ont montré qu'après activation d'une montmorillonite sodique, la valeur de d_{001} augmente de 15.33 Å vers 16.98 Å [10]. De leur part, C. Catrinescu et al (2013) ont trouvé une distance interfoliaire de l'ordre de 14.98 Å pour une montmorillonite activée plus proche de la distance interfoliaire d'une montmorillonite sodique ($d_{001}=15$ Å) [11].

L'organophilisation par les surfactants (ODTABr, HDTMABr et TMPBr) conduit à l'augmentation du pic principal d_{001} . D'après des études bibliographiques, cette augmentation est due au remplacement des cations inorganiques tels que le Na^+ par des alkyl amines. Aussi, l'arrangement et la taille des ions alkyl ammonium expliquent cette augmentation [8, 12].

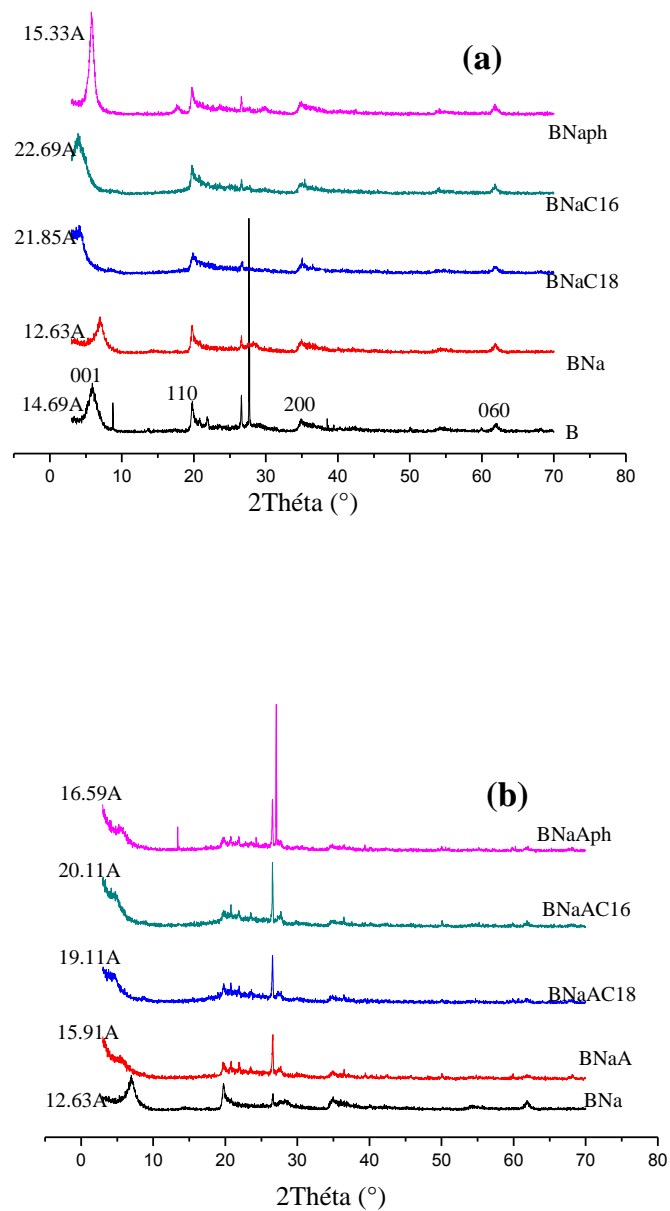


Figure II.1. Diagrammes de diffraction des rayons X : (a) B, BNa, BNaC18, BNaC16 et BNaph (b) BNa, BNaA, BNaAC18, BNaAC16 et BNaAph.

Les différents arrangements des surfactants dans l'espace interlamellaire des argiles ont été étudiés et proposés comme suit : un arrangement en monocouche ($d_{001}=13.6 \text{ \AA}$), en bicouche ($d_{001}=17.6 \text{ \AA}$), arrangement pseudotrimoléculaire ($d_{001}=22 \text{ \AA}$) et arrangement paraffinique ($d_{001}>22 \text{ \AA}$) (figure II.2) [13].

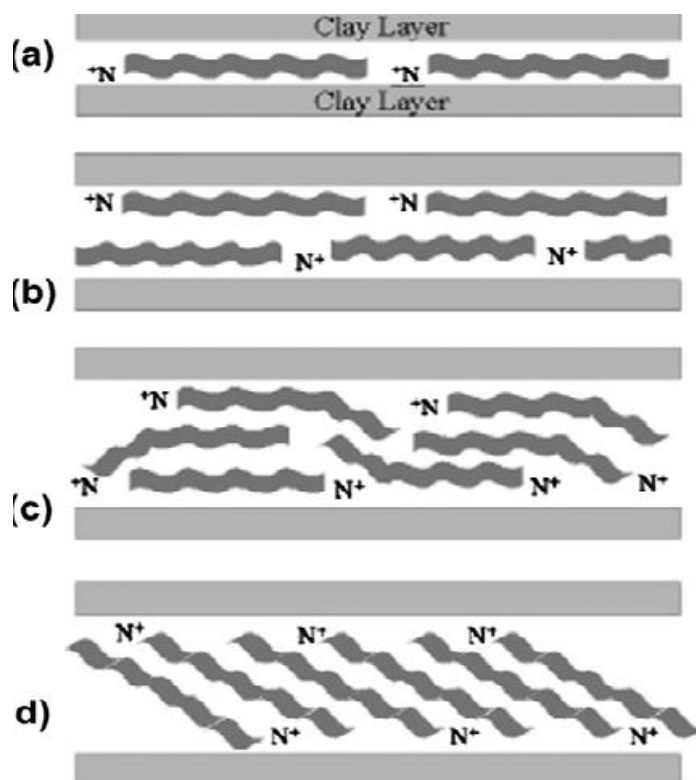


Figure II.2. Représentation des différentes conformations des ions alkylammonium au sein de la galerie interfoliaire : a) monocouche, b) bicouche, c) arrangement pseudotrimoléculaire et d) arrangement paraffinique [13].

Les valeurs des espaces interfoliaires pour les différents échantillons calculées par DRX sont rassemblées dans le tableau (II.5). Il ressort des résultats obtenus que les d_{001} des bentonites organophiles sont du même ordre de grandeur que ceux publiés en littérature. Par contre les d_{001} des bentonites intercalées par le phényle sont plus faibles que les autres bentonites car le cation phényle est plus faible que les autres alkyles. D'après les valeurs de nos spectres et en comparant avec les valeurs de la bibliographie, nous concluons que les arrangements des alkyl

amines dans les bentonites sodique et activée sont en monocouche et en pseudotrimoléculaire. Une étude menée par B. Zohra et al (2008) sur une bentonite modifiée avec un surfactant organique (cetyltriméthylammonium bromide à 100 %) a montré que par analyse DRX : l'espace basale augmente de 12 à 19 Å, aussi, il augmente avec l'augmentation de la quantité de l'agent tensio-actif cationique utilisée. Cette augmentation est due à l'intercalation dans l'espace interfoliaire [14].

Dans des études récentes, H. Zaghouane-Boudiaf et al. (2014) ont trouvé que le d_{001} augmente plus de 13.84 Å (alkyl=C12) à 21.50 Å (alkyl=C18) avec l'augmentation de la longueur de la chaîne du surfactant [15].

La bentonite de Maghnia ($d_{001}=12.8$ Å) intercalée par un alkyl amine (bis-imidazolium (MBIM)) a été étudiée par B. Makhoukhi et al (2015). Les résultats obtenus montrent une augmentation dans l'espace interfoliaire de l'ordre de 19.53 Å qui indique l'intercalation de l'alkyl amine [8]. Ce dernier subit une ionisation dans la solution aqueuse (AA^+ , Br^-), après il va s'intercaler dans l'espace interfoliaire de la bentonite par un échange ionique (les cations Na^+ vont sortir et rester dans la solution aqueuse) (figure II.3).

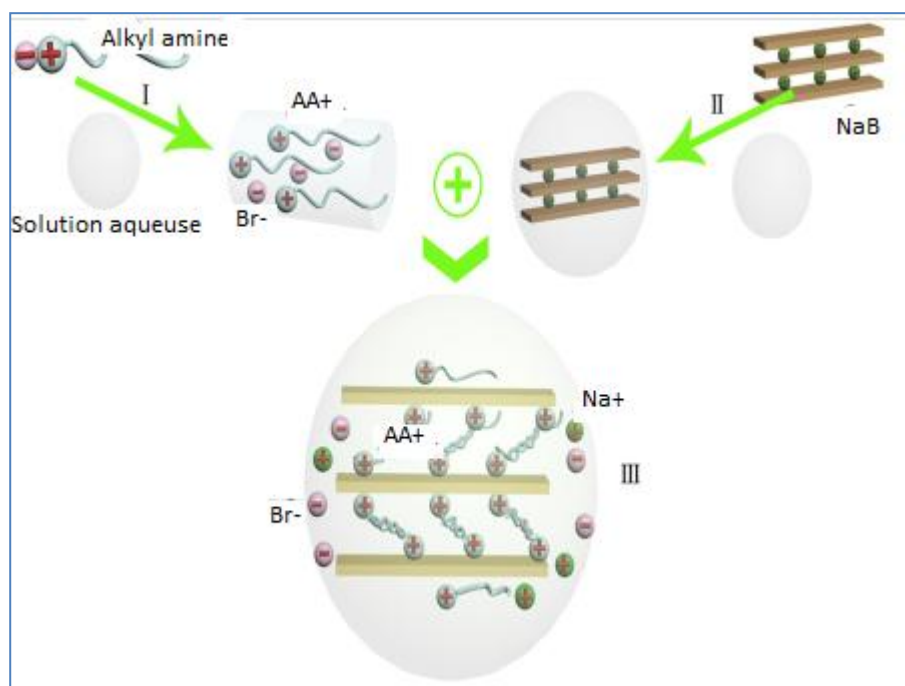


Figure II.3. Mécanisme d'une bentonite modifiée par un alkyl amine [16].

Aussi, Les résultats trouvés par T.S. Anirudhan et al. (2015) avec un autre tensio-actif (Hexadecyltrimethylammonium chloride) ont montré une augmentation de 15.2 jusqu'à 24.1Å, ce qui confirme l'intercalation dans l'espace interfoliaire [12].

Tableau II.5. Valeurs d_{001} (Å) attribuées aux différentes bentonites.

Echantillons	B	BNa	BNaph	BNaC16	BNaC18	BNaA	BNaAph	BNaAC16	BNaAC18
d_{001} (Å)	14.69	12.63	15.33	21.85	22.69	15.91	16.59	20.11	19.11

II.3.3. IRTF

La spectroscopie d'absorption IR est une méthode physique rapide, économique et non destructive, couramment utilisée en analyse structurale [17]. Les spectres des échantillons sont présentés sur la figure (II.4).

Sur les spectres des argiles modifiées et non modifiées (figure II.4.a), nous notons une bande d'absorption située à 3630 cm^{-1} correspondant aux vibrations de valence des groupements OH de la couche octaédrique de la bentonite. Des pics caractérisant les vibrations Al-Al-OH, Al-Fe-OH et Al-Mg-OH ont été observées à 918 , 840 et 791 cm^{-1} respectivement confirmant la substitution isomorphique dans la couche octaédrique [9, 18, 19, 20].

Une bande à 1034 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation de la liaison Si-O, tandis que les bandes à 527 et 468 cm^{-1} sont dues aux vibrations de déformation des liaisons Al-O-Si et Si-O-Si respectivement [9, 19, 20].

L'eau d'hydratation est caractérisée par l'apparition de deux bandes à 1636 cm^{-1} et 3434 cm^{-1} qui sont attribuables aux vibrations de déformation et de valence des groupements hydroxyles de l'eau liés par liaison hydrogène à l'argile [9, 19, 20].

Après activation par acide (figure II.4.b), le nombre des bandes caractérisant les vibrations de valence des groupements OH est le même avec une très petite déviation des positions des bandes [9, 19, 20]. Cependant, on voit une réduction des intensités des bandes après le traitement avec l'acide, ceci est dû à l'enlèvement des cations de la couche octaédrique qui cause la perte de l'eau et les groupes hydroxyles reliés avec eux [9, 19, 20, 21].

Nous observons l'élargissement de la bande à 1048 cm^{-1} et l'augmentation de l'intensité de la bande à 785 cm^{-1} ce qui indique la formation d'une phase amorphe [9].

La bande autour de 454 cm^{-1} qui a été attribuée à la liaison Si-O-Al reste après l'activation, ce qui indique la dissolution incomplète de la structure de la bentonite [9].

La superposition des spectres IR de différentes argiles montrent l'apparition des nouveaux pics qui indiquent l'insertion des alkyl amines dans les galeries interfoliaires. Les bandes d'absorption additionnelles entre $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées aux vibrations de valence asymétriques et symétriques des groupements CH (par exemple, pour l'argile activée organophile par l'alkyl amine C18 c'est à 2921 et 2851 cm^{-1}). Les bandes de déformation correspondantes sont nettement visibles aux fréquences 1495 , 1466 cm^{-1} et 1493 , 1445 cm^{-1} pour les deux types d'argiles organophiles (sodique et activée) [22, 23]. Par ailleurs, on observe que l'augmentation des intensités des bandes de CH s'accompagne de la diminution des intensités des bandes (3450 et 1636 cm^{-1}) caractéristiques de l'eau, cela est dû au remplacement des cations Na^+ par des surfactants [2].

Lors de l'augmentation de la concentration de l'alkyl amine (C18) (figure II.4.c), on observe une augmentation des intensités des bandes d'absorption qui sont attribuées aux vibrations de valence asymétriques et symétriques des groupements CH [23].

Aussi, nous observons un déplacement des pics caractérisant les vibrations de valence asymétriques et symétriques des groupements CH. Ces pics sont sensibles aux changements de la chaîne d'alkyl amine ou de leurs concentrations [23].

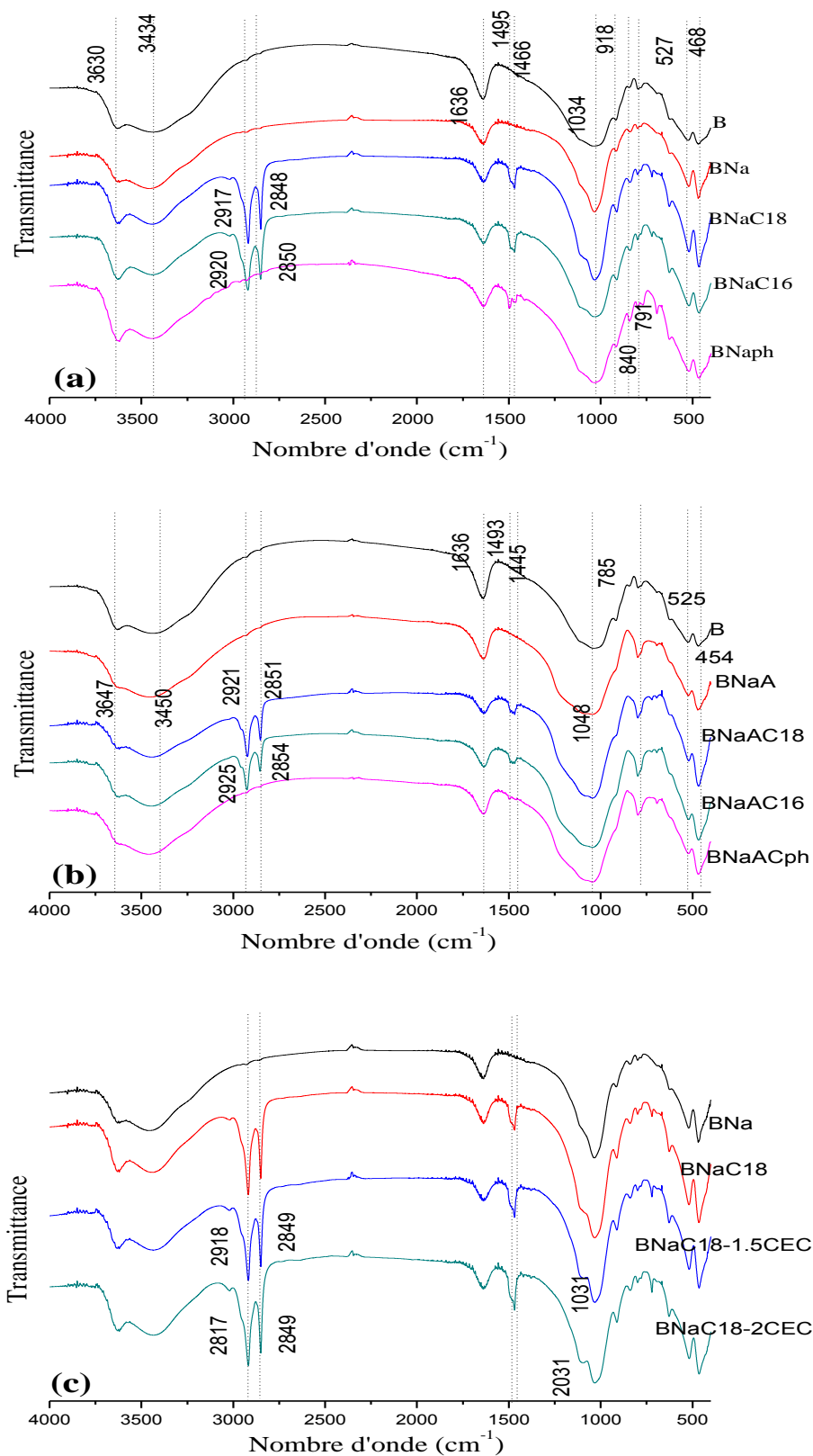


Figure II.4. Spectres IR des bentonites : (a) sodiques organophiles, (b) sodiques activées organophiles et (c) sodiques organophiles à différentes CEC.

Dans le tableau suivant (II.6), nous avons consigné toutes les fréquences des matériaux étudiés.

Tableau II.6 : Les principales bandes d'absorption IR (cm^{-1}) des matériaux étudiées.

Attributions	vOH valence vOH élongation(H ₂ O)	vOH déformation (H ₂ O)	vSiO élongation dans le plan	vCH asym et sym
B	3630, 3434	1636	1034	-
BNa	3630, 3435	1636	1033	-
BNaC18	3630, 3435	1636	1032	2917,2848
BNaC18-1.5CEC	3631, 3435	1636	1031	2918,2849
BNaC18-2CEC	3616, 3424	1636	1031	2917,2849
BNaC16	3628, 3435	1636	1030	2920,2850
BNaph	3612, 3446	1636	1033	-
BNaA	3647, 3450	1636	1048	-
BNaAC18	3648, 3448	1636	1042	2921,2851
BNaC16	3648, 3450	1636	1043	2925,2854
BNaAph	3653, 3467	1636	1044	2932,2849

II.3.4. BET

Sur les figures (II.5) sont représentées les isothermes d'adsorption/désorption des matériaux préparées. Pour les bentonites sodiques activées, l'isotherme est principalement de type II selon la classification IUPAC indiquant une texture mésoporeuse avec une hystérèse de type H1 qui est souvent associée à des solides constitués d'agglomérats conduisant à des distributions étroites de tailles de pores. Quant à l'isotherme d'adsorption des bentonites (brute, sodique et oragophiles), il correspond à une combinaison d'une isotherme de type I et de type IV indiquant la présence de micropores et de mésopores (hystérèse de type H3 caractérise des matériaux qui se composent d'agrégats générant des pores en fentes de taille non uniforme) [24]. Les isothermes des bentonites sodiques activées organophiles montrent que le volume d'azote adsorbé est plus élevé que pour bentonites sodiques organophiles, indiquant une porosité plus développée. Pour une faible pression relative, la quantité de gaz adsorbée est élevée pour la bentonite sodique et la bentonite sodique activée ce qui est caractéristique des micropores (< 2 nm).

Dans le tableau (II.7) sont regroupés les valeurs des surfaces spécifiques, les surfaces externes, les volumes poreux totaux et les volumes des micropores obtenus grâce à l'analyse.

D'après les résultats du tableau (II.7), nous observons que la surface BET de la bentonite brute (B) est égale à $84 \text{ m}^2/\text{g}$. En revanche, pour la bentonite sodique (BNa) la surface BET mesurée est de $87 \text{ m}^2/\text{g}$. Cette valeur un peu élevée de la surface indique une bonne purification (élimination des impuretés). Le volume poreux total de la bentonite brute est de $0,105 \text{ cm}^3/\text{g}$ alors que celui de la bentonite sodique est de $0.109 \text{ cm}^3/\text{g}$.

La bentonite sodique activée (BNaA) montre une surface BET de $337 \text{ m}^2/\text{g}$ et un volume poreux de $0.335 \text{ cm}^3/\text{g}$ plus grands que ceux de la bentonite sodique. Ceci est dû à l'attaque de la couche octaédrique et à la dissolution partielle des couches octaédriques en créant des grandes cavités et une phase riche en silicium [9].

En outre, les bentonites organophiles montrent des surfaces BET très faibles par rapport à celles des précurseurs, cette diminution est due essentiellement à l'insertion des molécules des alkyl amines dans les espaces interfoliaires et à l'adsorption des molécules des alkyl amines en monocouche sur la surface externe des matériaux (ils vont occuper les pores disponibles entre les particules d'argiles). Aussi, les bentonites organophiles montrent que le volume des pores diminue avec l'augmentation de la longueur de la chaîne [5, 25].

Nous remarquons aussi que les bentonites intercalées par le surfactant phényl ont des surfaces BET importante de l'ordre de $101 \text{ m}^2/\text{g}$ pour la bentonite BNaph et de $386 \text{ m}^2/\text{g}$ pour la bentonite BNaAph.

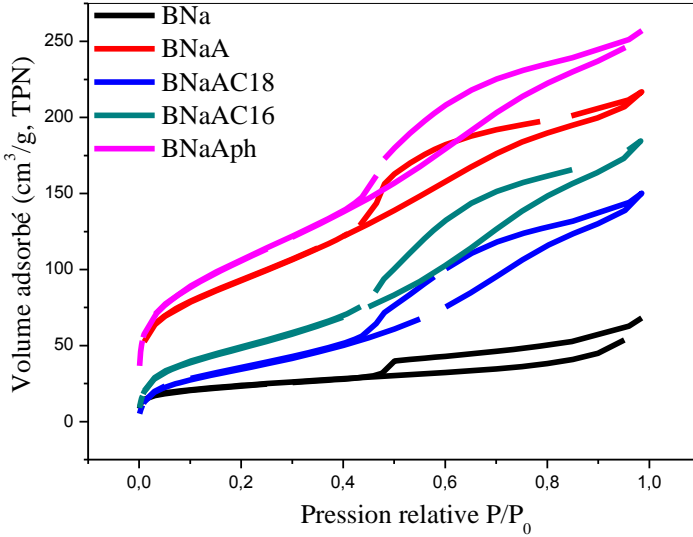
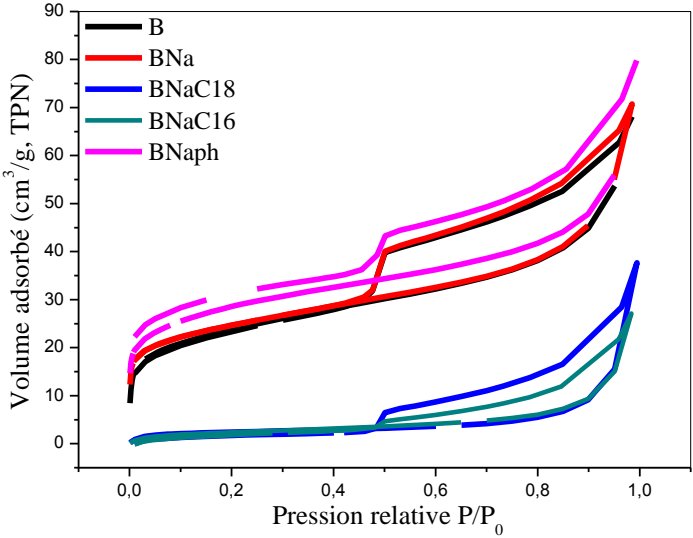


Figure II.5. Isothermes d'adsorption/désorption des argiles modifiées.

Tableau II.7. Paramètres BET des matériaux préparés.

	S_{BET} (m ² /g)	S_{ext} (m ² /g)	V_{PT} (cm ³ /g)	V_{up} (cm ³ /g)
B	84	32	0.105	0.026
BNa	87	33	0.109	0.026
BNaA	337	42	0.335	0.254
BNaC18	9	6	0.058	0
BNaC16	9	8	0.042	0
BNaph	101	29	0.123	0.034
BNaAC18	180	49	0.232	0.136
BNaAC16	130	55	0.286	0.180
BNaAph	386	51	0.397	0.300

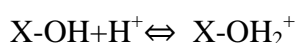
II.3.5. Points isoélectriques (pH_{PCN})

Les points isoélectriques de nos bentonites sont déterminés par la méthode décrite par B. Hameed [26]. Dans chaque erlen, 50 mg d'adsorbant est ajoutée à 50 ml d'eau distillée pour un intervalle du pH variant de 2 à 12. Le pH de chaque solution a été ajusté par addition de HCl et/ou NaOH à 0.01M et après agitation pendant 24h, le pH final a été mesuré.

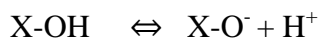
Les résultats des points isoélectriques des matériaux sont présentés sous forme $\Delta\text{pH} = (\text{pHe} - \text{pHi})$ en fonction du pHi sur la figure (II.6). L'intersection de la courbe avec l'axe $(\text{pHe} - \text{pHi})_0$ indique la valeur pH_{PCN} . Les résultats de l'analyse sont consignés dans le tableau (II.8). Les pH_{PZC} sont compris entre 5.2 et 7.02 pour les bentonites sodiques organophiles et entre 3.9 et 6.39 pour les bentonites sodiques activées organophiles.

En bordure des feuillets ce sont les groupements silanol (Si-OH) et aluminol (Al-OH) qui peuvent s'ioniser plus ou moins selon la valeur du pH de la solution [27].

Si $pH_{\text{solution}} < pH_{\text{PZC}}$ le matériau est chargé positivement et il est attracteur d'anions selon la réaction suivante :



Au contraire, si $pH_{\text{solution}} > pH_{\text{PZC}}$ le matériau est chargé négativement et il est attracteur de cations selon la réaction suivante:



Il a été montré dans plusieurs études que la modification des argiles (activation) déplace le PIE vers les pH les plus acides, ce qui est lié directement à la modification chimique des groupements à la surface de ces solides.

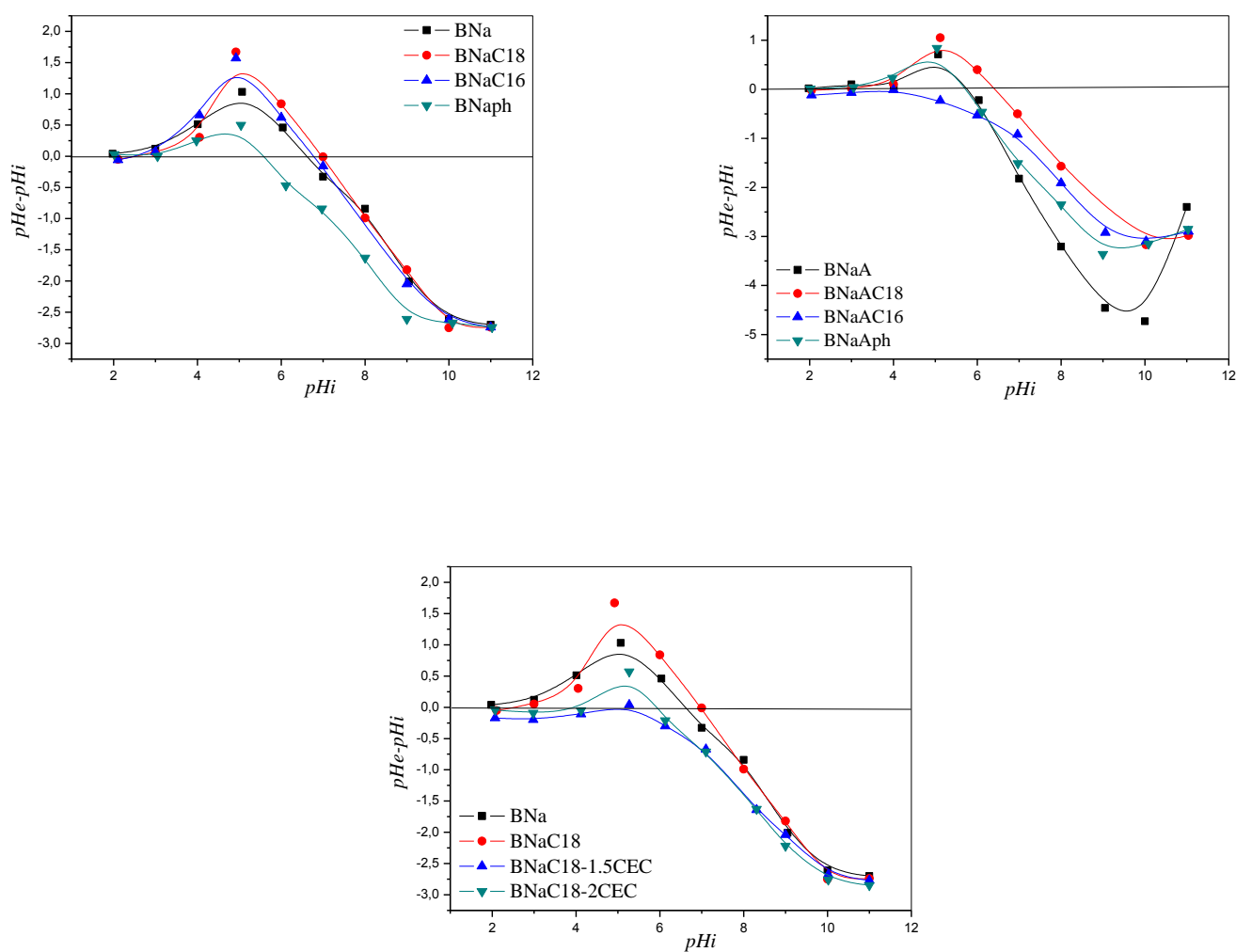


Figure II.6. Points isoélectriques des matériaux.

Tableau II.8. Points isoélectriques des matériaux préparés.

Matériau	pH_{PZC}
<i>B</i>	6.66
<i>BNa</i>	6.63
<i>BNaC18</i>	7.02
<i>BNaC18-1.5CEC</i>	5.31
<i>BNaC18-2CEC</i>	5.90
<i>BNaC16</i>	6.81
<i>BNaph</i>	5.59
<i>BNaA</i>	5.76
<i>BNaAC18</i>	6.39
<i>BNaAC16</i>	5.70
<i>BNaABph</i>	3.9

II.4. Etude de l'élimination de l'acide bleu 80 (AB80) et de la rhodamine 6G (Rh6G) sur les argiles cationiques

Dans cette partie nous allons présenter les résultats de l'élimination de deux colorants commerciaux : l'acide bleu 80 (AB80), chargé négativement et la rhodamine 6G (Rh6G), chargé positivement sur les matériaux préparés. Ces deux colorants absorbent la lumière dans le domaine visible, et peuvent donc être dosés simplement par spectrophotométrie UV-visible. Ils présentent tous les deux une structure aromatique polycyclique. Divers facteurs expérimentaux peuvent influencer l'adsorption. Les plus importants sont : le temps de contact, le pH et la concentration.

II.4.1. Propriétés physico – chimiques des colorants

a/ L'Acide Bleu 80

L'acide bleu 80 est un colorant anionique d'une couleur bleu foncé. Il est utilisé dans plusieurs industries dans une grande variété de produits comme les encres d'imprimerie, les peintures et les produits de nettoyage, etc. [28].

b/ La rhodamine 6G

La rhodamine 6G est un colorant basique et l'un des principales sources de la pollution de l'environnement. Il est largement utilisé dans l'acrylique, le nylon, la soie, la laine et la teinture [29]. L'effet toxique de la contamination par ce colorant a été prouvé.

Les caractéristiques physico-chimiques des deux colorants sont données dans les tableaux (II.9) et (II.10).

Tableau II.9. Caractéristiques physico-chimiques de l'acide bleu 80 (AB80) [30, 31].

Formule chimique	$C_{32}H_{28}N_2O_8S_2 \cdot 2Na$
Structure chimique	
Masse moléculaire	678.691g/mol
λ_{max}	627 nm
Solubilité	Très soluble
pKa (selon la position des différents groupes)	0.29 (su) 1.34 (aa) 11.61 (at)

*(su) sulfonique, (aa) aminoanthraquinonique, (at)anthraquinonetautomere.

Tableau II.10. Caractéristiques physico-chimique de la rhodamine 6G (Rh6G) [32, 33].

Formule chimique	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$
Structure chimique	
Masse molaire	479.02
Solubilité	20 g/l à 25°C dans l'eau
λ_{max}	523-524
pK_a	7.5 [34]

II.4.2. Courbes d'étalonnage

Les résultats représentant l'absorbance à une longueur d'onde (droite d'étalonnage) pour l'acide bleu 80 (AB80) et la rhodamine 6G (Rh6G) sont représentés respectivement sur la figure (II.7).

Les droites d'étalonnage donnant les densités optiques en fonction de la concentration sont : $DO=0.16943C$ et $DO=0.02403C$ respectivement pour la Rh6G et l'AB80.

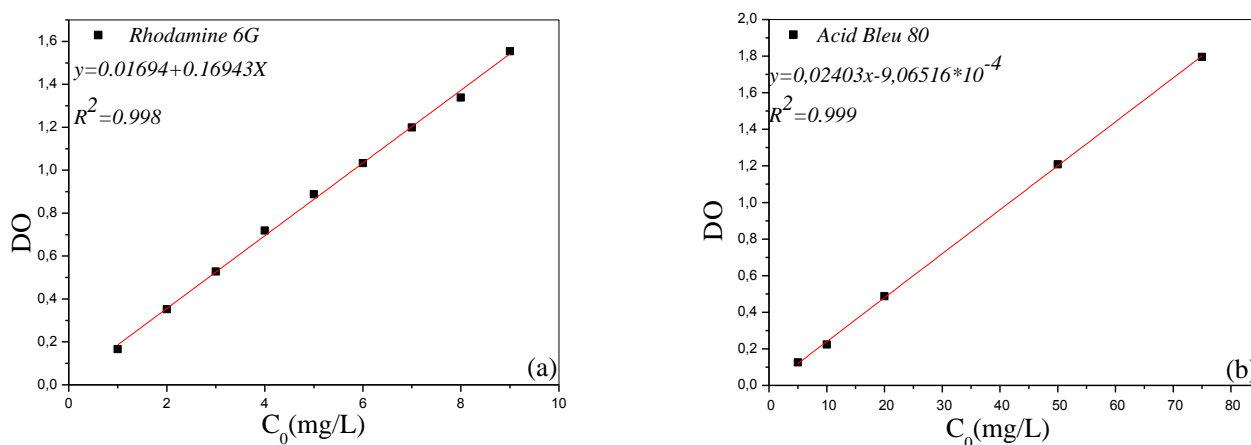


Figure II.7. Droites d'étalonnage : (a) Rhodamine 6G (Rh6G) et (b) Acide Bleu 80 (AB80).

II.4.3. Protocole expérimentale d'adsorption

Les expériences d'adsorption ont été effectuées par la mise en contact des matériaux obtenus (10 mg) avec des solutions de chaque colorant (10 mL), de concentration initiale de 50 mg/L, à la température ambiante de 23 °C et sous agitation constante.

