

Ministère de l'enseignement Supérieur et de la recherche Scientifique

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Université Badji Mokhtar –  
Annaba  
Faculté de technologie  
Département Génie des  
Procédés



جامعة باجي مختار – عنابة

كلية التكنولوجيا  
قسم هندسة الطرائق

## Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

### Doctorat 3<sup>ème</sup> Cycle

Spécialité : Génie des Procédés Chimiques et Biotechnologiques

Filière : Génie des Procédés

Par : HARBI Imen

Thème :

Dépollution d'effluents aqueux contenant des  
nanoparticules à l'aide d'argile modifiée

Thèse soutenue en 2025 devant le jury composé de

<b>Président :</b> BECHIRI Ouahiba	Pr	U-Badji Mokhtar- Annaba
<b>Rapporteur :</b> ZABAT Nacéra	Pr	U-Badji Mokhtar- Annaba
<b>Examineur :</b> BOURANENE Saliha	Pr	U – M Ch Messaidia-Souk ahras
<b>Examineur :</b> NEDJAH Nawel	MCA	ENSTI Annaba
<b>Examineur :</b> KERMICHE Messaoud	MCA	U-Badji Mokhtar- Annaba

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات

## *Dédicaces*

*Après un long chemin semé de défis, ce travail arrive enfin à son terme.*

*Je dédie ce manuscrit :*

*À ceux qui ont cru en moi, même lorsque moi-même je doutais.*

*À mes parents, mes piliers, pour leur amour inconditionnel et leur confiance.*

*À mon époux, pour avoir été ma force dans les moments les plus difficiles.*

*À mes frères, pour leur soutien inconditionnel et leur présence précieuse tout au long de ce  
parcours.*

*À ma belle famille*

*À mon amie Assia, pour son soutien précieux, sa présence constante et ses encouragements  
sincères tout au long de ce chemin.*

*J'espère que ce modeste manuscrit sera utile à tous ceux qui en auront besoin.*

## Remerciements

Ce travail n'aurait jamais pu voir le jour sans le soutien et les encouragements de nombreuses personnes que je tiens à remercier sincèrement.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude à Madame **Pr. ZABAT Nacéra**, professeur de l'université Baji Mokhtar Annaba, ma directrice de thèse, pour sa disponibilité, ses conseils avisés, son encadrement rigoureux et son soutien constant tout au long de ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude aux membres du jury :

À Madame **Pr BECHIRI Ouahiba**, professeur de l'université Badji Mokhtar Annaba, présidente du jury, pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de présider cette soutenance et pour sa bienveillance.

À Monsieur **Dr KERMICHE Messaoud**, examinateur, pour le temps consacré à l'évaluation de ce travail.

À Madame **Pr BOURANENE Saliha**, professeur de l'université de Souk Ahras et

Madame **Dr NEDJAH Nawel**, MCA de ENSTI Annaba, examinatrices, pour l'intérêt porté à ce travail.

Je les remercie sincèrement pour leur disponibilité, leur implication et la qualité de leurs échanges lors de la soutenance.

Je remercie sincèrement le personnel **du département de Génie des Procédés** pour leur disponibilité et leur précieuse assistance. Une pensée particulière à **Linda et Karima** pour leur aide constante, leur gentillesse et leur professionnalisme, ainsi qu'à toutes les personnes ayant contribué, de près ou de loin, à la réalisation de cette thèse.

Je n'oublie pas mes chers amis rencontrés au fil de cette aventure, avec qui j'ai partagé de précieux moments. Merci pour votre bienveillance, votre soutien et vos encouragements tout au long de ce parcours.

## المخلص :

غالباً ما تكون المخلفات الصناعية محملة بملونات عضوية ثابتة، مما يشكل خطراً جسيماً على البيئة. تركز هذه الدراسة على تحضير مركب نانوي هجين من أكسيد الزنك والبنتونيت (ZnO–bentonite) المعدل بواسطة عامل خامل سطحياً (CTAB) ، وتطبيقه في امتزاز نوعين من الملونات: أحدهما كاتيون أخضر المالاكيت والآخر أنيوني الأحمر الكونغولي، والتي يُحتمل وجودها في مياه الصرف الصناعي.

في المرحلة الأولى، تمت تنقية بنتونيت منطقة مغنية وتوحيد بنيتها عن طريق المعالجة بـ NaCl، ثم تعديلها بواسطة CTAB للحصول على طين عضوي يساهم في تحسين توزيع واستقرار جسيمات ZnO النانوية. وقد تم التأكد من فعالية هذه المعالجات من خلال تحاليل متنوعة، لا سيما التحليل الحبيبي بحيود الليزر، وحيود الأشعة السينية (DRX) ، والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) ، والمجهر الإلكتروني الماسح (MEB) المزود بتقنية (EDX).

سمحت دراسات تأثير المتغيرات لعملية الامتزاز بتقييم تأثير عدة عوامل، منها: كتلة الممتز، الرقم الهيدروجيني (pH) ، درجة الحرارة، بالإضافة إلى التركيز الابتدائي للملون. وقد أظهر المركب النانوي قدرة على الإزالة بلغت %90.23 لصبغة أخضر المالاكيت (تركيز ابتدائي 20 ملغ/لتر) و %40 لصبغة الأحمر الكونغولي (تركيز ابتدائي 5 ملغ/لتر)، وذلك في ظروف تشغيلية دنيا: كمية منخفضة من الممتز (0.008 غ، ورقم هيدروجيني طبيعي غير معدل، ودرجة حرارة الغرفة (25 درجة مئوية). تتبع حركية الامتزاز نموذج شبه الرتبة الثانية ، مع انتشار داخل الجزيئات بشكل ملحوظ. كما يشير التحليل الديناميكي الحراري إلى أن عملية الامتزاز تلقائية وتتم أساساً بطريقة كيميائية. يتبع امتزاز الأحمر الكونغولي نموذج فريندليتش، بينما يوصف امتزاز أخضر المالاكيت بشكل أفضل بواسطة نموذجي فريندليتش ولانغموير.

**الكلمات المفتاحية:** مركب نانوي، أكسيد الزنك، طين، أخضر المالاكيت، الأحمر الكونغولي، معالجة المياه.

## **Résumé :**

Les rejets industriels sont souvent chargés en colorants organiques persistants, posant un risque sérieux pour l'environnement. Cette étude porte sur la synthèse d'un nanocomposite hybride ZnO–bentonite, modifié par un tensioactif, le CTAB, et son application dans l'adsorption de deux types de colorants : l'un cationique (vert de malachite), l'autre anionique (rouge congo), susceptibles de se retrouver dans les eaux de rejet industrielles.

Dans un premier temps, la bentonite de Maghnia a été purifiée et homogénéisée par traitement au NaCl, puis modifiée par le tensioactif CTAB afin d'obtenir une argile organophile, favorisant une meilleure dispersion et stabilisation des nanoparticules de ZnO. L'efficacité de ces traitements a été confirmée par diverses analyses, notamment la granulométrie par diffraction laser, la DRX, la FTIR, la MEB et l'EDX.

Les études paramétriques menées sur le processus d'adsorption ont permis d'évaluer l'effet de plusieurs facteurs, notamment la masse de l'adsorbant, le pH, la température, ainsi que la concentration initiale du colorant. Le nanocomposite a démontré une capacité d'élimination atteignant jusqu'à **90,23 %** pour le vert de malachite (concentration initiale de 20 mg/L) et **40 %** pour le rouge Congo (concentration initiale de 5 mg/L), et ce dans des conditions opératoires minimales : faible quantité d'adsorbant (0,008 g), pH naturel non ajusté et température ambiante (25 °C). La cinétique d'adsorption suit le modèle du pseudo-second ordre, avec une diffusion intraparticulaire significative. L'adsorption du rouge Congo suit le modèle de Freundlich, tandis que celle du vert de malachite est mieux décrite par les modèles de Freundlich et de Langmuir. L'analyse thermodynamique indique un processus spontané et majoritairement chimique.

**Mots-clés :** nanocomposite, ZnO, argile, vert de malachite, rouge Congo, dépollution des eaux.

**Abstract:**

Industrial effluents are often loaded with persistent organic dyes, posing a serious threat to the environment. This study focused on the synthesis of a hybrid ZnO–bentonite nanocomposite modified with the surfactant CTAB, and its application in the adsorption of two representative dyes: one cationic (malachite green) and one anionic (Congo red), commonly found in industrial wastewater.

Initially, bentonite from Maghnia was purified and homogenized using NaCl treatment, then modified with CTAB to obtain an organophilic clay, which promotes better dispersion and stabilization of ZnO nanoparticles. The effectiveness of these modifications was confirmed through various characterization techniques, including laser diffraction granulometry, XRD, FTIR, and SEM.

Parametric adsorption studies were conducted to evaluate the effects of several variables, including temperature, pH, adsorbent dosage, and initial dye concentration. The nanocomposite demonstrated high removal efficiency, reaching up to **90.23%** for malachite green (20 mg/L) and **40%** for Congo red (5 mg/L), under minimal operating conditions: a low adsorbent dosage (0.008 g), natural pH (unadjusted), and room temperature (25 °C). The adsorption kinetics followed the pseudo-second-order model with significant intraparticle diffusion. Thermodynamic analysis revealed that the process was spontaneous and predominantly chemisorptive. The adsorption of Congo red conformed to the Freundlich isotherm, whereas malachite green adsorption was best described by both the Freundlich and Langmuir models.

**Keywords:** nanocomposite, ZnO, bentonite, malachite green, Congo red, wastewater treatment.

## LISTE DES FIGURES

### Chapitre I

<b>Figure I.1</b> : Arrangement des atomes dans une unité tétraédrique de silice (A) et organisation des unités au sein d'un feuillet tétraédrique (B).....	8
<b>Figure I.2</b> : Agencement des atomes d'un octaèdre (A) et organisation des octaèdres dans un feuillet octaédrique (B).....	9
<b>Figure I.3</b> : Organisation des couches des minéraux d'argile silicatée de type 1:1 et 2:1.....	10

### Chapitre II

<b>Figure II.1</b> : Structure chimique des colorants : (a) azoïques, (b) anthraquinones, (c) indigoïdes,(d) xanthènes, (e) la tyrosine,(f) phtalocyanines, (g) nitrosés,(h) Les caroténoïdes.....	30
<b>Figure II.2</b> : exemples de colorants anioniques.....	31
<b>Figure II.3</b> : exemples de colorants cationiques.....	31
<b>Figure II.4</b> : Schéma explicatif du phénomène d'adsorption : (a) physique, (b) chimique.....	35
<b>Figure II.5</b> : schéma explicatif de l'adsorption en monocouche, multicouche et coopérative.....	35
<b>Figure II.6</b> : Les différents types d'isothermes d'adsorption en phase liquide selon la classification de Giles et al.....	39

### Chapitre III

<b>Figure III.1</b> : Lavage de l'argile brute.....	50
<b>Figure III.2</b> : Organigramme des étapes de la synthèse de nanocomposite ZnO-bentonite.....	53
<b>Figure III.3</b> : structure moléculaire du vert de malachite .....	54
<b>Figure III.4</b> : Structure chimique du rouge Congo.....	55
<b>Figure III.5</b> : Spectre UV-VIS du colorant VM.....	56
<b>Figure III.6</b> : Spectre UV-VIS du colorant RC.....	56
<b>Figure III.7</b> : Courbe d'étalonnage du RC.....	57
<b>Figure III.8</b> : Courbe d'étalonnage du colorant VM.....	57
<b>Figure.III.9</b> : Granulomètre Mastersizer Malvern et l'hydro MV.....	59
<b>Figure III.10</b> : microscope électronique a balayage QUANTA 250.....	60
<b>Figure III.11</b> . Photo de la pastilleuse et du spectrophotomètre d'absorption IR.....	61
<b>Figure III.12</b> . Protocole expérimentale de l'adsorption en série.....	63

## Chapitre IV

<b>Figure IV.1</b> : courbes de répartition des différentes tailles de particules dans l'échantillon de la bentonite purifiée.....	70
<b>Figure IV.2</b> : Courbe de détermination du pH <sub>Hpzc</sub> du nanocomposite ZnO-Bnt.....	71
<b>Figure IV.6</b> : superposition des diffractogrammes DRX de Bnt-brute (a), Bnt-Na (b), Bnt-organophile (c) et de nanocomposite Nano-ZnO-Bnt (d).....	74
<b>Figure IV.7</b> : Différentes configurations possibles d'arrangement des ions alkylammonium entre les feuillets argileux : (a) monocouche latérale, (b) bicouche latérale, (c) monocouche de type paraffine, et (d) bicouche de type paraffine.....	75
<b>Figure IV.8.</b> Spectres FTIR de la de Bnt-brute (a), Bnt-Na (b), Bnt-organophile (c) et de nanocomposite Nano-ZnO-Bnt (d).....	76
<b>Figure IV.9</b> : Image de MEB des argiles Bnt-Naa (a,b) de la Bnt-organophile (c,d) et du nanocomposite Bnt-ZnO (e,f).....	77
<b>Figure : IV.10</b> : Résultat de l'analyse EDX de la bentonite sodique (a), organophile (b) et du nanocomposite ZnO-Bnt .....	79

## Chapitre V

<b>Figure V.1:</b> différentes étapes de la procédure expérimentale de l'adsorption du VM.....	83
<b>Figure V.2</b> : Effet de la masse de l'adsorbant sur l'élimination de VM.....	84
<b>Figure V.3</b> : Impact du pH de la solution sur l'efficacité d'adsorption du VM sur le Nano-ZnO-Bnt (m= 0,008g, C= 10mg/L, T= 25°C).....	85
<b>Figure V.4</b> : Effet de la température sur le rendement d'adsorption.....	86
<b>Figure V.5</b> : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du VM sur le Nano-ZnO-Bnt.....	87
<b>Figure V.7.</b> représentation graphique de la cinétique de 5,10,15 et 20 mg/L de colorant pour le modèle de PPO.....	88
<b>Figure V.8.</b> Représentation graphique de la cinétique de 5,10,15 et 20 mg/L pour le modèle de PSO.....	89
<b>Figure V.9.</b> Représentation graphique de la cinétique de 5,10,15 et 20 (mg/L) pour le modèle de DIP.....	90
<b>Figure V.10.</b> Représentation graphique de la cinétique de 5,10,15 et 20 mg/L pour le modèle d'Elovich.....	91
<b>Figure V.11</b> : Isotherme d'adsorption de VM sur la nano-ZnO-Bnt.....	94
<b>Figure V.12</b> : isotherme d'adsorption de Langmuir du colorant VM sur le nanocomposite ZnO-Bnt.....	94
<b>Figure V.13</b> : Isotherme d'adsorption de Freundlich du colorant VM sur le nanocomposite ZnO-Bnt.....	95

<b>Figure V.14</b> : Courbe des paramètres thermodynamiques de l'adsorption du VM par la Nano ZnO-Bnt.....	<b>96</b>
<b>Figure V.15</b> : Image MEB du nanocomposite ZnO-Bnt, (a) avant et (b) après adsorption du VM.....	<b>98</b>
<b>Figure V. 16</b> : Illustration schématique du mécanisme d'interaction entre le vert de malachite (VM) et la surface du nanocomposite ZnO-Bent .....	<b>99</b>

## Chapitre VI

<b>Figure VI.1</b> : Influence de la dose d'adsorbant sur l'efficacité d'élimination du RC .....	<b>107</b>
<b>Figure VI.2</b> : Effet de pH de la solution sur le rendement de l'adsorption de RC sur le nano-ZnO-Bnt.....	<b>108</b>
<b>Figure VI.3</b> : Effet de la température sur le rendement de l'adsorption de RC sur le nano-ZnO-Bnt.....	<b>109</b>
<b>Figure VI.4</b> : Variation du rendement en fonction du temps pour 5,10,15 et 20 mg/L du colorant RC.....	<b>110</b>
<b>Figure VI.5</b> : représentation graphique de la cinétique de modèle de PPO.....	<b>111</b>
<b>Figure VI.6</b> : représentation graphique de la cinétique de modèle de PSO.....	<b>112</b>
<b>Figure VI.7</b> : représentation graphique du modèle de DIP.....	<b>113</b>
<b>Figure VI.8</b> : représentation graphique de la cinétique pour le modèle d'Elovich.....	<b>114</b>
<b>Figure VI.9</b> : représentation graphique de l'isotherme d'adsorption du RC sur la nano bentonite-ZnO.....	<b>115</b>
<b>Figure VI.10</b> : Modélisation de l'isotherme le Langmuir du RC sur la Nano-Bnt-ZnO.....	<b>115</b>
<b>Figure VI.11</b> : Modélisation de l'isotherme de Freundlich du RC sur la Nano-Bnt-ZnO.....	<b>116</b>
<b>Figure VI.12</b> : Courbe des paramètres thermodynamiques de l'adsorption du RC par la Nano-ZnO-Bnt.....	<b>117</b>
<b>Figure VI.13</b> : image MEB du nanocomposite ZnO-Bnt, (a) avant et (b) après adsorption du RC.....	<b>118</b>
<b>Figure VI. 14</b> : Illustration schématique du mécanisme d'interaction entre le vert de malachite (VM) et la surface du nanocomposite ZnO-Bent.....	<b>119</b>

## LISTE DES TABLEAUX

### Chapitre III

<b>Tableau III.1</b> : Composition chimique de la bentonite naturelle de Maghnia (% en poids) ...	<b>49</b>
<b>Tableau III.2</b> : Caractéristiques physicochimiques du vert de malachite .....	<b>54</b>
<b>Tableau III.3</b> : Propriétés physicochimiques du rouge Congo.....	<b>55</b>

### Chapitre IV

<b>Tableau IV.1</b> : composition de la bentonite purifiée par l'analyse granulométrique.....	<b>70</b>
<b>Tableau IV.2</b> : Valeurs des taux d'humidité pour les matériaux argileux.....	<b>71</b>
<b>Tableau IV.3</b> : Valeurs d'indice de gonflement des argiles sodique et organophile.....	<b>71</b>
<b>Tableau IV.4</b> : Résultats de la taille des cristallites des phases argileuses analysées.....	<b>74</b>

### Chapitre V

<b>Tableau V.1.</b> Résultats des modèles de cinétique d'adsorption du VM sur la nano-ZnO-Bnt en fonction des concentrations initiales.....	<b>92</b>
<b>Tableau V.2.</b> Constantes des isothermes d'adsorption de Langmuir et Freundlich.....	<b>95</b>
<b>Tableau V.3</b> : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du VM par la Nano-ZnO-Bnt....	<b>97</b>
<b>Tableau V.4</b> : Paramètres opératoires, constantes cinétiques et isothermes de l'adsorption du vert de malachite par divers adsorbants rapportés dans la littérature.....	<b>100</b>

### Chapitre VI

<b>Tableau VI.1</b> : Résultats des modèles de la cinétique d'adsorption du RC sur la nano-Bnt-ZnO en fonction des concentrations initiales.....	<b>113</b>
<b>Tableau VI.2:</b> Constantes des isothermes d'adsorption de Langmuir et Freundlich.....	<b>116</b>
<b>Tableau VI.3</b> : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du RC par la Nano-ZnO-Bnt...	<b>117</b>
<b>Tableau VI .4.</b> Paramètres opératoires, constantes cinétiques et isothermes de l'adsorption du Rouge Congo par divers adsorbants rapportés dans la littérature. ....	<b>120</b>

## Liste des Abréviations et Symboles

<b>Bnt</b> Bentonite	<b>k<sub>1</sub></b> Constante de vitesse d'adsorption de pseudo-ordre un (g/mg.h)
<b>bnt-Na</b> Bentonite sodique	<b>k<sub>2</sub></b> Constante de vitesse apparente du second ordre (g/mg.h)
<b>CTAB</b> bromure de cetyltriméthylammonium	<b>k<sub>i</sub></b> Constante de la diffusion intra particule (mg /g min <sup>-1/2</sup> )
<b>Nano-ZnO-Bnt</b> le nanocomposite ZnO-bentonite	<b>α</b> Le taux d'adsorption initiale en (mg/g)
<b>COIA</b> Complexe organo-binorgno-argileux	<b>β</b> Constante reliée à la surface externe (g/mg)
<b>DRX</b> Diffraction des Rayons X	<b>ΔG</b> l'énergie libre (kJ/mol)
<b>IRTF</b> Infrarouge à Transformée de Fourier	<b>ΔH</b> l'enthalpie (KJ/mol)
<b>MEB</b> Microscopie Electronique à Balayage	<b>ΔS</b> l'entropie (KJ/mol.K)
<b>CEC</b> Capacité d'échange cationique	<b>R</b> La Constante des gaz parfaits 8, 314 J/mol.K
<b>q<sub>t</sub></b> quantité d'adsorbat au temps t (mg/g)	<b>R<sup>2</sup></b> Coefficient de régression linéaire
<b>q<sub>e</sub></b> quantité d'adsorbat à l'équilibre (mg/g)	<b>R<sub>L</sub></b> Facteur de séparation
<b>q<sub>max</sub></b> quantité maximale d'adsorption (mg/g)	<b>λ max</b> Longueur d'onde maximale
<b>R %</b> Rendement	<b>n</b> L'ordre de la diffraction (nombre entier)
<b>C<sub>0</sub></b> Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)	<b>d</b> Distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée
<b>C<sub>e</sub></b> Concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L)	conventionnellement par les indices de Miller h, k, l
<b>t</b> Temps de contact (min)	<b>θ</b> Angle de diffraction (°)
<b>T</b> Température (°C ou K)	<b>t<sub>s</sub></b> temps de sédimentation (en mn)
<b>V</b> Volume de la solution (L)	<b>d</b> diamètre des particules (en μm)
<b>m</b> Masse de l'adsorbant (g)	<b>x</b> profondeur de descente des particules de diamètre (cm)
<b>k<sub>F</sub></b> Constante de Freundlich	
<b>n</b> Facteur d'hétérogénéité (isotherme de Freundlich)	
<b>k<sub>L</sub></b> Constante de Langmuir	
<b>VM</b> Vert de Malachite	
<b>RC</b> Rouge congo	

# Table des matières

Dédicaces

Remerciements

Résumé

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations et symboles

Introduction générale ..... 1

Références bibliographiques ..... 4

Partie I..... 1

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE ..... 1

Chapitre I..... 2

Les Argiles ..... 2

I.1. Généralités sur les argiles ..... 7

I.2. Morphologie et structure cristalline des argiles ..... 7

I.2.1. Couche tétraédrique ..... 7

I.2.2. Couche octaédrique..... 8

I.2.2.1. Structure de brucite ..... 8

I.2.2.2. Structure de gibbsite..... 8

I.2.3. Classement des phyllosilicates..... 9

I.2.3.1. Type 1:1 ..... 10

I.2.3.1.1. Kaolinites ..... 10

I.2.3.1.2. Serpentes ..... 10

I.2.3.2. Type 2:1 ..... 11

I.2.3.2.1. Talc et pyrophyllite ..... 11

I.2.3.2.2. Mica ..... 11

I.2.3.2.3. Vermiculite..... 11

I.2.3.2.4. Smectite..... 12

I.2.3.3. Type 2 :1:1 ..... 12

I.3. Bentonite et la montmorillonite..... 13

I.3.1. Bentonite ..... 13

I.3.2. Montmorillonite ..... 13

<b>I.4. Propriétés physico-chimiques des minéraux argileux.....</b>	<b>14</b>
I.4.1. Capacité d'échange cationique (CEC).....	14
I.4.2. Propriétés colloïdales .....	15
I.4.3. Capacité de gonflement et degrés d'hydratation.....	15
I.4.5. Surface spécifique .....	15
<b>I.5. Prétraitement des argiles .....</b>	<b>16</b>
<b>I.6. Modification des argiles .....</b>	<b>16</b>
I.6.1. Echange cationique .....	16
I.6.2. Intercalation .....	16
I.6.3. Complexes organo- inorgano-argileux (COIA) et nanocomposite .....	17
I.6.3. Nanocomposites à base d'argiles .....	17
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>21</b>
<b>Chapitre II .....</b>	<b>28</b>
<b>Colorants synthétiques et Adsorption .....</b>	<b>28</b>
<b>II.1. Généralités sur les colorants .....</b>	<b>29</b>
<b>II.2. Classification des colorants .....</b>	<b>29</b>
<b>II.2.1. Classification chimique : .....</b>	<b>29</b>
II.2.2. Classification tinctoriales.....	30
<b>II.3. Domaine d'application et toxicité .....</b>	<b>31</b>
<b>II.4. Méthodes de dégradation des colorants.....</b>	<b>32</b>
II.4.1. Méthodes physiques.....	32
II.4.2. Méthodes chimiques .....	33
II.4.3. Méthodes biologiques.....	33
<b>II.5. Adsorption .....</b>	<b>34</b>
II.5.1. Types d'adsorption .....	34
II.5.1.1. Physisorption .....	34
II.5.1.2. Chimisorption .....	34
II.5.2. Facteurs influençant l'adsorption .....	35
II.5.2.1. Nature de l'adsorbat .....	35
II.5.2.2. Nature de l'adsorbant .....	35
II.5.2.3. Potentiel d'Hydrogène .....	36
II.5.2.4. Température.....	36
II.5.3. Cinétique d'adsorption.....	36
II.5.3.1. Modèle de pseudo premier ordre (PPO) .....	36
II.5.3.2. Modèle de pseudo seconde ordre (PSO).....	37

II.5.3.3. Modèle de diffusion intraparticulaire .....	37
II.5.3.4. Modèle d'Elovich .....	37
II.5.4. Isothermes d'adsorption.....	37
II.5.4.1. Isotherme de type S (sigmoïdale) .....	38
<b>II.5.4.2. Isotherme de type L (Langmuir) .....</b>	<b>38</b>
<b>II.5.4.3. Isotherme de type H (haute affinité) .....</b>	<b>38</b>
<b>II.5.4.4. Isotherme de type C (partition constante) .....</b>	<b>38</b>
<b>II.5.5. Modélisation des isothermes d'adsorption .....</b>	<b>39</b>
<b>II.5.5.1. Modèle de Langmuir.....</b>	<b>39</b>
<b>II.5.5.2. Modèle de Freundlich .....</b>	<b>39</b>
<b>II.6. Thermodynamique d'adsorption.....</b>	<b>40</b>
<b>Références bibliographique.....</b>	<b>42</b>
<b>PARTIE II .....</b>	<b>47</b>
<b>ETUDE EXPERIMENTALE.....</b>	<b>47</b>
<b>Chapitre III.....</b>	<b>48</b>
<b>Matériel et méthodes.....</b>	<b>48</b>
<b>III.1. Introduction .....</b>	<b>49</b>
<b>III .2. Matériaux utilisés .....</b>	<b>49</b>
III.2.1. Argile utilisée .....	49
III.2.1.1. Nature et origine de l'échantillon argileux.....	49
III.2.1.2. Purification de la bentonite.....	49
III.2.1.3. Préparation de l'argile organophile (bentonite modifiée) .....	51
III.2.1.4. Préparation de nanocomposite (nano-ZnO-bentonite) .....	51
III.2.2 Substances polluantes étudiées.....	54
III.2.2.1 Vert de malachite.....	54
III.2.2.2. RougeCongo .....	54
III.2.2.3. Etude spectrale des colorants .....	55
III.2.2.3.a. Concept de la spectrophotométrie UV-VIS.....	55
III.2.2.3.b. Balayage des longueurs d'ondes maximales .....	55
III.2.2.3.c. Préparation et étalonnage des solutions.....	57
III.2.2.3.d. Méthodologie d'analyse quantitative des colorants .....	58
<b>III.3. Instruments et techniques de caractérisation.....</b>	<b>58</b>
<b>III.3.1. Diffraction des rayons X (DRX).....</b>	<b>58</b>
III.3.2. Granulométrie à diffraction laser .....	59

III.3.3. Microscopie électronique à balayage .....	59
III.3.4. Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) .....	60
III.3.5. Point de charge zéro .....	61
IV.3.6. Taux d'humidité .....	62
III.3.7. Aptitude au gonflement .....	62
<b>III.4. Méthodes d'adsorption et protocoles expérimentaux .....</b>	<b>62</b>
III.4.1. Procédure expérimentale d'adsorption .....	62
III.4.2. Cinétique d'adsorption .....	63
III.4.3. Isothermes d'adsorption .....	63
III.4.4. Modélisation des isothermes l'adsorption .....	63
III.4.4.1. Modèle de Freundlich.....	64
II.4.4.2. Modèle de Langmuir.....	64
<b>Références bibliographique.....</b>	<b>65</b>
<b>Chapitre IV .....</b>	<b>68</b>
<b>Caractérisation des matériaux synthésés .....</b>	<b>68</b>
<b>IV.1. Introduction .....</b>	<b>69</b>
<b>IV.2. Analyse des caractéristiques fondamentales des argiles .....</b>	<b>69</b>
IV.2.1. Granulométrie à diffraction laser .....	69
IV.2.2. Point de charge zéro (pH <sub>pzc</sub> ).....	70
IV.2.3. Taux d'humidité .....	71
IV.2.4. L'aptitude au gonflement.....	71
IV.2.8. La diffraction des rayons X (DRX).....	72
IV.2.9. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	75
IV.2.9. Microscopie électronique à balayage (MEB)/ spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDX) : .....	76
.....	79
<b>IV. 3. Conclusion :.....</b>	<b>80</b>
<b>Références bibliographique.....</b>	<b>81</b>
<b>CHAPITRE V.....</b>	<b>82</b>
<b>Elimination du vert de Malachite (VM) par adsorption sur le nano-ZnO-Bnt .....</b>	<b>82</b>
<b>V.1. Introduction .....</b>	<b>83</b>
<b>V.2. Etude paramétrique de l'adsorption du VM sur le Nano-ZnO-Bnt.....</b>	<b>83</b>
V.2.1. Effet de la masse d'adsorbant.....	83
V.2.2. Effet de pH de la solution.....	84
V.2.3. Effet de la température de la solution.....	85

<b>V.2.4. Cinétique et temps d'équilibre d'adsorption</b> .....	<b>86</b>
<b>V.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption du Vert de Malachite (VM)</b> .....	<b>87</b>
V.3.1. Modèle de pseudo premier ordre (PPO).....	88
V.3.2. Modèle de pseudo seconde ordre (PSO).....	88
V.3.3. Modèle de diffusion intraparticulaire (DIP).....	89
V.3.4. Modèle d'Elovich.....	90
<b>V.4. Modélisation des isothermes d'adsorption</b> .....	<b>93</b>
V.4.1. Equilibre d'adsorption.....	93
V.4.2. Modèle de Langmuir.....	94
V.4.3. Modèle de Freundlich.....	95
<b>V.5. Thermodynamique d'adsorption</b> .....	<b>96</b>
<b>V.6. Caractérisation des nanocomposites après adsorption du VM</b> .....	<b>98</b>
<b>V.6.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)</b> .....	<b>98</b>
<b>V.7. Mécanisme d'adsorption du VM sur la nano-ZnO-Bnt</b> :.....	<b>98</b>
.....	<b>99</b>
<b>Références bibliographiques</b> .....	<b>101</b>
<b>Chapitre VI</b> .....	<b>105</b>
<b>VI.1. Introduction</b> .....	<b>104</b>
<b>VI.2. Etude paramétrique de l'adsorption du RC sur le Nano-ZnO-Bnt</b> .....	<b>104</b>
VI.2.1. Impact de la dose d'adsorbant sur l'adsorption.....	104
VI.2.2. Effet de pH de la solution.....	105
VI.2.3. Effet de la température.....	106
VI.2.4. Cinétique et temps d'équilibre d'adsorption.....	107
VI.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption du RC.....	108
VI.3.1. Modèle de pseudo premier ordre (PPO).....	108
VI.3.2. Modèle de pseudo seconde ordre (PSO).....	109
VI.3.3. Modèle de diffusion intraparticulaire (DIP) :.....	110
VI.3.4. Modèle cinétique d'Elovich :.....	111
<b>VI.4. Modélisation des isothermes d'adsorption</b> .....	<b>114</b>
VI.4.1. Equilibre d'adsorption.....	114
<b>VI.4.2. Model de Langmuir</b> .....	<b>115</b>
VI.4.3. Modèle de Freundlich.....	115
VI.5. Thermodynamique d'adsorption.....	116
<b>VI.6. Caractérisation des nanocomposites après adsorption de RC</b> .....	<b>117</b>

VI.6.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	117
<b>VI.7. Mécanisme d'adsorption du VM sur la nano-ZnO-Bnt.....</b>	<b>118</b>
<b>Références bibliographique .....</b>	<b>120</b>
<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>125</b>

# **Introduction Générale**

### Introduction générale

Les effluents industriels figurent parmi les principales sources de pollution de l'environnement, ces rejets peuvent contenir plusieurs polluants chimiques, organiques et inorganiques, ces eaux usées finissent souvent par se déverser dans le système aquatique ce qui représente un grand danger sur tous les êtres vivants de cet environnement. En conséquence, cela représentera un risque pour l'homme qui est le principal consommateur des ressources issues de cet écosystème.

Les colorants sont largement utilisés dans diverses industries, notamment l'industrie textile, où ils constituent une part majeure des effluents rejetés. Leur présence dans l'eau, même à faibles concentrations, est hautement visible et indésirable, posant des problèmes environnementaux considérables [1]. En effet, ces substances peuvent réduire la pénétration de la lumière, freiner l'activité photosynthétique et perturber la croissance des organismes aquatiques [2,3]. L'élimination de ces colorants non biodégradables constitue un défi majeur en raison de leur structure moléculaire complexe et de leur forte stabilité chimique [4,5]. Pour cette raison, les recherches s'orientent continuellement vers le développement de matériaux efficaces pour l'élimination de ces colorants, tout en minimisant leur impact environnemental et en évitant une contamination supplémentaire de l'écosystème.

Plusieurs méthodes de traitement ont été utilisées [6]. L'adsorption représente l'une des techniques les plus répandues pour éliminer les colorants des effluents aqueux. Les argiles et plus précisément la bentonite est un matériau écologique peut couteux et abondant, offre une grande surface spécifique grâce à son structure phyllosilicaté. Ces matériaux sont largement utilisés pour l'élimination des colorants en solution aqueuse [6,7]. Dont le but d'améliorer le rendement de ces argiles plusieurs méthodes d'activation et de modification sont étudiées et appliquées au cours de ces années telles que l'activation acide, modification par échange ionique et par des molécules minérales ou organiques. Cependant, ces dernières années l'intérêt s'est porté sur la synthèse d'argiles modifiées avec des nanoparticules d'oxydes métalliques comme le  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CuO}$  et  $\text{ZnO}$ . Dans notre recherche, nous nous intéressons particulièrement aux nanoparticules de  $\text{ZnO}$ , Ce dernier peut être utilisé seul dans la dégradation des colorant grâce à ses propriétés adsorbantes et photocatalytiques [8,9].

Les nanoparticules de  $\text{ZnO}$  présente une instabilité en milieu acide et subit une désactivation rapide dans les grands volumes en raison de son agrégation [10]. Cependant, l'utilisation isolée de ces nanoparticules s'est avérée présenter des risques pour la santé humaine et l'environnement [11], Par contre leur fixation sur des supports argileux améliore considérablement la capacité d'adsorption [12], et accroît l'efficacité de l'élimination des polluants [13].

## Introduction générale

Différentes approches ont été développées pour synthétiser des nanocomposites ZnO-Bnt. Parmi ces approches, la formation in situ des nanoparticules de ZnO en présence d'argiles ou d'organo-argiles en milieu aqueux, avec divers précurseurs de sels de zinc, est couramment employée [10].

L'objectif de cette étude est d'explorer l'échange ionique en phase solide comme méthode innovante pour synthétiser le nanocomposite ZnO-Bnt en utilisant le CTAB comme agent modifiant de l'argile. Cette approche, plus rapide et économique, vise à améliorer la dispersion des nanoparticules de ZnO au sein de la structure argileuse, renforçant ainsi ses propriétés adsorbantes tout en limitant l'usage des solvants. La caractérisation du matériau synthétisé en termes de ses propriétés physicochimiques a été réalisée via diverses techniques analytiques, Entre autres, la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), énergie dispersive des rayons X (EDX) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ont été utilisées pour la caractérisation.

L'efficacité du nanocomposite a été évaluée à travers l'étude de l'adsorption de colorants organiques de natures opposées, à savoir un colorant cationique (vert de malachite) et un colorant anionique (rouge congo), en solution aqueuse.

Cette thèse est structurée en six chapitres, dont les deux premiers chapitres constituent la synthèse bibliographique, les autres chapitres représentent la partie expérimentale.

Le premier chapitre propose un état de l'art sur les argiles, en détaillant leur structure, leurs propriétés physico-chimiques, les principales méthodes de modification, ainsi qu'une revue des travaux portant sur les nanocomposites à base d'argile.

Le deuxième chapitre est consacré à une étude théorique sur les colorants organiques, leur classification, domaine d'application et leur impact sur l'environnement ainsi les différentes méthodes de dégradation. Cette étude inclut également une revue bibliographique détaillée sur l'adsorption en abordant ses différents types, les paramètres affectant le procédé, ainsi que les paramètres thermodynamiques, cinétiques et les modèles des isothermes d'adsorption.

Le troisième chapitre décrit les matériaux utilisés ainsi que les protocoles expérimentaux adoptés dans le cadre de cette étude. Il détaille le procédé de purification de la bentonite, suivi de sa modification via l'intercalation du bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB) et l'incorporation d'oxydes de zinc (ZnO) en vue de la synthèse du nanocomposite. Ce chapitre expose également les différentes techniques de caractérisation employées, et enfin la méthodologie adoptée pour l'étude de l'adsorption des colorants organiques, notamment le rouge congo et le vert de malachite.

Le quatrième chapitre expose la caractérisation du nanocomposite ZnO-Bnt. Il détaille les analyses effectuées pour évaluer ses propriétés structurales, morphologiques et physico-chimiques. La diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée pour identifier les phases cristallines présentes et vérifier l'insertion effective du ZnO dans la matrice argileuse.

## Introduction générale

La microscopie électronique à balayage (MEB) offre la possibilité d'examiner la morphologie et la répartition des nanoparticules. L'énergie dispersive des rayons X (EDX) donne une information sur les compositions élémentaires des composés chimiques existants.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) met en évidence les modifications chimiques et les interactions entre les composants. L'analyse granulométrique par diffraction laser permet d'étudier la répartition des tailles de particules, tandis que la mesure du point de charge nulle (pHpzc) donne des indications sur le comportement de surface du matériau. Enfin, des tests sur le taux d'humidité et l'aptitude au gonflement sont réalisés pour évaluer les propriétés d'absorption de la bentonite.

Les cinquième et sixième chapitres portent sur l'adsorption du vert de malachite (VM) et du rouge Congo (RC) par le nanocomposite bentonite-CTAB-ZnO. L'impact de plusieurs paramètres, notamment le pH initial des solutions, a été étudié, la quantité d'adsorbants, le temps du contact, la concentration initiale des colorants et la température. L'analyse des données cinétiques et isothermiques permet de mieux appréhender les mécanismes d'adsorption, tandis que l'étude thermodynamique renseigne sur le caractère spontané du phénomène.

Finalement, nous achevons cette thèse par une conclusion générale révélant les principaux résultats de cette étude et les perspectives de dépollution des effluents aqueux en utilisant ce nanocomposite synthétisé.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du développement des nouveaux matériaux adsorbants à base d'argile modifiée pour le traitement des eaux polluées. À travers une approche expérimentale rigoureuse, Ainsi, la valorisation des argiles naturelles en tant que supports fonctionnels pour les nanoparticules, ouvrant la voie à des solutions efficaces et durables pour le traitement des effluents industriels.