L'Effet du pH a été étudié pour différentes valeurs de pH (2-12). Une masse de chaque matériau (10 mg) a été ajoutée à un volume de 10 ml de chaque solution de colorant ayant une concentration initiale constante de 50 mg/L.

Les isothermes d'adsorption ont été effectuées à différentes concentrations initiales en colorant, un rapport de masse/volume égal à 1g/L, une température ambiante (23 °C) et sous agitation.

II.4.4. Cinétique d'adsorption de l'AB80 et de la Rh6G sur les matériaux

L'étude de la cinétique d'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur la quantité adsorbée. Cette étude a été menée de manière à déterminer les quantités fixées de l'adsorbant choisi (l'acide bleu 80 (AB80) et la rhodamine 6G (Rh6G)) depuis sa mise en contact jusqu'à l'équilibre.

L'objectif principal de cette étude est de déterminer la durée nécessaire pour obtenir l'équilibre d'adsorption à différentes concentrations.

Les différents résultats obtenus tracés sous formes de courbes $q_t=f(t)$ avec :

$$q_t = \frac{(C_i - C_t)V}{m} \quad (\text{II.1})$$

Où C_i : La concentration initiale de la solution du colorant (mg/L), C_t : La concentration résiduelle à l'instant t (mg/L), V : Le volume de la solution aqueuse (L), m : La masse d'argile (g).

II.4.4.1. L'Effet du pH sur l'adsorption de deux colorants (AB80 et Rh6G) sur les bentonites sodiques organophiles et les bentonites sodiques activées organophiles

Le pH est un facteur important dans le processus d'adsorption. Il affecte la charge de la surface d'adsorbant et l'ionisation des différents groupes fonctionnels de l'adsorbat. L'étude de l'adsorption de l'acide bleu 80 et la rhodamine 6G sur les matériaux est effectuée pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 12. Le choix de cette gamme du pH est effectué afin d'examiner l'évolution de l'adsorption du soluté associée aux différentes formes chimiques présentes en fonction du pH.

Les effets du pH pour l'adsorption de l'AB80 et la Rh6G sur les bentonites sodiques organophiles et les bentonites sodiques activées organophiles sont montrés sur les figures (II.8 et II.9). Les résultats indiquent que les capacités d'adsorption restent stables dans tout le domaine du pH étudié et l'adsorption est indépendante du pH. Les mêmes résultats ont été trouvés par les travaux publiés par B. Zohra et al. (2009) et M. Kirans et al. (2014) concernant l'adsorption d'un colorant anionique sur une argile organophile. Le pH n'a aucun effet sur la capacité d'adsorption des matériaux. Ce comportement a été expliqué par des interactions électrostatiques entre les charges négatives du groupe SO_3^- du colorant et les charges positives des groupes ammonium de l'alkyl amine [14, 35].

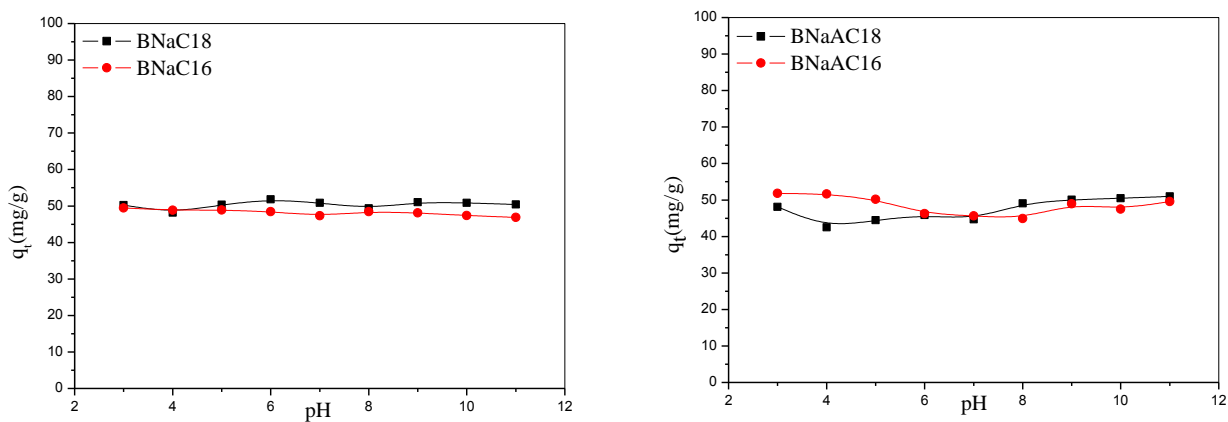


Figure II.8. L'effet du pH sur l'adsorption de l'AB80 sur : (a) bentonites sodiques organophiles et (b) bentonites sodiques activées organophiles ($m=10\text{mg}$, $V=10\text{mL}$, $C_0=50\text{mg/L}$, $t=4\text{h}$, $T=23^\circ\text{C}$).

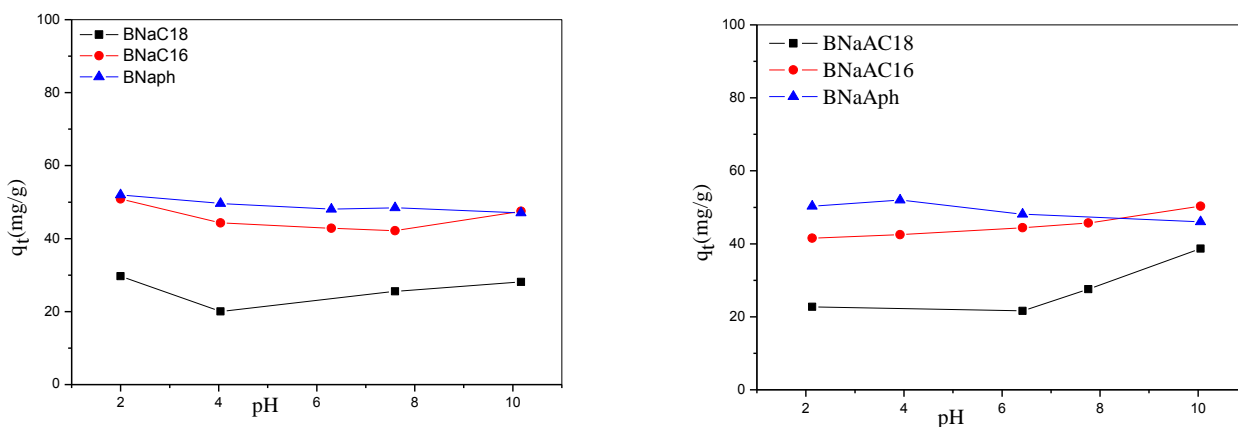


Figure II.9. L'effet du pH sur l'adsorption de la Rh6G sur : (a) bentonites sodiques organophiles et (b) bentonites sodiques activées organophiles ($m=10\text{mg}$, $V=10\text{mL}$, $C_0=50\text{mg/L}$, $t=4\text{h}$, $T=23^\circ\text{C}$).

II.4.2.2. Cinétique d'adsorption de l'AB80 sur les bentonites sodiques organophiles (Temps de contact)

La variation de la quantité adsorbée de l'acide bleu 80 (AB80) en fonction du temps de contact sur les bentonites sodiques organophiles est présentée sur la figure (II.10).

Les résultats expérimentaux indiquent que la bentonite sodique n'a aucune affinité pour les colorants anioniques. La bentonite sodique porte une charge négative permanente dans sa structure. Aussi, l'hydratation des cations inorganiques dans l'espace interfoliaire et la nature des groupes Si-O donnent une nature hydrophile pour la surface du minéral [36]. En raison de cette propriété, les argiles ont plus d'affinité pour l'eau que pour les composés organiques.

Les cinétiques d'adsorption montrent que la quantité adsorbée augmente en fonction du temps où elle atteint une valeur maximale au temps égale à 80 min, au-delà il y a presque aucune augmentation supplémentaire dans l'adsorption et elle reste constante. L'adsorption est très rapide dans les premières minutes et diminue lorsque le temps de contact augmente. Ceci est dû au grand nombre de sites d'adsorption libres sur la surface de l'adsorbat dans les premières minutes [37].

Aussi, nous observons que dans les premières minutes, la bentonite sodique modifiée avec l'alkyl amine C18 adsorbe mieux que la bentonite sodique modifiée avec l'alkyl amine C16. La longueur de la chaîne d'alkyl amine affecte l'adsorption du colorant. Des études menées par H. Zaghouane-Boudiaf et al. (2014) pour l'adsorption d'un chlorophénol (2,4,5 TCP) sur une bentonite activée modifiée par différents alkyl amines et par L.Wang et al.(2008) pour l'adsorption d'un colorant anionique (red congo) sur une montmorillonite organophile par différents alkyl amines ont montré que l'hydrophobicité du matériau augmente avec l'augmentation de la chaîne d'alkyl amine [15, 38].

Nous remarquons aussi que la bentonite sodique modifiée avec l'alkyl amine phényl ne présente aucune affinité pour ce colorant (AB80). Ceci est dû probablement au fait que le surfactant se comporte comme un gros cation, chargé positivement, étant donné que la chaîne hydrocarbonée est très courte. L'argile modifiée est plutôt hydrophile qu'hydrophobe. Les interactions sont très faibles entre les molécules AB80 et l'argile (BNaph).

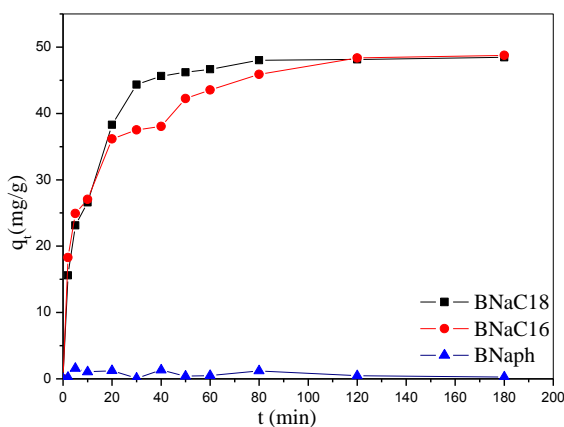


Figure II.10. Cinétique d'adsorption de l'AB80 sur les bentonites sodiques organophiles ($m = 10\text{mg}$, $V = 10\text{mL}$, $C_0 = 50\text{mg/L}$, $\text{pH} = 6.6$, $T = 23^\circ\text{C}$).

II.4.4.2. Cinétique d'adsorption de la Rh6G sur les bentonites sodiques organophiles (Temps de contact)

Les résultats d'adsorption de la rhodamine 6G en fonction du temps de contact sur les bentonites sodiques organophiles sont présentés sur la figure (II.11). D'après cette figure nous observons que les temps nécessaires pour avoir l'équilibre d'adsorption est d'environ 10h. Aussi, nous observons que la bentonite sodique organophile modifiée avec le phényltriméthylammonium adsorbe mieux que les deux autres bentonites sodiques organophiles. Probablement à cause des interactions $\pi-\pi$ entre les cycles aromatiques.

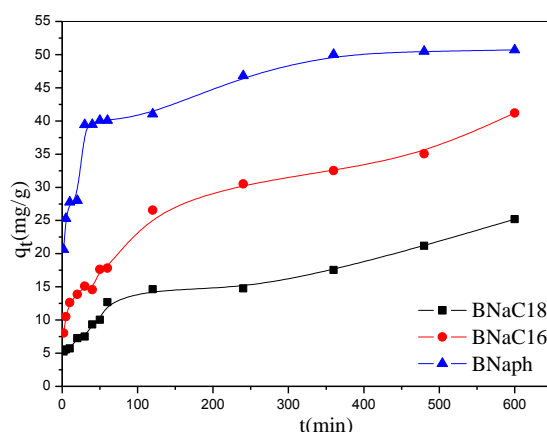


Figure II.11. Cinétique d'adsorption de la Rh6G sur les bentonites sodiques organophiles

($m = 10\text{mg}$, $V = 10\text{mL}$, $C_0 = 50\text{mg/L}$, $\text{pH} = 6.09$, $T = 23^\circ\text{C}$).

II.4.4.4. Etude de l'effet de l'activation et de la taille des surfactants

Pour étudier l'effet de l'activation des matériaux sur l'élimination des deux polluants (AB80 et Rh6G); sur les figures (II.12 et II.13) nous avons représenté les quantités adsorbées en fonction du temps pour la même concentration de 50mg/L. Les cinétiques d'adsorption de l'AB80 et de la Rh6G sur les adsorbants activées organophiles sont assez rapide et l'équilibre est atteint au bout de 15 min pour l'adsorption de l'AB80 et de 60 min pour l'adsorption de la Rh6G et avec l'occupation progressive des sites, l'adsorption devient moins efficace. Ceci peut être interprété par la forte attraction entre l'adsorbat et l'adsorbant et le grand nombre de sites d'adsorption libres sur la surface de l'adsorbant [39].

Aussi, nous observons que l'adsorption de l'AB80 sur les bentonites sodiques activées organophiles dans les premiers temps augmente avec l'augmentation de la chaîne d'alkyl amine. Le support NaBAph adsorbe la Rh6G et n'adsorbe pas l'AB80.

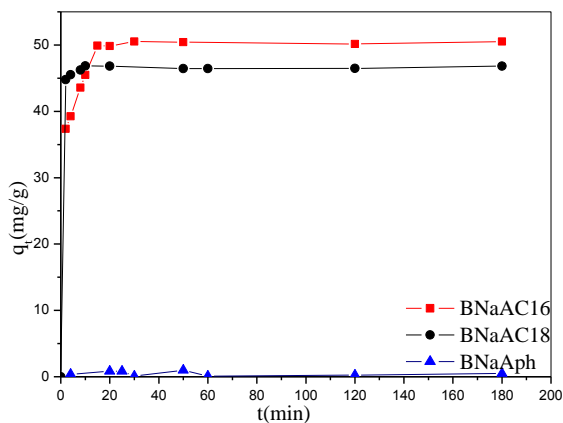


Figure II.12. Cinétique d'adsorption de l'AB80 sur les bentonites sodiques activées organophiles ($m = 10\text{mg}$, $V = 10\text{mL}$, $C_0 = 50\text{mg/L}$, $\text{pH} = 6.6$, $T = 23^\circ\text{C}$).

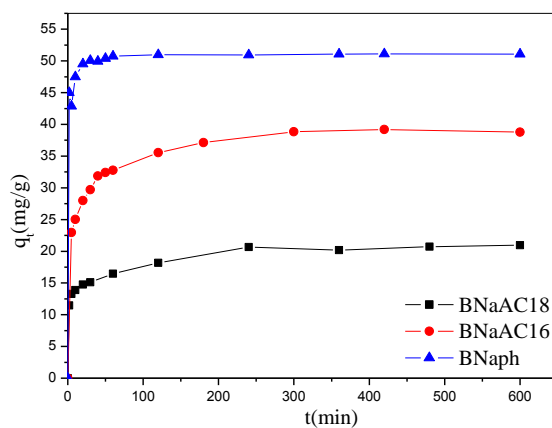


Figure II.13. Cinétique d'adsorption de la Rh6G sur les bentonites sodiques activées organophiles ($m = 10\text{mg}$, $V = 10\text{mL}$, $C_i = 50\text{mg/L}$, $\text{pH} = 6.09$, $T = 23^\circ\text{C}$).

II.4.4.5. Etude de l'effet de la concentration de l'alkyl amine

Sur les figures (II.14) nous avons présenté l'effet de la concentration de l'alkyl amine (C18) sur la capacité d'adsorption des bentonites sodiques en fonction du temps pour la même concentration (50mg/L).

Pour les cinétiques d'adsorption de l'AB 80 (figures II.14.a), nous observons que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation du temps et le temps d'équilibre est proche de 20 min pour les trois supports.

Pour les cinétiques d'adsorption de la Rh6G (figures II.14.b), nous observons que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation du temps. Aussi, nous remarquons que la capacité d'adsorption diminue en fonction de l'augmentation de la concentration de l'alkyl amine. Ceci peut être expliqué par le remplissage des pores par l'alkyl amine, ou la charge positive va être importante et empêche l'adsorption du colorant chargé positivement [40].

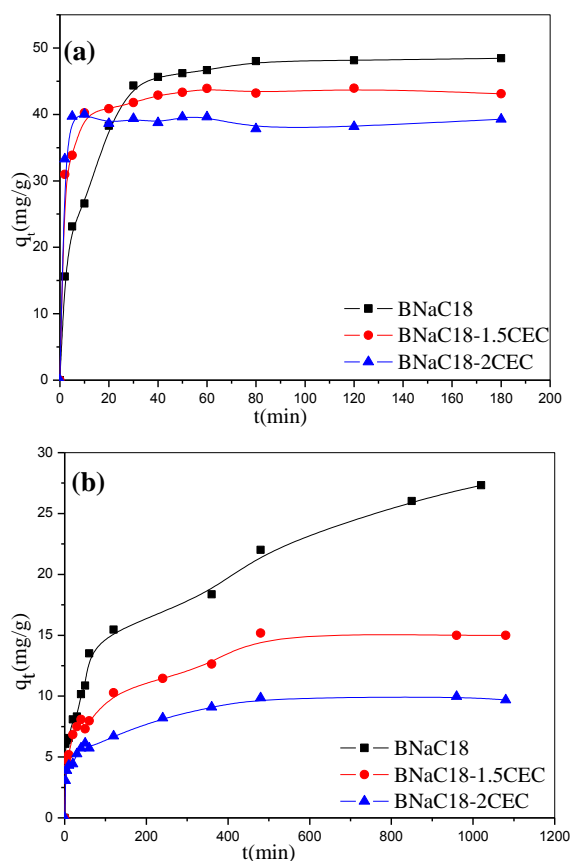


Figure II.14. Cinétique d'adsorption de (a) AB80 et (b) Rh6G sur les bentonites sodiques organophiles à différentes concentrations 1, 1.5 et 2 CEC ($C_0=50$ mg/L, $m=10$ mg, $V=10$ mL, $T=23^\circ\text{C}$).

II.4.5. Modélisation de la cinétique

La modélisation des cinétiques d'adsorption, c'est-à-dire la variation de la quantité de soluté adsorbé sur un support solide en fonction du temps, a pour but l'identification des mécanismes contrôlant la vitesse de l'adsorption. Trois modèles ont été utilisés pour décrire les données expérimentales de l'adsorption au cours du temps. Ces modèles sont particulièrement utiles pour leur facilité d'emploi et leur bonne capacité à décrire l'expérience.

1/ Le modèle de pseudo-premier ordre.

2/ Le modèle de pseudo-second ordre.

3/ Le modèle de la diffusion intra-particulaire.

II.4.5.1. Pseudo-premier ordre

Lagergren propose un modèle d'ordre 1 basé sur une relation linéaire entre la quantité de soluté fixé à la surface du matériau en fonction du temps. Le modèle linéaire est donné par [41, 42] :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{II.2})$$

Cette dernière, on peut l'écrire sous la forme non linéaire :

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{II.3})$$

Où : k_1 : La constante cinétique de pseudo premier ordre (min^{-1}) ; q_t : La capacité d'adsorption au temps t (mg.g^{-1}) ; q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg.g^{-1}) et t : Temps (min).

Dans la plupart des études sur les cinétiques d'élimination, ce modèle n'est pas adapté à toute la gamme de temps de contact, mais il est généralement applicable au début de l'adsorption, soit pour les 20 ou 30 premières minutes. Au-delà, les capacités expérimentales ne sont plus correctement extrapolées.

II.4.5.2. Pseudo-second ordre

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant. Ce modèle permet de

caractériser les cinétiques en prenant en 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 des sites d'énergie faible [43]. Le modèle linéaire est donné par [26, 41] :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{II.4})$$

Cette dernière, on peut l'écrire sous la forme non linéaire :

$$q_t = \frac{K_2 (q_e)^2 t}{1 + K_2 q_e t} \quad (\text{II.5})$$

Avec : q_t capacité d'adsorption au temps t (mg.g^{-1}) ; q_e capacité d'adsorption à l'équilibre (mg.g^{-1}) ; k_2 constante de vitesse de pseudo-second ordre (g/mg.min) et t : Temps (min).

Les constantes de vitesse de pseudo-second ordre sont utilisées pour calculer la vitesse initiale d'adsorption selon l'équation suivante :

$$V_i = k_2 q_e^2 \quad (\text{II.6})$$

II.4.5.3. Modèle de la diffusion intraparticule

Ce modèle est proposé par Weber-Morris. Le mécanisme d'adsorption des colorants sur les adsorbants préparés peut être modélisé par un ensemble de phénomènes comprenant quatre étapes :

- ✓ Le transfert du soluté du cœur de la solution vers le film liquide qui entoure les particules,
- ✓ La diffusion dans le film liquide vers la surface d'adsorbant (diffusion externe),
- ✓ Le transfert du soluté de la surface vers les sites de fixation interne (diffusion intraparticulaire),
- ✓ L'interaction du soluté avec les groupements fonctionnels de fixation.

Les deux premières étapes sont généralement rapides du fait de l'agitation de la solution qui va éliminer les gradients de concentration pouvant s'établir au voisinage de la particule : la diffusion intraparticulaire devient alors l'étape limitante [44].

La diffusion intraparticule est généralement exprimée par l'équation suivante [45, 46] :

$$q_t = K_d t^{1/2} + C \quad (\text{II.7})$$

Avec : K_d : constante de diffusion intraparticule ($\text{mg/g.min}^{0.5}$) ou ($\text{mmol/g.min}^{0.5}$); C : l'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées, elle représente l'épaisseur de la couche limite.

Ces modèles sont représentés sur les figures (II.15, II.16, II.17, II.18, II.19, II.20). Après analyse, les paramètres de la modélisation sont montrés dans les tableaux (II.11 et II.12). Dans ces tableaux, nous avons donné les différentes constantes des modèles d'adsorption à savoir les constantes de vitesse, les quantités adsorbées maximales théoriques, expérimentales et les coefficients de corrélation R^2 . En général, le modèle le mieux adapté peut être choisi en fonction de la valeur du coefficient de corrélation R^2 .

I/ AB80

D'après les résultats de la modélisation (tableaux II.11), nous remarquons que le processus d'adsorption de l'AB80 sur les différents matériaux est bien représenté par le modèle de pseudo-second ordre ou les valeurs du coefficient de corrélation sont proches de 1. En plus, les valeurs des quantités adsorbées trouvées par le modèle pseudo-second ordre sont très proches aux valeurs expérimentales. Les mêmes résultats ont été trouvés par B.H.Hameed (2008) et par H. Zaghouane-Boudiaf et Mokhtar Boutahala (2011).

Afin d'obtenir une image plus détaillée du mécanisme d'adsorption de l'acide bleu 80 sur les différents matériaux, le modèle de la diffusion intraparticulaire a été utilisé. On peut voir d'après les figures que tous les échantillons montrent que le tracé de la quantité adsorbée (qt) en fonction du temps ($t^{0.5}$) donne deux régions linéaires séparées et qui ne passe pas par l'origine ce qui confirme que la diffusion intraparticule n'est pas le seul processus appliqué dans ce système. Elle existe, mais elle se fait en même temps que les autres mécanismes de diffusion. Il a été suggéré que la première étape peut être attribuée à la diffusion intraparticule et la deuxième a été attribuée à l'équilibre pour laquelle la diffusion intraparticulaire a commencé à ralentir en raison de la concentration faible du colorant dans la solution [46].

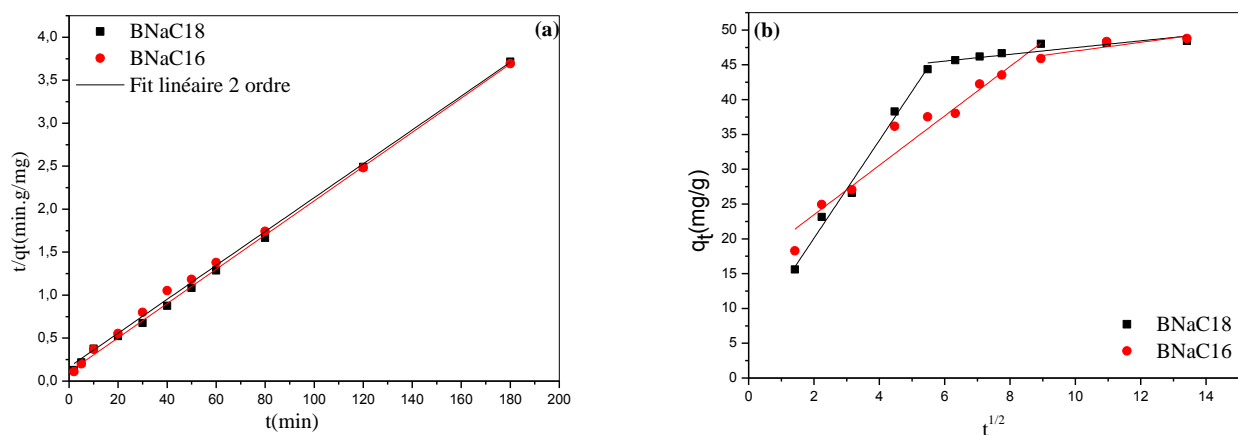


Figure II.15. Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'AB80 sur les bentonites sodiques organophiles. (a) modèle de pseudo seconde ordre et (b) modèle de la diffusion intraparticule.

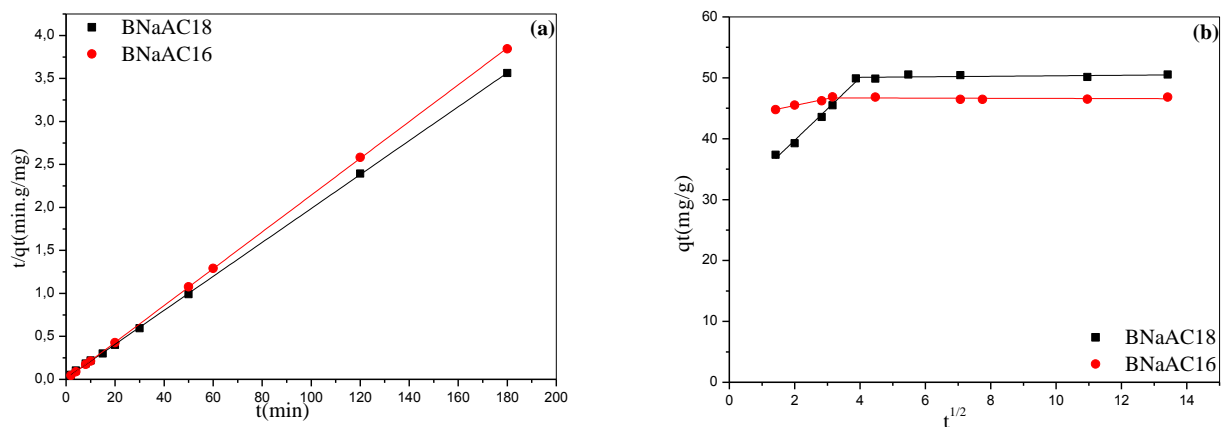


Figure II.16. Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'AB80 sur les bentonites sodiques activées organophiles. (a) modèle de pseudo seconde ordre et (b) modèle de la diffusion intraparticule.

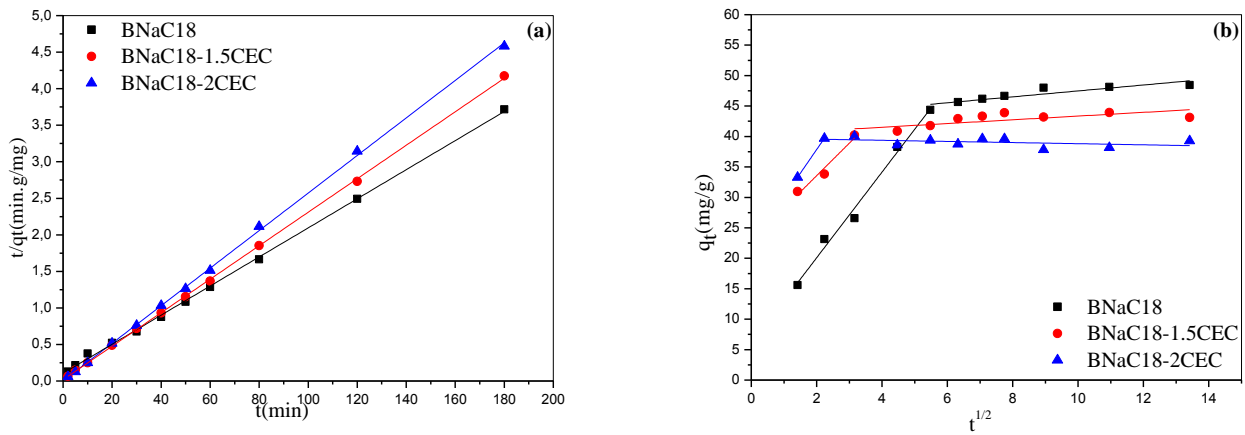


Figure II.17. Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'AB80 sur les bentonites sodiques organophiles à différentes CEC. (a) modèle de pseudo seconde ordre et (b) modèle de la diffusion intraparticule.

Tableau II.11. Constantes des différents modèles de la cinétique d'adsorption de l'acide bleu 80 sur les différents matériaux.

	$q_{exp}(mg/g)$	Le modèle de pseudo premier ordre linéaire			Le modèle de pseudo-second Ordre linéaire			Le modèle de diffusion intra-particulaire					
		q_e (mg/g)	k_1*10^{+3} (l.min ⁻¹)	R^2	q_e (mg/g)	k_2*10^{+4} (g/mg.min)	R^2	Zone 1			Zone 2		
								K_1 (mg/g.min ^{0.5})	$C(mg/g)$	R^2	K_2 (mg/g.min ^{0.5})	$C(mg/g)$	R^2
<i>BNaCl8</i>	48.4	31.9	0.033	0.970	50.8	0.023	0.997	7.03	6.02	0.986	0.48	42.61	0.772
<i>BNaCl6</i>	48.8	23.7	0.042	0.920	50.3	0.037	0.999	3.55	16.36	0.943	0.62	40.74	0.625
<i>BNaAC18</i>	46.8	11.3	0.107	0.841	46.7	0.15	0.999	1.12	43.20	0.976	-	46.74	-
<i>BNaAC16</i>	50.5	1.3	0.023	0.618	50.8	0.027	0.999	5.13	29.47	0.984	0.04	49.91	-
<i>BNaAC18-1.5CEC</i>	43.1	15.2	0.079	0.864	50.2	0.0037	0.999	5.34	22.87	0.934	0.30	40.28	0.491
<i>BNaAC18-2CEC</i>	39.3	5.4	0.051	0.732	43.2	0.028	0.999	7.79	22.26	-	-	39.74	-
<i>BNaCl8</i>	48.4	31.9	0.033	0.970	50.8	0.023	0.997	7.03	6.02	0.986	0.48	42.61	0.772
<i>BNaCl8-2CEC</i>	9.7	5.0	3.6	0.689	10.1	35.0	0.997	0.31	3.31	0.97	-	10.03	-

2/ Rh6G

Selon les résultats du tableau (II.12), les cinétiques d'adsorption de la Rh6G sur les différents matériaux sont bien décrites par le modèle de pseudo second ordre ($R^2 > 0.999$). Aussi, les quantités adsorbées calculées sont très proches aux quantités adsorbées expérimentales. Les figures (II.18, II.19, II.20) montrent que le tracé du qt en fonction de $t^{0.5}$ donne deux régions linéaires séparées. La première région décrit la diffusion intraparticulaire et la deuxième région décrit l'étape lente de l'adsorption ou la concentration en colorant devient faible dans la solution (l'équilibre).

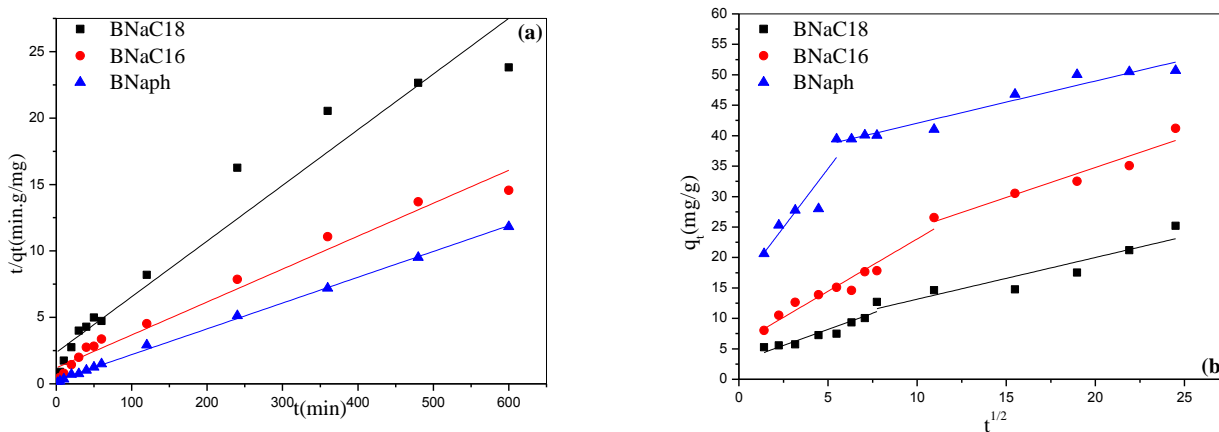


Figure II.18. Modélisation de la cinétique d'adsorption de la Rh6G sur les bentonites sodiques organophiles. (a) modèle de pseudo seconde ordre et (b) modèle de la diffusion intraparticule.

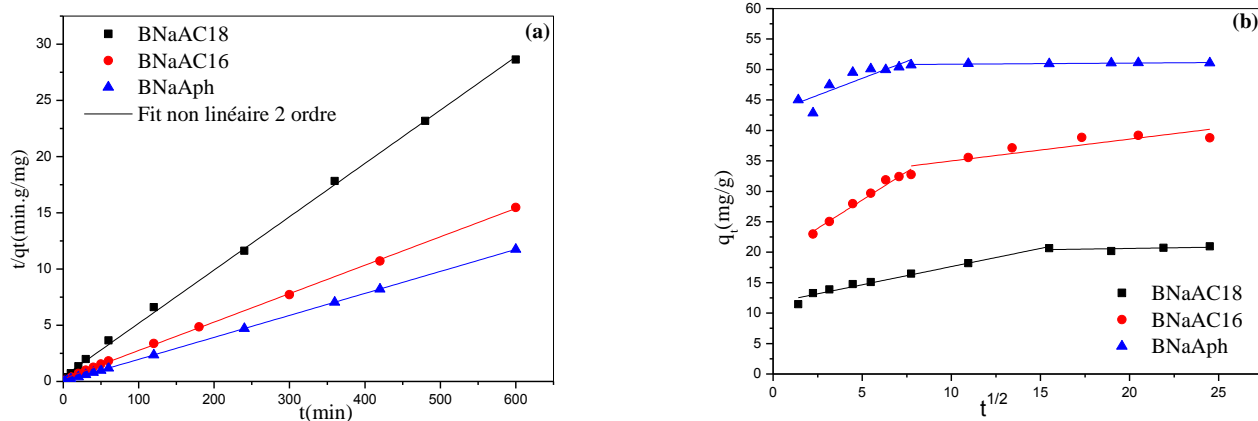


Figure II.19. Modélisation de la cinétique d'adsorption de la Rh6G sur les bentonites sodiques activées organophiles. (a) modèle de pseudo seconde ordre et (b) modèle de la diffusion intraparticule.