### Références bibliographiques

- [1] Crini, G. (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource technology*, 97(9), 1061-1085.
- [2] Garg, V. K., Amita, M., Kumar, R., & Gupta, R. (2004). Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste. *Dyes and pigments*, 63(3), 243-250.
- [3] McKay, G., Otterburn, M. S., & Sweeney, A. G. (1980). The removal of colour from effluent using various adsorbents—III. Silica: Rate processes. *Water research*, 14(1), 15-20.
- [4] Ghaedi, M., Biyareh, M. N., Kokhdan, S. N., Shamsaldini, S., Sahraei, R., Daneshfar, A., & Shahriyar, S. (2012). Comparison of the efficiency of palladium and silver nanoparticles loaded on activated carbon and zinc oxide nanorods loaded on activated carbon as new adsorbents for removal of Congo red from aqueous solution: Kinetic and isotherm study. *Materials Science and Engineering: C*, 32(4), 725-734.
- [5] Ghaedi, M., Ansari, A., Habibi, M. H., & Asghari, A. R. (2014). Removal of malachite green from aqueous solution by zinc oxide nanoparticle loaded on activated carbon: kinetics and isotherm study. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(1), 17-28.
- [6] Fan, H., Zhou, L., Jiang, X., Huang, Q., Lang, W. (2014). Adsorption of Cu<sup>2+</sup> and methylene blue on dodecyl sulfobetaine surfactant-modified montmorillonite. *Applied Clay Science*, 95, 150-158.
- [7] Yan, L. G., Qin, L. L., Yu, H. Q., Li, S., Shan, R. R., & Du, B. (2015). Adsorption of acid dyes from aqueous solution by CTMAB modified bentonite: kinetic and isotherm modeling. *Journal of Molecular Liquids*, 211, 1074-1081.
- [8] Barbosa, L. V., Marcal, L., Nassar, E. J., Calefi, P. S., Vicente, M. A., Trujillano, R., ... & de Faria, E. H. (2015). Kaolinite-titanium oxide nanocomposites prepared via sol-gel as heterogeneous photocatalysts for dyes degradation. *Catalysis Today*, 246, 133-142.
- [9] Meshram, S., Limaye, R., Ghodke, S., Nigam, S., Sonawane, S., & Chikate, R. (2011). Continuous flow photocatalytic reactor using ZnO–bentonite nanocomposite for degradation of phenol. *Chemical Engineering Journal*, 172(2-3), 1008-1015.
- [10] Hakimi, B., Ghorbanpour, M., & Feizi, A. (2018). ZnO/bentonite nanocomposites prepared with solid-state ion exchange as photocatalysts. *Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials*, 51(2), 139-146.
- [11] Omnia I. M. Ali, Eman A. El Menofy & Abdel Hakim H. T. Kandil (2020) Synthesis, characterisation and application of ZnO-bentonite nanocomposite for preconcentration and spectrophotometric determination of trace amounts of bromocresol purple in water and wastewater samples, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 100:7, 746-763.
- [12] Shaban, M., Abukhadra, M. R., Rabia, M., Elkader, Y. A., & Abd El-Halim, M. R. (2018). Investigation the adsorption properties of graphene oxide and polyaniline nano/micro structures for efficient removal of toxic Cr (VI) contaminants from aqueous solutions; kinetic and equilibrium studies. *Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali*, 29, 141-154.
- [13] Patil, S. P., Bethi, B., Sonawane, G. H., Shrivastava, V. S., & Sonawane, S. (2016). Efficient adsorption and photocatalytic degradation of Rhodamine B dye over Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-bentonite nanocomposites: A kinetic study. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 34, 356-363.

**Partie I**

**SYNTHESE**

**BIBLIOGRAPHIQUE**

# **Chapitre I**

## **Les Argiles**

## **I.1. Généralités sur les argiles**

L'argile provient de processus géologiques affectant les roches sédimentaires au fil du temps. Effectivement, le mot « argile » englobe diverses définitions selon la discipline étudiée. Selon les géologues, On considère comme argiles les minéraux présentant des dimensions très réduites, typiquement entre 2 et 4 micromètres [1]. En génie civil, l'attention se porte davantage sur les propriétés de plasticité des matériaux, indépendamment de leur taille. À l'inverse, les céramistes les classent en fonction de leur réaction à la chaleur [2]. Enfin, les minéralogistes définissent l'argile comme un minéral caractérisé par une structure cristallographique spécifique [3].

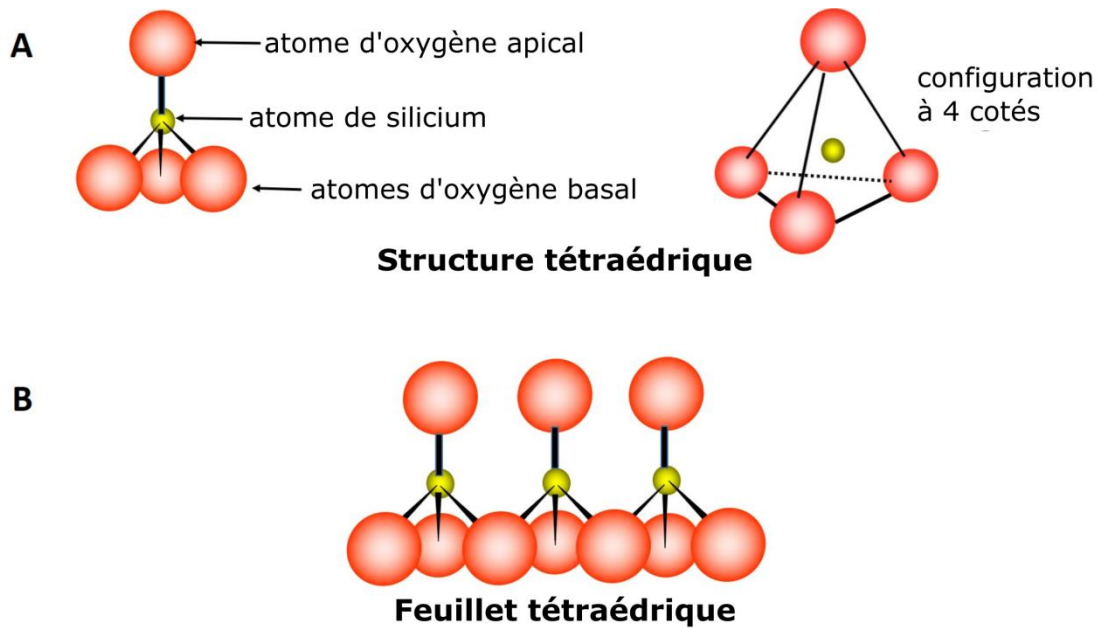
Les minéraux argileux, ou phyllosilicates, sont formés d'éléments comme le silicium et l'oxygène, organisés en structures tétraédriques empilées en feuillets. Des métaux tels que le magnésium, l'aluminium ou le fer sont également présents [4]. Les phyllosilicates constituant la fraction à grains fins des roches, des sédiments et des sols (fraction argileuse) qui donnent à l'argile une plasticité et qui la durcissent lors du séchage [5]. Toutefois, l'argile contient souvent, en plus des phyllosilicates, d'autres minéraux tels que les carbonates, les feldspaths, le quartz, ainsi que des hydroxydes de fer et d'aluminium. L'absence de plasticité de ces minéraux a conduit à leur désignation comme « constituants non-argileux » ou « minéraux accessoires » [6-8]. Pour ces raisons, de nombreuses initiatives ont été mises en place afin de purifier les argiles brutes.

## **I.2. Morphologie et structure cristalline des argiles**

Deux unités principales constituent la structure des argiles qui sont [9-11] :

### **I.2.1. Couche tétraédrique**

La structure cristallographique de base est constituée d'un groupement  $\text{SiO}_4$ , dans lequel un atome de silicium est entouré de quatre atomes d'oxygène formant un tétraèdre (Figure I.1(A)). Les tétraèdres sont reliés par le partage des oxygènes en mailles hexagonales (Figure I.1(B)). Les structures hexagonales sont disposées en une configuration double. Dans les matériaux phyllosilicates, Les tétraèdres s'assemblent pour constituer des feuillets composés de six unités tétraédriques. Tous les atomes d'oxygène non partagés sont orientés dans une même direction.



**Figure I.1** : Arrangement des atomes dans une unité tétraédrique de silice (A) et organisation des unités au sein d'un feuillet tétraédrique (B) [12].

### I.2.2. Couche octaédrique

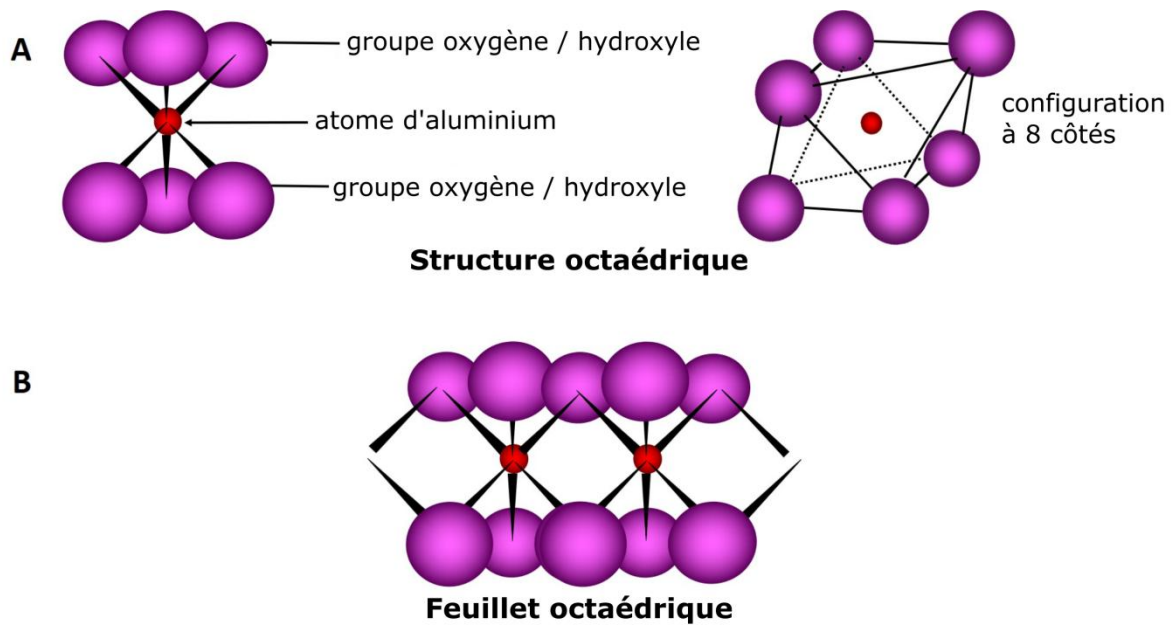
Le feuillet octaédrique se compose de deux plans d'OH ou O et utilise deux structures de base qui sont :

#### I.2.2.1. Structure de brucite

Dans la brucite (ou hydroxyde de magnésium  $Mg(OH)_6$ ), toutes les positions cationiques sont occupées, ce qui en fait un minéral trioctaédrique de charge nulle. Cela résulte du partage de la charge positive des trois ions magnésium (+2) avec la charge négative portée par les six ions hydroxyde (-1).

#### I.2.2.2. Structure de gibbsite

Dans cette structure l'atome d'aluminium remplace le magnésium pour donner l'hydroxyde de l'aluminium  $Al_2(OH)_6$ , cependant dans cette configuration, l'aluminium occupe deux positions sur trois.



**Figure I.2 :** Agencement des atomes d'un octaèdre (A) et organisation des octaèdres dans un feuillet octaédrique (B) [12].

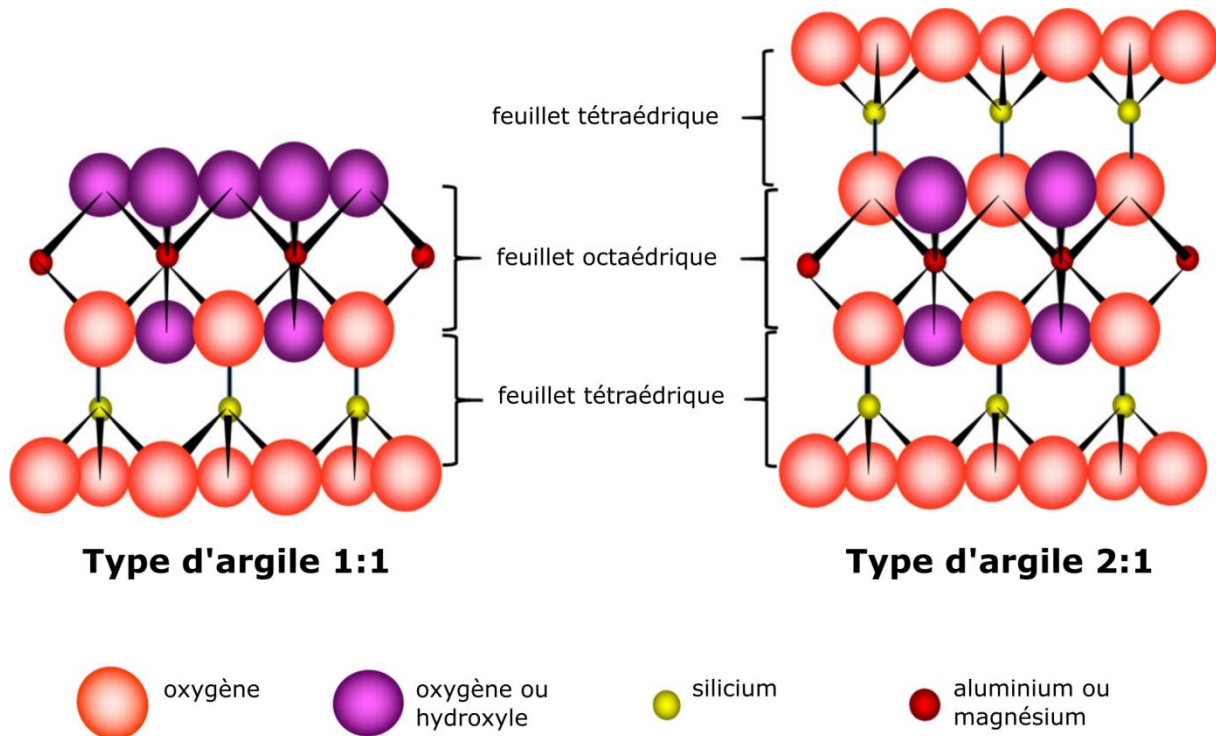
Les tétraèdres s'associent aux octaèdres pour former des couches, lesquelles peuvent être neutres ou présenter une charge négative, Cette charge est équilibrée par des cations situés dans l'espace entre les couches, appelé espace interfoliaire. Ces cations peuvent facilement migrer hors de cet espace et être substitués par d'autres cations [13].

En résumé :

- Les plans sont constitués d'atomes.
- Les plans atomiques s'assemblent pour donner naissance aux feuillets tétraédriques ou octaédriques.
- Les feuillets résultent de l'association de ces différentes couches.
- L'assemblage de plusieurs couches conduit à la formation du cristal.

### **I.2.3. Classement des phyllosilicates**

Les phyllosilicates peuvent être divisés en 3 catégories (groupes) selon l'organisation des couches tétraédriques et octaédriques ainsi que le caractère de la couche octaédrique on peut trouver plusieurs sous types (sous-groupes) dans chaque catégorie des phyllosilicates qui sont comme suit :



**Figure I.3** : Organisation des couches des minéraux d'argile silicatée de type 1:1 et 2:1 [12].

### I.2.3.1. Type 1:1

C'est un groupe de minéraux connus sous le nom de minéraux T/O ou 1/1, Il s'agit d'une structure dans laquelle un feuillet tétraédrique est disposé face à un feuillet octaédrique, avec un espacement interlamellaire d'environ 7,1 Å [14 ,15].

Cette argile est utilisée en céramique, en réfractaires, dans l'industrie papetière, en produits de beauté, pour traiter les troubles digestifs en absorbant les toxines, et, sous forme calcinée, pour combattre le puceron cendré du pommier [15 ,16]. Selon le nombre de la couche octaédrique dans ce groupe on trouve plusieurs types (sous groupes) :

#### I.2.3.1.1.Kaolinites

De composition chimique  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , Pauling (1930) a été le premier à décrire la structure cristalline de la kaolinite [17 ,18], Cette argile appartient à la famille des dioctaédriques ; ses feuillets élémentaires sont formés d'une couche tétraédrique à base de silice, surmontant une couche octaédrique composée d'hydroxyde d'aluminium [15]. Le feuillet est électriquement neutre et caractérisé par sa capacité d'échange ionique faible [19 ,20].

#### I.2.3.1.2.Serpentines

Sa composition chimique est  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , les cations Al sont remplacés par des cations Mg, et les minéraux adoptent une structure trioctaédrique [18]. Sont des minéraux en couches trioctaédriques 1:1 riches en Mg [16]. Bien que les minéraux de serpentine soient généralement instables et tendent

à s'altérer en d'autres silicates, ils peuvent rester stables dans des sols présentant un pH élevé et des activités spécifiques de  $Mg^{2+}/Si(OH)_4$ . Cette stabilité relative permet aux minéraux de serpentine d'influencer la composition argileuse des sols, où ils peuvent se transformer en d'autres types d'argiles, tels que la smectite et la vermiculite [21-23].

### **I.2.3.2. Type 2:1**

La structure dite T-O-T correspond à une superposition dans laquelle une couche octaédrique, généralement constituée d'ions aluminium, est insérée entre deux couches tétraédriques. La distance entre les feuillets varie de 9,4 à 17Å. Il s'agit du talc, des smectites, du mica et des vermiculites [24].

#### **I.2.3.2.1. Talc et pyrophyllite**

La pyrophyllite, un minéral dioctaédrique de formule  $Al_2Si_2O_{10}(OH)_2$ , et le talc, un minéral trioctaédrique de formule  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ , Ils diffèrent par l'occupation de leurs sites octaédriques. Dans le talc, Les sites octaédriques sont entièrement remplis par des ions magnésium ( $Mg^{2+}$ ), tandis que dans la pyrophyllite, seuls deux sur trois le sont par des ions  $Al^{3+}$ . Ces deux minéraux se trouvent principalement dans les roches métamorphiques, notamment les schistes [16 ,25]. Leur structure est électriquement neutre, ce qui signifie qu'ils n'ont pas besoin de cations pour équilibrer la charge dans l'espace interfoliaire [3].

#### **I.2.3.2.2. Mica**

Les micas sont des minéraux phyllosilicates de type T-O-T, subdivisés en deux catégories principales selon la nature de leur couche octaédrique, en couche di octaédrique en trouve la Muscovite de formule  $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$  et l'illite de formule chimique  $K_{0.5}(Al_{0.5}Si_{3.5}O_{10})(OH)_2$  et en couche trioctaédrique en trouve la Phlogopite sous la formule  $KMg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$ . En général, les micas trioctaédriques montrent une occupation complète des trois sites octaédriques, tandis que dans les micas dioctaédriques, un site est souvent vacant. Les études de structure montrent des variations dans la distribution des cations, avec certains micas affichant une distribution ordonnée entre les différents sites octaédriques [26-28].

#### **I.2.3.2.3. Vermiculite**

De formule chimique  $((Mg,Fe^{2+})_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$  est généralement trioctaédrique et présente des couches 2:1 séparées par des cations hydratés. Sa charge de couche négative, due à la substitution de  $Al^{3+}$  pour  $Si^{4+}$ , est plus élevée que celle de la smectite et plus faible que celle des micas. Les cristaux de vermiculite sont souvent suffisamment grands pour permettre des études structurales détaillées. Un désordre de superposition des couches crée des traînées dans le motif de diffraction, surtout pour la vermiculite Mg. Les vermiculites ne sont pas sensibles à la solvatation ; il est donc conseillé de les saturer au préalable avec du  $MgCl_2$  pour leur conférer un caractère Mg plus stable [29 ,30].

#### **I.2.3.2.4. Smectite**

Le terme « smectite » provient du mot grec ancien « Sméktos », signifiant « savon ». Les smectites se développent essentiellement dans des milieux confinés, où l'altération des roches mères permet la conservation de cations comme le magnésium et le fer. Elles sont également présentes dans les cendres volcaniques déposées en milieu marin [31]. La smectite se présente exclusivement sous la forme de particules extrêmement fines. Sa structure a été décrite pour la première fois par Hoffman, Endell et Wilm en 1933 [32]. Les smectites sont des phyllosilicates 2:1, la forme dioctaédrique se présente sous forme de montmorillonite (sodium ou calcium), et la saponite (magnésium montmorillonite) est la smectite trioctaédrique [16], Elle présente une charge négative de couche, généralement comprise entre 0,2 et 0,6 par demi-cellule unitaire. La structure des smectites est comparable à celle des autres phyllosilicates de type 2:1, avec toutefois des différences au niveau de la charge de la couche et de l'hydratation des cations présents dans l'espace interfoliaire. La couche octaédrique peut être majoritairement occupée par des cations trivalents, formant les smectites dioctaédriques, ou par des cations divalents, constituant les smectites trioctaédriques. Une grande variété de cations peut occuper les positions tétraédriques, octaédriques et interfoliaires, influençant ainsi les propriétés physiques des smectites telles que le gonflement et le comportement rhéologique [33-35].

Les smectites se distinguent par des critères de classification basés principalement sur la valeur de la charge interfoliaire, qui résulte du bilan des substitutions isomorphiques. Cette charge peut provenir d'un déficit au sein de la couche tétraédrique ou octaédrique, et son origine influence le type d'occupation de la couche octaédrique, qu'elle soit dioctaédrique ou trioctaédrique [24 ,36]. Dans le cas des smectites, le déficit de charge est relativement faible. Une caractéristique notable des smectites est leur aptitude à retenir des molécules d'eau, des composés organiques, et d'autres substances dans leur espace interfoliaire. Le nombre de couches d'eau présentes dans l'espace interfoliaire dépend à la fois de l'humidité relative ambiante et de la nature des cations interfoliaires [35].

En conditions normales d'humidité relative, les smectites possèdent généralement une à deux couches d'eau dans leur espace interfoliaire, ce qui correspond à une distance basale (001) d'environ 12,5 ou 15 Å, chaque couche d'eau ajoutant environ 2,5 Å par rapport à l'illite. Le niveau d'hydratation des smectites est influencé à la fois par le type de cations présents entre les feuillets et par le taux d'humidité de l'environnement. De plus, la distance basale peut être augmentée en remplaçant l'eau interfoliaire par un composé organique [37].

#### **I.2.3.3. Type 2 :1:1**

Les chlorites sont des phyllosilicates de superposition 2:1:1 comprenant au moins 16 espèces minérales aux compositions chimiques variées. Leur structure est formée d'une couche 2:1 (deux

feuillet tétraédrique entourant un feuillet octaédrique) alternant avec une couche octaédrique de gibbsite ou de brucite [38].

### **I.3. Bentonite et la montmorillonite**

#### **I.3.1. Bentonite**

C'est une roche argileuse significative, Cette roche est principalement constituée d'argiles très colloïdales et plastiques, naturellement riche en montmorillonite, En plus de celle-ci, la bentonite peut également renfermer du quartz cristallin, de la cristobalite et du feldspath.

La bentonite se distingue par sa grande capacité d'adsorption, son pouvoir d'échange ionique, et son aptitude au gonflement [39], ainsi que par ses propriétés rhéologiques particulières, telles que la thixotropie. Grâce à ces propriétés, La smectite est largement utilisée dans divers secteurs industriels, tels que le forage pétrolier, la fonderie, la fabrication de céramiques, ainsi que dans l'industrie pharmaceutique [11 , 40] et le traitement des eaux [41]. Il existe différents types de bentonites, riches en sodium, calcium, potassium ou magnésium [42]. À l'état naturel, la bentonite se présente sous forme de particules très fines, avec une couleur variant selon les minéraux et impuretés qu'elle contient, souvent blanche, grise ou légèrement jaune. Pour s'adapter à des usages spécifiques, la bentonite brute est souvent activée, soit par traitement alcalin pour améliorer sa capacité de gonflement, soit par activation acide pour augmenter sa porosité et sa capacité d'adsorption [11, 16, 40].

#### **I.3.2. Montmorillonite**

Il s'agit d'un minéral identifié pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne, en France [43]. La montmorillonite est une smectite constituée de feuillets élémentaires de type 2:1, entre lesquels se trouvent des molécules d'eau. Sa structure cristalline est monoclinique, avec des paramètres de maille variant selon la nature des cations octaédriques présents. La structure de base, suit une formule générale  $(\text{Na,Ca})_x(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , où Na et Ca représente les cations échangeables [44].

Les feuillets de montmorillonite se composent de deux types de structures : les feuillets tétraédriques et octaédriques. Les feuillets tétraédriques sont formés de groupements  $\text{SiO}_4$ , dans lesquels un atome de silicium, tétravalent, est situé au centre d'un tétraèdre, avec les atomes d'oxygène aux sommets. Ces feuillets sont liés les uns aux autres par le partage de trois coins des tétraèdres, formant ainsi un réseau hexagonal. Les feuillets octaédriques, quant à eux, sont constitués d'atomes trivalents ou bivalents comme l'aluminium (Al) ou le magnésium (Mg), placés au centre de cavités octaédriques entourées par des atomes d'oxygène ou des groupements hydroxyles (OH). La liaison entre les feuillets octaédriques et tétraédriques se fait par l'intermédiaire des plans d'oxygène ou d'hydroxyles, qui servent à la fois de base pour les tétraèdres et de sommet pour les octaèdres. Cette organisation structurelle confère à la montmorillonite ses propriétés spécifiques. En outre, la montmorillonite

présente une organisation multi-échelle, observable à différents niveaux de précision, ce qui explique les variations de ses propriétés physiques et chimiques. Les couches de montmorillonite peuvent s'assembler grâce à plusieurs types d'interactions, notamment les forces de Van der Waals, les interactions électrostatiques, ainsi que les liaisons hydrogène, contribuant à la stabilité et à la réactivité de ces argiles dans divers environnements.

La montmorillonite est le matériau de base utilisé dans la production de nanoclay [40 ,45].

#### **I.4. Propriétés physico-chimiques des minéraux argileux**

##### **I.4.1. Capacité d'échange cationique (CEC)**

C'est une caractéristique essentielle des minéraux argileux qui assure l'électroneutralité à l'interface solide-liquide. Les cations présents dans la solution se lient aux sites chargés de manière opposée sur la surface des argiles afin de neutraliser leurs charges électriques. La CEC représente la concentration totale des sites disponibles pour ces cations, exprimée en milliéquivalents par 100 grammes de minéral (meq/100g). La capacité d'échange cationique (CEC), qu'elle soit externe ou interne, est évaluée en quantifiant la quantité totale de cations indicateurs adsorbés après leur ajout en excès dans une suspension d'argile maintenue à pH constant, car elle dépend également de la protonation ou déprotonation des groupes silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH), qui se forme par hydrolyse de l'eau sur les surfaces latérales des feuillets d'argile. Ces groupes fonctionnels ont la capacité de capter ou de libérer des protons selon le pH, ce qui favorise l'échange des cations [14 ,46 ,47].

La montmorillonite, possède une CEC élevée, ce qui la rend particulièrement efficace pour échanger des cations avec ceux présents dans une solution. Cette capacité est en grande partie due à sa structure réticulaire, Ce phénomène est rendu possible grâce à la structure en feuillets séparés par des espaces interfoliaires, où sont présents de l'eau et des cations échangeables. En revanche, dans d'autres argiles comme les pyrophyllites, où les feuillets sont empilés sans espace interfoliaire, l'échange cationique est impossible. La capacité d'échange cationique de la montmorillonite est également influencée par la taille des particules, la présence de défauts structuraux et les liaisons rompues, tendant à s'accroître lorsque la taille des particules diminue [48 ,49].

La capacité d'échange interne, liée au déséquilibre de charges au sein de la structure des feuillets, joue un rôle essentiel. La montmorillonite présente généralement une capacité d'échange cationique comprise entre 70 et 160 meq/100 g, lui conférant une forte aptitude à fixer divers cations, notamment ceux des métaux lourds, des composés organiques et de certains hydrocarbures [50].

Cette propriété résulte de la substitution iso-morphique (CEC interne) des atomes dans les couches octaédriques et tétraédriques du minéral, générant un déficit en charge compensé par la présence de cations échangeables. Les liaisons faibles entre les feuillets, accentuées par la présence de molécules d'eau, permettent aux cations interfoliaires de s'échanger facilement avec ceux en solution, une caractéristique clé de l'efficacité des argiles en tant qu'échangeurs cationiques [36].

### **I.4.2. Propriétés colloïdales**

L'argile présente une colloïdalité due à la présence d'une charge négative dense à la surface de ses particules, entourée d'un nuage de charges opposées constitué d'ions positifs tels que  $H^+$  et divers cations métalliques ( $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ). En dispersion, ces charges négatives provoquent la répulsion des particules d'argile, les maintenant séparées dans le liquide [44, 47, 51, 52]. Cependant, l'ajout d'un acide ou d'un sel, qui libère des ions positifs, neutralise ces charges négatives, conduisant à la floculation, où les particules s'agglomèrent et se déposent. Ce processus est réversible, l'introduction de bases peut inverser la floculation en provoquant une dispersion des particules. Les différents cations influencent le comportement de l'argile : le sodium, par exemple, favorise la dispersion, tandis que le calcium et le magnésium, en raison de leur moindre hydratation, induisent une floculation plus énergique. Ces propriétés colloïdales sont essentielles dans les procédés de purification des argiles, permettant l'élimination des impuretés plus denses par sédimentation [44, 52].

### **I.4.3. Capacité de gonflement et degrés d'hydratation**

Le degré d'hydratation varie considérablement entre les différentes familles d'argiles, certaines ayant la capacité d'incorporer des molécules d'eau dans leur structure, ce qui provoque leur gonflement. Les smectites, vermiculites sont des minéraux interstratifiés (alternance de couches), appelés argiles gonflantes, possèdent des capacités d'expansion nettement supérieures à celles des autres argiles. Ces minéraux ont une structure en feuillets, et l'hydratation peut provoquer une augmentation de volume allant jusqu'à 95 % [13, 50]. Le pouvoir de gonflement de la montmorillonite dépend principalement de la charge des feuillets, du type et de la concentration des cations présents entre les couches, ainsi que des caractéristiques physico-chimiques propres au minéral. Ce processus est réversible, permettant à la montmorillonite de gonfler et de se contracter à plusieurs reprises sans perte de propriétés, tant que l'eau utilisée est pure et que le séchage n'est pas effectué à haute température. Les propriétés de gonflement dépendent également de la nature des cations présents, les cations plus petits et faiblement chargés favorisant un plus grand gonflement [54-57].

### **I.4.5. Surface spécifique**

La finesse des particules d'argile leur procure une grande surface spécifique relativement à leur volume, à l'origine de propriétés physico-chimiques remarquables [57]. Cette surface spécifique comprend à la fois la surface externe, située entre les particules, et la surface interne, correspondant aux zones situées entre les feuillets [14, 16]. La montmorillonite se distingue par une surface spécifique très importante, influencée par sa structure en feuillets. À l'état anhydre, ces feuillets sont accolés, mais en présence d'eau, ils s'écartent, rendant ainsi accessibles les surfaces internes [44, 50]. Cela résulte en une surface totale élevée, souvent mesurée à l'aide de la méthode BET. Cette méthode, bien qu'elle évalue moins souvent la surface totale en ne prenant en compte que la surface externe,

montre que la montmorillonite possède une surface interne significative, atteignant jusqu'à 700 m<sup>2</sup>/g. La surface externe, en comparaison, est plus modeste, représentant environ 80 m<sup>2</sup>/g [58-59].

### **I.5. Prétraitement des argiles**

La purification des argiles naturelles suit plusieurs étapes pour obtenir une argile de haute qualité. D'abord, les grosses particules solides sont éliminées, puis l'argile est broyée et lavée à plusieurs reprises pour éliminer les carbonates, matières organiques, oxydes et hydroxydes de métaux, qui cimentent souvent les particules d'argile. Les fines particules d'argile (la montmorillonite dans le cas de la bentonite) (<2 µm) sont ensuite séparées des phases cristallines non désirées (quartz, calcite, feldspath) après un séchage à 80°C pendant 24 heures. Les argiles naturelles, généralement associées à des matières non argileuses et à des composés organiques, subissent un traitement visant à affiner leur granulométrie, à éliminer les impuretés cristallines et à échanger les cations présents par des ions sodium (Na<sup>+</sup>) [60-62].

### **I.6. Modification des argiles**

Il existe diverses méthodes pour modifier les argiles et les minéraux argileux, notamment l'adsorption, l'échange ionique avec des cations organiques ou inorganiques, le greffage de molécules organiques, l'activation acide, le pontage par des cations polyhydroxométalliques, la polymérisation ou encore la calcination [3].

La méthode de modification est sélectionnée en fonction des applications visées et des exigences particulières associées à l'argile. Les complexes ainsi obtenus, qu'ils soient organo-argileux, inorgano-argileux ou inorgano-organo-argileux, présentent des propriétés exceptionnelles, notamment en termes d'adsorption et de catalyse [63 ,64].

#### **I.6.1. Echange cationique**

Une des méthodes de modification des argiles, et la plus fréquemment employée. Cette technique consiste à substituer les cations hydratés présents naturellement dans les montmorillonites par des cations organiques, tels que les ions alkylammonium comme la CTAB. Ce processus peut augmenter la distance interfoliaire, mais confère également à l'argile des propriétés hydrophobes, facilitant ainsi sa dispersion dans les milieux organiques [65 ,67].

#### **I.6.2. Intercalation**

Une autre méthode essentielle, permettant d'insérer des espèces chimiques comme des ions organiques ou des polymères entre les feuillets d'argile, elle est essentiellement appliquée pour augmentant l'espace interfoliaire et entraînant des déplacements des distances d(001) observables par diffraction des rayons X [68]. La bentonite est fréquemment privilégiée pour les modifications par surfactants grâce à sa large disponibilité, sa forte capacité d'échange cationique, sa surface spécifique

importante et ses propriétés de gonflement. Les formes sodiques de bentonite, grâce à leur nature hydrophile, sont privilégiées pour la création d'argiles organophiles [69].

### **1.6.3. Complexes organo- inorgano-argileux (COIA) et nanocomposite**

Ce sont des minéraux argileux transformés en argiles organophiles et modifiés par co-adsorption avec des espèces inorganiques (complexe hybride), telles que les oxydes métalliques. Cette méthode de modification des argiles améliore considérablement leurs performances en adsorption et en photocatalyse [70 ,71]. Les composites sont des matériaux formés de deux phases : une matrice continue qui assure la cohésion et le transfert des contraintes, et un renfort qui améliore les propriétés mécaniques et physiques. Les nanocomposites, une sous-catégorie de ces matériaux [72].

### **1.6.3. Nanocomposites à base d'argiles**

La recherche sur les composites de minéraux argileux incorporant des nanoparticules d'oxydes métalliques a commencé pendant la crise pétrolière des années 1970 (Vaughan, 1988) [73].

Les nanoparticules métalliques et leurs oxydes, telles que l'Ag, le ZnO et le TiO<sub>2</sub>, sont étudiées pour leurs propriétés antibactériennes en raison de leur grande réactivité. Cependant, leur taille peut poser des risques pour la santé et l'environnement. Pour atténuer ces dangers, on associe les nanoparticules à des matériaux inertes et stables, créant ainsi des composites avec des propriétés améliorées et novatrices [74-76].

De nombreuses études ont porté sur l'utilisation de la bentonite modifiée par des nanoparticules en tant que nanocomposite pour le traitement des eaux usées. Dans ce cadre, nous avons mené plusieurs recherches théoriques au cours des dernières années :

**Fatimah et al. (2011)** ont synthétisé un photocatalyseur ZnO/montmorillonite à partir de montmorillonite indonésienne par la méthode sol-gel. Ce photocatalyseur a démontré une efficacité accrue dans la dégradation du bleu de méthylène, attribuée à une dispersion homogène des particules de ZnO et à une réduction de l'énergie de la bande interdite. La réaction suit le modèle Langmuir-Hinshelwood [77].

**I. S. Al-Jobouri et al. (2013)** ont étudié l'adsorption de Rhodamine B sur de la bentonite irakienne, améliorée par l'ajout de nanoparticules et de Sodium Dodecyl Sulfate (SDS). Le taux d'élimination est passé de 79,3 % à 99,3 %. L'ajout de 0,05 g de TiO<sub>2</sub> et de ZnO a aussi permis d'augmenter ce taux, atteignant respectivement 98,9 % et 98,6 %. Les autres quantités et l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n'ont pas amélioré les résultats. Les mesures SEM ont confirmé la présence de nanoparticules sur les surfaces de bentonite [78].

Aussi **I. S. Al-Jobouri et al. (2013)** ont analysés l'efficacité de l'adsorption du rouge Congo par la bentonite, brut et modifiée. Caractérisées par FTIR et SEM, ces bentonites ont montré une meilleure adsorption du colorant avec les nanocomposites tels que ZnO, TiO<sub>2</sub> et HDMAB. Notamment, l'ajout

de 0,1 g de HDMAB a augmenté le taux d'élimination à 99,4 %, contre 81,3 % pour la bentonite pure, démontrant l'efficacité des modifications apportées [79].

**D.T. SPONZA et al. (2015)** ont combiné du ZnO nanométrique avec de la bentonite naturelle pour éliminer l'antibiotique ciprofloxacine (CP). Ils ont observé que 88 % de CP était dégradé par photocatalyse et 9 % éliminé par adsorption. Les isothermes d'adsorption ont révélé une adsorption efficace conforme aux modèles de Langmuir et de Dubinin–Radushkevich. Les produits de photodégradation étaient le fluorure, la quinoline et l'aniline. L'élimination maximale de CP (85 %) a été atteinte avec 6 mg/L de bentonite-ZnO nanométrique à un pH de 10,0 [80].

La recherche de **Murat Kiransan et al. (2015)**, a testé la photocatalyse du nanocomposite ZnO/Montmorillonite (ZnO/MMT) sous UV-A, UV-B et UV-C pour la décoloration du Disperse Red 54 (DR54). Le meilleur résultat a été obtenu sous UV-C. Les caractéristiques du nanocomposite ont été analysées par XRD, SEM, TEM, et adsorption d'azote. Un modèle de réseau neuronal a déterminé que le dosage de ZnO/MMT est le facteur le plus important pour l'efficacité de la décoloration [81].

Des nanocomposites de zinc/bentonite ont été synthétisés par **H. Pouraboulghasem et al. (2016)**, par échange d'ions alcalins. Les traitements ont montré que la bentonite seule n'était pas antibactérienne, mais que les composites ZnO/bentonite avaient une activité antibactérienne notable, particulièrement après 60 et 90 minutes de traitement. Les tests ont confirmé la sécurité de ces matériaux pour l'eau potable [82].

**K. Bahranowski et al. (2017)** ont étudiés La montmorillonite sodique purifiée par dialyse ou centrifugation a été utilisée pour créer deux types de composites argile/TiO<sub>2</sub> : l'un par pillage conventionnel et l'autre par mélange avec des micelles inversées contenant Ti oxo-hydroxy. La méthode de purification a principalement affecté les propriétés des montmorillonites pillées, mais peu celles des composites avec micelles inversées. L'efficacité des méthodes de purification pour la synthèse de composites est évaluée [83].