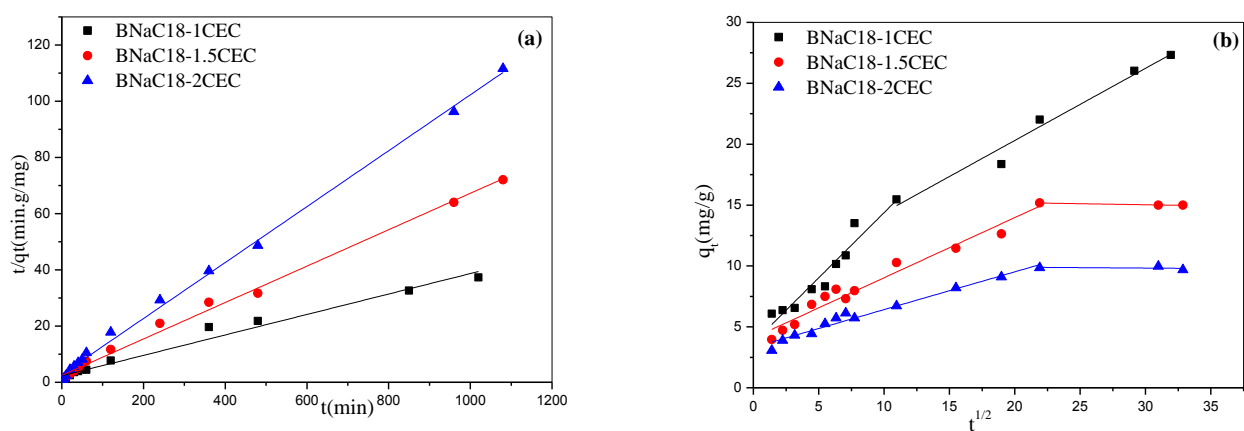


Figure II.20. Modélisation de la cinétique d'adsorption de la Rh6G sur les bentonites sodiques organophiles à différentes CEC. (a) modèle de pseudo seconde ordre et (b) modèle de la diffusion intraparticule.

Tableau II.12. Constantes des différents modèles de la cinétique d'adsorption de la rhodamine 6G sur les différents matériaux.

	$q_{exp}(mg/g)$	Le modèle de pseudo premier ordre linéaire			Le modèle de pseudo-second Ordre linéaire			Le modèle de diffusion intra-particulaire					
		q_e (mg/g)	k_1*10^{+3} (l.min ⁻¹)	R^2	q_e (mg/g)	k_2*10^{+4} (g/mg.min)	R^2	Zone 1			Zone 2		
								K_1 (mg/g.min ^{0.5})	C (mg/g)	R^2	K_2 (mg/g.min ^{0.5})	C (mg/g)	R^2
<i>BNaC18</i>	25.2	18.5	2.9	0.922	23.9	7.0	0.942	1.05	2.89	0.867	0.68	6.29	0.841
<i>BNaC16</i>	41.2	28.9	3.4	0.954	40.3	5.0	0.974	1.71	5.87	0.935	0.98	15.05	0.903
<i>BNaph</i>	50.7	22.8	9.3	0.959	51.9	14.0	0.998	3.85	15.30	0.78	0.69	35.11	0.950
<i>BNaAC18</i>	21.0	30.0	3.1	0.949	21.1	51.0	0.999	0.59	11.67	0.968	0.043	19.75	-
<i>BNaAC16</i>	38.8	15.9	2.6	0.974	39.7	28.0	0.999	1.85	19.25	0.972	0.35	31.39	0.739
<i>BNaAph</i>	51.1	12.2	2.7	0.987	51.3	29.0	1	1.11	42.97	0.754	0.01	50.68	0.707
<i>BNaC18-1.5CEC</i>	15.0	18.0	3.9	0.981	15.5	16.0	0.994	0.49	4.09	0.963	-	15.54	0.948
<i>BNaC18-2CEC</i>	9.7	5.0	3.6	0.689	10.1	35.0	0.997	0.31	3.31	0.97	-	10.03	-

II.4.6. L'isotherme d'adsorption

Les phénomènes d'adsorption peuvent être décrits par des représentations graphiques, appelées courbes isothermes ou simplement isothermes. Ces courbes décrivent la relation existant, à l'équilibre entre la quantité de l'adsorbat retenue par l'adsorbant (q_{eq}) et la concentration du même adsorbat en solution à l'équilibre (C_e) à une température donnée constante. Toute isotherme d'adsorption est caractérisée par son allure générale qui donne une indication sur le type d'isotherme [47].

Les figures (II.21 et II.22) représentent les isothermes d'adsorption des deux colorants (AB80 et Rh6G) sur les matériaux adsorbants.

Les isothermes montrent que les quantités de colorant adsorbées (q_{eq}) augmentent avec les quantités du colorant dans la solution (C_{eq}), puis tend à se stabiliser. Aussi, une grande affinité, particulièrement dans les faibles concentrations entre l'adsorbant et l'adsorbat a été observée. Selon la classification de Gil et al, les isothermes sont de type L, ce type d'isotherme est caractérisé par une forte attraction entre l'adsorbat et l'adsorbant à travers des interactions d'échange ionique [48].

Les figures (II.21) montrent que la capacité d'adsorption de l'AB80 augmente avec l'augmentation de la concentration de l'alkyl amine de 1 à 2 CEC. Ceci est dû à l'augmentation de l'hydrophobicité de l'argile [49]. Les mêmes résultats ont été trouvés par N. Jović-Jovičić et al. (2010) pour l'adsorption d'un colorant anionique (Acide orange 10) sur une bentonite modifiée avec l'hexadécyltriméthyl ammonium et par L. Wang et al (2008) pour l'adsorption du rouge congo sur une montmorillonite modifiée avec l'hexadécyltriméthyl ammonium [38, 49].

Par contre, la capacité d'adsorption diminue de 2 CEC à 1 CEC pour l'adsorption de la Rh6G (figure II.22). Cette différence dans les capacités d'adsorption est due au remplissage des pores par l'alkyl amine ou la charge positive est devenu plus dominante, elle favorise l'adsorption des colorant anioniques chargé négativement que les colorants cationiques chargés positivement [40].

Avec les deux colorants, un palier est atteint, ce qui permet de déterminer la capacité d'adsorption maximum des argiles.

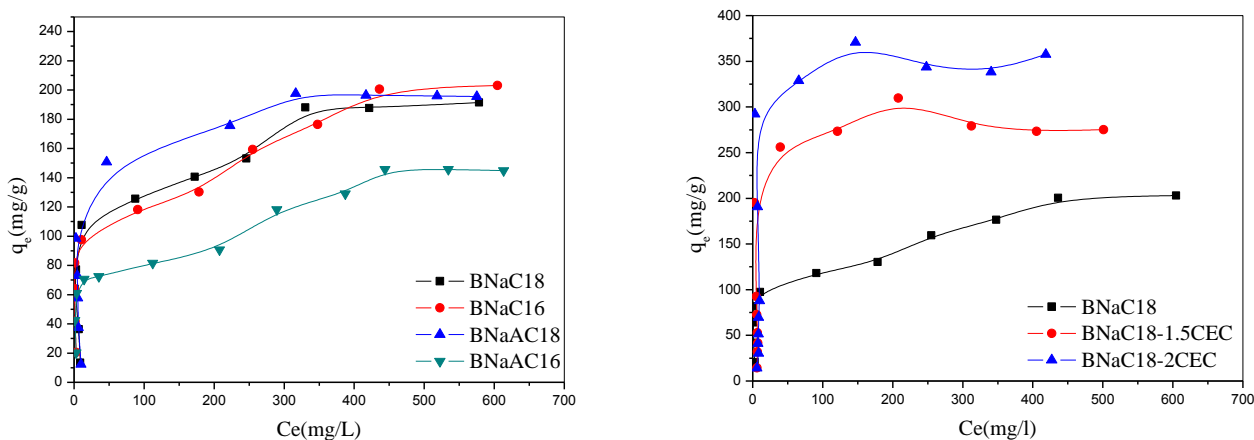


Figure II.21. Isothermes d'adsorption de l'AB 80 sur les bentonites sodiques organophiles (m=10mg, V=10mL, t=4h, pH=6.6, T=23°C).

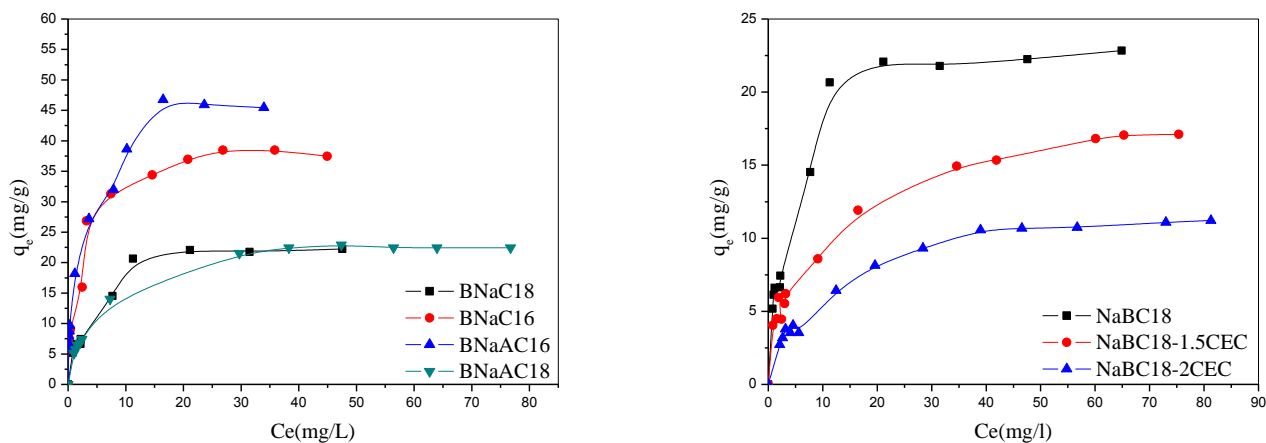


Figure II.22. Isothermes d'adsorption de la Rh6G sur les bentonites sodiques organophiles (m=10mg, V=10mL, t=24h, pH=6.09, T=23°C).

II.4.6.1. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les données expérimentales de l'isotherme ont été analysées par des modèles mathématiques bien connus de Langmuir, Freundlich, Sips et Tooth, qui permettent de déterminer les paramètres associés au processus d'adsorption. Les quatre modèles sont décrits dans la suite de ce paragraphe.

II.4.6.1.1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir est bâti à partir d'une analyse de l'équilibre entre les molécules adsorbées et les molécules libres en solution. Il s'appuie sur les hypothèses suivantes [50, 51]:

- ✓ les sites d'adsorption sur le matériau sont indépendants et équivalents.
- ✓ chaque site ne peut adsorber qu'une seule molécule, formant ainsi une monocouche sur la surface.
- ✓ les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles.

Il peut être représenté par l'équation suivante [48, 52] :

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{II.8})$$

Avec : K_L : Constante d'équilibre, q_m : Capacité maximale d'adsorption.

La linéarisation de l'équation est donnée sous la forme :

$$\frac{C_e}{q_m} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{q_m K_L} \quad (\text{II.9})$$

L'équation ainsi obtenue est celle d'une droite de pente $\frac{1}{q_m}$ et l'ordonnée à l'origine, $\frac{1}{q_m K_L}$ ce qui permet de déterminer les deux paramètres caractéristiques de l'équilibre: K_L et q_m .

II.4.6.1.2. Modèle de Freundlich

Ce modèle décrit l'équilibre d'adsorption des solutés sur des surfaces hétérogènes du solide contrairement à Langmuir. Ce modèle permet de supposer l'existence de plusieurs types de sites d'adsorption à la surface hétérogène du support solide et que l'adsorption des solutés peu se faire en multicouche [53]. Le modèle est décrit par l'équation suivante [48, 52]:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{II.10})$$

Les paramètres K_F et n sont déterminés expérimentalement à partir de la forme linéaire de l'isotherme. La linéarisation de cette équation implique un passage des termes sous forme logarithmique :

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_F + 1/n \text{ Log } C_e \quad (\text{II.11})$$

Avec : q_e : La quantité adsorbée (mg/g), C_e : La concentration à l'équilibre (mg.L^{-1}), K_F : Le coefficient de Freundlich, n : L'affinité du soluté pour l'adsorbant.

La constante N ($1/n$) (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis que des faibles valeurs de N ($0.1 < N < 0.5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption. Alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0.5 < N < 1$) et faible si $N > 1$ [53].

II.4.6.1.3. Modèle de Sips

L'isotherme de Sips est une combinaison entre les deux expressions de Langmuir et Freundlich et il est utile de prévoir des systèmes d'adsorption hétérogène. Il a une limite d'application quand la concentration est suffisamment grande. Il est donné par l'équation suivante [54, 55] :

$$q_e = \frac{q_m K_s C_e^{m_s}}{1 + K_s C_e^{m_s}} \quad (\text{II.12})$$

Où K_s : La constante d'équilibre de Sips (L/mg) et m_s est l'exposant du modèle.

II.4.6.1.4. Modèle de Toth

Le modèle de Toth est une amélioration de l'équation de Freundlich et Langmuir. L'équation de Toth à l'expression suivante [56] :

$$q_e = \frac{q_m K_T C_e}{[1 + (K_T C_e)^{m_T}]^{1/m_T}} \quad (\text{II.13})$$

Où k_T : L'énergie d'adsorption (L/mg). ; m_T : Constante empirique.

Les résultats obtenus par différents modèles pour l'adsorption des deux colorants (AB80 et Rh6G) sur les bentonites sodiques organophiles, sodiques activées organophiles et sodiques organophiles à différents CEC sont montrés sur les figures (II.23, II.24 et II.25) et les tableaux (II.13 et II.14).

1/AB80

Les résultats du tableau (II.13) montrent que les valeurs du coefficient de corrélations R^2 pour le modèle de Langmuir linéaire sont plus grandes que ceux du modèle de Freundlich. En outre, selon le modèle de Langmuir (forme non linéaire), les quantités adsorbées pour les sodiques organophiles à différents CEC sont comme suit : BNaC18-2CEC (389.8 mg/g) > BNaC18-1.5CEC (306.7 mg/g) > BNaC18-1CEC (178.5 mg/g). Les résultats du tableau montrent aussi, que les valeurs de la constante de Freundlich (K_F) augmentent pour les bentonites sodiques organophiles à différentes CEC (39.63, 58.04 et 61.8 mg/g). Ceci indique que la capacité d'adsorption du matériau pour l'acide bleu 80 augmente en augmentant la concentration en alkyl amine. Les valeurs du n sont inférieures à l'unité indiquant une adsorption favorable de l'AB80 sur tous les matériaux.

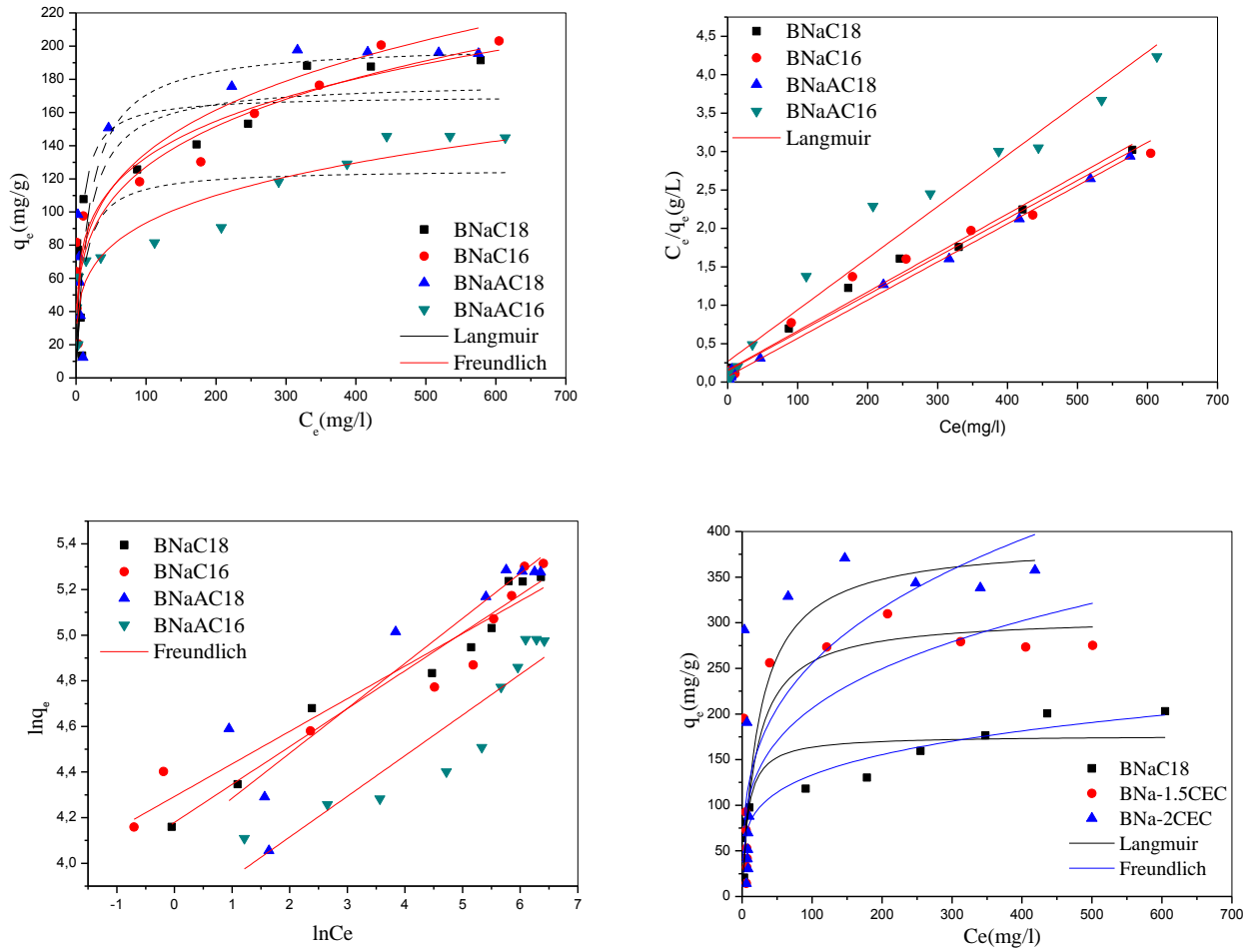


Figure II.23. Modélisation de l'isotherme d'adsorption de l'AB80 sur les bentonites sodiques organophiles, activées organophiles et à différents CEC.

Tableau II.13. Constantes des différentes modélisations des isothermes d'adsorption de l'AB80 sur les différents matériaux.

	Langmuir						Freundlich					
	linéaire			Non linéaire			linéaire			Non linéaire		
	q _m (mg/g)	K _L (l/mg) *10 ⁺²	R ²	q _m (mg/g)	K _L (l/mg)	R ²	K _F (mg/g)	1/n	R ²	K _F (mg/g)	1/n	R ²
<i>BNaCl8</i>	196.9	3.2	0.982	178.5	06.1	0.672	65.3	0.166	0.961	39.6	0.253	0.81
<i>BNaCl6</i>	201.6	3.3	0.970	170.1	14.6	0.631	73.1	0.142	0.905	48.1	0.220	0.866
<i>BNaCl8</i>	201.2	6.8	0.998	201.3	5.5	0.775	59.6	0.197	0.828	42.2	0.253	0.801
<i>BNaCl6</i>	148.8	2.5	0.964	125.9	9.2	0.676	42.9	0.178	0.839	31.4	0.236	0.899
<i>BNaCl8-1.5CEC</i>	-	-	-	306.7	5.2	0.738	-	-	-	58.0	0.275	0.661
<i>BNaCl8-2CEC</i>	-	-	-	389.8	4.1	0.614	-	-	-	61.8	0.308	0.583

2/ Rh6G

Pour la rhodamine 6G, les résultats montrent que la forme linéaire du modèle du Langmuir décrit mieux l'adsorption de la rhodamine 6G sur les bentonites sodiques organophiles. Les coefficients R² de linéarisation des tracés de Langmuir sont en majorité au-delà de 0,99 révélant une bonne corrélation entre les données expérimentales et le modèle de Langmuir.

Aussi, d'après les résultats du tableau (II.14), nous observons que les valeurs de la constante n du modèle du Freundlich sont plus que l'unité indiquant une adsorption favorable pour la Rh6G sur tous les matériaux. Les constantes K_F des bentonites sodiques organophiles à différentes CEC montrent des valeurs décroissantes indiquant que la capacité d'adsorption pour le colorant cationique (Rh6G) diminue en augmentant la CEC de l'alkyl amine. Donc, la charge du surfactant (CEC) défavorise l'adsorption.

Nos résultats expérimentaux sont bien décrits par des modèles à trois paramètres avec des coefficients de corrélation R² égal 0.964.

Ces résultats suggèrent que les matériaux que nous avons préparés pourraient représenter un excellent adsorbant pour éliminer des concentrations relativement élevées de colorants.

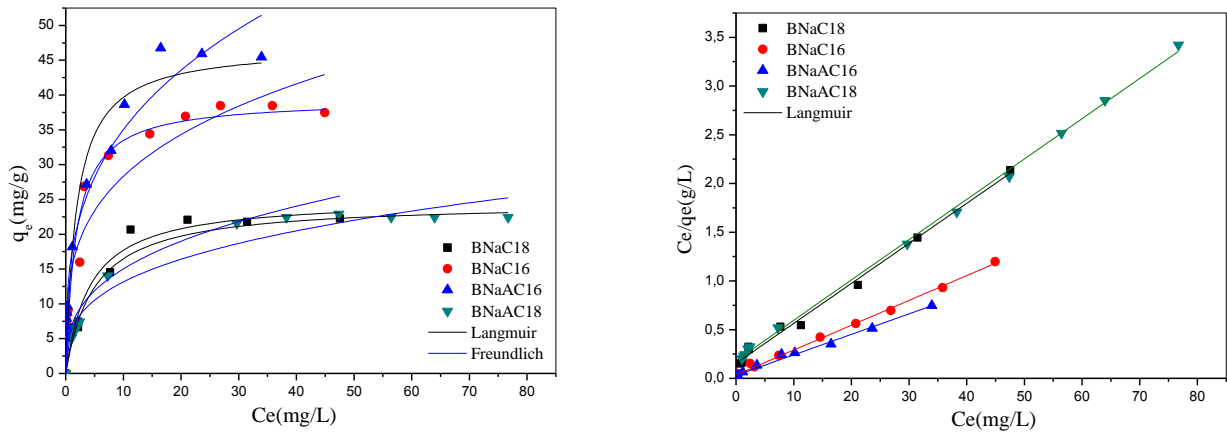


Figure II.24. Modélisation de l'isotherme d'adsorption de la Rh6G sur les bentonites sodiques organophiles et activées organophiles.

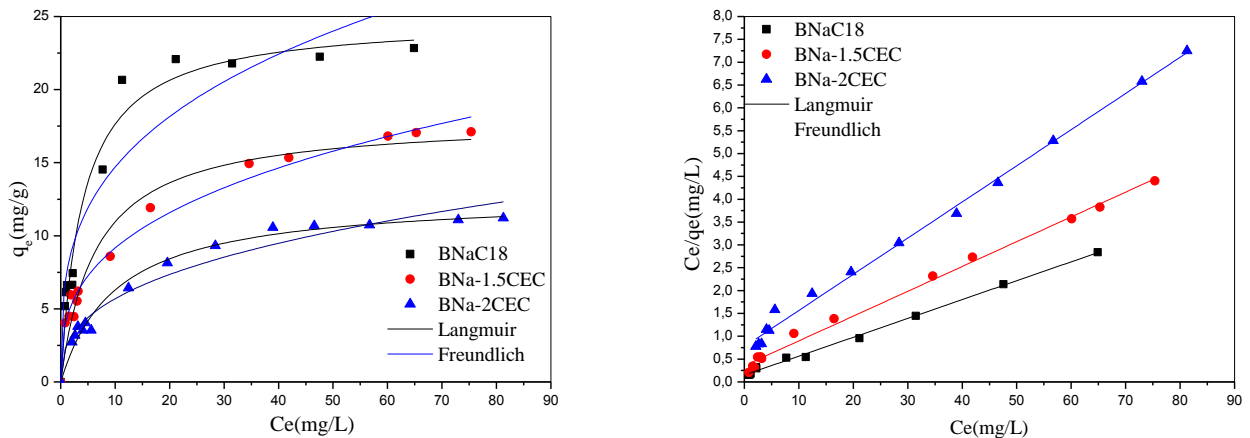


Figure II.25. Modélisation de l'isotherme d'adsorption de la Rh6G sur les bentonites sodiques organophiles à différents CEC.

Tableau II.14. Constantes des différentes modélisations des isothermes d'adsorption du Rh 6G sur les différents matériaux.

	Langmuir						Freundlich			Sips				Toth			
	linéaire			Non linéaire			K _F (mg/g)	1/n	R ²	k _s	k _s	m _s	R ²	q _m (mg/g)	k _T	m _T	R ²
q _m (mg/g)	K _L (l/mg) *10 ⁺²	R ²	q _m (mg/g)	K _L (l/mg) *10 ⁺²	R ²												
<i>BNaCl8</i>	24.4	2.67	0.992	25.2	2.36	0.966	6.9	0.338	0.913	0.218	0.218	0.937	0.963	31.3	0.118	0.788	0.964
<i>BNaCl6</i>	40.0	7.14	0.996	39.4	5.63	0.960	14.9	0.277	0.942	0.330	0.330	0.653	0.976	59.7	0.06	0.500	0.979
<i>BNaAC18</i>	24.4	2.55	0.998	24.6	2.03	0.995	6.3	0.320	0.957	0.188	0.188	0.941	0.995	29.6	0.11	0.812	0.984
<i>BNaAC16</i>	47.6	7.00	0.990	47.1	5.36	0.950	17.0	0.314	0.968	0.123	0.123	0.540	0.982	81.0	0.02	0.434	0.995
<i>BNaCl8-1.5CEC</i>	18.5	1.52	0.993	18.00	1.55	0.963	4.2	0.337	0.985	0.019	0.019	0.518	0.989	32.8	0.006	0.332	0.990
<i>BNaCl8-2CEC</i>	12.7	1.02	0.994	12.7	0.97	0.985	2.4	0.638	0.962	0.071	0.071	0.830	0.986	17.6	0.432	0.688	0.987

Références bibliographiques du chapitre II

- [1] M. Boutahala, F. Tedjar, Application of exchanged montmorillonite as protonic solid electrolyte, *Solid States Ionics* 61 (1993) 257–263.
- [2] H. Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala, Preparation and characterization of organo-montmorillonites. Application in adsorption of the 2,4,5-trichlorophenol from aqueous solution, *Advanced Powder Technology* 22 (2011) 735–740.
- [3] H. Zaghouane-Boudiaf, M; Boutahala, Kinetic analysis of 2,4,5-trichlorophenol adsorption onto acid-activated montmorillonite from aqueous solution, *International Journal of Mineral Processing* 100 (2011) 72–78;
- [4] L. Le Pluart, Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux, thèse doctorat, université de Lyon (2002).
- [5] Y. Park, G. A. Ayoko, R. L. Frost, Application of organoclays for the adsorption of recalcitrant organic molecules from aqueous media, *Journal of Colloid and Interface Science* 354 (2011) 292–305.
- [6] H. Zaghouane.Boudiaf, Préparation et caractérisation de matériaux à base d'argile algérienne. Application à l'adsorption de polluants organiques, thèse doctorat, université FA Sétif (2011).
- [7] S. Almuhammed, M. Bonne, N. Khenoussi, J. Brendle, L. Schacher, B. Lebeau, D.C. Adolphe, Electrospinning composite nanofibers of polyacrylonitrile/synthetic Na-montmorillonite, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 35 (2016) 146–152.
- [8] B. Makhoukhi, M. Djab, M. Amine Didi, Adsorption of Telon dyes onto bis-imidazolium modified bentonite in aqueous solutions, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3 (2015) 1384– 392.
- [9] F. Kooli, Y. Liu, R. Al-Faze, A. Al Suhaimi, Effect of acid activation of Saudi local clay mineral on removal properties of basic blue 41 from an aqueous solution, *Applied Clay Science* 116–117 (2015) 23–30.
- [10] E. Eren, B. Afsin, Removal of basic dye using raw and acid activated bentonite samples, *Journal of Hazardous Materials* 166 (2009) 830–835.

- [11] C. Catrinescu, C. Fernandes, P. Castilho, C. Breen, M.M.L. Ribeiro Carrott, I.P.P. Cansado, Selective methoxylation of limonene over ion-exchanged and acid-activated clays, *Applied Catalysis A: General* 467 (2013) 38–46.
- [12] T.S. Anirudhan, M. Ramachandran, Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite clay (organoclay): Kinetic and competitive adsorption isotherm, *Process Safety and Environmental Protection* 95 (2015) 215–225.
- [13] M.F. Zawrah, R.M. Khattab, E.M. Saad, R.A. Gado, Effect of surfactant types and their concentration on the structural characteristics of nanoclay, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 122 (2014) 616–623.
- [14] B. Zohra, Kh. Aicha, S. Fatima, B. Nourredine, D. Zoubir, Adsorption of Direct Red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide, *Chemical Engineering Journal* 136 (2008) 295–305.
- [15] H. Zaghouane-Boudiaf, M; Boutahala, S; Sahnoun, Ch; Tiar, F; Gomri, Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing the 2,4,5-trichlorophenol, *Applied Clay Science* 90 (2014) 81–87.
- [16] M. Fu, Z. Zhang, L. Wu, G. Zhuang, Sh. Zhang, J. Yuan, L. Liao, Investigation on the co-modification process of montmorillonite by anionic and cationic surfactants, *Applied Clay Science* (2016).
- [17] P. PIALY, Étude de quelques matériaux argileux du site de Lembo (Cameroun) : minéralogie, comportement au frittage et analyse des propriétés d'élasticité, thèse doctorat, université de Limoges (2009).
- [18] N. Djebri, M. Boutahala N-E. Chelali, N. Boukhalfa, L. Zeroual, Enhanced removal of cationic dye by calcium alginate/organobentonite beads: modeling, kinetics, equilibriums, thermodynamic and reusability studies, *International Journal of Biological Macromolecules*, S0141-8130(16)31127-8.
- [19] E. Eren, B. Afsin, An investigation of Cu (II) adsorption by raw and acid-activated bentonite: A combined potentiometric, thermodynamic, XRD, IR, DTA study, *Journal of Hazardous Materials* 151 (2008) 682–691.
- [20] B. Tyagi, Ch. D. Chudasama, R. V. Jasra, Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part A* 64 (2006) 273–278.

- [21] R. Sennour, G. Mimane, A. Benghalem, S. Taleb, Removal of the persistent pollutant chlorobenzene by adsorption onto activated montmorillonite, *Applied Clay Science* 43 (2009) 503–506.
- [22] L. Bouna, Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO₂ en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux, thèse doctorat, université de Toulouse (2012).
- [23] E. Grundgeiger, Y. Hong Lim, R. L. Frost, Godwin A. Ayoko, Y. Xi, Application of organo-beidellites for the adsorption of atrazine, *Applied Clay Science* 105–106 (2015) 252–258.
- [24] J. Lynch, Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels, manuel pratique de caractérisation; 2eme édition (2001) 124-300.
- [25] L. Zhang, B. Zhang, T. Wu, D. Sun, Y. Li, Adsorption behavior and mechanism of chlorophenols onto organoclays in aqueous solution, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 484 (2015) 118–129.
- [26] B.H. Hameed, I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon, *Eng. J.* (2008).
- [27] K. L. Konan, Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium, thèse doctorat, université de Limoges (2006).
- [28] P. N. C. Tee, Y. T. J. Wong, J. P. Sherry, N. C. Bols, Effect of acid blue 80, an anthracenedione dye on rain bow trout liver, gill and gut cells in vitro, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 74 (2011) 1874.
- [29] A. Vanamudan, P. Pamidimukkala, Chitosan, nanoclay and chitosan–nanoclay composite as adsorbents for Rhodamine-6G and the resulting optical properties, *International Journal of Biological Macromolecules* 74 (2015) 127–135.
- [30] M.P.E. Gonzalez, V.H. Montoya, Guava seed as an adsorbent and as a precursor of carbon for the adsorption of acid dyes, *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 2111–2117.
- [31] M.M.D. Jimenez, M.P.E. Gonzalez, V.H. Montoya, Performance of mango seed adsorbents in the adsorption of anthraquinone and azo acid dyes in single and binary aqueous solutions, *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 6199–6206.

- [32] M. Dukkan, G. Gundu, S. Yılmaz, Y.C. Yaman, R.V. Prikhod'ko, I.V. Stolyarova, Characterization and catalytic activity of CuFeZSM-5 catalysts for oxidative degradation of Rhodamine 6G in aqueous solutions, *Applied Catalysis B: Environmental* 95 (2010) 270–278.
- [33] N. Khalfaoui-Boutoumi, H. Boutoumi, H. Khalaf, B. David, Synthesis and characterization of TiO₂–Montmorillonite/ Polythiophene-SDS nanocomposites: Application in the sonophotocatalytic degradation of rhodamine 6G, *Applied Clay Science* 80–81 (2013) 56–62.
- [34] Y-P. Chang, C-L.Rena, Q. Yang, Z.-Y. Zhang, Li-J. Dong, X-G Chena, De-Sheng Xue, Preparation and characterization of hexadecyl functionalized magnetic silica nanoparticles and its application in Rhodamine 6G removal, *Applied Surface Science* 257 (2011) 8610–8616.
- [35] M. Kıransan, R. D. Ch. Soltani, A. Hassani, S. Karaca, A. Khataee, Preparation of cetyltrimethylammonium bromide modified montmorillonite nanomaterial for adsorption of a textile dye, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45 (2014) 2565–2577.
- [36] D. Shen, J.Fan, W. Zhou, B. Gaob, Q. Yue, Q. Kang, Adsorption kinetics and isotherm of anionic dyes onto organo-bentonite from single and multisolute systems, *Journal of Hazardous Materials* 172 (2009) 99–107.
- [37] A. Bennani Karima, B. Mounir, M. Hachkar, M. Bakasse, A. Yaacoubi, Removal of Basic Red 46 dye from aqueous solution by adsorption onto Moroccan clay, *Journal of Hazardous Materials* 168 (2009) 304–309.
- [38] L. Wang, A. Wang, Adsorption properties of Congo Red from aqueous solution onto surfactant-modified montmorillonite, *Journal of Hazardous Materials* 160 (2008) 173–180.
- [39] B.H. Hameed, Equilibrium and kinetic studies of methyl violet sorption by agricultural waste, *Journal of Hazardous Materials* 154 (2008) 204–212.
- [40] E. Grundgeiger, Y. H. Lim, R. L. Frost, G. A. Ayoko, Y. Xi, Application of organo-beidellites for the adsorption of atrazine, *Applied Clay Science* 105–106 (2015) 252–258.
- [41] S. Azizian, Kinetic models of sorption: a theoretical analysis, *J. Colloid and Interface Sci* 276 (2004) 47–52.
- [42] I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, B.H. Hameed, Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *J. Hazardous Materials* 154 (2008) 337–346.