**Reddy B.H et al. (2017)** Ils ont synthétisé des nanoparticules de ZnO stabilisées par de l'alginate de sodium, qui ont ensuite été incorporées dans de la bentonite afin de former des nanocomposites. Ces derniers, dont la taille des particules varie entre 14 et 23 nm, présentent une résistance accrue contre des bactéries comme E. coli et S. aureus. Cette étude suggère que ces nanocomposites pourraient être utilisés dans des applications antibactériennes et semi-conductrices [84].

**Hakimi.B et al. (2018)** ont étudiés compare trois méthodes de production de nanocomposites ZnO/bentonite et leur efficacité photocatalytique. Les particules de ZnO sont bien dispersées sur la bentonite via la méthode de précipitation, mais pas avec les méthodes d'échange d'ions. Le composite obtenu par la méthode SSIE montre la meilleure performance photocatalytique, tout en étant simple, peu coûteux et rapide à produire [85].

**Omnia I. M. Ali et al. (2019)** ont utilisés le nanocomposite ZnO/bentonite sodique (nZnO-Bn) pour éliminer et préconcentrer le colorant bromo cresol purple (BCP) dans divers types d'eau. Il a montré une grande efficacité, avec une élimination de plus de 83 % après cinq cycles de recyclage. La méthode a permis de déterminer le BCP sur une large gamme de concentrations, et les récupérations étaient entre 90,34 % et 100,12 % [86].

**KaruppaiahSelvakumara et al. (2019)**, ont fabriqués Le nanocomposite Gd<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/ZnO/bentonite (GWZB) par hydrothermal et caractérisé. L'ajout de bentonite a amélioré l'absorption visible et réduit la bande interdite. Le GWZB a présenté une activité photocatalytique supérieure à celle du GWZ, grâce à une recombinaison moindre des électrons et des trous. Avec 20 mg de GWZB, la dégradation de la ciprofloxacine (CF) et du bisphénol-A (BPA) a atteint respectivement 97,9 % et 98,3 % après 60 minutes sous lumière visible. Le GWZB est stable et recyclable, offrant une bonne performance pour la photodégradation [87].

Les études de **I.Ulhaq et al (2021)**, utilise un composite TiO<sub>2</sub>/CTAB-Bt pour éliminer les polluants hydrocarbonés dans les eaux usées de raffinerie. Le matériau, fabriqué en chargeant du TiO<sub>2</sub> sur de la bentonite modifiée, a montré une élimination maximale de 94 % des hydrocarbures. En combinant l'adsorption et l'oxydation photocatalytique sous UV, une réduction de 93 % des hydrocarbures a été obtenue. Pour les eaux usées réelles, le composite a permis une diminution du COD allant jusqu'à 94 %. Cette méthode offre une solution efficace pour traiter les polluants des eaux usées de raffinerie [88].

**Olga Dlugosz et al. (2021)**, Ont développés un nanocomposite de bentonite/ZnO/CuO comme additif photocatalytique pour revêtements. Les tests ont montré que ce nanocomposite améliore les propriétés photocatalytiques. L'efficacité d'élimination du colorant était de 2,45 mg/g pour le plâtre et de 12,49 mg/g pour la peinture, avec une concentration initiale du colorant de 200 mg/dm<sup>3</sup>. Les processus d'adsorption et photocatalytique ont suivi un modèle de pseudo-second ordre, et l'équilibre d'adsorption était bien décrit par l'isotherme de Freundlich [89].

**Ahmed Abbas Obaid et al. (2021)** ont testés un nouveau nanocomposite ZnO-nanobentonite (ZnO/NB) a été synthétisé en utilisant le bromure d'hexadécyltriméthylammonium (HDTMA) comme surfactant. Ce nanocomposite s'est révélé être un adsorbant efficace pour éliminer le xylénol orange (XO) des solutions aqueuses. La caractérisation a révélé une augmentation de la surface spécifique suite à l'intégration des nanoparticules de ZnO. Dans des conditions optimales (pH 2, 15 mg d'adsorbant, 30 minutes), 97 % du colorant a été éliminé. L'adsorption a suivi le modèle de Langmuir, et le nanocomposite a démontré une grande stabilité, une adsorption rapide et une excellente réutilisabilité, ce qui en fait un adsorbant efficace pour le traitement des eaux usées [90].

**Jida, S.et al. (2023)** ont développé un adsorbant de bentonite activée au carbonate de sodium et un photocatalyseur ZnO/bentonite pour éliminer le colorant bleu de méthylène (MB) des solutions aqueuses. Les analyses ont indiqué que le modèle de Langmuir était le plus adapté pour décrire

l'adsorption, tandis que le modèle cinétique pseudo-second ordre correspondait bien aux données, suggérant un mécanisme de chimisorption. Le processus d'adsorption est endothermique et spontané. Bien que la capacité de désorption soit faible et que l'adsorbant perde de son efficacité avec le recyclage, le photocatalyseur ZnO/Bentonite@550(1:1) a montré une efficacité de dégradation du MB de 99,54 % [91].

**Desnelli, D et al. (2024)** ont modifié la bentonite en y incorporant du ZnO et ont évalué sa capacité à adsorber le phénol. Le bentonite-ZnO s'est révélé plus efficace que la bentonite activée, avec une bonne adéquation aux modèles d'adsorption de Langmuir et Freundlich. Les cinétiques d'adsorption ont montré un excellent ajustement au modèle d'ordre pseudo-deuxième. Le processus est spontané et endothermique, indiquant que le bentonite-ZnO améliore significativement l'adsorption du phénol [92].

**Références bibliographiques**

- [1] Moore, D. M., & Reynolds, R. J. (1989). X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals (pp. 332-pp).
- [2] Millot, G. (1963). Géologie des argiles, édition Masson.
- [3] Bergaya, F., & Lagaly, G. (2013). Handbook of clay science. Newnes.
- [4] Le Pluart, L. (2002). Nanocomposites, epoxyde, amine, montmorillonite: rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux (Doctoral dissertation, Lyon, INSA).
- [5] Guggenheim, S., & Martin, R. T. (1995). Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. Clays and clay minerals, 43(2), 255-256.
- [6] Greenland, D. J., & Hayes, M. H. B. (2016). The chemistry of soil constituents. New India Publishing Agency.
- [7] Brown, G. (1980). Associated minerals. In: Brindley, G.W., Brown, G. (Eds.), Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification. Mineralogical Society. London, pp.361–410.
- [8] Wilson, M. J. (1987). A handbook of determinative methods in clay mineralogy. Blackie, Glasgow, pp. 1–25.
- [9] Khenifi, A. (2010). Elaboration de matériaux a base d'argile, caractérisation et application a l'élimination des polluants organique ( Doctoral dissertation, université des sciences et de technologie d'Oron; P 10-11).
- [10] Ibn Ghazala, M. (2009). Synthèse des complexes Organo et inorgano-pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds (Doctoral dissertation).
- [11] Ouafa, T. (2015). Adsorption de certains micropolluants sur la montmorillonite de l'Ouest Algérien sodique et intercalée (Doctoral dissertation, Université Badji Mokhtar–Annaba).
- [12] Kumaragamage, D., Warren, J., & Spiers, G. (2021). La chimie du sol. Introduction à la science du sol: de la théorie à la pratique en sols canadiens.
- [13] Benguella, B. (2009). Valorisation des argiles Algériennes application a l'adsorption des colorants textiles en solution (Doctoral dissertation, Tlemcen-Algérie).
- [14] Bentahar, Y. (2016). Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse (Doctoral dissertation, Tétouan, Maroc)
- [15] Bouzidi, N. (2012). Influence des impuretés des kaolins sur les propriétés des produits de cuisson (Doctoral dissertation, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne).
- [16] ZEN, S. (2015). Etude des propriétés physico-chimiques des argiles de l'Est-Algérien. Application à l'adsorption des colorants de tannerie (Doctoral dissertation).
- [17] Theng B. K., G. Lagaly, & F. Bergaya. (2006). Handbook of clay science. Amsterdam: Elsevier.

- [18] Salles, F., Henry, M., & Douillard, J. M. (2006). Determination of the surface energy of kaolinite and serpentine using PACHA formalism comparison with immersion experiments. *Journal of colloid and interface science*, 303(2), 617-626.
- [19] Bailey, S. W. (Ed.). (2018). *Hydrous phyllosilicates: (exclusive of micas)* (Vol. 19). Walter de Gruyter GmbH & Co KG.
- [20] Deer, W.A., R.A. Howie, J. Zussman. (1962). *Rock-Forming Minerals*, vol. 3, Sheet Silicates, Wiley, New York.
- [21] Dirven, J.M.C., van Schuylenborch, J. and van Breemen, N. (1976) Weathering of serpentinite in Matanzas Province, Cuba: Mass transfer calculations and irreversible reaction pathways. *Soil Science Society of America Journal*, 40, 901-907.
- [22] Wildman, W.E., Jackson, M.L. and Whittig, L.D. (1968) Iron-rich montmorillonite formation in soils derived from serpentinite. *Soil Science Society of America Proceedings*, 32, 787-794.
- [23] Rabenhorst, M.C., Foss, J.E. and Fanning, D.S. (1982) Genesis of Maryland soils formed from serpentinite. *Soil Science Society of America Journal*, 46, 607-616.
- [24] Decarreau, A. (1990). *Matériaux argileux: Structure, propriétés et applications*. Société française de Minéralogie et de Cristallographie et Groupe Français des Argiles.
- [25] Ghazala Meryem, I. B. N. (2009). *Synthèse des complexes organo-pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds* (Doctoral dissertation, Thèse de doctorat de l'Université Mohammed V–Agdal, Faculté des Sciences Rabat).
- [26] Brigatti, M. F., Guggenheim, S., Mottana, A., Sassi, F. P., & Thompson, J. B. (2002). Micas crystal chemistry and metamorphic petrology. A. Mottana, F.P. Sassi, J.B. Thompson, and S., Guggenheim, Eds., *Micas: Crystal Chemistry and Metamorphic Petrology*, 46, 1-100.
- [27] Fanning, D. S., Keramidas, V. Z., & El-Desoky, M. A. (1989). Micas. *Minerals in soil environments*, 1, 551-634.
- [28] Bailey, S. W. (1984). Crystal chemistry of the true micas. *Micas*, 13, 13-60.
- [29] Vahedi-Faridi, A., Guggenheim, S., 1999b. Structural study of monomethylammonium and dimethylammonium-exchanged vermiculite. *Clays and Clay Minerals* 47, 338–347.
- [30] Slade, P.G., Dean, C., Schultz, P.K., Self, P.G., 1987. Crystal structure of a vermiculite anilinium intercalate. *Clays and Clay Minerals* 35, 177–188.
- [31] Grim, R.E. et Güven, N. (1978). *Bentonites Developments in Sedimentology*, vol. 24. Elsevier, Amsterdam, 256p.
- [32] Amirouche, L. (2011) *Etude du pouvoir de sorption du cuivre (II), du Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes*. Mémoire de Magister. Tizi-Ouzou.
- [33] Güven, N., 1992. Molecular aspects of clay-water interactions. In: Güven, N., Pollastro, R.M. (Eds.), *Clay–Water Interface and its Rheological Implications*, CMS Workshop Lectures, vol. 4. The Clay Minerals Society, Boulder, CO, pp. 1–80.

- [34] Hendricks, S.B., Nelson, R.A., Alexander, L.T., 1940. Hydration mechanism of the clay mineral montmorillonite saturated with various cations. *Journal of the American Chemical Society* 62, 1457–1464.
- [35] Mac Ewan, D.M.C., Wilson, M.J., 1980. Interlayer and intercalation complexes of clay minerals. In: Brindley, G.W., Brown, G. (Eds.), *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification*. Mineralogical Society, London, pp. 197–248.
- [36] Caillère, S., Hénin, S., Rautureau, M. (1982 a). *Minéralogie des argiles, volume 1 : Structure et propriétés physico-chimiques. inra actualité scientifiques et agronomiques* ed Masson, 184p.
- [37] L. Bouna. (2012) *Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO<sub>2</sub> en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organique des milieux aqueux*. Thèse de Doctorat. Toulouse.
- [38] Konta, J. (2009). Phyllosilicates in the sediment-forming processes: weathering, erosion, transportation, and deposition. *Acta Geodyn. Geomater*, 6(1), 13
- [39] Bouras.O., «propriétés adsorbants d'argile pontées organophiles: synthèse et caractérisation», Thèse de doctorat d'université de Limoger, p 23- 24, ( 2003).
- [40] Zoveidavianpoor, M. (Ed.). (2018). *Current topics in the utilization of clay in industrial and medical applications*. IntechOpen.
- [41] Pandey, S. (2017). A comprehensive review on recent developments in bentonite-based materials used as adsorbents for wastewater treatment. *Journal of Molecular Liquids*, 241, 1091-1113.
- [42] Grim. R.E., (1968) *Clay Mineralogy*, McGraw-Hill, New York, 2nd Edition.
- [43] Bouazza. F., «Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées», Thèse d' Université Abou BekrBelkaid Tlemcen, pp 9-11, (2012).
- [44] Belbachir, I. (2018). *Modification de la Bentonite de Maghnia et Applications dans l'adsorption de colorants textiles et de métaux lourds (Doctoral dissertation, 23-10-2018)*.
- [45] Murray, H. H. (2006). *Applied clay mineralogy: occurrences, processing and applications of kaolins, bentonites, palygorskitesepiolite, and common clays*. Elsevier.
- [46] Ghayaza. M., (2012) *Réactivité argiles-polluants métalliques : simulation des barriers argileuse des sites de stockages déchets*. Thèse de Doctorat ; Orléans.
- [47] Zenasni, M. A. (2015). *Synthèse et caractérisation des nanocomposites biodégradables élaborés par trois procédés (intercalation en solution, polymérisation in situ et par voie fondue)*. Université de Lorraine.
- [48] Klug.H., P. et L. E. Alexander.,(1967).«X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials», New York, J. Wiley 716
- [49] Déribéré, M., & Esme, A. (1951). *La bentonite* (224 p.). Paris : Dunod.
- [50] Sakrane. S., (2014). « Préparation, caractérisation et réactivité catalytique des nanoparticules d'or supportées sur argile », Thèse de Magister Université de Ferhat Abbas Stif-1 (ALGERIE),

- [51] Belaidi, N. (2010). Thèse magister, université Abou BekrBelkaid, Tlemcen.
- [52] Touati.S., (2007). « Synthèse et caractérisation des hydroxydes double lamellaire de type [Mg-Al] et [Zn-Al] », Mémoire de magister USTO
- [53] El-Batouti.M., Sadek.O.O., Assaad.F.F., (2003). *Colloid and Interface Science* 259 223,
- [54] Calvet.R., (1973) Hydratation de la montmorillonite et diffusion des cations compensateurs. *Ann. Agronomie*, 24 (1), 77-133
- [55] Klug.H., Alexander.P. et L. E.,(1967). «X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials», New York, J. Wiley 716
- [56] Ennajih, H. (2014). Synthèse de nouveaux surfactants pour la modification des argiles, étude et caractérisation des nanocomposites et biocomposites produits, these de doctorat.
- [57] Velde.B., *Origin and mineralogy of clays, Clays and the environment*, Springer, (1995).
- [58] GAMMOUDI.S., (2012). Interaction Bentonite-Tensioactif: Application à la fixation des ions nitrate et fluorure (these de doctorat), UNIVERSITE DE TUNIS EL MANAR.
- [59] Le Pluart, L. (2002). Nanocomposites, epoxyde, amine, montmorillonite: rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux (Doctoral dissertation, Lyon, INSA).
- [60] Šucha, V., Kraus, I., 1999. Natural microporous materials of central Slovakia. In: Misaelides, P., Macasek, F., Pinnavaia, T.J., Colella, C. (Eds.), *Natural Microporous Materials in Environmental Technology 1999*. Kluwer Academic Press, Dordrecht, The Netherlands, pp. 101–107.
- [61] Bahranowski, K., Gaweł, A., Klimek, A., Michalik-Zym, A., Napruszewska, B. D., Nattich-Rak, M., Serwicka, E. M. (2017). Influence of purification method of Na-montmorillonite on textural properties of clay mineral composites with TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Applied Clay Science*, 140, 75-80.
- [62] Robert, M. and Tessier, D. (1974). Méthode de préparation des argiles des sols pour études minéralogiques. *Ann. Agrom*, 25, 859.
- [63] Karnland.O., *Chemical and Mineralogical Characterization of the Bentonite Buffer for the Acceptance Control Procedure in a KBS-3 Repository*, in: in, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co, 2010.
- [64] IBN GHAZALA.M., synthèse des complexes organo et organo-pyrophyllites et leur application dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds. These de doctorat, université agdal, Rabat, (2009).
- [65] Favre, H., & Lagaly, G. (1991). Organo-bentonites with quaternary alkylammonium ions. *Clay Minerals*, 26(1), 19-32.
- [66] Lagaly, G. (1986). Interaction of alkylamines with different types of layered compounds. *Solid State Ionics*, 22(1), 43-51.
- [67] Wilkie, C. Zhu, A. J. Uhl, F. How do nanocomposites enhance the thermal stability of polymers? *Polym Preprint*. 42 (2001) 392.

- [68] Merinska, D., Malac, Z., Pospisil, M., Weiss, Z., Chmielová, M., Capkova, P., & Simonik, J. (2002). Polymer/clay nanocomposites based on MMT/ODA intercalates. *Composite Interfaces*, 9(6), 529-540.
- [69] Iqbal. M.J., Ashiq.M.N., Adsorption of dyes from aqueous solutions on activated charcoal, *J. Hazard. Mater.* 139 (2007) 57–66.
- [70] Jiang J. Q., Cooper C. & Ouki S. (2002), Comparison of modified montmorillonite adsorbents. Part I: Preparation, characterization and phenol adsorption, *Chemosphere*, 47, 711-716.
- [71] Hikaru Uno, Kenji Tamura, Hirohisa Yamada, Kiyoshi Umeyama, Tamao Hatta and Yusuke Moriyoshi (5 July 2009), Preparation and mechanical properties of exfoliated mica-polyamide 6 nanocomposites using sericite mica.
- [72] Benmabrouk, A. Elaboration de nanocomposites à base de whiskers cellulose et de polymère acrylique par polymérisation in situ, Doctorat de l'université de Grenoble Spécialité : IMEP2/ Mécanique des fluides, procédés, Énergétique, Et en cotutelle avec l'université de Sfax Spécialité : Chimie, (2011).
- [73] Vaughan, D.E.W., 1988. Pillared clays - a historical perspective. *Catal. Today* 2, 187–198.
- [74] MOTSHEKGA S C, RAY S S, ONYANGO M, MOMBA M N B J. Microwave-assisted synthesis, characterization and antibacterial activity of Ag/ZnO nanoparticles supported bentonite clay [J]. *Hazard Mater*, 2013, 15: 439–446.
- [75] Appendini P, Hotchkiss J H. Review of antimicrobial food packaging [J]. *Innovative Food Sci Emerg Technol*, 2002, 3: 113–126.
- [76] Pouraboulghasem, H., Ghorbanpour, M., Shayegh, R., & Lotfiman, S. (2016). Synthesis, characterization and antimicrobial activity of alkaline ion-exchanged ZnO/bentonite nanocomposites. *Journal of Central South University*, 23, 787-792.
- [77] Fatimah, I., Wang, S., Wulandari, D. (2011). ZnO/montmorillonite for photocatalytic and photochemical degradation of methylene blue. *Applied Clay Science*, 53(4), 553-560.
- [78] Bentonite, D. O. I., Tio, M. B. B. N., Zno, A. (2013). Adsorption study of rhodamin B dye on Iraqi bentonite and modified bentonite by nanocompounds TiO<sub>2</sub>, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and sodium dodecyl sulfate. *American Journal of Environmental Science*, 9(3), 269-279
- [79] Al-Jobouri, I. S., Dahir, A., & Al-Saade, K. A. (2013). Congo red adsorption on bentonite and modified bentonite. *Online International Interdisciplinary Research Journal*, 3, 62-78.
- [80] Sponza, D. T., Oztekin, R. (2015). Ciproxin removal from a raw wastewater by nanobentonite-ZnO: comparison of adsorption and photooxidation processes. *Recent Adv Environ Biol Eng*, 18-27.
- [81] Kıranşan, M., Khataee, A., Karaca, S., Sheydaei, M. (2015). Artificial neural network modeling of photocatalytic removal of a disperse dye using synthesized ZnO nanoparticles on montmorillonite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 140, 465-473.

- [82] Pouraboulghasem, H., Ghorbanpour, M., Shayegh, R., Lotfiman, S. (2016). Synthesis, characterization and antimicrobial activity of alkaline ion-exchanged ZnO/bentonite nanocomposites. *Journal of Central South University*, 23, 787-792.
- [83] Bahrnowski, K., Gaweł, A., Klimek, A., Michalik-Zym, A., Napruszewska, B. D., Nattich-Rak, M., Serwicka, E. M. (2017). Influence of purification method of Na-montmorillonite on textural properties of clay mineral composites with TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Applied Clay Science*, 140, 75-80.
- [84] Reddy, B. H., Kumar, T. M., & Lakshmi, V. V. (2017). Synthesis and characterization of sodium alginate stabilized nano-ZnO impregnated into bentonite clay. *Journal of Bionanoscience*, 11, 59-65.
- [85] Hakimi, B., Ghorbanpour, M., & Feizi, A. (2018). A comparative study between photocatalytic activity of ZnO/bentonite composites prepared by precipitation, liquid-state ion exchange and solid-state ion exchange methods. *Journal of Water and Environmental Nanotechnology*, 3(3), 273-278.
- [86] Ali, O. I., El Menofy, E. A., & Kandil, A. H. H. (2020). Synthesis, characterisation and application of ZnO-bentonite nanocomposite for preconcentration and spectrophotometric determination of trace amounts of bromocresol purple in water and wastewater samples. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 100(7), 746-763.
- [87] Selvakumar, K., Raja, A., Arunpandian, M., Stalindurai, K., Rajasekaran, P., Sami, P., & Swaminathan, M. (2019). Efficient photocatalytic degradation of ciprofloxacin and bisphenol A under visible light using Gd<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> loaded ZnO/bentonite nanocomposite. *Applied Surface Science*, 481, 1109-1119.
- [88] Ulhaq, I., Ahmad, W., Ahmad, I., Yaseen, M., Ilyas, M. (2021). Engineering TiO<sub>2</sub> supported CTAB modified bentonite for treatment of refinery wastewater through simultaneous photocatalytic oxidation and adsorption. *Journal of Water Process Engineering*, 43, 102239.
- [89] Długosz, O., Wąsowicz, N., Szostak, K., Banach, M. (2021). Photocatalytic properties of coating materials enriched with bentonite/ZnO/CuO nanocomposite. *Materials Chemistry and Physics*, 260, 124150.
- [90] Obaid, A. A., Tameemi, H. M. A., Hameed, K. K. (2021). Fabrication of ZnO/nanobentonite as a new efficient adsorbent for rapid elimination of xylenol orange dye. *Periodicals of Engineering and Natural Sciences*, 9(1), 346-360.
- [91] Jida, S. M., Zerefa, E. A. (2023). Preparation and photocatalysis of ZnO/bentonite based on adsorption and photocatalytic activity. *Materials Research Express*, 10(3), 035502.
- [92] Desnelli, D., Rizkiani, D., Alfarado, D., Ferlinahayati, F., Yohandini, H., Fatma, F., Said, M. (2024). Adsorption Study on Phenol from Bentonite doped with Zinc oxide: Synthesis, Characterization, Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamic. *IJFAC (Indonesian Journal of Fundamental and Applied Chemistry)*, 9(2), 82-95.

# **Chapitre II**

## **Colorants synthétiques et Adsorption**

## II.1. Généralités sur les colorants

Un colorant est une substance qui permet de colorer durablement un matériau. Leur usage remonte aux premiers siècles de l'humanité, avec diverses applications telles que la teinture du papier, des textiles, du cuir, ainsi que la peinture. Ces colorants étaient issus de sources naturelles, comprenant des pigments inorganiques ainsi que des colorants organiques extraits de plantes.

En 1856 l'industrie des colorants synthétiques a commencé avec la découverte du premier colorant synthétique, La mauvéine, découverte par William Henry Perkin à partir de l'aniline (obtenue du goudron de houille) grâce à une réaction avec de l'acide sulfurique en présence de bicarbonate de potassium, a permis de teindre la soie en violet. Cette innovation a été suivie par d'autres, et au début du 20<sup>ème</sup> siècle l'utilisation des colorants naturels est presque disparue [1 ,2].

Un colorant est un composé organique aromatique, composée de chromophores, qui donnent la couleur, et d'autochromes, qui assurent la fixation [3].

Ces colorants se distinguent par leur aptitude à absorber la lumière dans la gamme du spectre visible (400 à 700 nm) est mesurée par un spectrophotomètre, Plus le groupe chromophore a une grande facilité à céder un électron, plus la couleur obtenue sera intense [4].

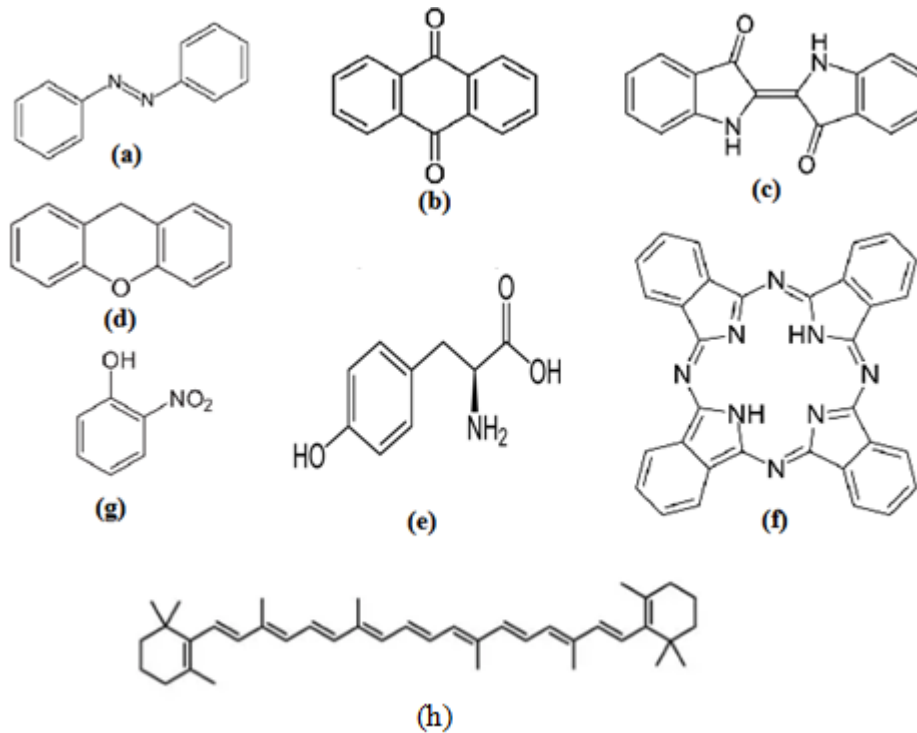
## II.2. Classification des colorants

Les colorants sont généralement classés en deux catégories, classification chimique par chromophores, et une classification tinctoriale selon leurs méthodes d'application [5].

### II.2.1. Classification chimique :

- **Colorants azoïques** : Représente la famille des colorants les plus répandues sur le plan d'application [6 ,7]. Ces colorants sont identifiés par le groupement azo (-N=N-) qui relie deux cycles benzéniques [8]. Les colorants azoïques offrent une large palette de couleurs (du jaune au noir) qui sont présents dans plusieurs classes de colorantstinctoriales : basiques, acides, directs, réactifs solubles dans l'eau, ainsi que des colorants dispersés et à mordant non ioniques, qui sont insolubles dans l'eau.
- **Colorants anthraquinoniques**: Possèdent des groupes chromophores anthraquinoniques (C=O), se compose de deux groupes carbonyles de part et d'autre d'un cycle benzénique [9].
- **Les colorants indigoïdes** : Leur principe actif est l'indole, un composé bicyclique azoté (C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N), présent dans certains escargots marins ainsi que dans la plante indigo [4 ,10].
- **Les colorants xanthène** : Le composé le plus connu de cette catégorie est la fluorescéine (C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>), réputée pour sa fluorescence intense. Peu utilisée comme teinture, cette molécule est néanmoins largement employée comme marqueur ou traceur [11].
- **Les phtalocyanines** : La structure de ces colorants est complexe, comportant un atome de cuivre au centre [8].

- **Les colorants nitrés et nitrosés** : Ces colorants possèdent une structure moléculaire simple, caractérisée par la présence d'un groupe nitro ( $\text{NO}_2$ ) en position ortho par rapport à un groupement électrodonneur [12].
- **Les caroténoïdes** : Ces teintures jaunes et rouges sont constituées de polyterpènes, parmi lesquels on trouve le  $\beta$ -carotène ( $\text{C}_{40}\text{H}_{56}$ ) [13].
- **Les Mélanines** : Les colorants naturels bruns et noirs résistants, dont la tyrosine ( $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_3$ ) constitue la structure de base, se trouvent dans la peau, les cheveux, les yeux ainsi que dans les plantes [14].



**Figure II.1:** Structures chimiques des colorants : (a) azoïques, (b) anthraquinones, (c) indigoïdes, (d) xanthènes, (e) la tyrosine, (f) phtalocyanines, (g) nitrosés, (h) Les caroténoïdes [15].

### II.2.2. Classification tinctoriales

Plusieurs catégories de colorants sont disponibles selon leurs applications et propriétés tinctoriales tel que (colorants directs, colorants réactifs, colorants dispersés...). Cependant, dans notre étude on s'intéresse sur les deux familles de colorants suivants :

- **Colorants acides ou anioniques** : Ces colorants se caractérisent par leur solubilité dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonate ( $-\text{SO}_3^-$ ) ou carboxylate ( $-\text{COO}^-$ ), Utilisés pour teindre des fibres animales à charge positive, comme la laine et la soie, ainsi que certaines fibres synthétiques modifiées telles que le nylon et le polyamide [5].



**Rouge acide 18** ( $C_{20}H_{11}N_2NaO_4S$ )



**jaune acide 23** ( $C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$ )

**Figure II.2** : exemples de colorants anioniques.

- **Colorants basiques ou cationiques** : ils sont généralement solubles dans l'eau, ont une structure moléculaire grosse et sont porteurs de charge positive. Ils présentent une affinité directe avec la laine et la soie, tout en pouvant également être appliqués sur le coton. Ils se distinguent par une teinte brillante mais une faible solidité sur les fibres. Toutefois, avec l'apparition des fibres acryliques, ces colorants ont trouvé une utilisation intéressante, offrant des nuances très vives et durables [16].



**Bleu de méthylène** ( $C_{16}H_{18}ClN_3S$ )



**Cristal violet** ( $C_{25}H_{30}ClN_3$ )

**Figure II.3** : Exemples de colorants cationiques.

### II.3. Domaine d'application et toxicité

Les colorants sont largement utilisés dans plusieurs activités industrielles, ces molécules organiques ont un rôle très important pour améliorer l'aspect des produits dans le marché dans plusieurs domaines d'application tel que l'industrie de textile (soie, laine, coton...) qui présente le premier secteur dans l'utilisation d'une large gamme des colorants, l'industrie du plastique, l'imprimerie, cosmétique, agroalimentaire, peinture.

Aujourd'hui, il existe plus de 100 000 colorants synthétiques, avec une production annuelle dépasse  $7 \times 10^5$  tonnes, la majorité sont principalement associés à la pollution de l'eau [17].

L'intensification de l'usage de ces molécules organiques augmente leur teneur dans les eaux usées industriels. Une fois évacués dans l'environnement, ils posent un problème majeur pour de nombreuses sociétés à travers le monde car ils sont très résistant à la biodégradation.

La toxicité des colorants varie selon leur structure chimique et leur mode d'application, d'après cela on distingue :

- **Toxicité sur la santé :** Les colorants synthétiques, tels que ceux de la série triphénylméthane comme le vert de malachite, peuvent causer des irritations cutanées et provoquent des dommages au système nerveux et au foie lorsqu'il est ingéré [18]. Les colorants azoïques, anthraquinoniques et naphthaléniques sont souvent associés à des réactions allergiques et à l'eczéma. Ceux contenant des amines présentent des risques cancérigènes, notamment pour la vessie. Par ailleurs, les colorants à base d'arsenic, tels que le vert de Scheele, peuvent provoquer des troubles digestifs, des irritations et certains types de cancers [19]. Enfin, l'utilisation fréquente de laques colorées a été associée à la granulomatose pulmonaire chez les femmes [8].

Généralement, les colorants ne sont pas toxiques en eux-mêmes, mais leurs métabolites peuvent l'être, notamment après dégradation en sous-produits d'oxydation. Les colorants azoïques, par exemple, peuvent devenir cancérigènes par la formation de dérivés aminés après rupture de la liaison azo, catalysée par des azoréductases présents dans le foie ou chez des microorganismes intestinaux anaérobies [20 ,21].

- **Toxicité sur la vie aquatique :** l'effet toxique sur les milieux aquatiques de certains colorants, entraînant la destruction de la vie aquatique. Par exemple, la fuchsine, à des concentrations supérieures à 1 mg/L, diminue l'activité des algues [22]. Par ailleurs, les effluents des industries utilisant des colorants chimiques entraînent divers types de pollution, notamment une augmentation de la DBO5 et de la DCO, ce qui diminue la capacité de réoxygénation des cours d'eau et perturbe la photosynthèse [23].

## II.4. Méthodes de dégradation des colorants

L'élimination des colorants organiques fait appel à des méthodes appropriées, car ils sont des polluants durables et difficilement dégradables.

Le traitement des eaux polluées par ces types de colorants est donc devenu une priorité. La recherche sur de nouvelles méthodes et l'optimisation des procédés existants, font donc l'objet d'un nombre considérable de travaux.

Dans le traitement des eaux usées colorées, les méthodes de dépollution les plus couramment utilisées se répartissent en trois catégories : physiques, chimiques et biologiques [24 ,25].

### II.4.1. Méthodes physiques

**Filtration sur membrane :** La nanofiltration et l'osmose inverse sont les techniques les plus courantes pour la fixation partielle des teintures et des petites molécules organiques [26], et l'osmose inverse reste le procédé le plus adaptée [27]. Ces procédés nécessitent un coût important, donc ils restent très limités dans leurs applications [28].

- **Adsorption** : Le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment employé pour éliminer les colorants présents dans les eaux, cette méthode est efficace que pour certains types de colorants, tels que les colorants cationiques [24].
- **Coagulation floculation** : c'est un processus physico-chimiques qui transforme les particules colloïdales en floccs plus grosses, ces derniers sont ensuite séparés par décantation suivies d'une filtration. Les coagulants inorganiques comme l'alun (Sulfate d'aluminium et de potassium) sont efficaces pour quelques colorants. Ce procédé ne convient pas pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques, et génère des boues nécessitant une réutilisation coûteuse [24,29].

#### II.4.2. Méthodes chimiques

Ces méthodes chimiques d'élimination des colorants permettent de décomposer ou de transformer les colorants en substances moins nocives, souvent par l'action d'agents oxydants puissants. Ces techniques demandent des coûts élevés d'énergie et en réactifs, Parfois, ce procédé engendre la formation de sous-produits toxiques dont la toxicité peut dépasser celle des colorants initiaux. Cela implique une limite pour leur efficacité et leur application à grande échelle [31]. Parmi ces méthodes, les procédés d'oxydation avancée sont particulièrement remarquables [30].

- **Les procédés Fenton et photo-Fenton** : Utilisent le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) et d'ions ferreux ( $Fe^{2+}$ ), avec ou sans lumière UV. La lumière UV aide à régénérer  $Fe^{2+}$  et à produire les radicaux hydroxyles ( $\bullet OH$ ).
- **L'ozonation et la peroxonation** : L'ozone ( $O_3$ ), ou le mélange ( $O_3$ ) avec le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ), peut produire des radicaux hydroxyles. L'efficacité est améliorée par l'activation UV.
- **La photocatalyse hétérogène** : Utilise un catalyseur solide (comme le dioxyde de titane  $TiO_2$ ) activé par la lumière UV pour produire des radicaux très oxydants

#### II.4.3. Méthodes biologiques

Elles consistent en l'utilisation de champignons, d'actinomycètes, d'algues, de levures et de bactéries. Même s'ils restent sensibles aux variations des conditions environnementales telles que le pH et la température, et la concentration en sels, ce qui limite leur efficacité dans des effluents industriels complexes et leur temps de traitement qui est souvent plus long que pour les procédés chimiques ou physiques [4,32]. Ils offrent néanmoins une alternative écologique intéressante pour l'élimination des colorants synthétiques dans les eaux usées.

## II.5. Adsorption

Aujourd'hui, l'adsorption est une technique de séparation largement utilisée dans les domaines de la dépollution et de la purification, notamment dans les industries pétrochimiques, pharmaceutiques et environnementales [8]. Définie pour la première fois en 1881 par Kayser [33], pour décrire le phénomène de fixation d'un gaz sur la surface d'un solide, contrairement au terme « absorption » qui définit la pénétration de la molécule de gaz dans le solide sans interagir [34].

L'adsorption est le phénomène de fixation sur une surface solide des molécules d'une phase liquide ou gazeuse. Cette fixation est influencée par la nature de l'adsorbant et l'adsorbat et cela se fait par plusieurs interactions, telles que les liaisons Van Der Waals, ioniques, hydrogènes, covalentes, et par transfert de charge [35 ,36].

L'adsorbant le plus couramment utilisé est le charbon actif, mais de nouveaux matériaux, sont également appliqués y compris des hybrides organique-inorganique, pour améliorer la capacité d'adsorption.

Au niveau de laboratoire, l'adsorption est étudiée par la méthode en "batch," qui implique l'agitation dans des réacteurs non continus des solutions d'adsorbat avec l'adsorbant jusqu'à l'équilibre.

### II.5.1. Types d'adsorption

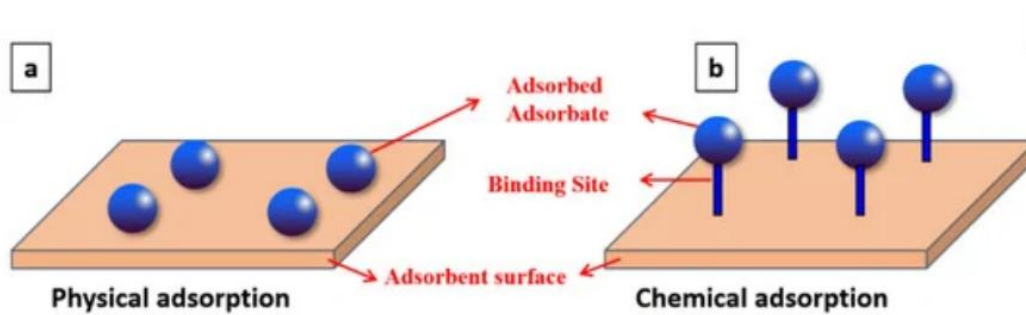
#### II.5.1.1. Physisorption

Repose sur les forces de Van der Waals exercées entre les molécules de l'adsorbat et les atomes à la surface de l'adsorbant solide [37]. Ce phénomène, dû aux atomes non symétrique du solide adsorbant, L'énergie d'interaction est faible, de l'ordre de 2 à 10 kcal/mol, favorisant la formation de plusieurs couches d'adsorbat due aux interactions adsorbat-adsorbat et peut impliquer une adsorption coopérative (**Figure II.1**) [38 ,39].