- [43] E. ERRAIS, Réactivité de surface d'argiles naturelles Etude de l'adsorption de colorants anioniques, thèse doctorat, université de Strasbourg (2011).
- [44] A. ELY, Synthèse et propriétés de biosorbants à base d'argiles encapsulées dans des alginates : application au traitement des eaux, thèse doctorat, université de Limoges (2010).
- [45] A. S. Elsherbiny, M. A. Salem, A. A. Ismail, Influence of the alkyl chain length of cyanine dyes on their adsorption by Na⁺-montmorillonite from aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal* 200–202 (2012) 283–290.
- [46] F. Liu, Zhaobing Guo, H. Ling, Z. Huang, D. Tang, Effect of pore structure on the adsorption of aqueous dyes to ordered mesoporous carbons, *Microporous and Mesoporous Materials* 227 (2016) 104-111.
- [47] Y-P. Chang, C-L. Ren, Q. Yanga, Z-Y Zhang, L-J Dong, X-G. Chena, D-Sh. Xue, Preparation and characterization of hexadecyl functionalized magnetic silica nanoparticles and its application in Rhodamine 6G removal, *Applied Surface Science* 257 (2011) 8610–8616.
- [48] O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters, *Journal of Hazardous Materials* 147 (2007) 381-394.
- [49] N. Jović-Jovičić, A. Milutinović-Nikolić, P. Banković, Z. Mojović, M. Žunić, I. Gržetić, D. Jovanović, Organo-inorganic bentonite for simultaneous adsorption of Acid Orange 10 and lead ions, *Applied Clay Science* 47 (2010) 452–456.
- [50] V. Rocher, Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique, thèse doctorat, université de Lyon (2002).
- [51] L. Gh. OBEID, Synthèse et Caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présents dans les eaux, thèse doctorat, université Pierre et Marie Curie (2014).
- [52] B.H. Hameed, Equilibrium and kinetics studies of 2,4,6-trichlorophenol adsorption onto activated clay, *Coll and Surf A: Physicochem. Eng. Aspects* 307 (2007) 45-52.

- [53] A. Nedjib, Interactions argiles naturelles-effluents teintures-Influence des propriétés de surface des argiles et mécanisme d'adsorption des colorants, thèse doctorat, Faculté des sciences de Tunis et université de Poitiers (2015).
- [54] M. Kh. Dahri, M. R. R. Kooh, L. B.L. Lim, Water remediation using low cost adsorbent walnut shell for removal of malachite green: Equilibrium, kinetics, thermodynamic and regeneration studies, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2 (2014) 1434 –1444.
- [55] O. Hamdaouia, E. Naffrechoux, Modelling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part II. Models with more than two parameters, *Journal of Hazardous Materials* 147 (2007) 401-411.
- [56] Y. El Mouzdahir, A. Elmchaouri, R. Mahboub a, A. Gil, S.A. Korili, Equilibrium modeling for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions on activated clay minerals, *Desalination* 250 (2010) 335–338.

*Chapitre III : Synthèse et caractérisation des
hydroxydes doubles lamellaires : Etude de
l'élimination de l'acide bleu 80 (AB80) et de la
rhodamine 6G (Rh6G)*

Chapitre III : Synthèse et caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires : Etude de l'élimination de l'acide bleu 80 (AB80) et de la rhodamine 6G (Rh6G)

III.1. Introduction

Ce chapitre est divisé en trois parties, dans une première partie, les techniques expérimentales utilisées pour préparer les argiles anioniques et les argiles anioniques organophiles sont décrites.

Dans une seconde partie, les caractéristiques physico-chimiques des matériaux ont été déterminées en combinant diverses méthodes d'analyse (DRX et IRTF).

Et, dans une dernière partie, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'élimination de l'acide bleu 80 (AB80) et de la rhodamine 6G (Rh6G) par les matériaux préparés.

III.2. Préparation des HDLs

Les HDLs peuvent être considérés comme une classe de matériaux qui sont simples à synthétiser dans le laboratoire. En général, il y a plusieurs approches pour les préparer. La méthode la plus simple et la plus couramment utilisée est la coprécipitation. Dans cette méthode, deux sels divalent (M^{2+}) et un trivalent (M^{3+}) sont ajoutés à une solution basique de NaOH et de Na_2CO_3 , selon la méthode décrite dans la littérature [1, 2].

Pour cette synthèse, on a choisi un cation divalent qu'est le Mg^{2+} et deux cations trivalents qui sont Al^{3+} et Fe^{3+} . Ces derniers ne sont pas toxiques en comparant avec d'autres métaux comme Ni, Co, Mn et le Cr [3].

III.2.1. Synthèse de la phase Mg-Al- CO_3

A 500 ml d'une solution de $Mg(Cl)_2 \cdot 6H_2O$ (0.66M) et de $Al(Cl)_3 \cdot 9H_2O$ (0.33M), ($Mg/Al=2$) est ajoutée une solution de 500 ml de NaOH (2M) et de Na_2CO_3 (1M). Au cours du processus de coprécipitation, la température et le pH du mélange réactionnel sont maintenus à 23 °C et 10 ± 0.3 respectivement. La suspension a été agitée de façon continue pendant 6 heures avec ajustement du pH.

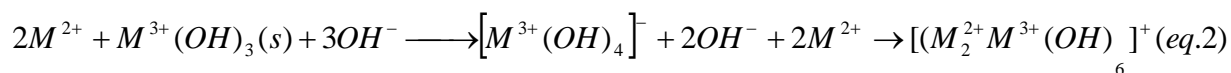
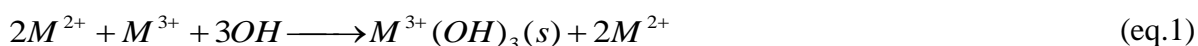
Le contenu du flacon (précipité amorphe blanc) est mis dans un bain marie à 65 °C sous agitation pendant 18 h pour avoir une meilleure cristallisation. Enfin le précipité obtenu a été

lavé plusieurs fois pour éliminer les ions chlorures et le contenu en sodium (test négatif au chlorure). Après purification, l'échantillon a été séché et broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre blanche homogène. La phase obtenue est $Mg-Al-CO_3$.

III.2.2. Synthèse de la phase $Mg-Fe-CO_3$

La phase Mg-Fe avec un rapport Mg/Fe=2 a été préparée par l'ajout d'une solution basique de NaOH (2M) et Na_2CO_3 (1M) au mélange des deux sels ($Mg(Cl)_2 \cdot 6H_2O$ (0.66M) et $Fe(Cl)_3 \cdot 9H_2O$ (0.33M). Les paramètres optimums pour obtenir une HDL bien cristallisée sont un pH égal à 10, une température de 23 °C et un temps d'agitation de 6h. La suspension obtenue est mise sous agitation toute la nuit pour avoir un matériau bien cristallisé. Après lavage, séchage (65°C) et broyage, l'échantillon obtenu est noté $Mg-Fe-CO_3$.

La formation des deux HDLs ($Mg-Al-CO_3$ et $Mg-Fe-CO_3$) se fait selon les deux équations :



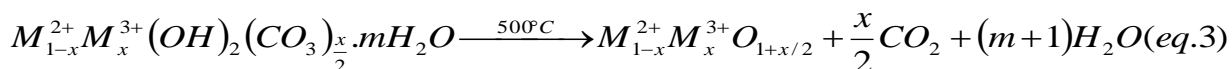
Où : M^{3+} : Al^{3+} , Fe^{3+} , M^{2+} : Mg^{2+}

En premier lieu, l'aluminium ou le fer précipitent sous forme d'hydroxyde d'aluminium ou d'hydroxyde de fer, et des ions magnésium restent dans la solution (équation (1)). Lors de l'ajout de la solution alcaline (équation (2)), un complexe anionique se forme et va réagir encore avec les groupes hydroxyles et les ions magnésiums qui sont dans la solution pour former un précipité blanc qui est l'hydroxyde double lamellaire (équation (2)) [4].

L'hydrotalcite commercial Aldrich ($Mg-Alch-CO_3$) a été utilisé comme matériau de référence.

III.2.3. Calcination des phases anioniques ($Mg-Al-CO_3$, $Mg-Fe-CO_3$ et $Mg-Alch-CO_3$)

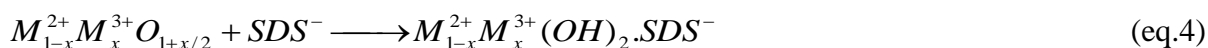
Les hydroxydes doubles lamellaires synthétisés ou commercial ont été calcinés à 500°C pendant 5h pour améliorer les propriétés structurales, texturales et les propriétés d'échanges anioniques après décarbonation, et déshydratation selon l'équation (3) [5]. Les échantillons calcinés sont : $Mg-Al-C$, $Mg-Fe-C$ et $Mg-Alch-C$.



III.2.4. Préparation des hydroxydes doubles lamellaires organophiles

Les hydroxydes doubles lamellaires calcinées ont été ajoutées individuellement à une solution du tensioactif, le dodecyl sulfate de sodium (SDS, 0.1M) pour un rapport $\left(\frac{\text{solide}}{\text{solution}} = \frac{1\text{g}}{50\text{ml}}\right)$. Le mélange est chauffé à 65°C dans un bain d'huile durant 16h sous agitation et un reflux de N₂ pour minimiser le contenu en CO₃²⁻ dans la solution [6]. Le solide obtenu est lavé 3 fois avec l'eau distillée, séché à 65°C et broyé. Les échantillons sont désignés *Mg-Al-SDS*, *Mg-Fe-SDS* et *Mg-Alch-SDS*.

La réaction probable est une réaction de reconstruction de la phase HDL avec comme anion de compensation le SDS⁻, selon l'équation suivante :



Les différents matériaux préparés et leurs abréviations sont rassemblés dans le tableau (III.1).

Tableau III.1. Les différents matériaux argileux anioniques.

Matériaux	Abréviation
HDL de type Mg-Al	Mg-Al-CO ₃
HDL commercial Aldrich	Mg-Alch-CO ₃
HDL de type Mg-Fe	Mg-Fe-CO ₃
HDL organophile de type Mg-Al	Mg-Al-SDS
HDL commercial Aldrich organophile	Mg-Alch-SDS
HDL organophile de type Mg-Fe	Mg-Fe-SDS

III.3. Caractérisation physico-chimique des argiles anioniques (HDLs)

III.3.1. DRX

Nous avons représenté sur les figures (III.1.a), (III.2.b) et (III.3.c) les diffractogrammes des échantillons Mg-Al-CO₃, Mg-Fe-CO₃ et Mg-Alch-CO₃ avant, après calcination et après échange par le SDS.

D'après la figure (III.1), pour les phases non calcinées, nous observons que les raies de diffraction X obtenues sont typiques à ceux des structures des HDLs publiées dans la littérature. Ces pics symétriques à (003), (006), (009) et asymétrique à (015), (018), (110) et

(113) indiquent que nos produits sont bien cristallisés et sont similaires à ceux rapportés par plusieurs auteurs [7, 8, 9].

Les spectres des phases calcinées (figure III.1) montrent que la calcination modifie la structure cristalline des HDLs, elle provoque une déshydratation (perte des molécules d'eaux) et une déshydroxylation (pertes des anions). Des oxydes mixtes de type MgO qui peuvent être attribués à une structure spinelle ($M_{(1-x)}''A_xO_{(1+\frac{x}{2})}$) sont formés [10, 11]. Ces oxydes formés après calcination sont faiblement cristallisés, qui traduisent sur les diagrammes DRX un élargissement des raies en bande comme suggéré en littérature [12]. Ce traitement thermique confère au matériau certaines propriétés : Une surface spécifique relativement importante, des propriétés acido-basiques et une meilleure dispersion de la phase active [13].

Après l'intercalation des HDLs par le tensioactif SDS (figure III.1), la structure cristalline réapparaît (effet mémoire) et montre des pics caractéristiques qui correspondent aux réflexions initiales de l'HDL. Toutefois, l'élargissement des pics indique la perte d'un certain degré de cristallinité. La présence du tensioactif SDS induit un déplacement des raies vers les petits angles surtout le premier pic qui nous donne une information sur la distance interlamellaire et nous confirme l'intercalation du tensioactif [14, 15]. Les valeurs du d_{003} pour les phases Mg-Al-SDS et Mg-Alch-SDS sont 13.22 Å et 12.47 Å respectivement. En comparant ces valeurs avec les valeurs initiales ($d_{003} = 7.54$ Å pour la phase Mg-Al-CO₃ et $d_{003} = 7.59$ Å Mg-Alch-CO₃), cette différence confirme probablement l'intercalation du tensioactif.

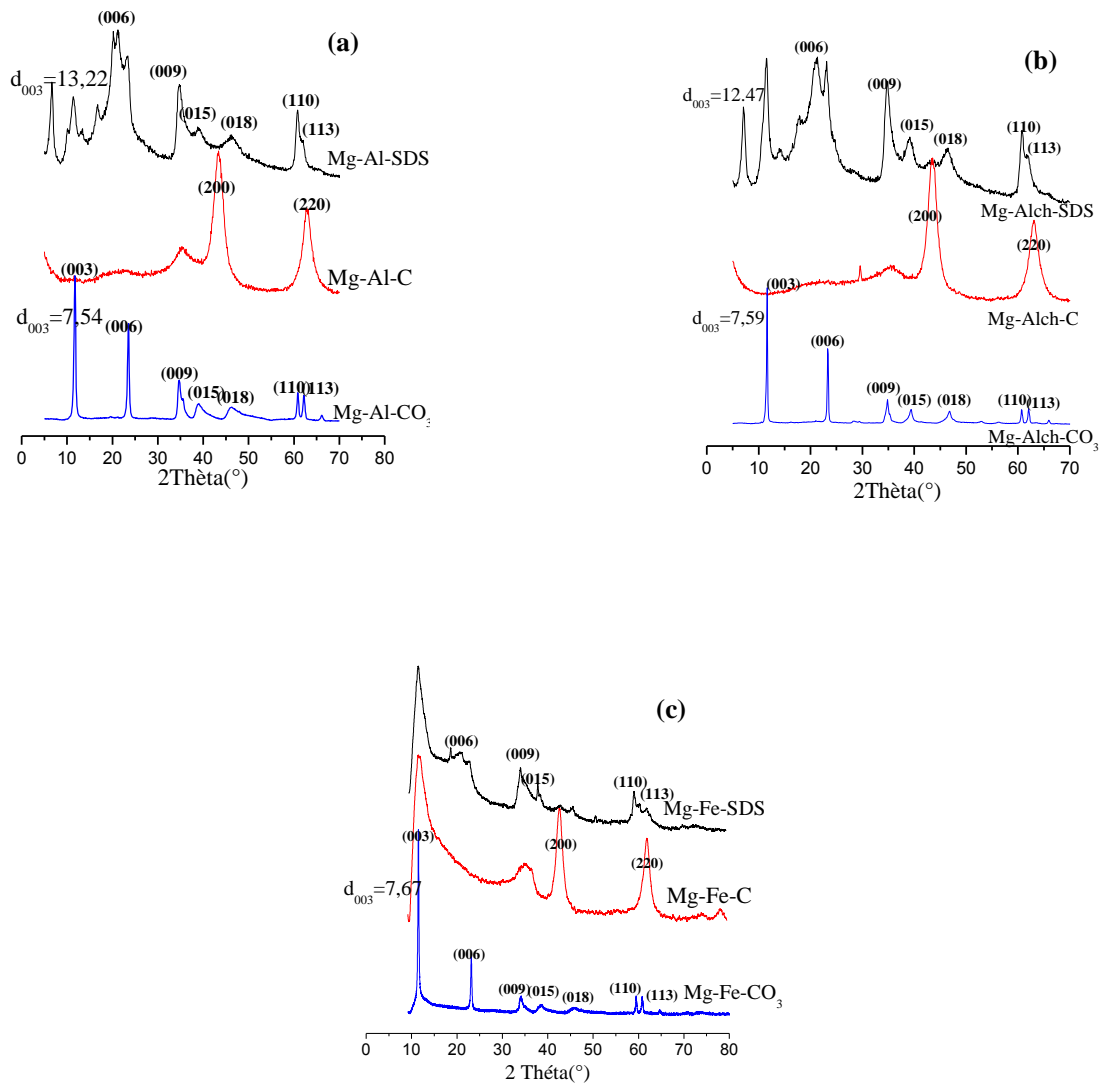


Figure III.1. DRX des phases anioniques : (a) Mg-Al-CO₃, (b) Mg-Alch-CO₃ et (c) Mg-Fe-CO₃ avant, après calcination et après intercalation par SDS.

Les différents paramètres de la diffraction des rayons X des différents échantillons sont donnés dans le tableau (III.2).

Les tableaux regroupent l'angle de diffraction 2θ et les plans réticulaires (hkl) de Miller. Le calcul de ces valeurs a été établi par la loi de Bragg ($\lambda=2d\sin\theta$). Comme les HDLs cristallisent dans une maille hexagonale, l'indexation de la maille a été déterminée à partir de la relation (III.1) donnant la distance d_{hkl} et les paramètres de la maille hexagonale [16].

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\left[\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{(a^2/c^2)} \right]}} \quad (\text{III.1})$$

Dans la plupart des cas, seules les réflexions (003), (006) et (009) sont observables et utilisées pour calculer le paramètre de maille **c** selon la formule suivante :

$$c = d_{003} + d_{006} + d_{009} \quad (\text{III.2})$$

La position de la réflexion (110) vers $2\theta = 60^\circ$, permet de déterminer le paramètre de maille **a** selon la formule :

$$a = 2d_{110} \quad (\text{III.3})$$

Les paramètres **a** et **c** sont regroupés dans le tableau (III.3).

Tableau III.2. Distances interlamellaires d_{hkl} des trois HDLs.

	003	006	009	110
Mg-Al-CO ₃	7.54	3.77	2.58	1.52
Mg-Al-SDS	13.22	-	2.57	1.52
Mg-Alch CO ₃	7.59	3.81	2.57	1.52
Mg-Fe- CO ₃	7.67	3.83	2.62	1.55
Mg-Alch-SDS	12.47	-	2.57	1.52
Mg-Fe-SDS	-	-	2.61	1.54
Bibliographie	7.5-7.94	3.9-3.97	2.56-2.6	1.53-1.54

Tableau III.3. Paramètres de maille des phases Mg-Al-CO₃, Mg-Alch-CO₃ et Mg-Fe-CO₃.

Phases	d ₁₁₀	a	d ₀₀₃	d ₀₀₆	d ₀₀₉	c
Mg-Al-CO ₃	1.52	3.04	7.54	3.77	2.58	13.89
Mg-Alch-CO ₃	1.52	3.04	7.59	3.81	2.57	13.97
Mg-Fe-CO ₃	1.55	3.1	7.61	3.85	2.63	14.09

III.3.2. IRTF

Les spectres infrarouges des échantillons calcinés, non calcinés et intercalés par le tensioactif SDS sont présentés sur les figures (III.2, III.3 et III.4).

L'allure générale des spectres infrarouges des phases Mg-Al-CO₃, Mg-Alch-CO₃ et Mg-Fe-CO₃ avant la calcination (figures III.2.a, III.3.a, III.4.a), ressemble à ceux d'autres hydroxydes doubles lamellaires rapportés dans la littérature [17, 18].

Les spectres des trois phases non calcinées montrent des bandes d'absorption autour de 3404, 3432 et 3650 cm⁻¹ respectivement attribuées à la vibration de valence des groupements OH liés aux différents cations métalliques ainsi qu'aux molécules d'eaux insérées dans l'espace interlamellaire ou physisorbées à la surface.

Des bandes de vibration observées au voisinage de 1618, 1636, 1625 et de 1353, 1363, 1353 cm⁻¹ correspondent respectivement aux modes de vibration de déformation des molécules d'eaux intercalées dans l'espace interlamellaire et aux modes de vibration des anions carbonates respectivement. L'intensité de ces bandes dépend de la nature de l'anion et la quantité d'eau intercalée dans l'espace interfoliaire de l'HDL.

Les bandes dans la gamme de 800-500 cm⁻¹ sont attribuées aux vibrations de valence de Mg-O, Fe-O et Al-O [19, 20, 21].

Après traitement thermique des trois phases (figures III.2.b, III.3.b, III.4.b), nous observons une diminution des intensités des bandes attribuées aux anions carbonates. Aussi, l'absence des pics caractérisant l'existence des molécules d'eaux a été clairement observée.

La reconstruction des HDLs calcinés lors de l'intercalation du tensioactif (SDS) provoque une absorption des molécules d'eaux ce qui explique la large bande observée à 3468, 3468 et 3500 cm⁻¹ pour les trois phases Mg-Al, Mg-Alch et Mg-Fe respectivement (figures III.2.d, III.3.d, III.4.d). Un décalage vers les nombres d'onde élevés pour ces pics qui caractérisent les groupements OH a été observé.

La présence d'ions SDS dans l'espace interfoliaire est mise en évidence par le doublet à 2930 et 2848 cm⁻¹ pour la phase Mg-Al, à 2912 et 2858 cm⁻¹ pour la phase Mg-Alch et à 2909 et 2844 cm⁻¹ pour la phase Mg-Fe. Ce doublet caractérise les vibrations d'élongation asymétrique et symétrique de la liaison C-H de la chaîne linéaire du SDS intercalée.

L'existence des groupements sulfonates à 1044, 1066, 1053 cm^{-1} (ν (S=O) asymétrique) et à 1208, 1199, 1193 cm^{-1} (ν (S=O) symétrique) pour les trois phases sont également visibles [21, 22, 23].

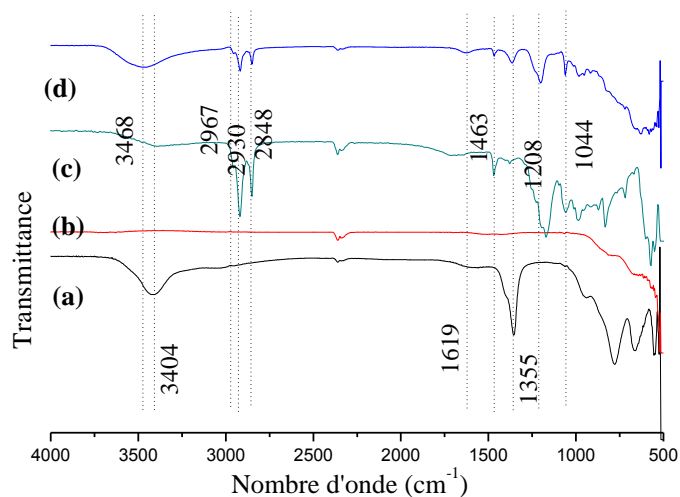


Figure III.2. Spectres infrarouge de la phase Mg-Al- CO_3 (a) avant, (b) après calcination, (c) SDS, (d) après intercalation par SDS.

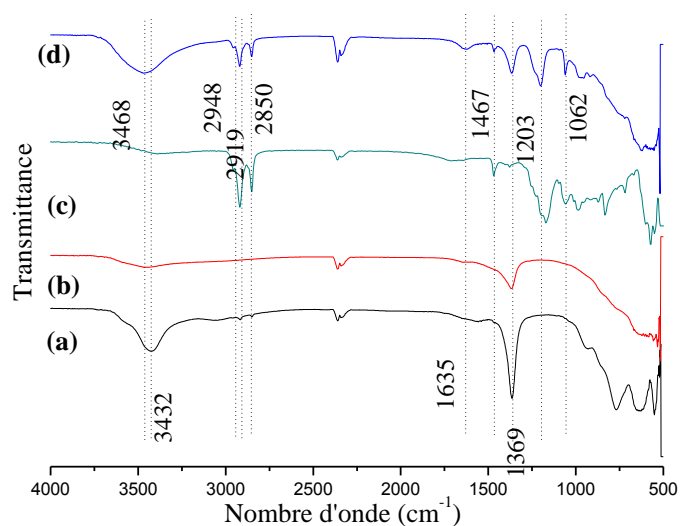


Figure III.3. Spectres infrarouge de la phase Mg-Alch- CO_3 (a) avant, (b) après calcination, (c) SDS et (d) après intercalation par SDS.

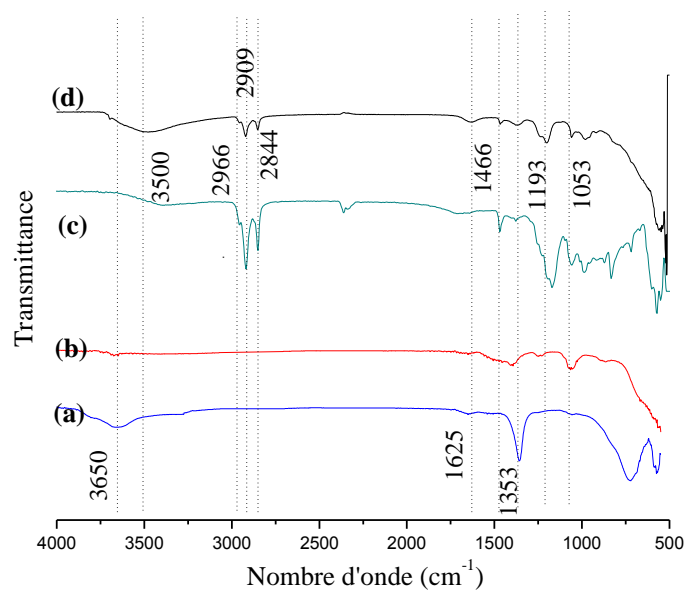


Figure III.4. Spectres infrarouge de la phase Mg-Fe-CO₃ (a) avant, (b) après calcination, (c) SDS et (d) après intercalation par SDS.

III.3.3. Points isoélectriques des argiles anioniques (pH_{PZC})

Pour les argiles anioniques, nous avons utilisé le même principe que pour les argiles cationiques. Selon le tracé de $\Delta pH = pH_e - pH_i$ en fonction du pH_i (figure III.5), nous remarquons que : aux $pH < pH_{PZC}$, nos échantillons se comportent comme des échangeurs anioniques ou la charge positive est plus dominante. Par contre, aux $pH > pH_{PZC}$ nos supports sont des échangeurs cationiques ou la charge négative est plus dominante.

Après l'analyse des courbes, les valeurs des points isoélectriques des argiles anioniques calcinées et organophiles sont rassemblées dans le tableau (III.4). Nous remarquons que les HDLs calcinés ont des points isoélectriques plus grands que ceux reconstruits et intercalés par le surfactant SDS, car la calcination favorise la basicité [7], donc les pH_{PZC} sont plus basiques que les autres supports.

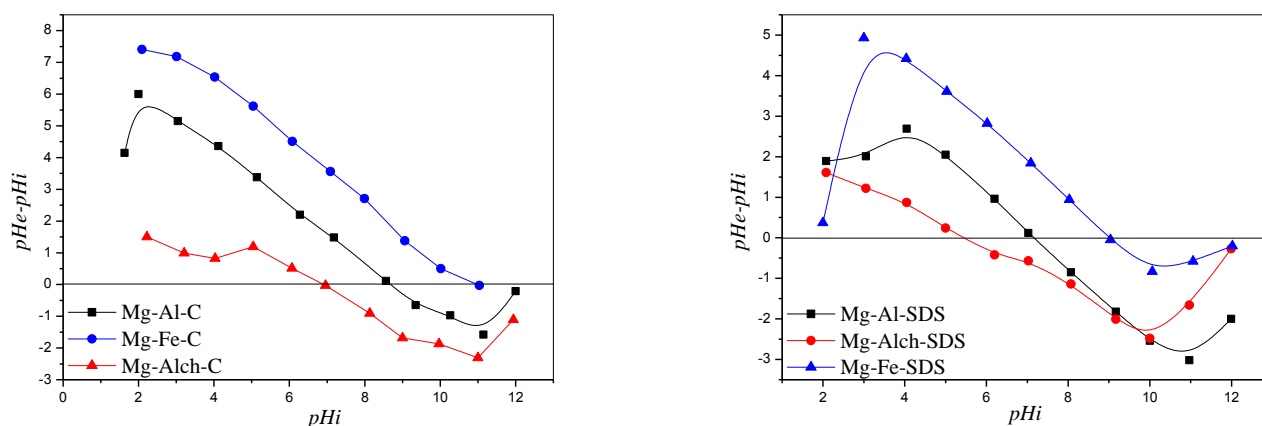


Figure III.5. Points isoélectriques des argiles anioniques calcinées et organophiles.

Tableau III.4. Points isoélectriques des argiles anioniques calcinées et organophiles.

Matériaux	pH_{PZC} (point de charge nulle)
<i>Mg-Al-C</i>	8.7
<i>Mg-Alch-C</i>	6.9
<i>Mg-Fe-C</i>	11.0
<i>Mg-Al-SDS</i>	7.20
<i>Mg-Alch-SDS</i>	5.4
<i>Mg-Fe-SDS</i>	9.0

III.4. Etude de l'élimination de l'acide bleu 80 (AB80) et de la rhodamine 6G (Rh6G) sur les argiles anioniques

Dans cette partie, on s'est intéressé à l'élimination des deux colorants décrits précédemment : un colorant anionique qu'est l'acide bleu 80 (AB80) et un colorant cationique qu'est la rhodamine 6G (Rh6G) en solution aqueuse par les argiles anioniques et organophiles. L'approche utilisée a été la détermination des cinétiques et des équilibres d'adsorption en condition batch.

III.4.1. Protocole expérimentale d'adsorption

L'effet de la concentration initiale en colorant (AB80 ou Rh6G) a été étudié comme suit : 10 mg de chaque matériau a été ajouté à 10 mL de solution de chaque colorant avec des concentrations initiales variant de 20 à 200 mg/L.

L'étude de l'effet du pH a été effectuée pour des valeurs de pH comprises entre 4 et 12, une masse d'adsorbant de 10 mg, un volume d'adsorbat de 10, une concentration constante de chaque colorant ($C_0=50$ mg/L pour la Rh6G et $C_0=10$ mg/L pour l'AB80) et un pH=6.6.

Les isothermes d'adsorption ont été obtenues par le mélange de 10 ml de la solution de chaque colorant (AB80 ou Rh6G) à différentes concentrations, à température ambiante (23 °C), et sous agitation, pendant 4 h pour l'AB80 et 24 h pour la Rh6G, avec 10 mg de chaque matériau. Les solutions (adsorbant-adsorbat) sont centrifugées et analysées à une longueur d'onde de 627 nm pour l'AB80 et 524 nm pour la Rh6G.

III.4.2. Cinétique d'adsorption de l'AB80 et de la Rh6G sur les argiles anioniques (Temps de contact)

L'adsorption de l'AB80 sur les argiles anioniques calcinées et la Rh6G sur les argiles anioniques organophiles ont été réalisées dans les mêmes conditions que celles utilisées avec les argiles cationiques mais en utilisant quatre concentrations en colorants : 20, 50, 100 et 200 mg/L.

Nous notons que le test d'adsorption de l'acide bleu 80 sur les argiles anioniques non calcinées est très faible. Par contre, aucune quantité adsorbée de la rhodamine 6G sur les phases calcinées n'a été observée.

III.4.2.1. Cinétique d'adsorption de l'AB80 sur les argiles anioniques calcinées (Temps de contact)

La figure (III.6) représente les cinétiques d'adsorption de l'acide bleu 80 par les argiles anioniques calcinées (Mg-Fe-C et Mg-Al-C) à différentes concentrations. Les courbes ainsi obtenues présentent une même allure caractérisée par une forte adsorption du colorant pour les premiers temps de contact solution-adsorbant pour atteindre enfin un état d'équilibre. Pour la phase Mg-Fe-C, le temps d'équilibre est proche de 30 min pour les faibles concentrations, et 200 min pour les fortes concentrations mais pour la phase Mg-Al-C, nous

constatons un temps d'équilibre proche de 50 min pour toutes les concentrations. Nous remarquons aussi que lorsque la concentration initiale de la solution augmente de 20 mg/L à 200 mg/L, la quantité adsorbée augmente.

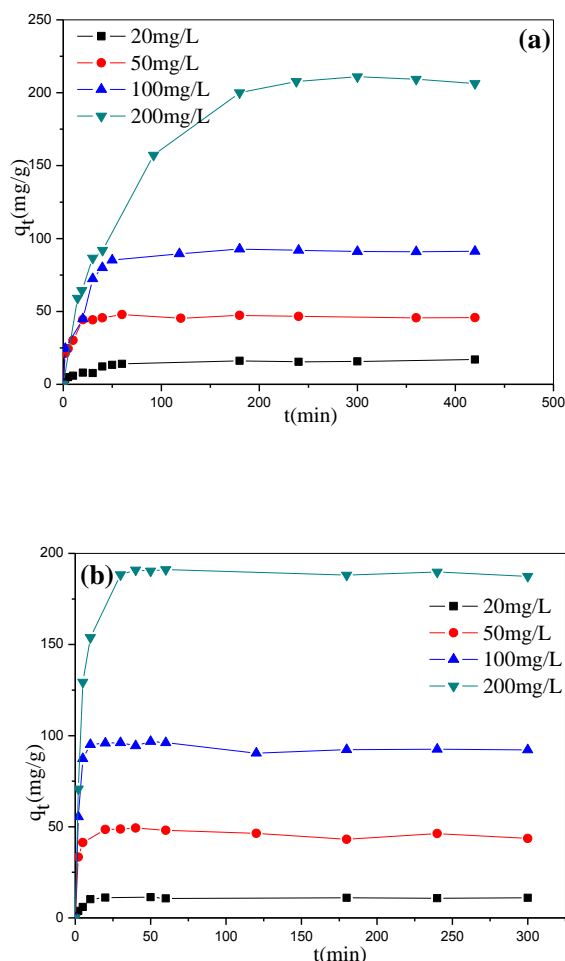


Figure III.6. Cinétique d'adsorption à différentes concentration de l'AB80 sur : (a) Mg-Fe calcinée, (b) Mg-Al calcinée ($m=10\text{mg}$, $V=10\text{mL}$, $\text{pH}=6.6$, $T=23^\circ\text{C}$).

II.4.2.2. Cinétique d'adsorption de la Rh6G sur les argiles anioniques organophiles (Temps de contact)

L'étude de la cinétique à différentes concentrations initiales variant de 10 à 200 mg/L pour les argiles anioniques organophiles (Mg-Fe-SDS, Mg-Al-SDS et Mg-Alch-SDS) est présentée sur la figure (III.7).

La cinétique d'adsorption des échantillons montre que la quantité adsorbée augmente en fonction du temps. Les cinétiques d'adsorption montrent que la quantité adsorbée augmente

avec l'augmentation de la concentration, ce qui indique que la concentration initiale joue un rôle important dans l'adsorption de la Rh6G sur les différents matériaux. Pour des concentrations variant de 10 mg/L à 100mg/L, les temps d'équilibre pour les phases Mg-Fe-SDS, Mg-Al-SDS et Mg-Alch-SDS sont proche de 1h, 5h et 6h respectivement.

D'autre part, nous remarquons que pour la même concentration (100 mg/L), les quantités adsorbées pour les phases Mg-Alch-SDS (105.9 mg/g) et Mg-Fe-SDS (83.7 mg/g) sont plus élevées que pour l'autre phase Mg-Al-SDS (74.9 mg/g).