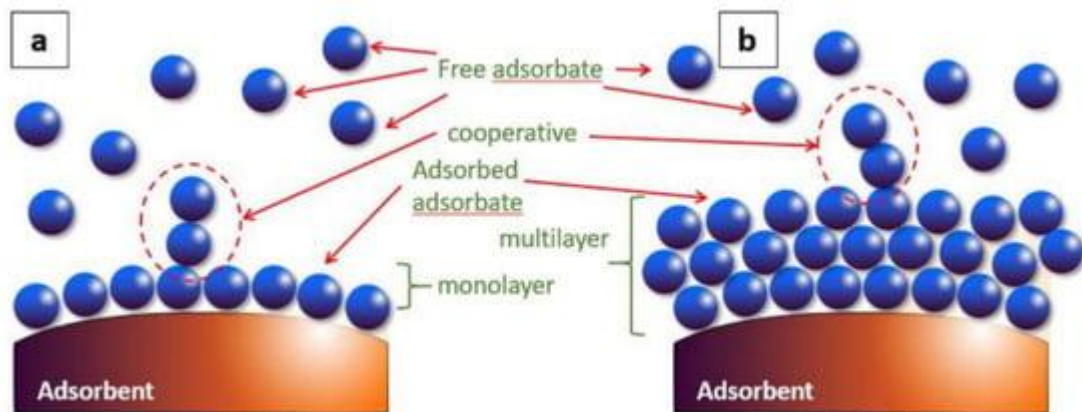
Dans ce type d'adsorption, le phénomène est réversible : en diminuant la pression ou en augmentant la température, les molécules adsorbées peuvent être désorbées [40 ,41].

#### II.5.1.2. Chimisorption

Dans le phénomène de la chimisorption la fixation des molécules d'adsorbat se fait par des liaisons chimiques covalentes ou ioniques avec les sites d'adsorbant, cela implique la modification de la structure des molécules adsorbées [40]. Ce type d'adsorption est souvent irréversible et forme une monocouche d'adsorbat. L'énergie libérée par la chimisorption est grande (entre 20 et 200 kcal/mol [37]).



**Figure II. 4** : Schéma explicatif du phénomène d'adsorption : (a) physique, (b) chimique [39].



**Figure II.5** : schéma explicatif de l'adsorption en monocouche, multicouche et coopérative [39].

## II.5.2. Facteurs influençant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbate est influencé par plusieurs paramètres essentiels

### II.5.2.1. Nature de l'adsorbate

Selon les règles de Lundelius, l'adsorption est considérée comme favorable lorsque les substances constituant l'adsorbate présentent une faible solubilité dans le solvant. En effet, pour qu'une molécule puisse s'adsorber à la surface d'un solide, elle doit d'abord libérer ses interactions avec les molécules du solvant. Ainsi, plus l'adsorbate est peu soluble, plus il est énergétiquement avantageux pour lui de migrer vers la surface de l'adsorbant [42].

### II.5.2.2. Nature de l'adsorbant

La capacité d'adsorption est liée aux propriétés propres de l'adsorbant, notamment ses caractéristiques acido-basiques, la nature de ses charges de surface, la porosité (volume et distribution des pores), ainsi que sa surface spécifique. Cette dernière augmente généralement lorsque la taille des particules diminue, offrant ainsi davantage de sites actifs pour l'adsorption [43].

### II.5.2.3. Potentiel d'Hydrogène

le pH optimal dépend de la charge du colorant et de la surface de l'adsorbant. De même, une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre chargée, car aucune répulsion entre les sites actifs et l'adsorbant est produite [45].

### II.5.2.4. Température

La vitesse d'adsorption est influencée par la température selon la loi d'Arrhenius, donc l'élévation de la température favorise la vitesse de réaction. Une augmentation de la température peut favoriser la diffusion des molécules adsorbées vers la surface du matériau, réduire la viscosité du milieu et augmenter l'énergie cinétique des molécules, facilitant ainsi leur interaction avec les sites actifs de l'adsorbant. Cependant, à des températures trop élevées, une désorption peut survenir en raison d'une diminution des forces d'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbant, limitant ainsi l'efficacité du processus d'adsorption [45].

### II.5.2.5. Mélanges

La présence d'autres substances dans la solution peut favoriser l'adsorption d'un adsorbant, soit inhiber l'adsorption, ce phénomène de mélange reste complexe à étudier. La capacité et l'efficacité ainsi que la rapidité de l'adsorption sont influencées par ces différents paramètres en fonction de l'adsorbant et de l'adsorbant utilisés [46].

## II.5.3. Cinétique d'adsorption

L'étude de la cinétique d'adsorption est essentielle pour mieux comprendre le transfert du soluté de la phase liquide vers la phase solide. Elle permet d'analyser le comportement de l'adsorbant ainsi que l'évolution de la quantité adsorbée au cours du temps. La quantité de soluté adsorbé à un instant donné ( $q_t$ ) peut être déterminée à l'aide de la relation suivante [47,48]:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) * V}{m} \dots \dots \dots \text{éq II.1}$$

$q_t$  : la quantité de soluté retenue à un instant donné  $t$  (mg/g).

$C_t$  : concentration résiduelle du soluté à l'instant  $t$  (mg/L).

$C_0$  : Teneur en soluté dans la solution au moment  $t=0$  (mg/L).

$V$  : Volume de la solution (L).

Plusieurs modèles ont été appliqués pour la modélisation de la cinétique d'adsorption :

### II.5.3.1. Modèle de pseudo premier ordre (PPO)

Le modèle cinétique du premier ordre est représenté par l'équation de Lagergren, présentée en équation II.2 [49].

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \dots\dots\dots\text{éqII.2}$$

$K_1$ : constant de vitesse du PPO ( $\text{min}^{-1}$ ).

$q_e$ : la quantité adsorbée à l'équilibre ( $\text{mg/g}$ ).

### II.5.3.2. Modèle de pseudo seconde ordre (PSO)

C'est le modèle de Ho et McKay est définie par l'équation II.3 [50].

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \dots\dots\dots\text{éqII.3}$$

$K_2$ : Constante cinétique du modèle d'ordre pseudo-second ( $\text{g mol}^{-1} \text{min}^{-1}$ ).

### II.5.3.3. Modèle de diffusion intraparticulaire

Selon l'équation II.4 Weber et Morris ont proposé la théorie de la diffusion intra-particulaire pour déterminer le mécanisme de diffusion [51].

$$q_t = K_{id}t^{\frac{1}{2}} + C \dots\dots\dots \text{éq II.4.}$$

$K_{id}$ : Constante cinétique de diffusion intra-particulaire selon Weber en ( $\text{mg/g min}^{\frac{1}{2}}$ )

$C$ : La constante est déterminée par l'épaisseur de la couche limite: plus la valeur de  $C$  est élevée, plus l'influence de cette couche est importante. Les auteurs ont relevé des ordonnées à l'origine négatives à divers niveaux d'intensité de mélange, ce qui suggère que la couche limite freine le processus de diffusion. Par contre, la majorité des études ont trouvé des intercepts positifs, ce qui indique que l'adsorption est rapide et à court terme [52, 53].

### II.5.3.4. Modèle d'Elovich

L'équation d'Elovich modélise principalement l'adsorption chimique sur des surfaces hétérogènes, sans fournir de détails précis sur le mécanisme d'interaction entre l'adsorbé et l'adsorbant. Le modèle est défini par l'équation II.5 [54].

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_e} \dots\dots\dots \text{Éq II.5.}$$

$\alpha$ : La vitesse initiale d'adsorption ( $\text{mg/g min}$ ).

$\beta$ : Constante associée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en ( $\text{g/mg}$ ) [49].

### II.5.4. Isothermes d'adsorption

Le graphique représentant la quantité adsorbée à l'équilibre sur le solide en fonction de la concentration résiduelle dans la phase liquide à température constante donne un moyen d'analyse pour mieux comprendre l'équilibre d'adsorption selon l'allure du modèle théorique approprié.

Selon (Giles et al., 1974) [55], un système de classification des isothermes d'adsorption en phase liquide a été décrit divisant toutes les isothermes en quatre types principales, selon la pente initiale de la courbe pour donner une interprétation théorique des isothermes.

#### **II.5.4.1. Isotherme de type S (sigmoïdale)**

L'allure de ce type présente un point d'inflexion. Cela est interprété par la présence d'un mécanisme combiné (mixte) d'adsorption, car l'augmentation de la concentration du soluté entraîne une élévation du taux d'adsorption. Par conséquent, une première couche de l'adsorbat couvre la surface de l'absorbant selon un premier mécanisme, après ces molécules adsorbées facilite la formation d'autres couches en adsorbat par attraction latérale, entraînant une adsorption de type coopératif [55-57]. Ce mode d'adsorption est fréquemment rencontré avec les smectites, notamment la montmorillonite, et parfois avec d'autres types d'argiles [57].

#### **II.5.4.2. Isotherme de type L (Langmuir)**

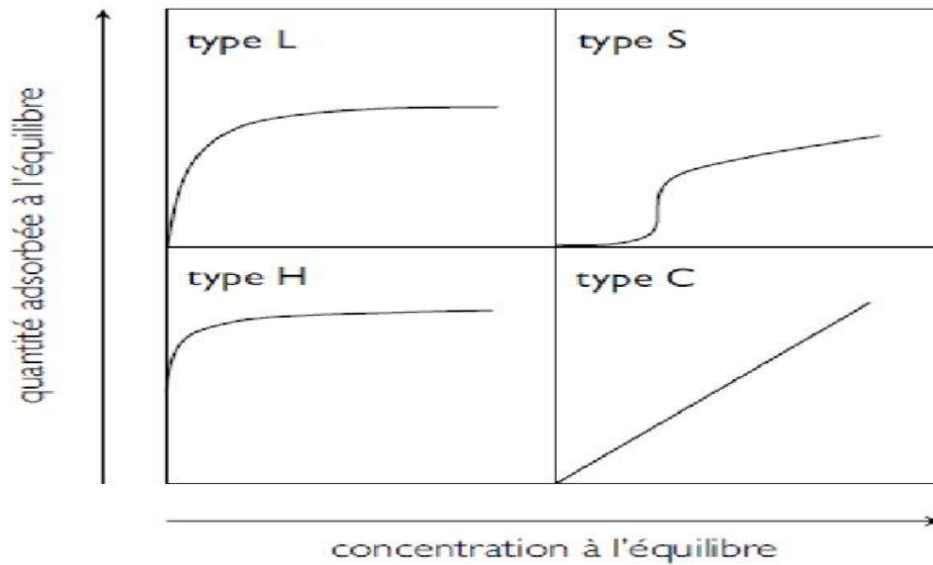
C'est le modèle standard de forme concave, ce modèle représente la diminution de l'adsorption avec l'augmentation de la concentration initiale en adsorbat. Cette observation s'explique par la réduction progressive des sites actifs au cours de l'adsorption, l'équilibre étant atteint lorsque se forme une monocouche. Ce modèle est applicable pour des solutions de faible concentration [58,59].

#### **II.5.4.3. Isotherme de type H (haute affinité)**

Si l'adsorbat a une grande affinité avec l'adsorbant, l'isotherme de type H est le modèle appliquée dans ce cas, il est représenté par une partie initiale presque verticale [60].

#### **II.5.4.4. Isotherme de type C (partition constante)**

L'allure de la courbe de cet isotherme est une ligne droite passe par l'origine, Dans ce cas, une compétition se présente entre le solvant et le soluté pour occuper les sites actifs de l'adsorbant, avec un partage constant [57].



**Figure II.6 :** Différents types d'isothermes d'adsorption en phase liquide selon la classification de Giles et al [61].

**II.5.5. Modélisation des isothermes d’adsorption**

Pour modéliser le phénomène et déterminer les paramètres d’adsorption, plusieurs modèles mathématiques ont été développés. Parmi eux, les modèles de Langmuir et de Freundlich sont les plus couramment utilisés, leur simplicité mathématique facilitant une représentation précise des isothermes d’adsorption à l’équilibre en phase aqueuse dans la majorité des cas [57-62].

**II.5.5.1. Modèle de Langmuir**

Ce modèle a été proposé en 1918 par Langmuir [63]. La validation de ce modèle pour le phénomène étudié implique que les sites d’adsorption sont homogènes et l’adsorption a une capacité maximale limitée (chaque site actif est récepteur d’une seule molécule de soluté), ces molécules fixées à la surface du solide forme une monocouche sans interaction entre eux. L’équation du modèle s’écrit comme suit [64-65]:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \dots\dots\dots \text{Éq II.6.}$$

$q_e$  : quantité adsorbées a l’etat d’équilibre (mg/g).

$q_m$  : quantité d’adsorption maximale (mg/g).

$C_e$  : Concentration du soluté (adsorbat) en phase liquide à l’équilibre (mg/L).

$K_L$  : coefficient d’adsorption de Langmuir (L/mg).

**II.5.5.2. Modèle de Freundlich**

Proposé par Freundlich. H en 1907 [66]. Si le modèle est applicable pour un phénomène étudié, on peut conclure que les surfaces adsorbantes ont des sites hétérogènes dont les énergies de fixation sont

variables avec une formation de plusieurs couches successives (multicouches) de soluté sur la surface de l'adsorbant, avec la possibilité d'interactions entre les molécules adsorbées (adsorbat-adsorbat) [67 ,68]. L'équation empirique de Freundlich est de la forme suivante [69].

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \dots\dots\dots \text{éq II.7}$$

$K_f$ : La constante de l'isotherme de Freundlich (mg/g) est associée à la capacité d'adsorption maximale en multicouches [70].

$1/n$  : Elle reflète l'intensité du phénomène adsorptif ainsi que le degré d'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant,

- Si ( $0 < 1/n < 1$ ), l'adsorption est dite favorable et définie par un isotherme de Freundlich favorable [71].
- Lorsque  $1/n > 1$ , l'isotherme est concave de type S présente une adsorption coopérative [57 ,71].
- Lorsque  $1/n = 1$  il est irréversible [72].

Les paramètres  $K_f$  et  $n$  dépendent également de la température.

## II.6. Thermodynamique d'adsorption

Dans tout phénomène d'adsorption, Les interactions physico-chimiques entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant s'effectuent avec un transfert d'énergie thermique (chaleur). Cet échange traduit la nature exothermique ou endothermique du phénomène.

- L'adsorption est exothermique lorsque l'établissement des liaisons entre l'adsorbat et l'adsorbant libère de l'énergie vers le milieu extérieur.
- Elle est endothermique lorsque l'adsorption nécessite une énergie pour vaincre des répulsions ou désorganiser des interactions préexistantes. [49 ,71].

La définition thermodynamique de l'équilibre d'adsorption est représentée par l'équation suivante :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (\text{éqII.8}) [72]$$

$\Delta G$ : variation d'enthalpie libre (j. mol<sup>-1</sup>).

$K_c$ : Coefficient de répartition de l'adsorption.

$R$ : la Constante des gaz parfaits (8,31447 J mol<sup>-1</sup> k<sup>-1</sup>).

$T$  : Température en °K.

Quand  $\Delta G^\circ < 0$  (donc  $K_c > 1$ ), la réaction est dite spontanée.

D'après le troisième principe de la thermodynamique on peut écrire :

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S \quad (\text{éq II.9})$$

$\Delta S$  : Différence d'entropie entre l'état initial et final ( $\text{j.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ).

$\Delta H$  : Différence d'enthalpie entre l'état initial et final ( $\text{j. mol}^{-1}$ ).

La valeur de la chaleur standard d'adsorption ( $\Delta H^{\circ}$ ), généralement obtenue par la relation de Van't Hoff [72]

$$\ln K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT} \quad (\text{éq II.10})$$

**Références bibliographique**

- [1] Oubagha, N. (2011). Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et adjuvants par des matériaux (Doctoral dissertation, Tizi-Ouzou).
- [2] Barka, N. (2008). L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté. Doctoral dissertation, Agadir, Morocco.
- [3] Swan, N. B., & Zaini, M. A. A. (2019). Adsorption of malachite green and congo red dyes from water: recent progress and future outlook. *Ecological chemistry and engineering S*, 26(1), 119-132.
- [4] Mansour, H. B., Boughzala, O., Dridi, D., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L., & Mosrati, R. (2011). Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau*, 24(3), 209-238.
- [5] Hedayatullah, M. (1976). Les colorants synthétiques. FeniXX.
- [6] Ganesh, R., Boardman, G. D., & Michelsen, D. (1994). Fate of azo dyes in sludges. *Water Research*, 28(6), 1367-1376.
- [7] Pandey, A., Singh, P., & Iyengar, L. (2007). Bacterial decolorization and degradation of azo dyes. *International biodeterioration & biodegradation*, 59(2), 73-84.
- [8] BELBACHIR, I. (2018). Modification de la Bentonite de Maghnia et Applications dans l'adsorption de colorants textiles et de métaux lourds (Doctoral dissertation, Tlemcen).
- [9] Li, H. H., Wang, Y. T., Wang, Y., Wang, H. X., Sun, K. K., & Lu, Z. M. (2019). Bacterial degradation of anthraquinone dyes. *Journal of Zhejiang University-SCIENCE B*, 20(6), 528-540.
- [10] Stevens, C. V. (2023). *Handbook of natural colorants*. John Wiley & Sons.
- [11] Derayea, S. M., & Nagy, D. M. (2018). Application of a xanthene dye, eosin Y, as spectroscopic probe in chemical and pharmaceutical analysis; a review. *Reviews in Analytical Chemistry*, 37(3), 20170020.
- [12] Klöckl, I. (2023). *Handbook of Colorants Chemistry: Dyes and Pigments Fundamentals*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG.
- [13] Novidzro, K. M., Wokpor, K., Fagla, B. A., Koudouvo, K., Dotse, K., Osseyi, E., & Koumaglo, K. H. (2019). Etude de quelques paramètres physicochimiques et analyse des éléments minéraux, des pigments chlorophylliens et caroténoïdes de l'huile de graines de *Griffoniasimplicifolia*. *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, 13(4), 2360-2373.
- [14] Josien, M. L., Fuson, N., Lebas, J. M., & Gregory, T. M. (1953). An infrared spectroscopic study of the carbonyl stretching frequency in a group of ortho and para quinones. *The Journal of Chemical Physics*, 21(2), 331-340.

- [15] Berkane, N. (2019). Développement et caractérisation de nouveaux adsorbants pour l'élimination des polluants organiques en solution aqueuse (Doctoral dissertation, Université Mouloud MAMMERRI Tizi-Ouzou).
- [16] Dusart, O., Marmier-Dussoubs, D., & Serpaud, B. (1991). Élimination de colorants industriels sur tourbe, celluloses greffées, sciure et charbons de bois. *La Tribune de l'eau*, 44(554), 15-22.
- [17] Saravanan, R., Sacari, E., Gracia, F., Khan, M. M., Mosquera, E., & Gupta, V. K. (2016). Conducting PANI stimulated ZnO system for visible light photocatalytic degradation of coloured dyes. *Journal of molecular liquids*, 221, 1029-1033.
- [18] Raval, N. P., Shah, P. U., & Shah, N. K. (2017). Malachite green "a cationic dye" and its removal from aqueous solution by adsorption. *Applied Water Science*, 7, 3407-3445.
- [19] Desoille, H., Scherrer, J., & Truhaut, R. (1990). Précis de médecine du travail. FeniXX.
- [20] Brown, M. A., & De Vito, S. C. (1993). Predicting azo dye toxicity. *Critical reviews in environmental science and technology*, 23(3), 249-324.
- [21] Naik, N. K., & Ganesh, V. K. (1992). Prediction of on-axes elastic properties of plain weave fabric composites. *Composites Science and Technology*, 45(2), 135-152.
- [22] Bringmann, G., & Kühn, R. (1959). Vergleichendewasser-toxikologische Untersuchungen an Bakterien, Algen und Kleinkrebsen. *Gesundheits-Ingenieur*, 4(80), 115-120.
- [23] Poots, V. J. P., McKay, G., & Healy, J. J. (1978). Removal of basic dye from effluent using wood as an adsorbent. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 926-935.
- [24] Hao, O. J., Kim, H., & Chiang, P. C. (2000). Decolorization of wastewater. *Critical reviews in environmental science and technology*, 30(4), 449-505.
- [25] Dos Santos, A. B., Cervantes, F. J., & Van Lier, J. B. (2007). Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresource technology*, 98(12), 2369-2385.
- [26] Taylor, S. (1996). Nature and measurement of anxiety sensitivity: Reply to Lilienfeld, Turner, and Jacob (1996). *Journal of Anxiety Disorders*, 10(5), 425-451.
- [27] Calabro, V., Pantano, G., Kang, M., Molinari, R., & Drioli, E. (1990). Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents, energy and exergy analysis. *Desalination*, 78, 257-277.
- [28] Van der Bruggen, B., Lejon, L., & Vandecasteele, C. (2003). Reuse, treatment, and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes. *Environmental science & technology*, 37(17), 3733-3738.
- [29] Vendevivere, P. C., Bianchi, R., & Verstraete, W. (1998). Traitement and creuse from the textile wet processing industry: Review of emerging technologie. *J. Chem. Technol. Biot*, 72.