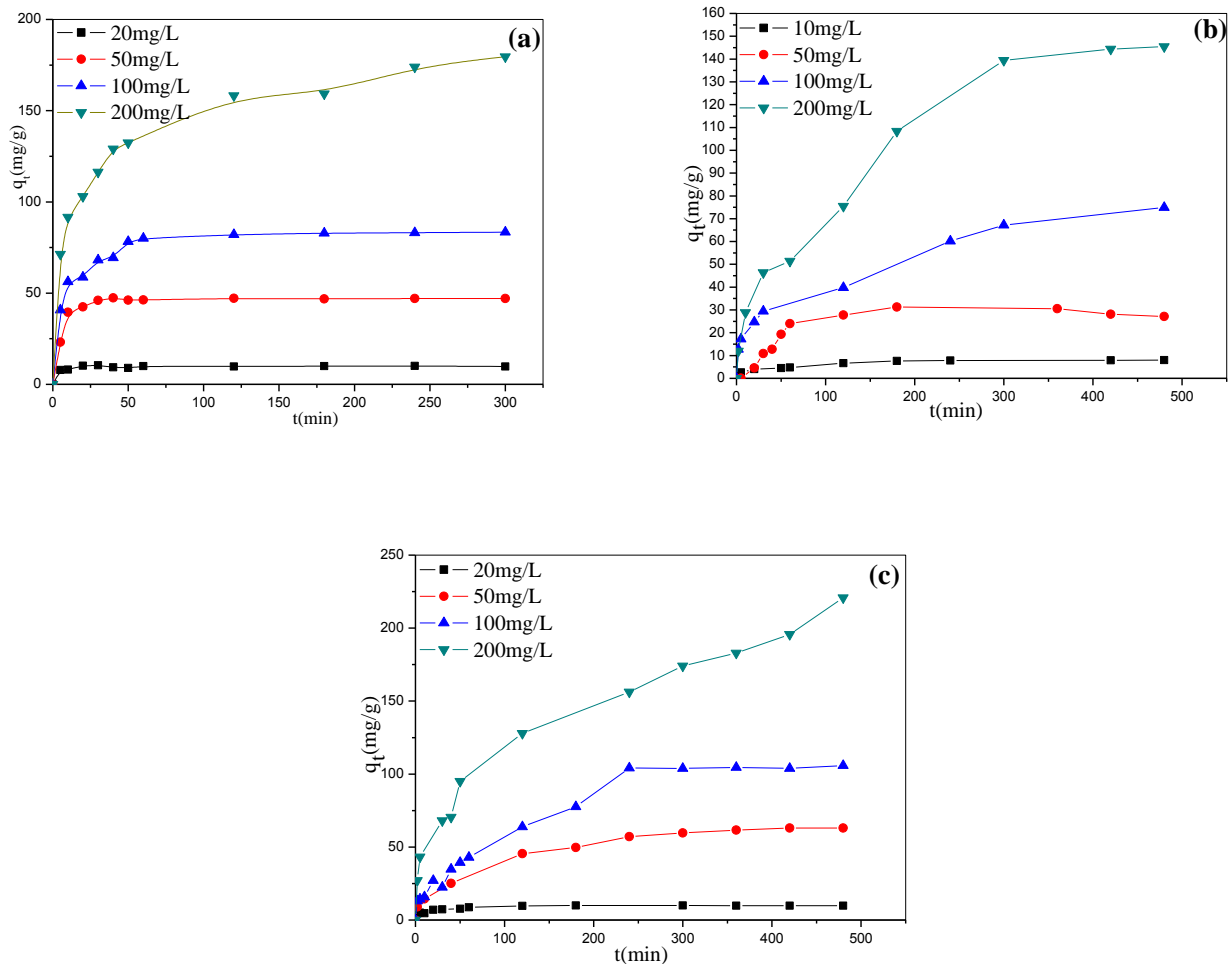


Figure III.7. Cinétique d'adsorption à différentes concentrations de la Rh6G sur : (a) Mg-Fe-SDS, (b) Mg-Al-SDS et (c) Mg-Alch-SDS ($m=10\text{mg}$, $V=10\text{mL}$, $\text{pH}=6.09$, $T=23^\circ\text{C}$).

III.4.3. L'Effet du pH sur l'adsorption de l'AB80 sur les argiles anioniques calcinées et de la Rh6G sur les argiles anioniques organophiles

L'étude de l'effet du pH pour les argiles anioniques a été effectuée de la même façon que pour les argiles cationiques (figure III.8, III.9). L'étude a été effectuée pour un rapport de 1g/L de masse d'adsorbant et un volume d'adsorbant pour une concentration constante, à température de 23 °C et des valeurs de pH variant entre 4 et 12.

Les résultats montrent que la capacité d'adsorption reste stable dans tout le domaine du pH étudié et l'adsorption est indépendante du pH. Ceci peut être dû aux propriétés tampons des HDLs [15, 24]. Les mêmes résultats ont été trouvés par R. Lafi et al. (2016) pour l'adsorption d'un colorant anionique (rouge congo) sur la phase Mg-Al et par Y. Guo et al. (2013) pour l'adsorption de l'acid brown 14 (colorant anionique) sur la phase Mg-Fe [9, 24].

De même les résultats trouvés par M. Bouraada et al (2008) et L.D.L. Miranda et al. (2014) pour l'adsorption de deux colorants cationiques (safarine et bleu de méthylène) sur les phases Mg-Al-SDS et Mg-Fe-SDS respectivement ont montré que le pH n'a pas d'effet sur les charges des surfaces des HDLs [15, 21].

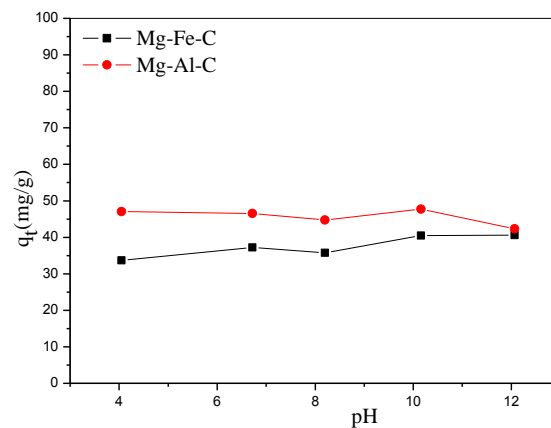


Figure III.8. L'effet du pH sur l'adsorption de l'AB80 sur les argiles anioniques ($m=10\text{mg}$, $V=10\text{mL}$, $C_0=50\text{mg/L}$, $t=4\text{h}$, $T=23^\circ\text{C}$).

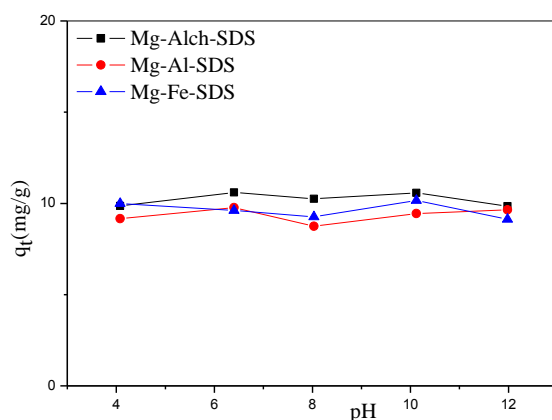


Figure III.9. L'effet du pH sur l'adsorption de la Rh6G sur les argiles anioniques organophiles ($m=10\text{mg}$, $V=10\text{mL}$, $C_0=10\text{mg/L}$, $t=4\text{h}$, $T=23^\circ\text{C}$).

D'après la littérature, les différents types d'interactions entre les agents tensioactifs et la surface des HDLs sont montrés sur la figure (III.10). Le premier type (type I) ce sont des forces électrostatiques entre les charges positives de l'HDL et les charges négatives des groupes sulfonates du tensioactif. Le deuxième type, ce sont les interactions de la liaison hydrogène entre les groupes sulfonates et les groupes hydroxyles de l'HDL (type II) qui est combiné avec des interactions hydrophobes entre le groupes CH_2 de l'agent tensioactif (type III) [21].

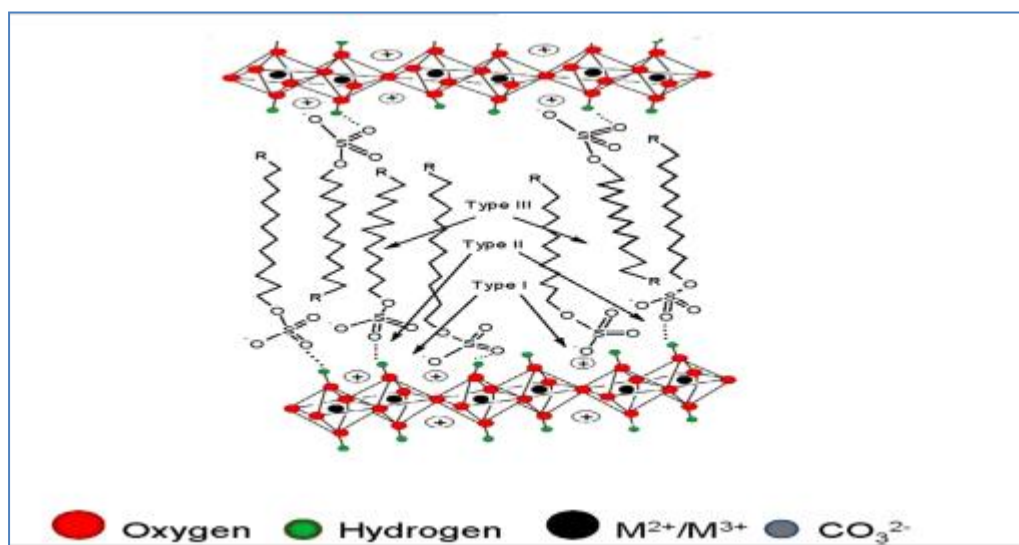


Figure III.10. Schéma présentant les différents types d'interactions entre l'agent tensioactif et la surface de l'hydroxycalcite [21].

Sur le schéma suivant (figure III.11), nous avons représenté le type d'interaction probable qui pourrait exister entre nos matériaux et les colorants ; les interactions sont de type électrostatique entre les groupes sulfonâtes chargés négativement et les charge positives de l'HDL.

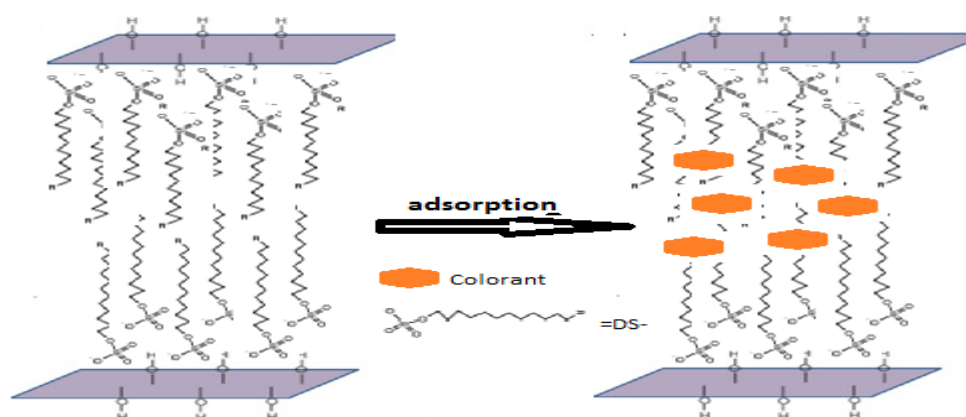


Figure III.11. Schéma présentant le mécanisme d'adsorption entre le colorant et l'HDL organophile [22].

III.4.4. Modélisation de la cinétique

Les trois modèles (pseudo-premier-ordre, pseudo-second-ordre et de diffusion intraparticulaire) décrits dans le chapitre II sont utilisés pour approcher les données expérimentales des deux colorants. Ces modèles sont représentés sur les figures (III.12, III.13, III.14, III.15 et III.16) et les différents paramètres sont rassemblés dans les tableaux (III.5 et III.6). Les constantes cinétiques ainsi que les coefficients de corrélation sont obtenus par régression non linéaire et linéaire.

1/ AB80

D'après les résultats du tableau (III.5), nous remarquons que le modèle de pseudo second ordre linéaire décrit bien les données expérimentales de l'adsorption de l'AB80 sur les argiles anionique calcinées avec des coefficients de corrélation R^2 très proche de 1 ($0.987 \leq R^2 \leq 1$). Aussi, nous observons que les valeurs des capacités d'adsorption calculés (q_{cal}) sont très proches des valeurs obtenues expérimentalement (q_{exp}). En outre, nous observons que les modèles non linéaires montrent des valeurs des coefficients de corrélation R^2 un peu faible. Donc, nous concluons que les données expérimentales sont bien décrits par des modèles linéaires que non linéaires.

Le tracé de la quantité adsorbée q_t en fonction de $t^{0.5}$ donne deux régions linéaires séparées, la première région peut être attribuée à la diffusion intraparticulaire et la deuxième partie correspond à l'équilibre d'adsorption. Les mêmes résultats ont été trouvés par d'autres travaux (A. Benhouria et al. (2014), B.Makhoukhi et al. (2015) et N. Djebri et al. (2016)).

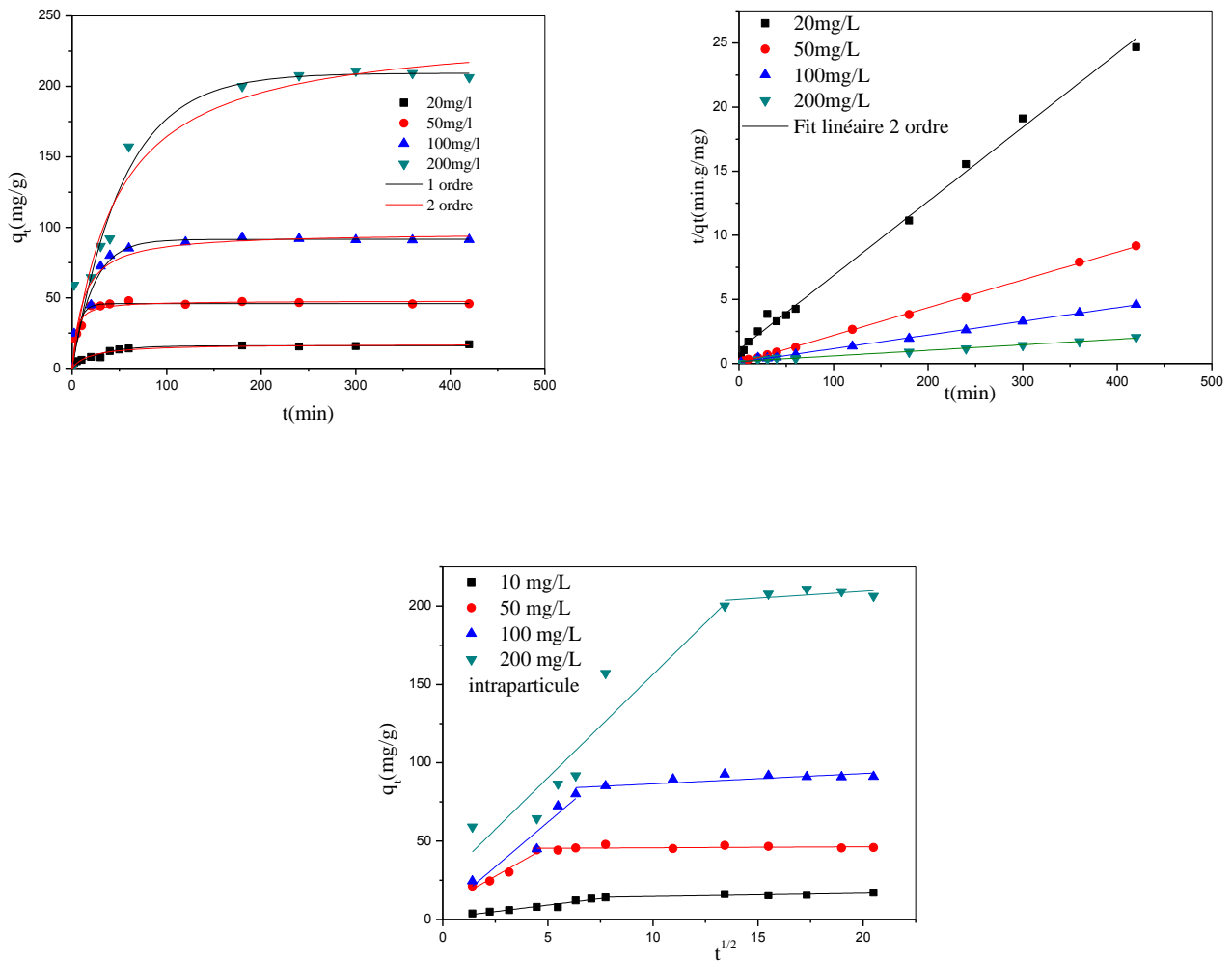


Figure III.12. Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'AB80 en fonction de la concentration sur la phase Mg-Fe calcinée.

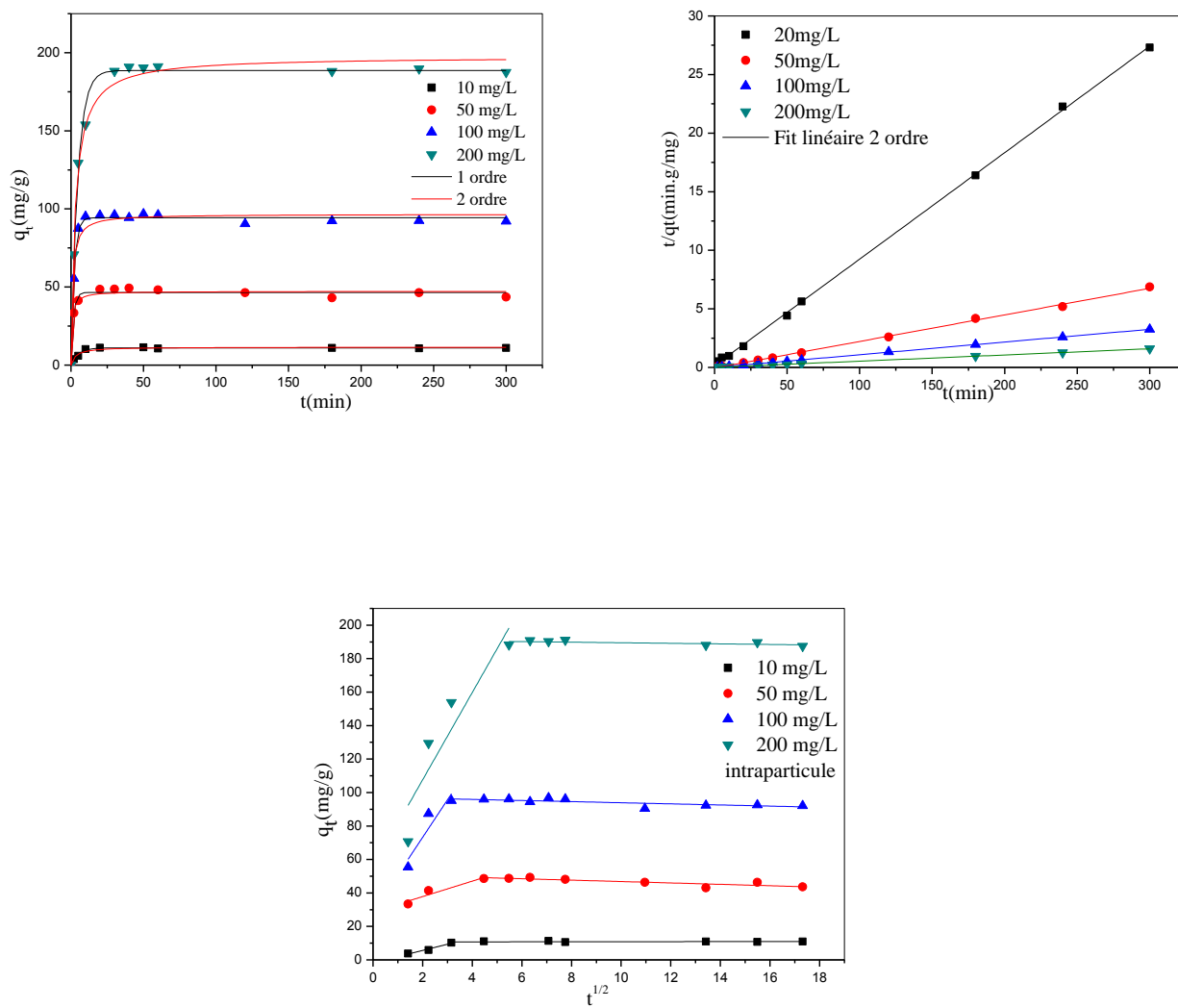


Figure III.13. Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'AB80 en fonction de la concentration sur la phase Mg-Al calcinée.

Tableau III.5. Constantes des différents modèles de la cinétique d'adsorption de l'acide bleu 80 sur les argiles anioniques calcinées.

		Le modèle de pseudo premier ordre non linéaire				Le modèle de pseudo-second ordre non linéaire			Le modèle de pseudo-second ordre linéaire		
		q_{exp} (mg/g)	q_e (mg/g)	k_1 (L.min ⁻¹) *10 ⁺²	R^2	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg.min)	R^2	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg.min) *10 ⁺³	R^2
Mg-Fe-C	20	17.0	16.0	3.4	0.933	17.3	0.003	0.947	17.0	3.1	0.994
	50	47.9	45.9	15.5	0.946	47.8	0.005	0.962	46.2	16.0	0.999
	100	92.7	91.5	4.5	0.958	96.3	8.86*10 ⁻⁴	0.953	93.7	1.2	0.998
	200	210.9	209.4	1.8	0.938	241.2	8.86*10 ⁻⁵	0.932	230.4	4.9	0.987
Mg-Al-C	20	11.0	11.0	19.1	0.984	11.5	0.026	0.950	11.0	0.5	0.999
	50	49.3	46.5	58.7	0.973	47.3	0.028	0.969	44.1	-	0.999
	100	96.8	94.4	46.3	0.993	96.6	0.010	0.965	92.1	-	0.999
	200	191.1	188.6	21.5	0.993	197.5	0.001	0.989	189.4	4.9	0.999

Tableau III.6. Constantes du modèle de diffusion intra-particulaire de la cinétique d'adsorption de l'acide bleu 80 sur les HDLs calcinées.

		Le modèle de diffusion intra-particulaire						
		C (mg/L)	Zone 1			Zone 2		
			K_1 (mg/g.min ^{0.5})	C(mg/g)	R^2	K_2 (mg/g.min ^{0.5})	C(mg/g)	R^2
Mg-Fe-C	20	1.65	0.88	0.93	0.20	12.68	0.709	
	50	7.60	8.58	0.933	0.06	45.14	-	
	100	11.39	5.07	0.872	0.65	79.97	0.56	
	200	13.17	24.54	0.849	0.87	191.90	-	
Mg-Al-C	20	3.71	-	0.948	0.016	10.69	-	
	50	4.61	28.60	0.833	-	51.01	0.702	
	100	22.38	28.47	0.733	-	97.23	0.501	
	200	26.08	55.44	0.782	-	191.19	-	

2/ Rh6G

Les résultats obtenus dans le cas de l'adsorption de la Rh6G sur les argiles anioniques organophiles (tableau III.7), montrent qu'un meilleur coefficient de corrélation est obtenu par le modèle de pseudo premier ordre linéaire ($0.915 \leq R^2 \leq 0.999$). Le tracé du q_t en fonction de $t^{0.5}$ donne des droites ne passant pas par l'origine, cela indique que la diffusion intraparticule n'est pas l'étape limitante. Aussi, l'analyse des coefficients de corrélations calculés par les modèles non linéaire montre des valeurs inférieures à celles trouvés par le modèle linéaire.

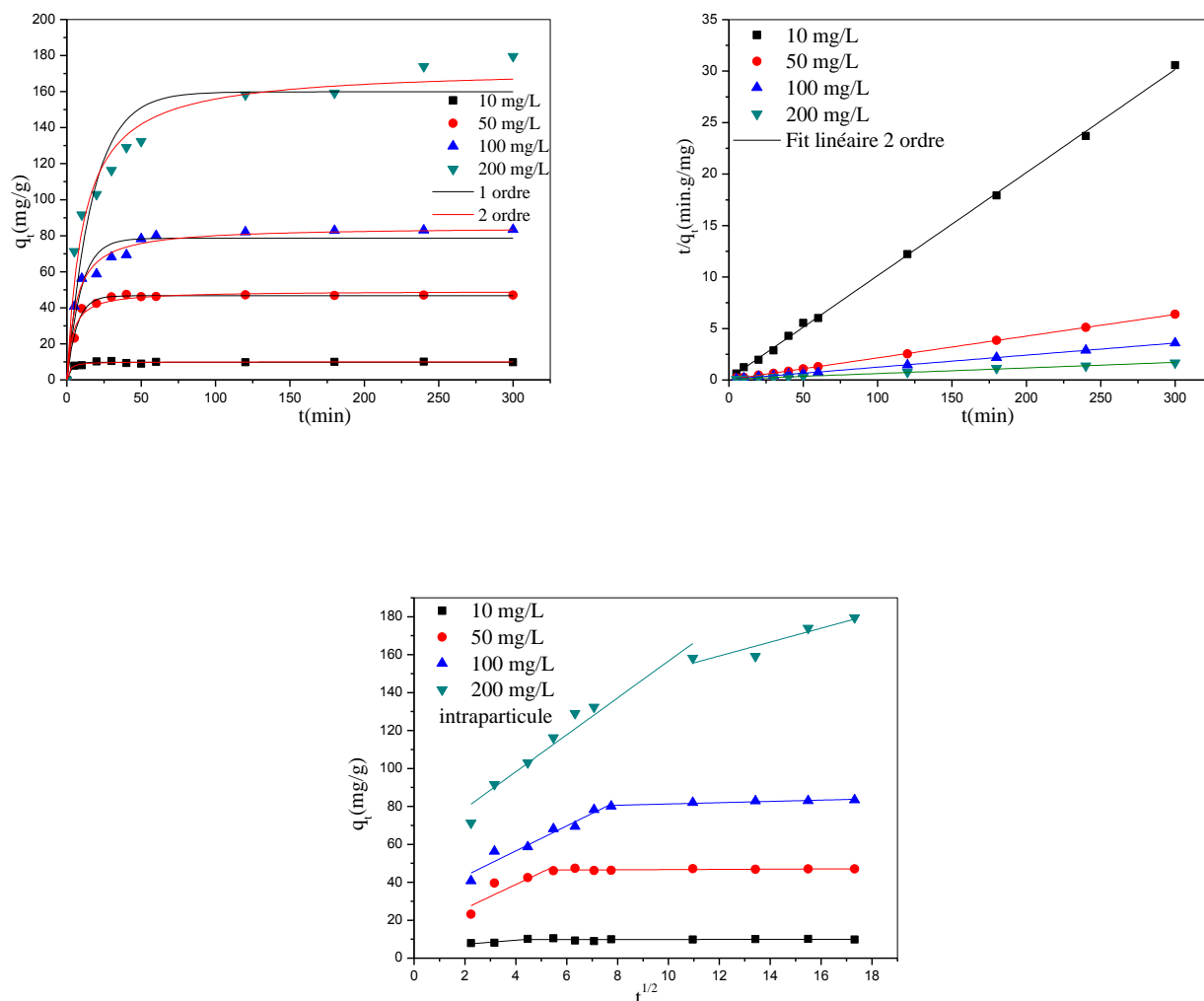


Figure III.14. Modélisation de la cinétique d'adsorption de la Rh6G en fonction de la concentration sur la phase Mg-Fe-SDS.

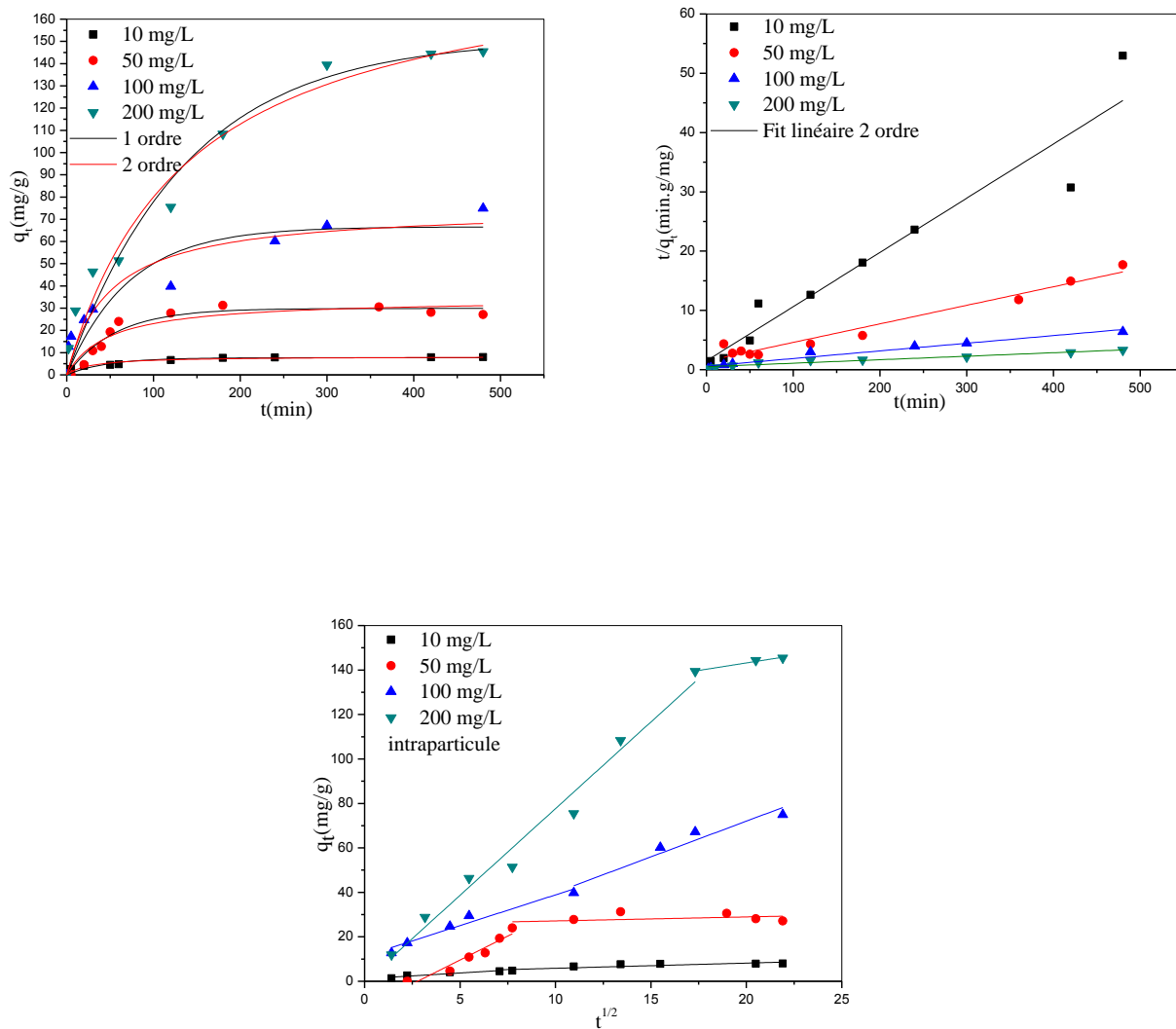


Figure III.15. Modélisation de la cinétique d'adsorption de la Rh6G en fonction de la concentration sur la phase Mg-Al-SDS.

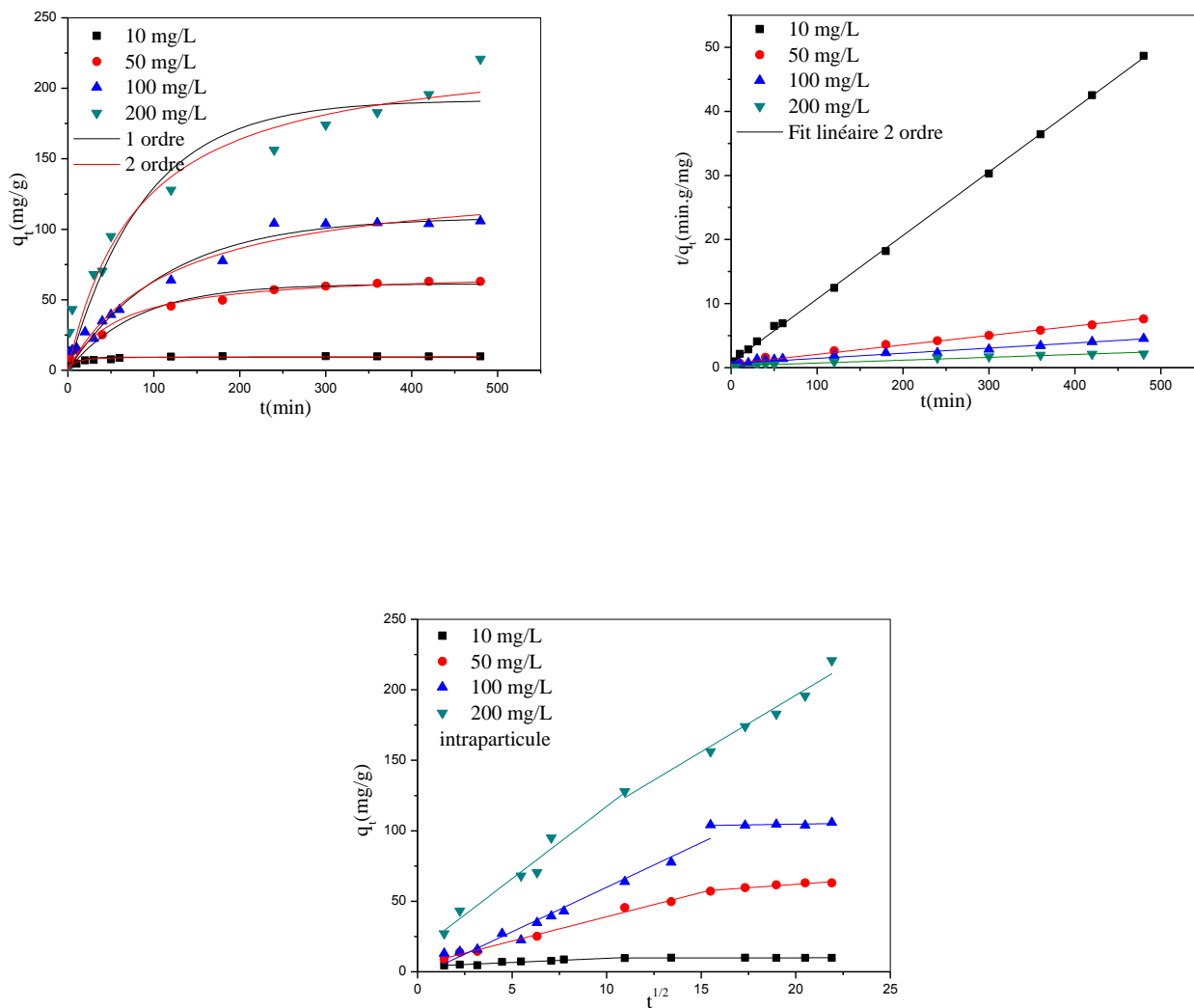


Figure III.16. Modélisation de la cinétique d'adsorption de la Rh6G en fonction de la concentration sur la phase Mg-Alch-SDS.

Tableau III.7. Constantes des différents modèles de la cinétique d'adsorption de la Rh6G sur les argiles anioniques organophiles.

		Le modèle de pseudo premier ordre non linéaire				Le modèle de pseudo-second ordre non linéaire			Le modèle de pseudo-second ordre linéaire		
		$q_{exp}(mg/g)$	$q_e(mg/g)$	$k_1(l.min^{-1})$	R^2	$q_e(mg/g)$	$k_2(g/mg.min)$	R^2	$q_e(mg/g)$	$k_2(g/mg.min)$	R^2
<i>Mg-Fe-SDS</i>	10	10.4	9.8	0.27	0.961	10.1	0.067	0.967	10.0	0.078	0.999
	50	47.3	46.7	0.15	0.991	49.3	0.0054	0.971	47.4	0.011	0.999
	100	83.5	78.6	0.10	0.934	84.8	0.0019	0.983	85.4	0.0018	0.999
	200	179.5	159.9	0.05	0.884	173.0	$5.26 \cdot 10^{-4}$	0.962	183.8	0.0003	0.996
<i>Mg-Al-SDS</i>	10	8.0	7.7	0.021	0.895	8.3	0.0044	0.935	10.9	0.0056	0.915
	50	31.3	29.9	0.018	0.946	34.2	$6.04 \cdot 10^{-4}$	0.906	31.9	0.0006	0.955
	100	74.9	66.6	0.013	0.854	75.1	$2.68 \cdot 10^{-4}$	0.905	77.5	0.0002	0.957
	200	145.4	151.1	0.007	0.963	191.2	$3.76 \cdot 10^{-5}$	0.968	169.5	0.0069	0.947
<i>Mg-Alch-SDS</i>	10	9.9	9.3	0.093	0.828	9.8	0.016	0.919	10.1	0.012	0.999
	50	63.1	61.3	0.012	0.957	70.3	$2.44 \cdot 10^{-4}$	0.972	67.7	0.0003	0.989
	100	105.9	108.5	0.008	0.973	137.6	$6.11 \cdot 10^{-5}$	0.973	125.6	$9.51 \cdot 10^{-5}$	0.958
	200	220.8	191.6	0.011	0.929	230.9	$5.27 \cdot 10^{-5}$	0.953	223.7	$7.19 \cdot 10^{-5}$	0.962

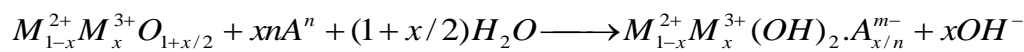
Tableau III.8. Constantes du modèle de diffusion intra-particulaire de la cinétique d'adsorption de la Rh6G sur les argiles anioniques organophiles.

Matériau	C (mg/L)	Le modèle de diffusion intra-particulaire					
		Zone 1			Zone 2		
		$K_1(\text{mg/g.min}^{0.5})$	$C(\text{mg/g})$	R^2	$K_2(\text{mg/g.min}^{0.5})$	$C(\text{mg/g})$	R^2
<i>Mg-Fe-SDS</i>	10	1.07	5.16	0.769	0.009	9.76	-
	50	6.33	13.48	0.697	0.055	46.14	-
	100	6.58	30.18	0.937	0.338	77.90	0.87
	200	9.72	59.40	0.938	3.65	155.51	0.82
<i>Mg-Alch-SDS</i>	10	0.52	1.13	0.808	0.23	3.53	0.73
	50	4.30	-	0.912	0.18	25.34	-
	100	2.76	11.24	0.942	3.21	7.75	0.90
	200	7.79	-	0.975	1.35	116.10	0.96
<i>Mg-Al-SDS</i>	10	0.58	3.67	0.912	0.015	9.58	-
	50	3.44	4.61	0.991	0.963	42.75	0.918
	100	6.31	-	0.964	0.202	100.64	-
	200	10.24	14.80	0.964	8.025	35.62	0.96

III.4.5. L'isotherme d'adsorption

Les courbes isothermes obtenues avec chacun des colorants (AB80 et Rh6G) sur les argiles anioniques non calcinées, calcinées et organophiles sont présentés sur les figures (III.17 et III.18). On remarque qu'elles présentent une même allure caractérisée par une forte augmentation dans la quantité adsorbée pour les faibles concentrations en colorant à l'équilibre, qui s'atténue pour atteindre finalement l'état de saturation. Leur allure ressemble à celle de type I rencontrée dans l'adsorption gaz-solide, et de type L d'après la classification de Gil et al. pour l'adsorption liquide-solide [25].

Nous remarquons que l'adsorption de l'acide bleu 80 sur les argiles anioniques calcinées montrent des capacités d'adsorption importantes que les argiles anioniques non calcinées. Par exemple, la phase Mg-Al montre une capacité d'adsorption presque 800 mg/g en comparant avec la phase non calcinée (presque 80 mg/g). Cette différence est due à leur propriété de reconstruction [7]. Le processus peut être exprimé comme suit :



La phase Mg-Al aldrich organophile montre une capacité d'adsorption importante pour la rhodamine 6G (450 mg/g) en comparant avec les phases Mg-Al-SDS et Mg-Fe-SDS.

Des travaux ont été menés sur l'adsorption des colorants anioniques par des argiles anioniques calcinées et non calcinées montrent que les phases calcinées adsorbent mieux que les phases non calcinées, nous citons ceux du M-X. Zhu et al. (2005), N.B-H. Abdelkader et al. (2011) et Y. Guou et al. (2013).

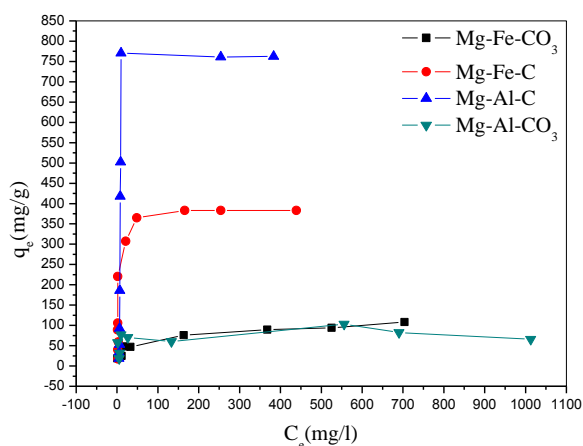


Figure III.17. Isothermes d'adsorption de l'AB80 sur les argiles anioniques non calcinée et calcinée ($m=10\text{mg}$, $V=10\text{ml}$, $t=4\text{h}$, $\text{pH}=6.6$, $T=23^\circ\text{C}$).

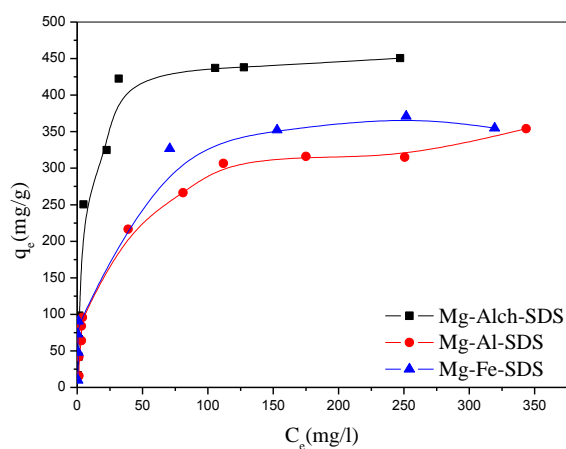


Figure III.18. Isothermes d'adsorption de la Rh6G sur les argiles anioniques organophiles ($m=10\text{mg}$, $V=10\text{ml}$, $t=24\text{h}$, $\text{pH}=6.06$, $T=23^\circ\text{C}$).

III.4.6. Modélisation des isothermes d'adsorption

Pour décrire les résultats d'adsorption des deux colorants (AB80 et Rh6G) par les divers adsorbants anioniques utilisés, on a utilisé les modèles décrit dans le chapitre précédent (Langmuir, Freundlich et Sips).

1/ L'acide bleu 80 (AB80)

Les différentes linéarisations des isothermes d'adsorption de l'AB80 par les argiles anioniques calcinées sont montrées sur la figure (III.19). Les valeurs des constantes des modèles ainsi que les coefficients de régression sont présentés dans le tableau (III.9).

D'après les résultats du tableau (III.9), nous constatons qu'il y a une bonne corrélation entre les données expérimentales et le modèle de Sips. Les coefficients de corrélation sont compris entre 0,82 et 0,97. Aussi, L'examen du tableau montre une capacité d'adsorption importante par la phase Mg-Al-C (823.2 mg/g) que par la phase Mg-Fe-C (400 mg/g) en utilisant le modèle de Langmuir. N.B-H. Abdelkader et al. (2011) ont étudié l'adsorption de l'orange G (colorant acide) sur la phase Mg-Fe-CO₃, ils ont trouvé que les données expérimentales de l'isothermes sont bien présentés par le modèle de Langmuir que le modèle de Freundlich.

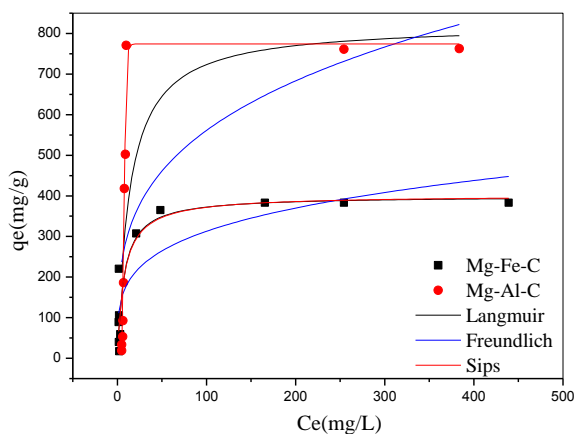


Figure III.19. Modélisation de l'isotherme d'adsorption de l'AB80 sur les argiles anioniques calcinées.

Tableau III.9. Constantes des différentes modélisations des isothermes d'adsorption de l'AB80 sur les argiles anioniques calcinées.

	Langmuir			Freundlich			Sips			
	q _m (mg/g)	K _L (l/mg)*10 ⁺²	R ²	K _F (mg/g)	1/n	R ²	q _m (mg/g)	k _s	m _s	R ²
Mg-Fe-C	399.4	13.7	0.846	102.3	0.242	0.725	402.0	0.133	0.97	0.827
Mg-Al-C	823.2	7.2	0.550	151.8	0.238	0.939	774.4	0.126	8.72	0.977

2/ La rhodamine 6G (Rh6G)

Sur la figure (III.20) et le tableau (III.10) sont présentées les différentes linéarisations des isothermes et les valeurs des paramètres de différents modèles calculés pour l'adsorption de la Rh6G sur les argiles anioniques organophiles respectivement.

D'après le tableau (III.10), Les coefficients de corrélations obtenus pour tous les adsorbants sont satisfaisants. Le modèle de Langmuir décrit de façon satisfaisante les données expérimentales concernant l'adsorption de la Rh6G sur les différents adsorbants ($R^2=0,97$). Il traduit une adsorption localisée sur des sites d'adsorption répartis de manière homogène.

Aussi, nous observons que le modèle de Freundlich décrit correctement les isothermes d'adsorption de la Rh6G sur les différents adsorbants et les valeurs de 1/n sont inférieures à 1 indiquant une adsorption favorable.

En outre, selon les résultats du tableau, nous remarquons que le modèle de Sips décrit bien les données expérimentales des isothermes. Les capacités maximales d'adsorption de la rhodamine 6G sur les argiles organophiles suivent l'ordre suivant : Mg-Alch-SDS (445.6 mg/g) > Mg-Al-SDS (399.1mg/g) > Mg-Fe-SDS (382.4mg/g).

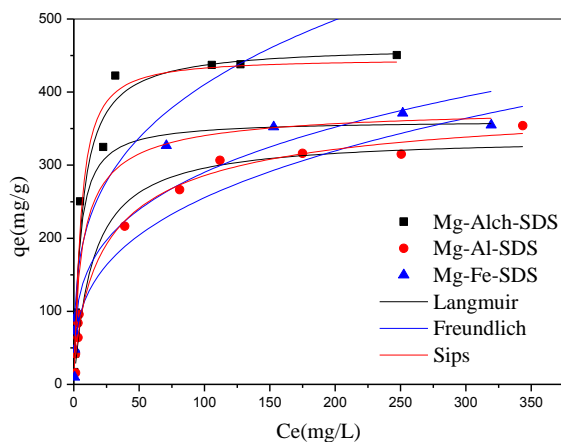


Figure III.20. Modélisation de l'isotherme d'adsorption de la Rh6G sur les argiles anioniques organophiles.

Tableau III.10. Constantes des différentes modélisations des isothermes d'adsorption de la Rh6G sur les argiles anioniques organophiles.

	Langmuir			Freundlich			Sips			
	q _m (mg/g)	K _L (l/mg)	R ²	K _F (mg/g)	1/n	R ²	q _m (mg/g)	k _s	m _s	R ²
<i>Mg-Fe-SDS</i>	361.3	0.249	0.975	80.49	0.278	0.925	382.4	0.145	0.780	0.972
<i>Mg-Al-SDS</i>	339.2	0.068	0.977	57.32	0.322	0.945	399.1	0.035	0.723	0.987
<i>Mg-Alch-SDS</i>	463.7	0.162	0.977	112.19	0.281	0.837	445.6	0.194	1.186	0.978

III.4.7. Analyse du mécanisme d'adsorption

Pour analyser le mécanisme d'adsorption de l'acide bleu 80 sur les argiles anioniques (Mg-Al-CO₃) et de la rhodamine 6G sur les argiles anioniques organophiles, nous avons enregistré les spectres IR avant et après adsorption dans le domaine allant de 500 à 4000 cm⁻¹ (figures III.21, III.22).

En comparant les spectres IR avant et après adsorption de l'acide bleu 80 sur la phase Mg-Al-CO₃, nous observons l'apparition de nouveaux pics à 726, 1000, 1072 et à 1583 cm⁻¹ correspondant aux vibrations de valence et de déformation de C-S, S=O, C-N et C=C

respectivement. Aussi les pics situés à 1619 et 1355 cm^{-1} sont déplacés vers 1612 et 1357 cm^{-1} , ce qui indique l'adsorption de l'AB80.

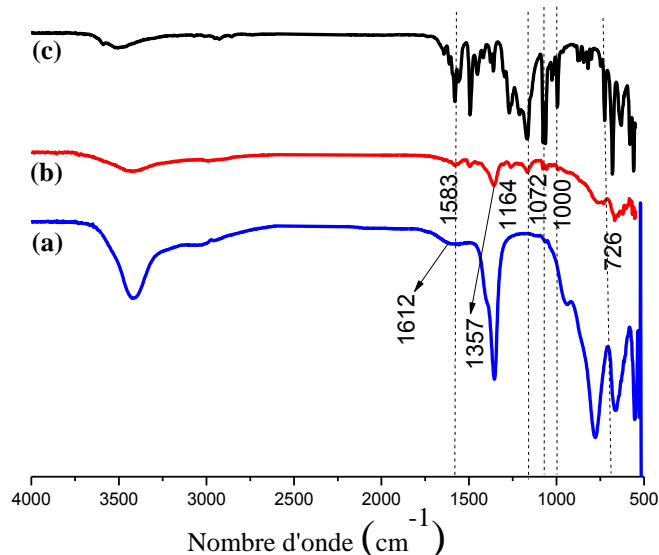


Figure III.21. Spectres IRTF du mécanisme d'adsorption du : (a) Mg-Al- CO_3 , (b) Mg-Al-AB80 et (c) AB80.

En comparant les spectres IR avant et après adsorption de la rhodamine 6G sur la phase Mg-Alch-SDS, nous observons l'apparition de nouveaux pics à 1246, 1300, 1500, 1619 et 1720 cm^{-1} correspondant aux vibrations de valence et de déformation de C-O-C, C-O, C=C, C=N et C=O respectivement. Nous observons aussi qu'après l'adsorption de la Rh6G, les positions des pics caractérisant la phase Mg-Alch-SDS sont respectivement 1365 et 1207 cm^{-1} . Ce résultat indique que la Rh6G a été adsorbé par phase Mg-Alch-SDS, en comparant avec les positions trouvées dans la phase Mg-Alch-SDS avant l'adsorption de la Rh6G (1369 et 1203 cm^{-1}).

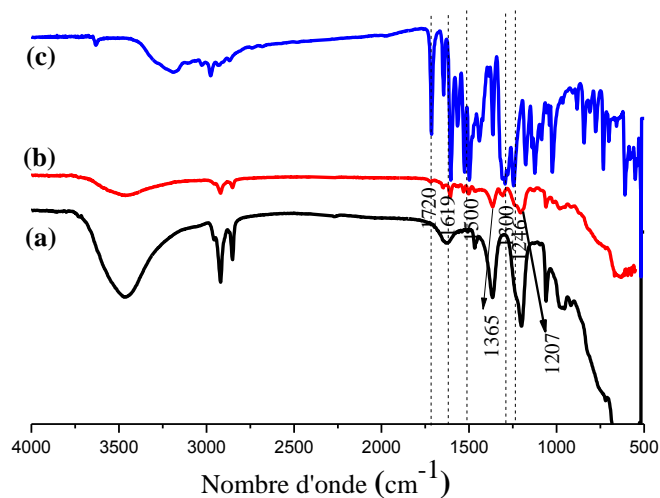


Figure III.22. Spectres IRTF du mécanisme d'adsorption du : (a) Mg-Alch-SDS, (b) Mg-Alch-Rh6G et (c) Rh6G.

III.4.8. Etude comparative entre la capacité d'adsorption des deux colorants (AB80 et Rh6G) sur les argiles anionique et cationique

En comparant la capacité d'adsorption des deux colorants, nous observons selon l'histogramme (figure III.23) que le colorant anionique (AB80) s'adsorbe mieux que le colorant cationique (Rh6G). Ceci est due à la reconstruction directe de la structure dans le cas du colorant anionique par contre dans le cas du colorant cationique, la structure est déjà reconstruite lors de l'organophilisation par le tensioactif le SDS, et donc moins de site d'adsorption libre.

Les capacités d'adsorption de l'acide bleu 80 sur les argiles anioniques calcinées sont dans l'ordre suivant : Mg-Al-C > Mg-Fe-C.

Pour l'adsorption de la rhodamine 6G sur les argiles anioniques organophiles, les capacités d'adsorptions sont comme suit : Mg-Alch-SDS > Mg-Fe-SDS > Mg-Al-SDS.

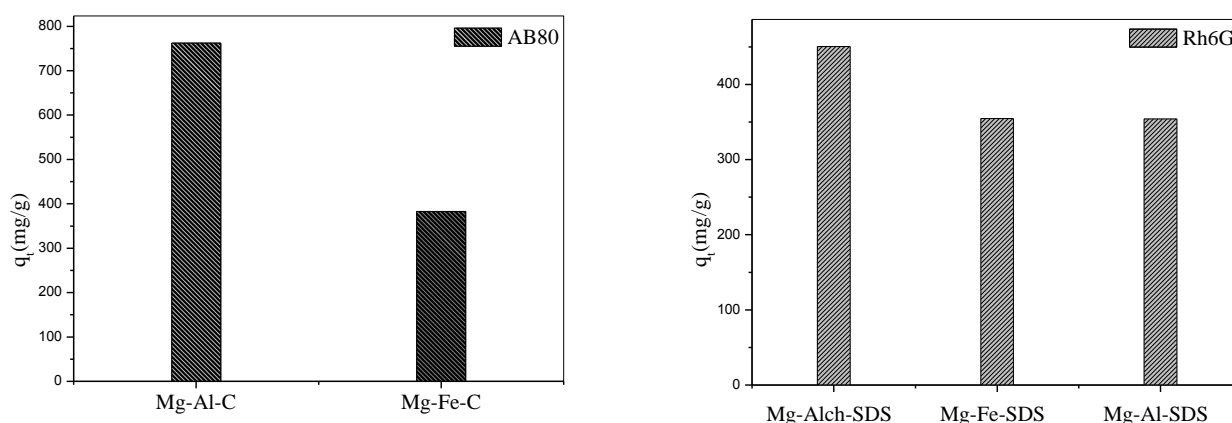


Figure III.23. Histogrammes montrant la capacité d'adsorption des colorants (AB80 et Rh6G) sur les argiles anioniques.

Dans le tableau (III.11), nous avons résumé les principaux résultats obtenus en ce qui concerne les capacités d'adsorption des différents matériaux adsorbants anionique et cationique vis-à-vis de l'élimination de l'AB80 et la Rh6G. Il ressort de cette étude que la Rh6G est éliminé efficacement par les HDLs que par les bentonites. Par contre, pour l'AB80, l'efficacité est du même ordre e grandeur pour les deux types de matériaux.

Tableau III.11. Comparaison entre l'adsorption des colorants (AB80 et Rh6G) sur les HDLs et les bentonites organophiles.

		AB80	Rh6G
<i>HDLs</i>	<i>Mg-Fe-C</i>	399.4 mg/g	-
	<i>Mg-Al-C</i>	823.24 mg/g	-
	<i>Mg-Fe-SDS</i>	-	361.3 mg/g
	<i>Mg-Al-SDS</i>	-	339.2 mg/g
	<i>Mg-Alch-SDS</i>	-	463.7 mg/g
<i>Bentonites organophiles</i>	<i>BNaC18</i>	178.5 mg/g	25.2 mg/g
	<i>BNaC16</i>	170.1 mg/g	39.4 mg/g
	<i>BNaAC18</i>	201.3 mg/g	24.6 mg/g
	<i>BNaAC16</i>	125.9 mg/g	47.1 mg/g
	<i>BNaC18-1.5CEC</i>	306.7 mg/g	18.00 mg/g
	<i>BNaC18-2CEC</i>	389.8 mg/g	12.7 mg/g

Références bibliographiques du chapitre III

- [1] K.H. Goh, T.Th. Lim, Zhili Dong, Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review, *Water research* 42 (2008) 1343 – 1368.
- [2] H. Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala, L. Arab, Removal of methyl Orange from aqueous solution by uncalcined and calcined MgNiAl layered double hydroxides (LDHs), *Chemical Engineering Journal* 187 (2012) 142–149.
- [3] Y-b Gu, Y-w Ma, J-q Wan, Yan Wang, Z-y Guan, Calcined MgAlFe hydrotalcite-like compounds as adsorbents to remove sulfate ion in the solution.
- [4] S. Saha, S. Ray, R. Acharya, T. K. Chatterjee, J. Chakraborty, Magnesium, zinc and calcium aluminium layered double hydroxide-drug nanohybrids: A comprehensive study, *Applied Clay Science* xxx (2016) xxx–xxx.
- [5] L. Lva, J. Hea, Min Wei, D.G. Evansa, Xue Duana, Uptake of chloride ion from aqueous solution by calcined layered double hydroxides: Equilibrium and kinetic studies, *Water Research* 40 (2006) 735-743.
- [6] Y. You, H. Zhao, G. F. Vance, Surfactant-enhanced adsorption of organic compounds by layered double hydroxides, *Coll and Surf A: Physicochemical and Engineering Aspects* 205 (2002) 161-172.
- [7] M. Zhua, Y. Li, M. X. b, H-Zh. Xin Sorption of an anionic dye by uncalcined and calcined layered double hydroxides: a case study, *aJournal of Hazardous Materials B120* (2005) 163-171.
- [8] K. Nejati, S. Davary, M. Saati, Study of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) removal by Cu-Fe-layered double hydroxide from aqueous solution, *Applied Surface Science* 280 (2013) 67– 73.
- [9] Y. Guo, Z. Zhu, Y. Qiu, J. Zhao, Enhanced adsorption of acid brown 14 dye on calcined Mg/Fe layered double hydroxide with memory effect, *Chemical Engineering Journal* 219 (2013) 69–77.
- [10] N. Benselka-Hadj Abdelkader, A. Bentouami, Z. Derrich, N. Bettahar, L. C. de Ménorva, Synthesis and characterization of Mg–Fe layer double hydroxides and its application on

adsorption of Orange G from aqueous solution, *Chemical Engineering Journal* 169 (2011) 231–238.

[11] R. Extremera, I. Pavlovic, M.R. Pérez, C. Barriga, Removal of acid orange 10 by calcined Mg/Al layered double hydroxides from water and recovery of the adsorbed dye, *Chemical Engineering Journal* 213 (2012) 392–400.

[12] T. Wang, Z. Cheng, B. Wang, W. Ma, The influence of vanadate in calcined Mg/Al hydrotalcite synthesis on adsorption of vanadium (V) from aqueous solution, *Chemical Engineering Journal* 181–182 (2012) 182–188.

[13] N. Aider, Etudes des matériaux mésoporeux appliqués à la réaction knoevenagel, thèse doctorat, université Tizi-Ouzou Algérie (2015).

[14] S. I. Omonmhenle, I. J. Shannon, Synthesis and characterisation of surfactant enhanced Mg–Al hydrotalcite-like compounds as potential 2-chlorophenol scavengers, *Applied Clay Science* 127–128 (2016) 88–94.

[15] M. Bouraada, M. Lafjah, M. Said Ouali, L. Ch. de Menorval, Basic dye removal from aqueous solutions by dodecylsulfate- and dodecyl benzene sulfonate-intercalated hydrotalcite, *Journal of Hazardous Materials* 153 (2008) 911–918.

[16] B. Gregoire, Relation Composition-Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires : Effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire, thèse doctorat, université de Lorraine (2012).

[17] N. Drici Setti, N. Jouini, Z. Derriche, Sorption study of anionic dye–benzopurpurine 4B– on calcined and uncalcined Mg–Al layered double hydroxides, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 71(2010) 556–559.

[18] Z. Abdelsadek, M. Sehalia, D. Halliche, V.M. Gonzalez-Delacruz, J.P. Holgado, K. Bachari, A. Caballero, O. Cherifi, In-situ hydrogasification/regeneration of NiAl-hydrotalcite derived catalyst in the reaction of CO₂ reforming of methane: A versatile approach to catalyst recycling, *Journal of CO₂ Utilization* 14 (2016) 98–105.

[19] M. J. d. Reis, F. Silviro, J. Tronto, J. B. Valim, Effects of pH, temperature, and ionic strength on adsorption of sodium dodecylbenzenesulfonate into Mg–Al–CO₃ layered double hydroxides, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 65 (2004) 487–492

- [20] R. Shan , L. Yan, Y. Yang, K. Yang, Sh. Yu, H. Yu, B. Zhu, B. Du, Highly efficient removal of three red dyes by adsorption onto Mg–Al-layered double hydroxide, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 21 (2015) 561–568.
- [21] L. D. L. Miranda, C. R. Bellato, M. P.F. Fontes, M. F. de Almeida, J. L. Milagres, L. A. Minim, Preparation and evaluation of hydrotalcite-iron oxide magnetic organocomposite intercalated with surfactants for cationic methylene blue dye removal, *Chemical Engineering Journal* 254 (2014) 88–97.
- [22] X. Ruan, S. Huang, H. Chen, Guangren Qian, Sorption of aqueous organic contaminants onto dodecyl sulfate intercalated magnesium iron layered double hydroxide, *Applied Clay Science* 72 (2013) 96–103.
- [23] P. Zhang, T. Wang, G. Qian, D. Wu, R. L. Frost, Effective intercalation of sodium dodecylsulfate (SDS) into hydrocalumite: Mechanism discussion via near-infrared and mid-infrared investigations, *pectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 149 (2015) 166–172.
- [24] R. Lafi, Kh. Charradi, M. Amine Djebbi, A. Ben Haj Amara, A. Hafiane, Adsorption study of Congo red dye from aqueous solution to Mg–Al-layered double hydroxide, *Advanced Powder Technology* 27 (2016) 232–237.
- [25] O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters, *Journal of Hazardous Materials* 147 (2007) 381-394.

Chapitre IV: Synthèse du composite (Alginate-Bentonite) ; Caractérisation et adsorption de la rhodamine (Rh6G) seul et en présence de l'acide humique (AH)

Chapitre IV: Synthèse du composite (Alginate-Bentonite) ; Caractérisation et adsorption de la rhodamine (Rh6G) seule et en présence de l'acide humique (AH)

IV.1. Introduction

Ce chapitre décrit l'adsorption du colorant cationique (Rh6G) seule et en présence de l'acide humique (AH) sur le composite (Alginate-Bentonite). Il est admis que l'encapsulation des matériaux comme l'argile au sein d'un biopolymère (chitosane, alginate) permet de mieux séparer les adsorbants de l'eau traitée. Parmi les polymères utilisés pour préparer le composite, l'alginate, est un polysaccharide d'origine naturelle. Ce polymère présente la capacité de former un gel organisé en réseaux tridimensionnels. Les billes résultant de cette combinaison peuvent présenter des sites d'adsorption efficaces vis-à-vis de substances ciblées dans la solution.

IV.2. Synthèse de l'alginate (A)

Pour préparer des billes d'alginate, premièrement, 2g d'alginate ont été dissoutes dans 100 ml d'eau distillée sous agitation jusqu'à l'obtention d'une solution visqueuse homogène. Ensuite, cette solution a été ajoutée goutte à goutte à travers une burette dans une solution de CaCl_2 4% sous agitation. Les billes obtenues sont laissées dans la solution de CaCl_2 pour un temps de maturation (24h). Enfin, les billes sont filtrées, lavées et séchées à l'air ($20 \pm 2^\circ\text{C}$). L'échantillon obtenu est nommé A.

IV. 3. Synthèse du composite (Alginate-Bentonite brute)

La solution du précurseur (alginate de sodium) est préparée en versant progressivement 2g d'alginate de sodium dans 100 mL d'eau distillée sous agitation afin d'obtenir un gel bien homogène. Ensuite 2g de bentonite brute est ajoutée. Le mélange est laissé sous agitation toute la nuit. Pour obtenir des billes, le mélange est introduit à travers une burette et versé goutte à goutte dans une solution de CaCl_2 4% (w/v) sous agitation magnétique. Après un temps de maturation (24h), les billes sont filtrées, lavées et enfin séchées à l'air ($20 \pm 2^\circ\text{C}$). Les billes n'ont pas été séchées à l'étuve afin d'éviter la fermeture du volume poreux et la forte réduction de la taille des pores de la matrice d'alginate [1]. L'échantillon obtenu est nommé A-B.

IV.4. Caractérisation physico-chimique du composite

Nous avons caractérisé les différents échantillons (bentonite brute, alginate de sodium et composite) par différentes techniques spectroscopiques (MEB et analyse élémentaire, DRX, IRTF et BET).

IV.4.1. MEB et analyse élémentaire

Les différents matériaux (bentonite brute, alginate de sodium et composite) ont été observés par microscopie électronique à balayage.

L'image de la bentonite brute (figure IV.1.a) montre la prédominance de particules exhibant une microstructure pétaoloïde caractéristique des minéraux argileux de type smectite et la distribution des particules n'est pas homogène, puisque les grains des échantillons ont des tailles différentes [1].

Les billes d'alginate (figure IV.1.b) présentent une forme sphérique et une structure lisse [2]. La structure est homogène avec une porosité de surface homogène [3].

Les billes incluant l'alginate et la bentonite brute (figure IV.1.c) ont une structure de surface différente de celle des billes d'alginate pure. Elles comportent une multitude de cavités dues à la présence de la poudre de la bentonite brute dont la granulométrie ne dépasse pas 2 μm . On observe une structure similaire à celle d'une éponge avec de nombreuses alvéoles. L'argile semble parfaitement dispersée dans les billes d'alginate [3].

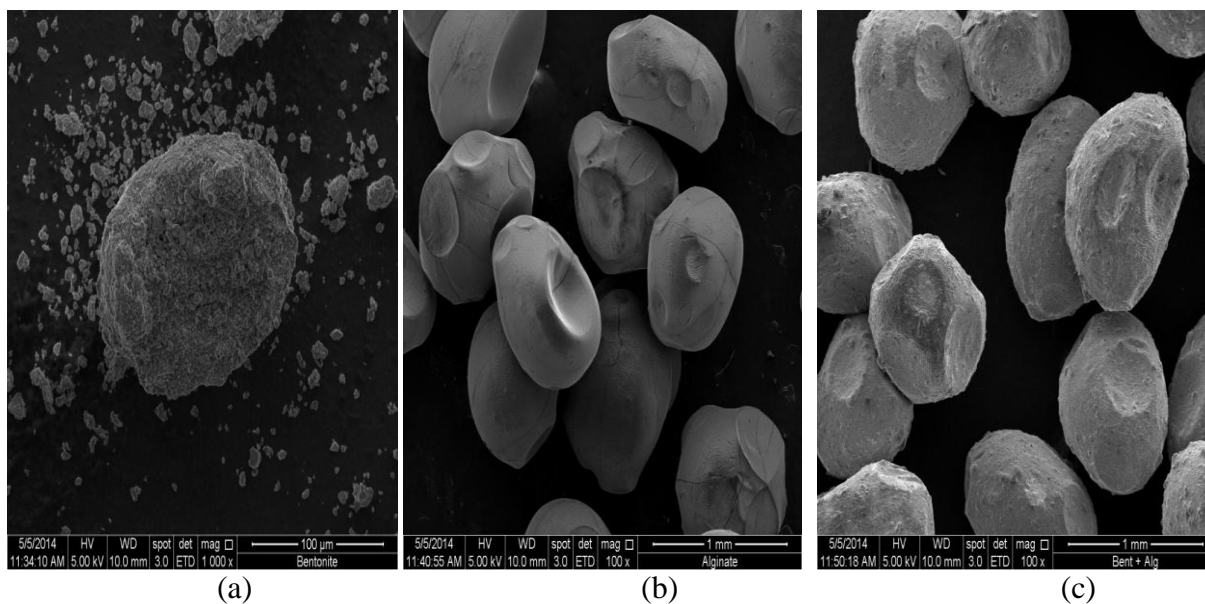


Figure IV.1. Clichés de microscope électronique des échantillons. (a) bentonite brute, (b) alginate, (c) composite (bentonite-alginate).

Les résultats de l'analyse élémentaire des matériaux (bentonite brute et composite) sont montrés dans le tableau (IV.1). Nous observons la présence des éléments caractérisant la bentonite brute comme : Si, Al, Fe, Mg, Na, Ca et K ou le Si et Al sont les éléments les plus abondants. Pour le composite, nous observons que le pourcentage du calcium est important (6.43%), ceci est du aux liaisons de réticulation entre les groupes carboxylates de l'alginate et les ions calcium. Les éléments : Si, Al, Fe, Mg, Na, Ca et K sont également observés dans les billes du composite.

Tableau IV.1 : Analyse élémentaire de la bentonite brute et du composite.

Éléments %	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
bentonite brute	58.34	16.42	2.88	3.01	0.46	1.40	2.3	0.35
composite	29.46	7.73	1.36	1.13	6.43	0.39	1.12	0.17

IV.4.2. DRX

Les spectres des matériaux étudiés sont montrés sur la figure (IV.2). Le spectre de l'alginate montre une structure amorphe. Aussi, nous observons que les raies de diffraction X du composite (figure IV.2) sont semblables à ceux de la structure de la bentonite brute. Cette dernière montre des pics à 6.33° ($d_{001}=13.95 \text{ \AA}$), 19.63° ($d_{003}=4.51 \text{ \AA}$), 34.87° ($d_{006}=2.57 \text{ \AA}$) et 62.11° ($d_{060}=1.63 \text{ \AA}$) [4, 5].

Pour le composite, aucun déplacement des pics n'a été observé sauf une petite différence de 1.11 \AA dans la valeur du d_{001} . Le d_{001} du composite obtenu est égal à 15.06 \AA . On peut dire probablement que les chaînes d'alginate sont trop grandes et ne peuvent pas être intercalées entre les couches de la bentonite. M. Ghadiri et al. (2016) ont synthétisé un composite laponite/alginate, l'analyse par DRX a montré que le composite montre les mêmes pics caractéristiques de la laponite et aucun déplacement n'a été observé [4]. De même une étude menée par R.I.Iliescu et al. (2014) a montré par DRX que l'alginate n'a pas été intercalée dans la structure de l'argile, mais elle a réagi avec les groupes hydroxyles de la surface, et liée par des forces intermoléculaires électrostatiques qui s'ajoutent aux liaisons hydrogènes [6].

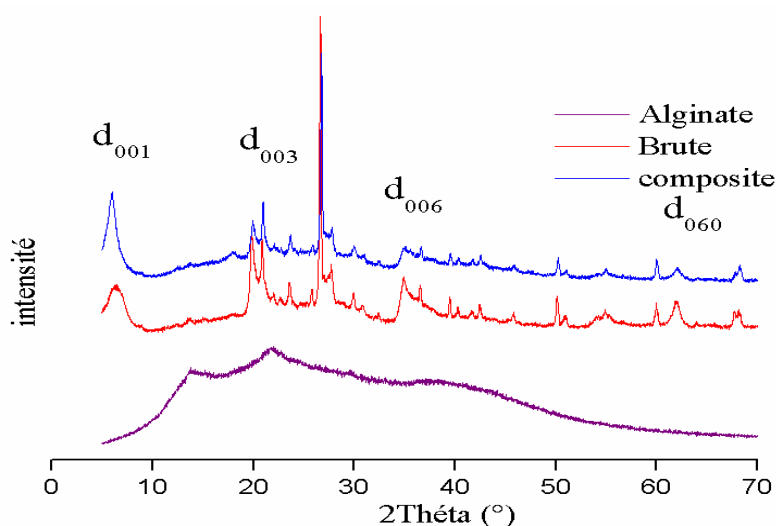


Figure IV.2. Diagramme de diffraction des rayons X des échantillons.

IV.4.3. IRTF

Les spectres infrarouges des matériaux (bentonite brute, alginate de sodium et composite) sont présentés respectivement sur la figure (IV.3). Le spectre de la bentonite brute montre une bande d'absorption située à 3617 cm^{-1} correspondant aux vibrations de valence des groupements OH associés aux cations octaédriques (généralement Al^{3+}). La bande située à 3414 cm^{-1} est due à la vibration de valence des hydroxyles des molécules d'eau situées dans l'espace interlamellaire liés à l'hydrogène. Les deux bandes situées à 1629 cm^{-1} et à 1015 cm^{-1} sont dus à la vibration de déformation des molécules d'eau adsorbées dans l'espace interfoliaire et aux vibrations d'élongation de la liaison Si-O respectivement [6].

Le spectre IR du composite révèle que la structure chimique des billes du composite est similaire à celle de l'alginate, qui est la fraction majeur dans la composition du composite. L'analyse FTIR met en évidence pour l'alginate de sodium trois bandes d'absorption caractéristiques à 1590 , 1404 et 1023 cm^{-1} , dues aux vibrations de valence asymétrique, symétrique du groupe $-\text{COO}^-$, et du groupe C-O-C respectivement. Une bande d'absorption à 3300 cm^{-1} est due à la vibration de valence des groupes -OH. Pour le composite, nous observons l'apparition des pics caractéristiques de l'alginate [7, 8, 9, 10]. L'augmentation de l'intensité du pic à 1021 cm^{-1} indique qu'il y a une interaction entre les groupes silicium de l'argile et le groupe carboxyle de l'alginate [4]. Les bandes de vibrations de COO asymétrique et symétrique de l'alginate dans le composite diminuent en intensité et présentent un shift vers les nombres d'ondes élevés. Ceci indique que la charge négative des groupes carboxyles est liée par des interactions électrostatiques avec les charges positives existantes au niveau des bords de la bentonite, en accord avec les résultats publiés par Thaned et Satit, (2007). La bande de vibration de valence de l'alginate dans le composite également se déplace vers les basses fréquences dans le composite. Ces observations mettent en évidence l'existence de la liaison hydrogène intermoléculaire et des forces électrostatiques entre l'alginate et la bentonite [6].

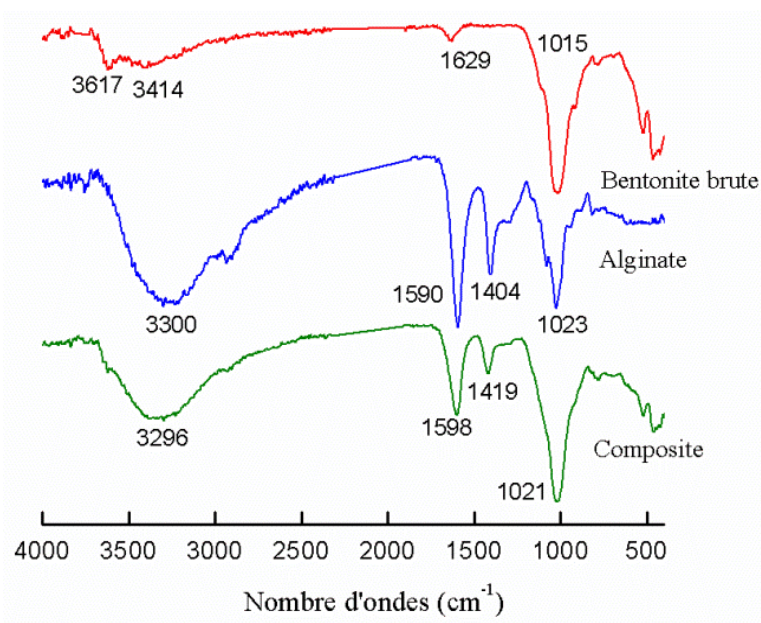


Figure IV.3. Spectres infrarouge des échantillons.

IV.4.4. BET

La méthode BET a été utilisée pour étudier les propriétés texturales et de porosité des matériaux. Sur la figure (IV.4) nous avons représenté les isothermes d'adsorption/désorption de N_2 à 77 K sur le composite et l'argile brute. Selon la classification IUPAC, l'isotherme d'adsorption est de type II avec une hystérèse de type H3 indiquant la présence des mésopores. Les surfaces BET pour la bentonite brute et le composite sont 74,0 et 9,0 m^2/g respectivement. Cette diminution de la surface est due au remplissage de la bentonite brute par les molécules d'alginate qui inhibent le passage des molécules d'azote. A. Benhouria a fait la synthèse d'un composite alginate/bentonite brute et elle a trouvé une valeur de 9.88 m^2/g [1]. Il ressort de ces résultats, que la surface spécifique et le volume poreux ne sont pas des facteurs importants qui contrôlent l'affinité entre le composite et les colorants [10].

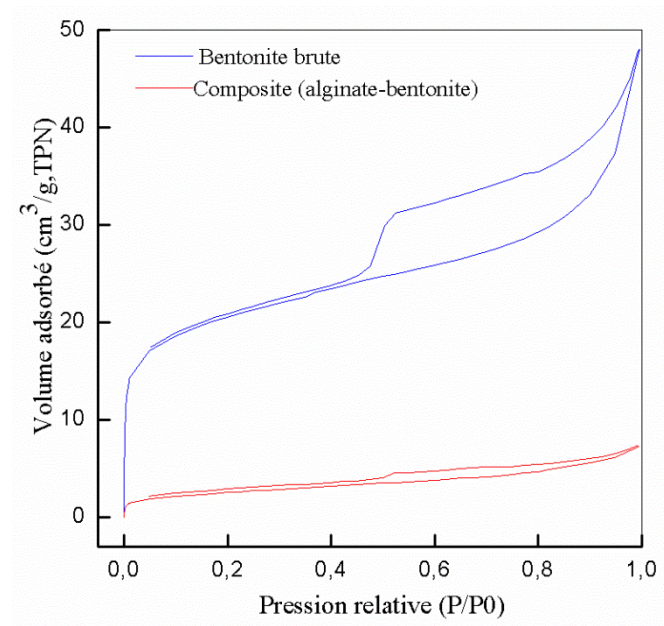
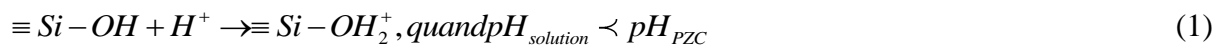


Figure IV.4. Isothermes d'adsorption de la bentonite brute et du composite.

IV.4.5. Points isoélectriques des adsorbants (pH_{PZC})

Les points isoélectrique sont 6.66, 6.30 et 6.27 pour la bentonite brute, l'alginate et le composite respectivement (figure IV.5). Lorsque le $pH_{solution}$ de la solution est inférieure au pH_{PZC} , le matériau est chargé positivement, par contre lorsque le pH de la solution est supérieure au pH_{PZC} , le matériau est chargé négativement selon l'équation suivante [6]:



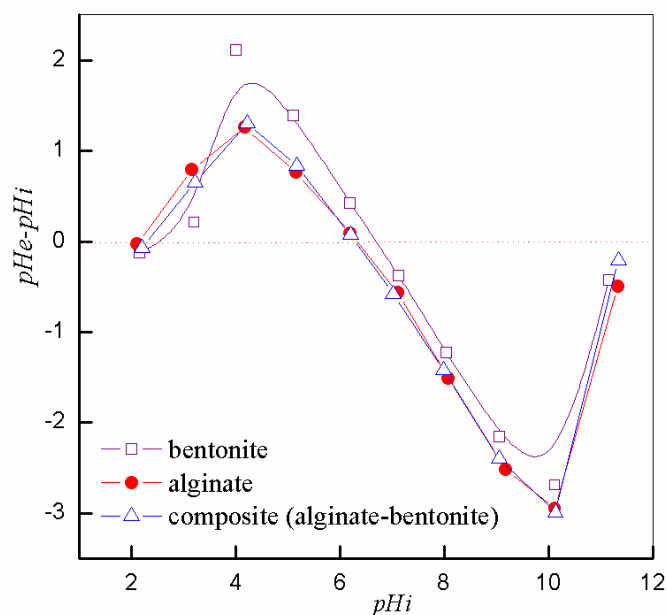


Figure IV.5. Points isoélectriques (pH_{pzc}) des matériaux.

IV.5. Etude de l'élimination de la rhodamine 6G (Rh6G) et de l'acide humique (AH) sur le composite (système simple et binaire)

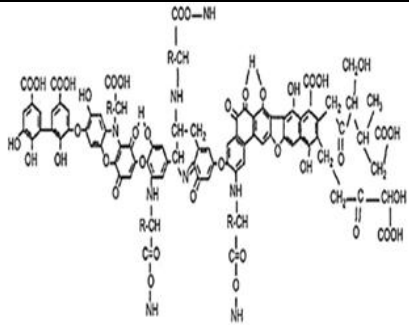
Dans cette partie, nous aborderons l'étude de l'efficacité du composite vis-à-vis de l'adsorption de la rhodamine 6G (Rh6G) seule et en présence de l'acide humique (AH).

IV.5.1. L'acide humique

IV.5.1.1. Propriétés physico – chimiques

L'acide humique est une substance naturelle organique de forte masse moléculaire contenant de multiples groupements fonctionnels : alcool, phénol, quinone, méthoxy et carboxyle. Ces composés sont responsables de la coloration des eaux naturelles et au moment de la chloration, ils sont susceptibles de générer des trihalométhanes (THM), potentiellement cancérigènes, ainsi que des chlorophénols responsables des goûts et d'odeurs désagréables [11]. Le tableau (IV.2) rassemble quelques propriétés de l'acide humique :

Tableau IV.2. Caractéristiques physico-chimique de l'acide humique (AH) [12, 13].

Structure	Masse molaire	pKa	λ_{max}
	2-1300KDa	3 (-COOH) 9(-OH)	254

Le résultat représentant l'absorbance à une longueur d'onde (droite d'étalonnage) pour l'acide humique est représenté sur la figure (IV.6).

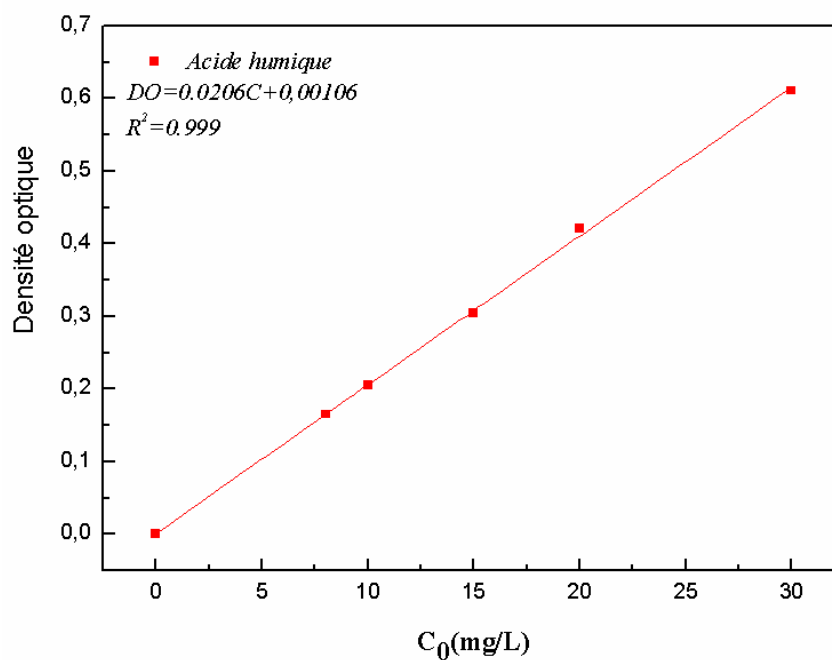


Figure IV.6. Droite d'étalonnage de l'acide humique (AH).

Selon le tracé de la densité optique en fonction de la concentration, la droite d'étalonnage pour l'acide humique est : $DO = 0.0206 C + 0.00106$ avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0.999$.

IV.5.2. Protocole expérimentale d'adsorption

Pour le choix du matériau, les expériences d'adsorption ont été réalisées à température ambiante (23°C) et au pH de la solution (pH=6.09), en versant une masse de 100 mg du composite dans une solution de 100 mL d'adsorbat (Rh6G) pour une concentration de 100 mg/L.

L'étude de l'effet de la concentration a été effectuée à différentes concentrations variant de 20 mg/L à 800 mg/L, une masse de 100 mg, un volume de 100 mL et un pH égal 6.09.

Pour étudier l'influence du pH sur l'adsorption de la rhodamine 6G, nous avons mené une série d'expériences à différents pH compris entre 2 et 10 et sous les conditions suivantes : une masse de 50 mg, un volume de 50 mL, une concentration de 100 mg/L, un temps égal à 24h et une température de 23°C.

L'isotherme d'adsorption a été réalisée avec différentes concentrations initiales (20 mg/L à 800 mg/L) pour un rapport de masse du composite et un volume d'adsorbat égale à 1g/L. Le temps de contact est de 24 heures à 23°C.

IV.5.3. Cinétique d'adsorption de la Rh6G et de l'AH sur le composite (Temps de contact)

Les cinétiques d'adsorption des deux molécules (Rh6G et AH) ont été étudiées pour déterminer le temps d'équilibre. Les différents résultats obtenus tracés sous formes de courbes $q_t=f(t)$ avec :

$$q_t = \frac{(C_i - C_t)V}{m} \quad (3)$$

Où C_i : La concentration initiale de la solution du colorant (mg/L), C_t : La concentration résiduelle à l'instant t (mg/L), V : Le volume de la solution aqueuse (L), m : La masse d'argile (g).

IV.5.3.1. Adsorption de la rhodamine 6G (Rh6G) seule (Choix de l'adsorbant)

Sur la figure (IV.7), nous avons représenté l'adsorption de la rhodamine 6G sur les matériaux (bentonite brute, alginate et composite). D'après cette figure, nous observons que le composite (billes alginate-bentonite) montre une capacité d'adsorption plus élevée que les autres matériaux. Les quantités adsorbées à $t=24h$ sont respectivement 50.4 mg/g et 35.5 mg g⁻¹ pour le composite et l'alginate. La bentonite brute ne montre aucune affinité d'adsorption pour la Rh6G. Donc notre choix est porté sur le composite (Alginate-Bentonite brute) qui a montré une bonne affinité. Ceci indique une synergie entre la bentonite et l'alginate. La combinaison des fonctions de surface des deux matériaux favorise cette synergie. Toutes les expériences ultérieures seront réalisées sur le composite.

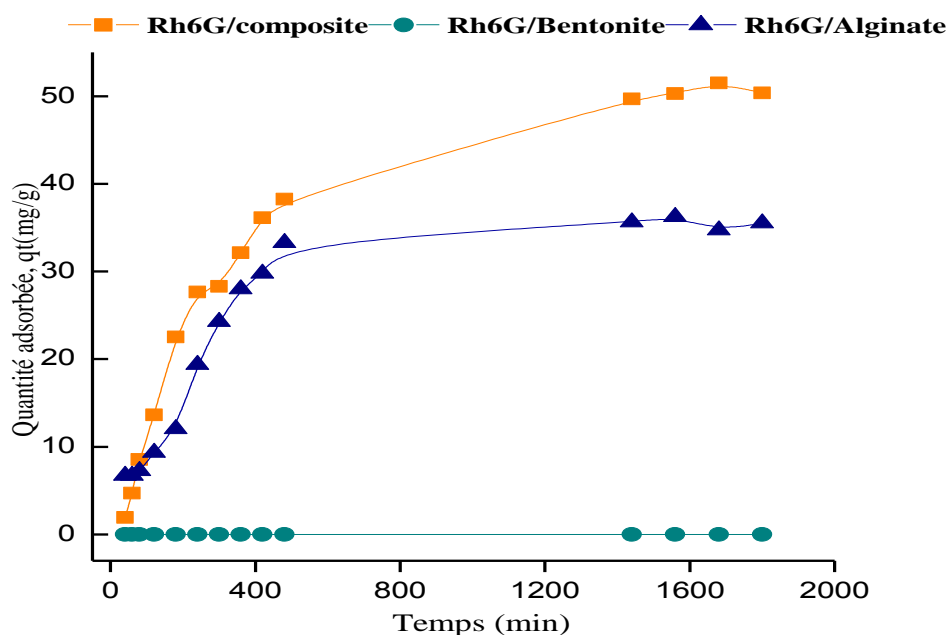


Figure IV.7. Cinétique d'adsorption de la Rh6G sur les matériaux ($C_0=100$ mg/L, $m=100$ mg, $V=100$ mL, $pH=6.09$, $T=23\pm 1^\circ C$).

IV.5.3.2. Effet du pH

Le pH est considéré comme un paramètre important dans le processus d'adsorption. Il peut contrôler le mécanisme d'adsorption de l'adsorbat aussi bien que les sites d'adsorption sur la surface du solide. Les résultats présentés sur la figure (IV.8) montrent que l'adsorption de la Rh6G est largement affectée par le pH du milieu.

Comme indiqué sur la figure (IV.8), une augmentation graduelle dans le pourcentage d'élimination du colorant dans le domaine du pH allant de 2 à 4 et atteint sa valeur maximale à partir de 4. L'augmentation du pH au-delà de cette valeur ne modifie pas le pourcentage d'élimination.

En milieu basique, l'adsorption du colorant cationique est favorisée à cause de la présence des sites chargés négativement (i.e., déprotonation des groupes silanols Si-OH) sur la surface de l'adsorbant, résultant à une force d'interaction électrostatique entre les groupes silanols et les molécules du colorant chargés positivement.

En milieu acide (ex. pH=3) (équation 1), l'adsorption du colorant est retardée à cause de la compétition entre les ions hydrogènes (H^+) et les molécules de la rhodamine pour l'occupation des sites actifs. Cependant, pour des concentrations élevées en ions H^+ induit une protonation des groupes silanols qui engendrent une répulsion entre ces sites protonés et les espèces cationiques du colorant. Comme le pH du système augmente, la concentration des ions H^+ diminue et les groupes silanols deviennent déprotonés, augmentant par conséquent la densité de charge négative sur la surface de l'adsorbant facilitant l'adsorption du colorant [6]. A. Benhouria et al. (2015) ont étudié l'effet du pH pour l'adsorption du bleu du méthylène sur un composite bentonite-charbon actif-alginate. Ils ont trouvé que ce colorant s'adsorbe mieux dans un pH basique avec un taux d'élimination égale à 92.8% [1]. Aussi, une étude menée par A. Vanamudan et al. (2015) sur l'adsorption de la rhodamine 6G sur un composite argile-chitosane a montré que la capacité maximale adsorbée a été observé pour un pH basique ou la charge négative du support favorise l'adsorption du colorant cationique (Rh6G) [14].

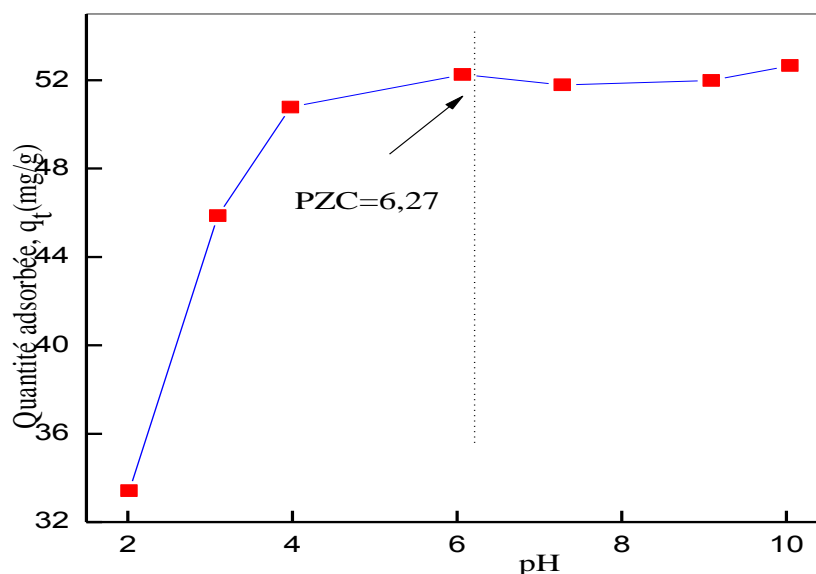


Figure IV.8. L'effet du pH sur l'adsorption de la Rh6G sur le composite ($m=50$ mg, $V=50$ mL, $C_0=100$ mg/L, $t=24$ h, $T=23^\circ\text{C}$).

IV.5.3.3. Effet de la concentration de la rhodamine 6G (Rh6G)

La variation de la quantité adsorbée de la rhodamine 6G (Rh6G) en fonction du temps de contact sur le composite à différentes concentrations variant de 20 mg/L à 800 mg/L est présentée sur la figure (IV.9). La figure (IV.9) montre que la vitesse d'adsorption est rapide au début du processus et devient de plus en plus lente au cours du temps d'agitation pour atteindre l'équilibre pour toutes les concentrations. Aussi, les figures montrent que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration. Pour des concentrations variant entre 20 et 100 mg/L, le temps d'équilibre est de 5 heures, cependant pour des concentrations supérieures, l'équilibre n'est atteint qu'après seulement 24 heures.

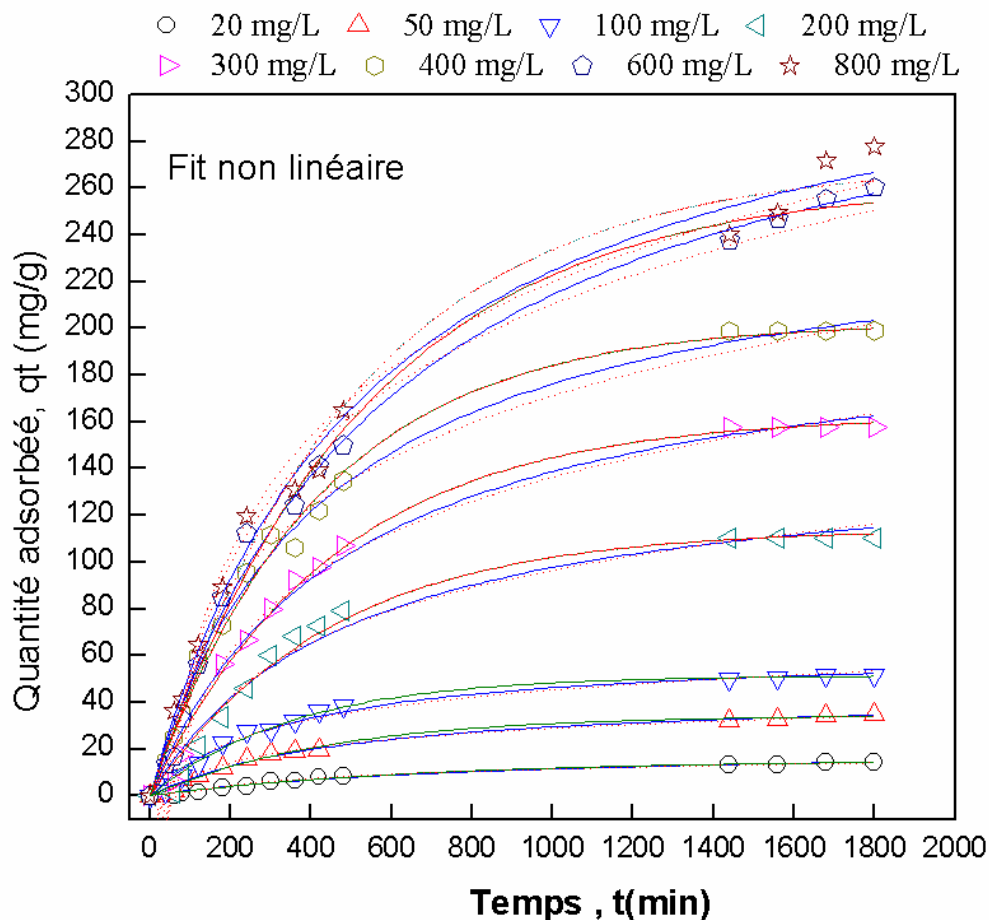


Figure IV.9. Cinétique d'adsorption à différentes concentrations de la Rh6G sur le composite ($m=10$ mg, $V=10$ ml, $pH=6.09$, $T=23^{\circ}C$).

IV.5.3.4. La cinétique d'adsorption de Rh6G sur le composite

Les modèles (pseudo premier ordre et pseudo second ordre non linéaires) décrits précédemment dans le deuxième chapitre ont été utilisés pour analyser la cinétique d'adsorption de la rhodamine 6G sur le composite. Ces modèles sont représentés sur la figure (IV.9) et les résultats de la modélisation des données expérimentales de la cinétique sur le composite sont présentés dans le tableau (IV.3).

En comparant les deux modèles et selon les valeurs des coefficients de corrélation (R^2), les coefficients de corrélation pour les modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo-second-ordre sont compris entre 0.974-0.992 et 0.960-0.993, respectivement. Nous remarquons que le modèle de pseudo premier ordre non linéaire décrit mieux les résultats d'adsorption de la rhodamine 6G sur le composite. Aussi, nous observons que les quantités adsorbées calculées

selon le premier ordre sont proches aux quantités adsorbées expérimentales. Les constantes de vitesses variant de 1.5 à 2.8 L.min⁻¹ lorsque la concentration varie de 20 à 800 mg/L.

Tableau IV.3. Constantes des différents modèles de la cinétique d'adsorption de la rhodamine 6G sur le composite.

C ₀ (mg/l)	Le modèle de <i>pseudo- premier- ordre</i>				Le modèle de <i>pseudo-second -ordre</i>			
	<i>q_{exp}</i> (mg/g)	<i>q_e</i> (mg/g)	<i>K₁</i> (l min ⁻¹) *10 ³	<i>R</i> ²	<i>q_e</i> (mg/g)	<i>K₂</i> (g/mg.min) *10 ⁵	<i>V_i</i> (mg/g. min)*10 ²	<i>R</i> ²
20	14.5	15.3	1.5	0.984	21.4	5.42	2.5	0.980
50	33.9	34.2	2.2	0.987	43.4	4.80	8.9	0.985
100	50.4	51.2	2.8	0.988	62.3	4.53	17.5	0.979
200	107.9	112.7	2.2	0.974	143.8	1.43	29.5	0.960
300	157.4	161.6	2.2	0.988	205.4	1.0	42.0	0.981
400	197.4	203.4	2.3	0.992	253.1	0.99	58.4	0.992
600	260.3	262.7	1.8	0.992	344.9	0.48	56.5	0.993
800	277.7	270.8	1.9	0.983	349.0	0.52	62.9	0.989

IV.5.3.5. Mécanisme d'adsorption

Pour étudier les changements dans la concentration de l'adsorbat sur l'adsorbant avec le temps d'agitation, les données de la cinétique de l'adsorption de la Rh6G sur le composite alginate-bentonite brute ont été fittés par le modèle de la diffusion intra-particulaire proposé par Morris-Weber [1, 15] :

$$q_t = k_{id}t^{0.5} + C \quad (4)$$

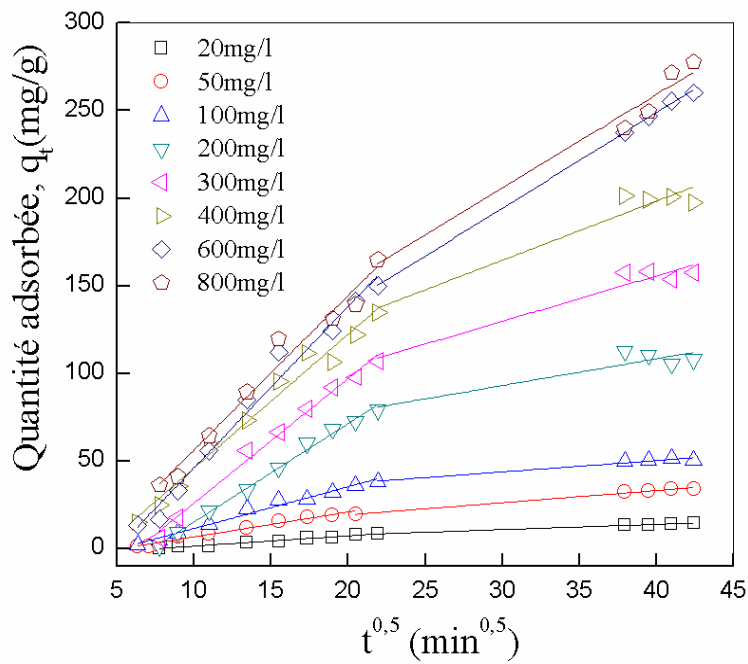
Les deux constantes K_{id} et C peuvent être déterminées à partir de la pente et l'intercepte respectivement après le tracé de la quantité adsorbée en fonction de la racine carrée du temps. Selon la figure (IV.10.a) nous observons l'apparition de deux régions, la première région décrit l'étape de la diffusion intraparticule et la deuxième décrit l'étape de l'équilibre. D'après ces observations, nous concluons que la diffusion intraparticule n'est pas le seul processus appliqué dans ce système.

Par conséquent, il est important de vérifier si le processus d'adsorption est contrôlé par la diffusion intra-particulaire ou par le film de diffusion. Le processus peut être identifié par l'équation cinétique de Boyd selon l'équation suivante [1, 15] :

$$-\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = k_{fd}t \quad (5)$$

Où : K_{fd} est la constante diffusion dans le film. Les graphes de Boyd sont linéaires (figure IV.10.b) mais ne passent pas par l'origine, ce qui explique l'influence du mécanisme de diffusion sur le taux d'adsorption. De même, en comparant les données présentées dans le tableau (IV.4), les valeurs de R^2 pour le modèle du film de diffusion étaient plus élevées que ceux du modèle de la diffusion intra-particulaire, suggérant que la diffusion dans le film contrôle le taux d'adsorption de la Rh6G dans les conditions étudiées.

(a)



(b)

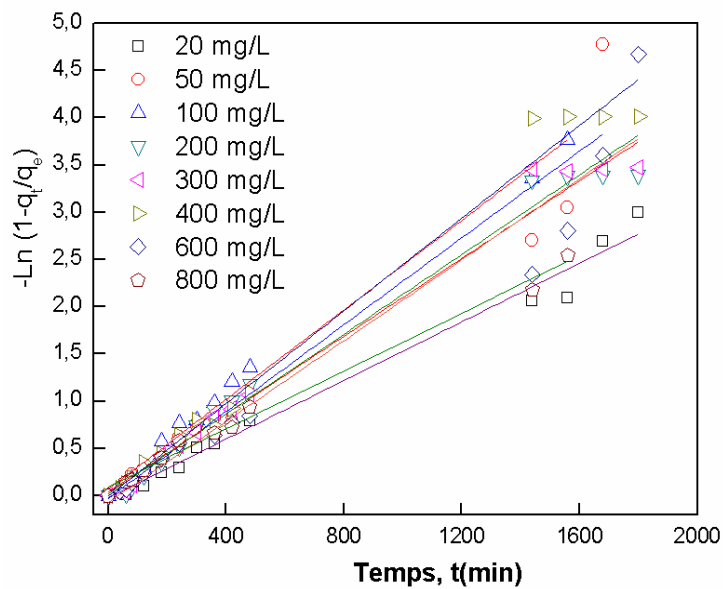


Figure IV.10. Modélisation de la cinétique d'adsorption de la Rh6G en fonction de la concentration sur le composite par le modèle de Weber–Morris et le modèle de Boyd.

Tableau IV.4. Constantes des différents modèles de la cinétique d'adsorption de la Rh6G sur le composite.

C (mg/l)	Le modèle de diffusion intra-particulaire		Le modèle du film de diffusion	
	$K_2(\text{mg/g.min}^{0.5})$	R^2	$K_{id}.10^3$	R^2
20	0.399	0.966	1.55	0.984
50	0.886	0.949	2.30	0.938
100	1.268	0.885	2.37	0.992
200	2.896	.0.887	2.06	0.984
300	4.026	0.921	2.11	0.985
400	5.011	0.948	2.45	0.986
600	6.720	0.975	2.14	0.944
800	6.609	0.979	1.53	0.990

IV.5.3.6. Analyse du mécanisme d'adsorption

Pour analyser le mécanisme d'adsorption de la rhodamine 6G sur le composite, nous avons enregistré les spectres IR avant et après adsorption dans le domaine allant de 500 à 4000 cm^{-1} (figure IV.11).

En comparant les trois spectres, nous observons un déplacement des pics, par exemple le pique situé à 1598 cm^{-1} a été déplacé vers 1604.4 cm^{-1} . Ceci indique que la charge positive du colorant a été liée avec la charge négative des groupes COO^- de l'alginate. Aussi, l'apparition de nouveaux pics du colorant à 1243, 1306, 1500, 1650 et à 1717 cm^{-1} correspondant aux vibrations de valence et de déformation de C-O-C, C-O, C=C, C=N et C=O respectivement. Nous pouvons conclure à travers ces spectres que la rhodamine 6G a été bien fixée par le composite.

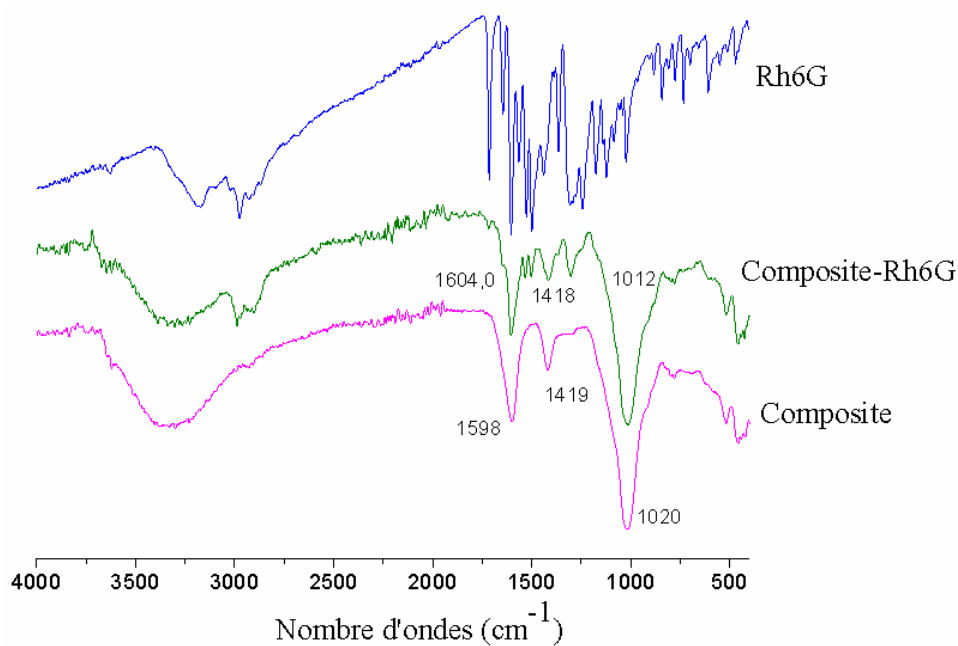


Figure IV.11. Spectres IRTF du mécanisme d'adsorption du : (a) composite, (b) composite-Rh6G et (c) Rh6G.

IV.5.4. La cinétique d'adsorption de la Rh6G en présence de l'acide humique sur le composite

Les expériences de la cinétique d'adsorption dans le système binaire ont été réalisées pour des concentrations variant de 50 à 150 mg/L, un pH constant (pH=3) et un rapport m/V=1g/L. Le rapport Rh6G/AH=1

Les concentrations pour les molécules (Rh6G ou AH) dans le mélange sont calculées en utilisant les équations suivantes : [16, 17]

$$C_{Rh6G} = \frac{k_{AH2}d_1 - k_{AH1}d_2}{k_{Rh1}k_{AH2} - k_{Rh2}k_{AH1}} \quad (6)$$

$$C_{AH} = \frac{k_{Rh1}d_2 - k_{Rh2}d_1}{k_{Rh1}k_{AH2} - k_{Rh2}k_{AH1}} \quad (7)$$

Où : k_{Rh1} , k_{Rh2} , k_{AH1} , k_{AH2} sont les constantes de calibration des deux colorants à 524 et 254 respectivement. d_1 et d_2 sont les densités optiques à 524 et 254 dans le mélange respectivement. C_{Rh6G} et C_{AH} sont les concentrations de Rh6G et AH dans le mélange.

Sur les figures IV.12.a et IV.12.b figurent les cinétiques d'adsorption de la Rh6G en présence de l'acide humique (Fig IV.12.a) et les cinétiques d'adsorption de l'acide humique en présence de la Rh6G (Fig IV.12.a) pour les 03 concentrations 50, 100, et 150 mg/L. Notons tout d'abord que l'acide humique seul sur le composite ne montre aucune affinité vis-à-vis du composite.

Les cinétiques d'adsorption en mélange aux différentes concentrations (Acide humique+Rhodamine 6G) ont montré des capacités d'adsorption importante pour l'acide humique (figure IV.12). L'acide humique s'adsorbe de la même façon que la Rh6G et la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation du temps jusqu'à l'équilibre soit atteint. En outre, la quantité adsorbée pour l'acide humique est plus importante. Certains phénomènes ont été proposés pour expliquer ce mécanisme. Les acides humiques sont des acides faiblement dissociables et la grande partie de l'acide porte principalement une charge négative. En outre, le colorant cationique est chargé positivement. Donc, l'AH et la Rh6G forment des entités qui

s'adsorbe sur le composite. L'existence des liaisons d'interactions entre le colorant cationique et les molécules chargées négativement favorise l'adsorption de l'acide humique [17]. En comparant les quantités adsorbées de la rhodamine 6G seule et en mélange (figure IV.12), nous observons la diminution des quantités adsorbées en mélange. Ceci signifie que la rhodamine 6G favorise l'adsorption de l'acide humique.

F. Zermane et al. (2013) ont étudié l'effet de l'acide humique sur l'adsorption du colorant cationique (Basic Yellow 28) par une montmorillonite pontée organophile. Ils ont trouvé que l'acide humique favorise l'adsorption du colorant BY28 [18].

L'adsorption de deux molécules, le méthyle orange (MO) et l'acide humique (AH) seul et ensemble sur une argile activée a été étudié par Ch. Leodopoulos et al. (2016). Les résultats montrent que la présence de l'acide humique réduit l'adsorption du méthyle orange. Cette réduction est due à la compétition entre les deux molécules pour les sites de la bentonite. L'acide humique s'adsorbe sur les sites de la bentonite, ce qui induit une diminution de l'adsorption du méthyle orange [19].

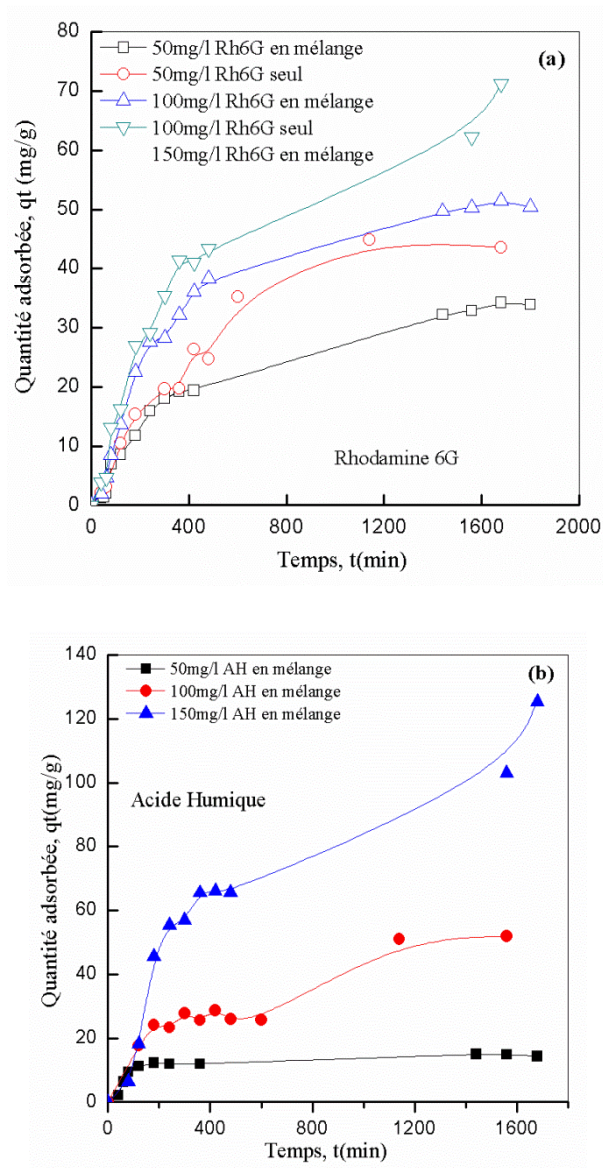


Figure IV.12. Cinétique d'adsorption du Rh6G et AH à différentes concentrations sur le composite ($m=200\text{mg}$, $V=200\text{mL}$, $\text{pH}=3$, $T=20^\circ\text{C}$).

Les cinétiques d'adsorption de la rhodamine 6G en présence de l'acide humique sur le composite ont été analysé par deux modèles : pseudo premier ordre et pseudo second ordre non linéaire. Ces modèles sont représentés sur la figure (IV.13) et Les résultats de la modélisation sont présentés dans le tableau (IV.5).

D'après les résultats du tableau (IV.5), nous observons que le modèle de pseudo premier ordre décrit mieux les résultats d'adsorption de la rhodamine 6G et de l'acide humique sur le composite.

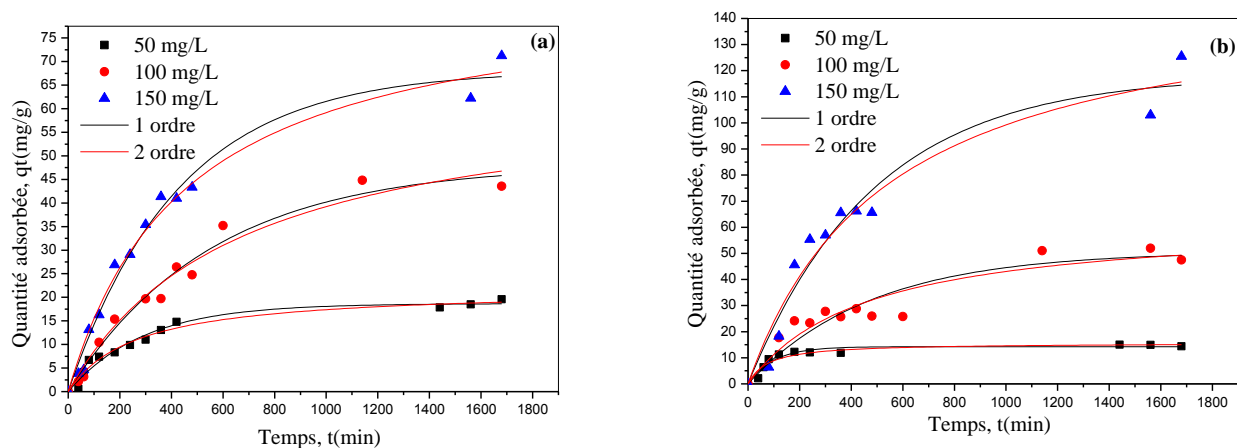


Figure IV.13. Modélisation de la cinétique d'adsorption de la Rh6G (a) et l'AH (b) en fonction de la concentration sur le composite.

Tableau IV.5. Constantes des différents modèles de la cinétique d'adsorption de la Rh6G et de l'AH sur le composite.

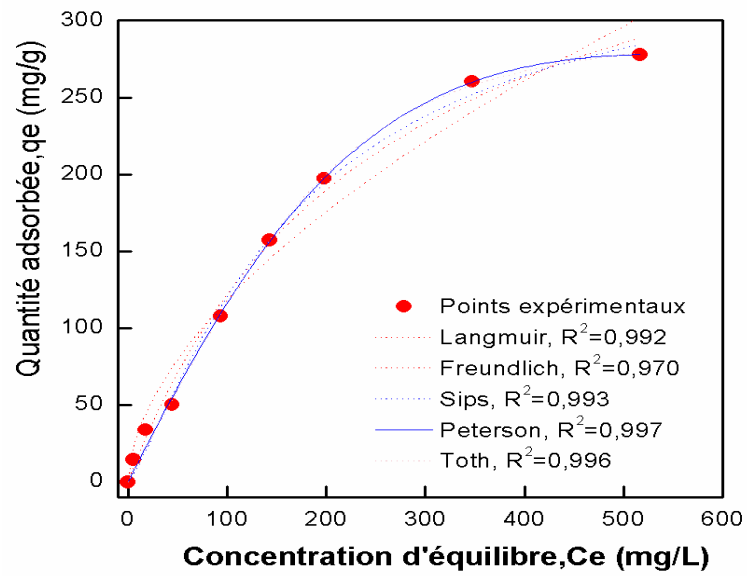
C(mg/L)	$q_{exp}(mg/g)$	Pseudo-premier-ordre			Pseudo-second-ordre			
		$q_e(mg/g)$	$K_1(l.min^{-1}) * 10^3$	R^2	$q_e(mg/g)$	$K_2 (g/mg.min) * 10^4$	R^2	
Rh6G	50	19.6	18.7	3.4	0.971	21.9	1.73	0.963
	100	44.8	48.1	1.8	0.976	65.3	0.23	0.970
	150	71.2	68.1	2.3	0.982	86.2	0.25	0.982
AH	50	15.0	14.8	10.0	0.928	15.7	8.28	0.920
	100	52.0	50.6	2.1	0.851	62.8	0.34	0.877
	150	125.4	118.1	2.1	0.943	153.1	0.12	0.948

IV.5.5. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est très importante pour d'écrire la relation entre l'adsorbat et l'adsorbant. L'isotherme d'adsorption de la Rh6G sur le composite obtenu est représentée sur la figure (IV.14). C'est une isotherme non linéaire entre la quantité adsorbée et la concentration à l'équilibre. Suivant la classification des isothermes établie par Gil et al. (1960), l'adsorption de la rhodamine 6G sur le composite est décrite par une isotherme de type L qui caractérise une forte attraction entre l'adsorbat et l'adsorbant [20]. Nous observons que la saturation n'est pas atteinte, mais on peut toutefois estimer la valeur de 277.74 mg/g. La présence de fonctions carboxylate favorise l'adsorption de la rhodamine 6G chargée positivement.

Les isothermes d'adsorption de l'acide humique (AH) et de la rhodamine 6G (Rh6G) ensemble sur le composite est de forme S (figure IV.13) indiquant une adsorption en multicouche. Des résultats similaires ont été obtenus par Bouras et al. (2003) pour l'adsorption du pentachlorophénol et F. Zermene et al (2013) pour l'adsorption du colorant cationique (Basic Yellow 28). D'après l'isotherme de la figure IV.14, nous remarquons que l'adsorption de Rh6G est fortement réduite par la présence de l'acide humique, probablement à cause de l'encombrement stérique [21]. Pour une concentration d'équilibre de 45 mg/L, la quantité adsorbée en Rh6G est proche de 80 mg/g. Par contre pour une concentration d'équilibre de 60 mg/L pour l'acide humique, la quantité adsorbée est de l'ordre de 140 mg/g. Ceci indique que la rhodamine favorise l'adsorption de l'acide humique.

(a)



(b)

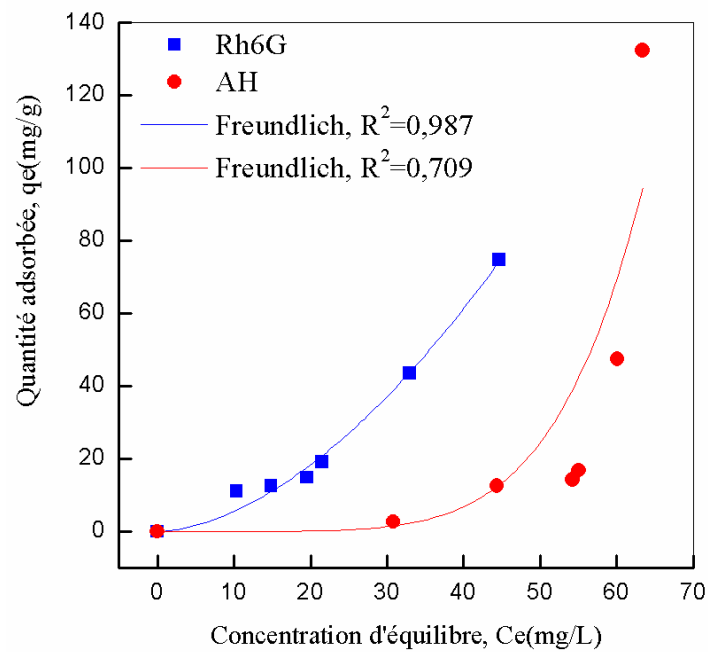


Figure IV.14. Isothermes d'adsorption de la Rh6G seule et de la Rh6G en présence de l'AH sur le composite ($R=1\text{g/L}$, $T = 23^\circ\text{C}$, $t=24\text{h}$).

IV.5.5.1. Modélisation des isothermes d'adsorption de la Rh6G seule et en présence de AH

Pour décrire l'isotherme d'adsorption de la rhodamine 6G sur le composite, nous avons utilisé différents modèles (Langmuir, Freundlich, Sips, Peterson et Toth). La validité d'un modèle théorique vis-à-vis des résultats expérimentaux est basée principalement sur le coefficient de corrélation R^2 . Ces modèles sont représentés sur la figure (IV.14.a) et les principaux résultats figurent dans le tableau (IV.6).

D'après ces résultats, nous constatons qu'il y a une bonne corrélation entre les données expérimentales du composite et le modèle du Peterson avec un coefficient de corrélation égal 0,997. En outre, selon le modèle de Langmuir, la quantité adsorbée est de 429.5 mg/g. Les quantités adsorbées obtenues par les deux modèles Sips et Toth sont 365.21 mg/g et 249.5 mg/g respectivement. Les résultats du tableau montrent aussi que les valeurs de la constante $1/n$ sont inférieures à l'unité ($1/n < 1$) et suggèrent que les sites d'adsorption ne sont pas homogènes.

Lorsque plusieurs composants sont présents, des phénomènes de compétition pour les sites d'adsorption se produisent et conduisent à des formulations mathématiques plus complexes de l'équilibre. Divers chercheurs ont développé des modèles dans des systèmes binaires tels que les modèles de Langmuir et de Freundlich généralisés. Pour les systèmes binaires, l'expression mathématique du modèle de Freundlich généralisé donné par Sheindorf et al. (1981) est décrite ci-dessous [17].

$$q_1 = K_1 \times C_1 \times (C_1 + a_{12} \times C_2)^{n_1-1} \quad \text{Pour la Rh6G}$$

$$q_2 = K_2 \times C_2 \times (C_2 + a_{21} \times C_1)^{n_2-1} \quad \text{Pour l'AH}$$

Où : K_1 , K_2 , n_i sont les constantes de Freundlich pour les systèmes simples; C_1 et C_2 sont les concentrations à l'équilibre de la Rh6G et de l'AH, respectivement. Les coefficients a_{12} et a_{21} expriment les coefficients de compétition.

Dans notre cas, l'adsorption de l'acide humique seule sur le composite ne donne aucune adsorption, par conséquent il est très difficile de faire les modélisations du mélange.

Tableau IV.6. Constantes des différentes modélisations des isothermes d'adsorption de la Rh6G sur le composite.

Langmuir			Freundlich			Sips				Peterson				Toth			
q _m (mg/g)	K _L (l/mg)	R ²	K _F	1/n	R ²	q _m (mg/g)	K _S	m _s	R ²	a	b*10 ⁵	g	R ²	q _m (mg/g)	K _T	M _T	R ²
429.5	4*10 ⁻³	0.992	8.54	0.57	0.970	356.21	0.0016	0.802	0.993	1.25	3.24	1.70	0.997	249.5	0.040	2.27	0.996

IV.5.6. La régénération du composite

La régénération des adsorbants est un facteur économique très important. Elle permet la réutilisation de l'adsorbant plusieurs fois. Elle se fait directement après l'équilibre. Il existe un certain nombre de techniques de régénération : thermique, à la vapeur d'eau, chimique (extraction par solvant, par fluide supercritique ou décomposition des adsorbats par des agents oxydants ou réducteurs), électrochimique ou encore biologique. Le composite se sature progressivement et il finit par ne plus pouvoir fixer les molécules à sa surface. Afin de valoriser au mieux ce matériau et ne pas en faire un déchet ultime, il apparaît donc important de pouvoir le régénérer de façon à ce qu'il puisse retrouver ses propriétés initiales d'adsorbant. Comme solvant, on a utilisé l'eau distillée. L'échantillon saturé avec le colorant (Rh6G) est mis en contact avec l'eau pour un rapport de 1g/L pendant 24h. Cette expérience a été évaluée en procédant à des cycles successifs d'adsorption/désorption (5 fois). Après chaque cycle, la quantité adsorbée est calculée comme précédemment. Les résultats sont montrés dans la figure (IV.15).

Durant les 5 cycles, la quantité adsorbée diminue légèrement de 48.62 mg/g à 33.22 mg/g. Ce résultat montre que notre matériau est réutilisable.

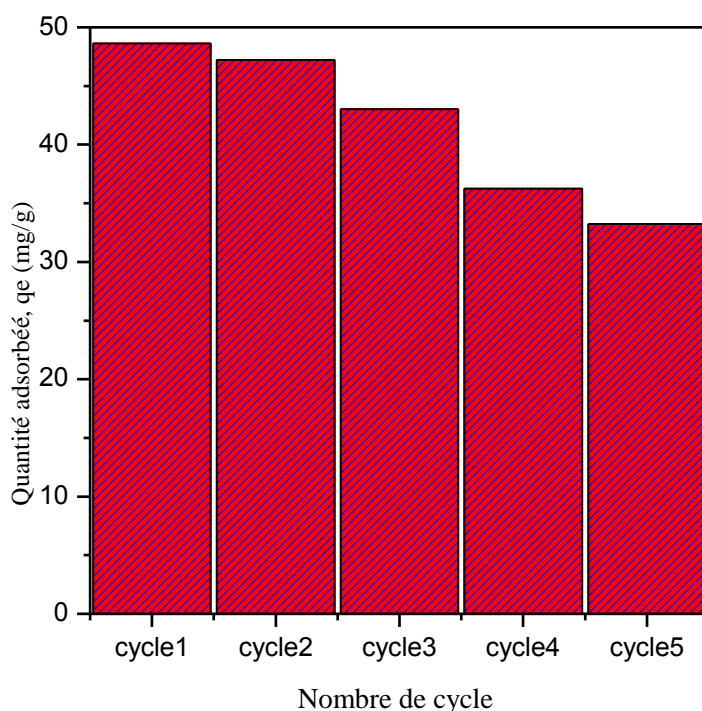


Figure IV.15. Représentation graphique de la régénération du composite.

IV.6. Conclusion

Cette étude nous a permis de montrer que le composite présente une capacité d'adsorption importante pour la rhodamine 6G. La capacité maximale adsorbée est de 429,5 mg/g par le modèle de Langmuir.

L'adsorption de la Rh6G sur le composite se trouve influencée par le pH du milieu. Elle est favorable au milieu basique. Aussi, notre composite est réutilisable après 5 cycles d'adsorption/désorption.

Il apparaît qu'en présence de la rhodamine 6G, l'acide humique s'adsorbe et montre des quantités adsorbées importantes.

Références bibliographiques du chapitre IV

- [1] A. Benhouria, Md. Azharul Islam, H. Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala, B.H. Hameed, Calcium alginate–bentonite–activated carbon composite beads as highly effective adsorbent for methylene blue, *Chemical Engineering Journal* 270 (2015) 621–630.
- [2] M. Lezehari, J-Ph. Basly, M. Baudua, O. Bouras, Alginate encapsulated pillared clays: removal of a neutral/anionic biocide (pentachlorophenol) and a cationic dye (safranine) from aqueous solutions, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 366 (2010) 88–94
- [3] A. ELY, Synthèse et propriétés de biosorbants à base d'argiles encapsulées dans des alginates : application au traitement des eaux, thèse doctorat, université de Limoges (2010).
- [4] M. Ghadiri, W. Chrzanowski, W.H. Lee, A. Fathi, F. Dehghani, R. Rohanizadeh, Physico-chemical, mechanical and cytotoxicity characterizations of Laponite®/alginate nanocomposite, *Applied Clay Science* 85 (2013) 64–73.
- [5] L. Yang, X. Ma, N. Guo, Sodium alginate/Na⁺-rectorite composite microspheres: Preparation, characterization, and dye adsorption, *Carbohydrate Polymers* 90 (2012) 853–858.
- [6] A. Kurniawan, H. Sutiono. N. Indraswati, S. Ismadji, Removal of basic dyes in binary system by adsorption using rarasapnin-bentonite: Revisited of extended Langmuir model, *Ch.Eng.J* 189-190 (2012) 264-274.
- [7] R. I. Iiescu, E. Andronescu, C. D. Ghitulica, G. Voicu, A. Fica, M. Hoteteu, Montmorillonite–alginate nanocomposite as a drug delivery system – incorporation and in vitro release of irinotecan, *International Journal of Pharmaceutics* 463 (2014) 184– 192.
- [8] J. Li, S. Y. Kim, X. Chen, H. J. Park, Calcium-alginate beads loaded with gallic acid: Preparation and characterization, *LWT - Food Science and Technology* 68 (2016) 667e673.
- [9] S. Barreca, S. Orecchio, A. Pace, The effect of montmorillonite clay in alginate gel beads for polychlorinated biphenyl adsorption: Isothermal and kinetic studies, *Applied Clay Science* 99 (2014) 220–228.
- [10] L. Zhang, B.Zhang, T. Wu, D. Suna, Y. Li, Adsorption behavior and mechanism of chlorophenols ontoorganoclays in aqueous solution, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 484 (2015) 118–129.

- [11] M. Mazet, J. Ayel, I. Rigaudie, Elimination des acides humiques contenus dans l'eau par les celluloses greffées, *Water research* Vol. 26, No. 4, pp. 409-417, 1992.
- [12] B. A. G. de Melo, F. L. Motta, M. H. A. Santana, Humic acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments, *Materials Science and Engineering C* 62 (2016) 967–974.
- [13] J. Lin, Y. Zhan, Adsorption of humic acid from aqueous solution onto unmodified and surfactant-modified chitosan/zeolite composites, *Chemical Engineering Journal* 200–202 (2012) 202–213.
- [14] A. Vanamudan, P. Pamidimukkala, Chitosan, nanoclay and chitosan–nanoclay composite as adsorbents for Rhodamine-6G and the resulting optical properties, *International Journal of Biological Macromolecules* 74 (2015) 127–135.
- [15] N. Djebri M. Boutahala N-E. Chelali, N. Boukhalifa, L. Zeroual, Enhanced removal of cationic dye by calcium alginate/organobentonite beads: modeling, kinetics, equilibriums, thermodynamic and reusability studies, *International Journal of Biological Macromolecules*, S0141-8130(16)31127-8.
- [16] T.S. Anirudhan, M. Ramachandran, Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite clay(organoclay): Kinetic and competitive adsorption isotherm, *Process Safety and Environmental Protection* 95 (2015) 215–225.
- [17] F. Zermane, O. Bouras, M. Baudu, J. Ph. Basly, Cooperative coadsorption of 4-nitrophenol and basic yellow 28 dye onto an iron organo–inorgano pillared montmorillonite clay, *Journal of Colloid and Interface Science* 350 (2010) 315–319.
- [18] F. Zermane, B. Cheknane, J. Ph. Basly, O. Bouras, M. Baudu, Influence of humic acids on the adsorption of Basic Yellow 28 dye onto an iron organo–inorgano pillared clay and two Hydrated Ferric Oxides, *Journal of Colloid and Interface Science* 395 (2013) 212–216.
- [19] Ch. Leodopoulos, D. Doulia, K. Gimouhopoulos, T.M. Triantis, Single and simultaneous adsorption of methyl orange and humic acid onto bentonite, *Applied Clay Science* 70 (2012) 84–90.
- [20] O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations

allowing determination of thermodynamic parameters, *Journal of Hazardous Materials* 147 (2007) 381-394.

[21] O.Bouras, J.C. Bollinger, M.Baudu, Effect of humic acids on pentachlorophenol sorption to cetyltrimethylammonium-modified, Fe-and Al-pilliard montmorillonite, *Applied clay Science* 50 (2010) 58-63.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale

Le présent travail avait pour objectifs la préparation, la modification et la caractérisation des argiles cationique, anionique et le composite (bentonite+Alginate) ainsi que l'étude de la performance de ces matériaux dans l'élimination des colorants en solution. L'adsorption de l'acide humique seul et en mélange avec un colorant cationique sur des billes d'alginate encapsulant l'argile naturelle a été également étudiée.

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé plusieurs matrices adsorbantes à partir de la bentonite purifiée : la bentonite sodique, la bentonite sodique organophile, la bentonite sodique activée, la bentonite activée organophile et le composite (Argile+Alginate). La bentonite sodique a été activée par l'acide sulfurique (1M) et les supports organophiles ont été préparés par l'intercalation des surfactants (HDTMA, ODTMA et PTMA) dans l'espace interfoliaire ou des supports très hydrophobes et organophiles ont été obtenus.

Les adsorbants anioniques synthétisés et commercial (Mg-Al-CO₃, Mg-Fe-CO₃ et Mg-Al aldrich) ont été également utilisés pour l'élimination du colorant anionique (AB80). Les phases HDLs ont été intercalées par un tensioactif (SDS) par la méthode de reconstruction et utilisées dans l'adsorption du colorant cationique (Rh6G).

Les matériaux obtenus ont été caractérisés par différentes techniques d'analyse : Diffraction des Rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), analyse texturale (BET) et analyse élémentaire.

L'analyse IR réalisée après activation, nous a permis d'observer une réduction des intensités des bandes et un élargissement de la bande à 1048 cm⁻¹, ceci est dû à l'enlèvement partiel des cations de la couche octaédrique et à la formation d'une phase amorphe respectivement.

L'apparition des bandes caractéristiques des surfactants prouvent le processus d'intercalation pour les deux types d'argiles respectivement.

Lors de l'augmentation de la concentration du surfactant, on a observé une augmentation des intensités des bandes d'absorption qui sont attribuées aux vibrations de valence asymétriques et symétriques des groupements CH.

L'allure générale des spectres infrarouges des phases anioniques montre des bandes caractéristiques des HDLs avec des anions carbonates intercalés dans l'espace interlamellaire.

Après calcination, on a observé la diminution du taux des ions carbonate et l'eau. D'autre part l'apparition des bandes caractéristiques du tensioactif SDS prouvant le processus d'intercalation.

Pour l'échantillon du composite, on a observé l'apparition des pics caractéristiques de l'alginate ainsi que l'augmentation de l'intensité du pic à 1021 cm^{-1} indiquant qu'il y a une interaction entre le groupe silicium de l'argile et le groupe carboxyle de l'alginate.

Par diffraction des rayons X, on a observé que le diffractogramme de la bentonite sodique (BNa) montre une diminution du pic principal $d_{001}=12.63\text{ \AA}$ par rapport à celui de la bentonite brute (B) $d_{001}=14.69\text{ \AA}$, alors que le reste de la structure n'a pas été affecté sauf les raies qui caractérisent les phases cristallines sous forme d'impuretés, particulièrement celle du quartz, qui a diminuée. L'activation avec l'acide introduit des changements dans la structure cristalline des argiles ou l'intensité des pics caractéristiques sont réduites et sont devenues un peu large ($d_{001}=15.91\text{ \AA}$).

Pour les matériaux organophiles, on a observé que l'insertion des surfactants conduit à l'augmentation du pic principal d_{001} . La présence des molécules d'eaux, l'arrangement et la taille des ions des surfactants dans l'espace interfoliaire peuvent affecter cette valeur.

Pour les hydrotalcites, on a montré que la synthèse a été bien menée du fait que toutes les raies caractérisant les HDLs sont observées. Les distances interlamellaires des phases Mg-Al- CO_3 et Mg-Alch- CO_3 et Mg-Fe- CO_3 sont respectivement de l'ordre de 7.54 \AA , 7.59 \AA et 7.67 \AA . Le traitement thermique confère au matériau une surface spécifique relativement importante. Après l'intercalation de l'hydrotalcite par le tensioactif (SDS), on a observé que la structure cristalline réapparaît (effet mémoire) et montre des pics caractéristiques qui correspondent aux réflexions initiales de l'HDL avec une légère modification dans la cristallinité des HDLs.

Pour le composite, aucun déplacement des pics n'a été observé sauf une petite différence dans la valeur du d_{001} égal à 15.06 \AA par rapport à la valeur de l'argile brute ($d_{001}=13.95\text{ \AA}$).

L'activation ainsi que l'insertion des tensioactifs ont été confirmées par les mesures texturales (BET). En effet, les échantillons ont donné une surface spécifique plus importante pour l'argile activée ($S_{\text{BET}}=337\text{ m}^2/\text{g}$) et très faibles pour les supports organophiles (par exemple pour la bentonite sodique activée avec ODTMA la surface est égale à $180\text{ m}^2/\text{g}$) et le composite ($S_{\text{BET}}=9\text{ m}^2/\text{g}$). Cette diminution des surfaces est due essentiellement à l'insertion

des tensioactifs dans les espaces interfoliaires provoquant ainsi le remplissage des micropores par ces cations organiques.

L'étude de l'adsorption des deux colorants (L'acide bleu 80 et la Rhodamine 6G) sur les argiles cationiques et anioniques a montré que ces argiles présentent une grande aptitude à éliminer ces deux colorants dans une gamme de pH importante de 2-12. Pour le composite l'étude a montré que L'adsorption est favorable en milieu basique.

L'étude cinétique d'adsorption a permis de quantifier le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de la réaction. Elle indique que l'équilibre pourrait être atteint dans les 60 minutes pour l'adsorption de l'AB80 sur les différents supports et à 24h pour la l'adsorption de la Rh6G sur presque tous les supports.

L'adsorption en mélange (AH+Rh6G) a montré des capacités d'adsorption importante pour l'acide humique.

La modélisation de la cinétique de colorants a révélé sa conformité au modèle cinétique du pseudo deuxième ordre pour les différents types de supports. Ceci signifie que le processus de chimisorption contrôle la cinétique d'adsorption.

Le processus d'adsorption a été décrit convenablement par les isothermes classiques d'adsorption à savoir le modèle de Freundlich et Langmuir pour l'adsorption de l'acide bleu 80 et la rhodamine 6G respectivement.

L'activation acide, l'organophilisation des argiles et l'encapsulation au sein des billes de bio polymère ont été des méthodes efficaces en matière de l'amélioration de la capacité du solide à retenir les colorants et les polluants organiques en solution.

Perspectives

1/ Pour compléter ce travail, nous proposons de faire des études en lit fixe.

2/ Préparer d'autres composites avec d'autres biopolymères comme la chitosane en vue de les appliquer dans l'élimination des colorants anionique (AB80) et cationique (Rh6G) dans les systèmes simple et binaire.

3/ Tester les matériaux avec des effluents réels.

Résumé

Les colorants et les polluants organiques présentent souvent une charge polluante importante difficilement biodégradable. Leur élimination par les techniques conventionnelles s'avère dans certains cas inefficace. Les traitements par adsorption sur charbon actif restent efficaces mais onéreux. Les argiles pourraient être des matériaux adsorbants à la fois économiques et moins polluants. Le but de ce travail est de mieux comprendre les phénomènes d'adsorption de quelques polluants (organiques et colorants) par les argiles cationiques organophiles, anioniques organophiles et le composite argile-alginate.

Tous les échantillons préparés ont été caractérisés par plusieurs méthodes telles que : DRX, spectroscopie IRTF, la surface spécifique (BET) et l'analyse élémentaire.

Les effets des différents variables : pH, temps de contact et concentration initiale ont été étudiés en système batch.

Au cours de l'adsorption en mélange de deux soluté (Rh6G/AH), nous avons montré également que l'AH subit une élimination à la présence de la Rh6G.

Les isothermes d'adsorption des colorants sur les différents supports ont montré de grandes affinités adsorbants-adsorbats.

Dans la dernière partie du travail, nous avons montré que le composite argile-alginate est réutilisable après plusieurs cycles d'adsorption.

Mots clés : pollution, argile, hydroxyde double lamellaire, composite, colorants, polluants organiques, adsorption.

Abstract

The dyes and organic contaminants often present a significant pollutant load readily biodegradable. Their removal by conventional techniques proves ineffective in some cases. Treatment with activated carbon adsorption is effective but expensive. Clays could be adsorbing materials both economical and environmentally friendly. The aim of this work is to better understand the phenomena of adsorption of some pollutants (organic and dye) by cationic clays organophilic, anionic clays organophilic and composite clay-alginate.

All prepared samples are characterized by several methods such as: XRD, FTIR spectroscopy, the surface area (BET) and elemental analysis.

The effects of various variables: pH, contact time and initial concentration were studied in batch system.

During adsorption in a mixture of two solute (Rh6G / AH), we also showed that HA undergoes elimination to the presence of the Rh6G.

The adsorption isotherms of cationic dyes on the various media have shown great affinity adsorbent-adsorbate.

In the last part of the work, we showed that the composite clay-alginate is reusable after several adsorption cycles.

Keywords: pollution, clay, layered double hydroxide, composite, dyes, organic pollutants, adsorption.

الملخص

غالبا ما تظهر الملونات والملوثات العضوية درجة تلوث عالية صعبة التحلل. إزالة هذه الملوثات من خلال التقنيات التقليدية أثبتت عدم فعاليتها في بعض الحالات. الحل المقترح هو القيام بعملية الامصاص باستخدام الكربون المنشط الذي يبقى فعال لكنه باهض الثمن. يمكن استعمال الطين كمادة تساعد على ادمصاص الملوثات فهو من الناحية الاقتصادية غير باهض وغير ملوث بيئيا. الهدف من هذه الدراسة هو فهم وتحليل ظاهرة ادمصاص الملوثات (الملونات والمواد العضوية) باستعمال الطين الموجبة، السالبة و المركب طين-الجينات.

جميع العينات المحضرة تمت دراستها باستخدام عدة تحاليل مثل : الاشعة السينية (DRX)، الاشعة تحت الحمراء (IR)، مساحة السطح (BET) وتقنية التحليل الجزئي. كذلك تم دراسة تأثير مختلف المتغيرات مثل درجة الحموضة، مدة التواصل والتركيز الاولي. خلال عملية الامصاص في خليط المذابين (Rh6G/AH) بينا أيضا أن AH تم انتزاعه بتواجد Rh6G. ايزوتارم ادمصاص الملونات على مختلف العينات المحضرة بين مدى الانسجام بين العينة و الممتص. في الجزء الأخير من الدراسة، بينا بان المركب طين-الجينات يمكن استعماله بعد عدة دورات من الامصاص.

الكلمات المفتاحية: التلوث، الطين، هيدروكسيد مزدوج الطبقات، المركب، الأصباغ، الملوثات العضوية، الامصاص