- [30] Gogate, P. R., & Pandit, A. B. (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in environmental research*, 8(3-4), 501-551.
- [31] Zaviska, F., Drogui, P., Mercier, G., & Blais, J. F. (2009). Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue des sciences de l'eau*, 22(4), 535-564.]
- [32] Swamy, J., & Ramsay, J. A. (1999). The evaluation of white rot fungi in the decoloration of textile dyes. *Enzyme and microbial Technology*, 24(3-4), 130-137.
- [33] Kayser, H. (1881). Ueber die Verdichtung von Gasen an Oberflächen in ihrer Abhängigkeit von Druck und Temperatur. *Annalen der Physik*, 250(11), 450-468.
- [34] Cardot, C. (2010). Les traitements de l'eau: procédés physico-chimiques et biologiques. Ellipses.
- [35] Mechrafi, E. (2002). Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux. Doctorat, Université Mohammed V–AGDAL, Rabat, Maroc.
- [36] Montacer, H. (1999). Contribution à l'étude du devenir de la terbuthylazine dans le sol et l'eau. Doctorat d'Etat. Univ. Mohammed V, Faculté des Sciences-Rabat.
- [37] Barka, N. (2008). L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté. Université Ibn Zohr Faculté des Sciences d'Agadir, Maroc.
- [38] Sedira, N. (2013). Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes (Doctoral dissertation, University of Souk Ahras).
- [39] Nandiyanto, A. B. D. (2020). Isotherm adsorption of carbon microparticles prepared from pumpkin (*Cucurbita maxima*) seeds using two-parameter monolayer adsorption models and equations. *Moroccan Journal of Chemistry*, 8(3), J-Chem.
- [40] Derafa, G. (2018). Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée: Application à l'adsorption des colorants cationiques (Doctoral dissertation).
- [41] Ainane, T. (2011). Valorisation de la biomasse algale du Maroc: Potentialités pharmacologiques et Applications environnementales, cas des algues brunes *Cystoseira tamariscifolia* et *Bifurcaria bifurcata* (Doctoral dissertation, Faculté des Sciences Ben M'sik Université Hassan II Casablanca).
- [42] Weber, W. J. (1972). Physicochemical processes for water quality control.
- [43] Belkbir, Z. (2007) Valorisation des déchets agro-alimentaires cas des grignons d'olives. Mémoire Magister, Boumerdes.
- [44] Errais, E. (2011) Réactivité de surface d'argiles naturelles. Etude de l'adsorption des colorants anioniques. Thèse de doctorat. Strasbourg.

- [45] Foussard, J. N., Debellefontaine, H., & Besombes-Vailhe, J. (1984). Transfert de l'oxygène dans l'eau à température et pression élevées étude cinétique en réacteur agité par la méthode au sulfite. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 62(4), 513-520.
- [46] Blivet, C. (2021). Limites de la méthodologie d'Arrhenius pour la prévision du vieillissement thermique de matériaux polymères utilisés en câblerie (Doctoral dissertation, Université Clermont Auvergne)].
- [47] Bellir, K (2002) Caractérisation de la rétention du cuivre par des matériaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges. Thèse de Magistère, Constantine.
- [48] Monarrez, I.M. (2004) Rétention de pesticides dans les sols des dispositifs tampon, enherbés et boisés rôle des matières organiques. Thèse de doctorat, institue agronomique Paris – Grignon.
- [49] Aksas, H. (2013). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels (Doctoral dissertation, Université de Boumerdès-M'hamedBougara).
- [50] McKay, G., Ho, Y. S., & Ng, J. C. Y. (1999). Biosorption of copper from waste waters: a review. *Separation and Purification Methods*, 28(1), 87-125.
- [51] Weber Jr, W. J., & Morris, J. C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the sanitary engineering division*, 89(2), 31-59.
- [52] McKay.G., M.S. Otterburn, A.G. Sweeney, The removal of color from effluent using various adsorbents III silica: rate processes, *Water Res.* 14 (1980) 15–20.
- [53] Wu, F. C., Tseng, R. L., Juang, R. S. (2009). Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics. *Chemical engineering journal*, 153(1-3), 1-8.
- [54] Elovich, S. Y., Larionov, O. G. (1962). Theory of adsorption from nonelectrolyte solutions on solid adsorbents: 1. Simplified analysis of the equation of the adsorption isotherm from solutions. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Science*, 11, 191-197.
- [55] Giles, C. H., Smith, D., & Huitson, A. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of colloid and interface science*, 47(3), 755-765.
- [56] Limousin G, Gaudet J.P, Charlet L, Szenknet S, Barthèse V. Et Krimissa M (2007). Sorption isotherms : a review on physical bases, modelling and measurement, *Applied Geochemistry*, vol. 22, p 294-275.
- [57] Bouzid, S. (2008). Etude de la dynamique du phosphore dans la Tafna (Doctoral dissertation, Tlemcen).
- [58] Knani, S. (2007). Contribution à l'étude de la gustation des molécules sucrées à travers un processus d'adsorption. Modélisation par la physique statistique. (Doctoral dissertation, Monastir).
- [59] Hinz, C. (2001). Description of sorption data with isotherm equations. *Geoderma*, 99(3-4), 225-243.

- [60] Bensid, N. (2016). Elaboration des matériaux organo-inorganiques à base de produits naturels et leurs applications dans des processus chimiques. (Doctoral dissertation, université bajimokhtar, Annaba).
- [61] Giles, C. H., MacEwan, T. H., Nakhwa, S. N., Smith, D. (1960). 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 3973-3993.].
- [62] Zen, S. (2015). Etude des propriétés physico-chimiques des argiles de l'Est-Algérien. Application à l'adsorption des colorants de tannerie (Doctoral dissertation, Guelma).
- [63] Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361-1403.
- [64] Benguella, B., Yacouta-Nour, A. (2009). Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin. *Comptes Rendus. Chimie*, 12(6-7), 762-771.
- [65] Ho, Y. S., McKay, G. (1998). Kinetic model for lead (II) sorption on to peat. *Adsorption science & technology*, 16(4), 243-255.
- [66] Freundlich, H. (1907). Über die adsorption in lösungen. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 57(1), 385-470.
- [67] Ayawei, N., Ekubo, A. T., Wankasi, D., Dikio, E. D. (2015). Adsorption of Congo red by Ni/Al- $\text{CO}_3$ : equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. *Oriental Journal of Chemistry*, 31(3), 1307.
- [68] Ouahida, K. (2016). Étude de matériaux argileux et leur impact sur l'adsorption de certains polluants (Doctoral dissertation, Université Badji Mokhtar de Annaba).
- [69] Ao, D., AP, L., AM, O. (2012). Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of  $\text{Zn}^{2+}$  onto phosphoric acid modified rice husk. *IOSR Journal of applied chemistry*, 3(1), 38-45.
- [70] Limousin, G., Gaudet, J. P., Charlet, L., Sznknect, S., Barthes, V., Krimissa, M. (2007). Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied geochemistry*, 22(2), 249-275.
- [71] Makhoukhi, B. (2008). Modification de bentonite par divers sels organiques-applications à la décoloration des huiles et à l'adsorption des colorants textiles (Doctoral dissertation, Tlemcen, Université Abou Bekr Belkaïd. Faculté des Science).
- [72] Ayawei, N., Ebelegi, A. N., & Wankasi, D. (2017). Modelling and interpretation of adsorption isotherms. *Journal of chemistry*, 2017(1), 3039817.

# **PARTIE II**

## **ETUDE EXPERIMENTALE**

# **Chapitre III**

## **Matériel et méthodes**

### III.1. Introduction

Ce chapitre expose les matériaux utilisés dans cette étude, en détaillant le matériel ainsi que les protocoles appliqués pour l'élaboration et la caractérisation des adsorbants. Tout d'abord, nous détaillerons le matériau de base (la bentonite), ainsi que les différentes méthodes de purification afin d'obtenir une fraction argileuse riche en montmorillonite, avec moins d'impuretés. Ensuite, nous exposerons les modifications effectuées pour l'élaboration de L'argile modifiée organiquement ainsi que le nanocomposite constitué de montmorillonite et de nanoparticules de ZnO. Par la suite, nous décrirons les différentes techniques de caractérisation appliquées dans notre étude pour analyser les matériaux synthétisés, telles que l'aptitude au gonflement, taux d'humidité la granulométrie par la diffraction laser, l'analyse par diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et en fin l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

Enfin, les protocoles expérimentaux d'adsorption ont été mis en œuvre pour l'élimination de deux colorants organiques de charges opposées : le rouge congo (anionique) et le vert de malachite (cationique), seront détaillés. Ce chapitre se conclura par la présentation de l'étude cinétique, thermodynamique et des isothermes d'adsorption étudiées dans notre recherche.

### III .2. Matériaux utilisés

#### III.2.1. Argile utilisée

##### III.2.1.1. Nature et origine de l'échantillon argileux

L'argile utilisée est une bentonite naturelle provenant de Maghnia (Algérie), fournie par l'entreprise ENOF (Entreprise Nationale des Substances Utiles et Produits Chimiques). Elle contient certaines impuretés minérales, notamment du quartz, de la cristobalite et de la calcite. Sa composition chimique est présentée dans le tableau ci-après :

**Tableau III.1** : Composition chimique de la bentonite naturelle de Maghnia (% en poids) [1].

Eléments	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
Composition (%)	69.4	14.71	1.2	1.1	0.3	0.5	0.8

##### III.2.1.2. Purification de la bentonite

L'échantillon brut de bentonite, provenant du milieu naturel, contient des impuretés telles que la silice libre, le quartz, la cristobalite et des oxydes, notamment de fer, qu'il est nécessaire d'éliminer par un lavage préliminaire à l'eau distillée suivie d'une sédimentation. En général, d'après (van Olphen, 1963) [2], les argiles brutes issues de gisements géologiques identifiés peuvent être purifiées sans nécessiter de traitement spécifique pour enlever les carbonates, hydroxydes et matières organiques. La méthode de purification « douce » repose sur l'échange des cations avec des ions sodium (Na<sup>+</sup>), également appelée homoionisation, suivie d'un lavage à l'eau. Ce lavage permet d'éliminer les sels en

excès et facilite la séparation des impuretés fines [2,3]. La purification de l'argile commence par un lavage à l'eau pendant 4 heures sous agitation magnétique (100 g d'argile brute dispersée dans 2 L d'eau déionisée). Ce processus est suivi d'une centrifugation à 3000 tr/min pendant 10 minutes. La fraction fine située au sommet du sédiment est ensuite récupérée à l'aide d'une spatule, séparée des fractions plus grossières. Cette procédure peut être répétée jusqu'à obtenir une dispersion colloïdale stable du minéral argileux. La dispersion diluée est ensuite laissée au repos, et la fraction inférieure à 2 µm est récupérée suivant la loi de Stokes (eq III.1.a). L'équation (eq III.b) est une forme empirique dérivée de la loi de Stokes, utilisée pour estimer le temps de sédimentation, (en secondes) d'une particule sphérique dans un fluide donné [4],

$$F=6\pi\eta r v \text{ (eq III.1.a)}$$

$$t_s = 190 \frac{x}{d^2} \text{ (eq III..b)}$$

Où :

$t_s$ : Durée de décantation (en mn),

$d$  : taille (diamètre) des particules (en µm),

$x$  : Profondeur de chute des particules de taille  $d$  (en cm)

La plus grande partie de l'eau est éliminée par séchage au four à 80 °C, suivie d'un broyage [5,6]. Ensuite, L'argile homoionique est préparée par un échange cationique à partir d'argile prétraitée. Une certaine quantité d'argile est dispersée dans 1 L d'une solution de NaCl à 1 M, puis la suspension obtenue est agitée pendant 24 heures, puis centrifugée à 10 000 tr/min à l'aide d'une centrifugeuse Sigma 4-15. L'argile sodique obtenue est ensuite lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à ce que les ions chlorure soient complètement éliminés est cela était confirmé par un test négatif au nitrate d'argent 0,1M. Par la suite, la fraction argileuse est séchée à 80 °C dans un four Nabertherm 30-3000, puis broyée et récupérée [5,7].



**Figure III.1** : Lavage de l'argile brute.

Ce procédé permet également d'isoler des fractions granulométriques bien définies, inférieures à 2 micromètres, correspondant à la montmorillonite homoionique.

### **III.2.1.3. Préparation de l'argile organophile (bentonite modifiée)**

Le traitement organophile se fait par un échange cationique, où les cations inorganiques échangeables présents sont remplacés par des tensioactifs organiques, principalement des cations à longue chaîne alkyle. Le milieu aqueux est utilisé pour permettre le gonflement de la bentonite, qui facilite l'intercalation des ions alkylamines entre les feuillets (espace interfollière). Ces agents tensioactifs confèrent un caractère organophile à l'argile grâce à leur structure amphiphile, constituée d'une tête polaire hydrophile et d'une chaîne aliphatique (hydrophobe) apolaire. Lors de l'échange, la tête hydrophile se fixe aux sites de surface de l'argile, tandis que la chaîne organique reste orientée vers l'extérieur. Cela entraîne une augmentation de la distance basale d001 [8].

Le tensioactif employé dans cette étude est le bromure de cetyltriméthylammonium, également connu sous le nom de bromure d'hexadécyltriméthylammonium (CTAB), c'est un solide blanc avec une formule brute de  $C_{19}H_{42}BrN$  et une pureté de 98 % en poids. Sa masse molaire est de 364,45 g/mol. La modification de la bentonite pour préparer une argile organophile s'effectue par un échange cationique entre les ions  $Na^+$  présents dans les sites échangeables de la bentonite et le cation organique du CTAB. Les formes sodiques de cette argile ont un caractère hydrophile, raison pour laquelle elles sont généralement utilisées pour la synthèse des argiles organophiles [9, 10].

L'objectif de cette opération est d'adsorber des particules organiques sur la surface et/ou entre les feuillets de l'argile, par échange cationique, afin de rendre l'environnement organophile [11] selon le protocole suivant :

Sur la base des protocoles trouvés dans la littérature [8, 9, 12], Dix grammes de bentonite sodique sont mis en suspension dans 200 mL d'eau distillée, puis agités à 250 tours par minute durant une heure à 80 °C à l'aide d'un agitateur magnétique. Ensuite, 0,3 g de CTAB dissous dans 50 ml d'eau distillée sont ajoutés à la bentonite sodique. Le mélange est maintenu sous agitation magnétique et reflux pendant 24 heures. La bentonite organophile formée est récupérée, puis rincée plusieurs fois à l'eau distillée (l'efficacité du rinçage est contrôlée par l'ajout de quelques gouttes de nitrate d'argent). Enfin, l'échantillon est séché à 80 °C pendant 24 heures, broyé et récupéré.

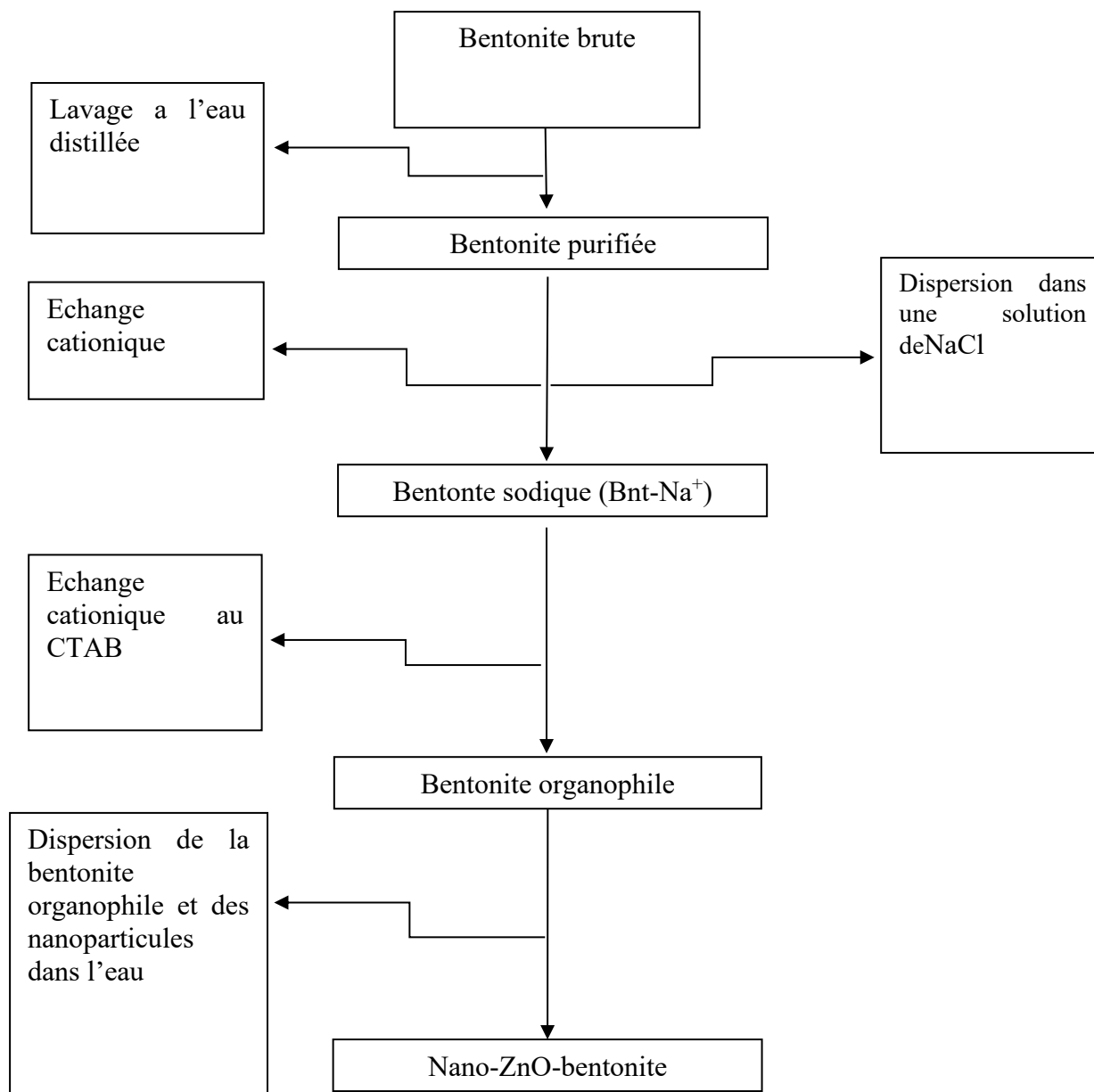
### **III.2.1.4. Préparation de nanocomposite (nano-ZnO-bentonite)**

Les nanoparticules de ZnO utilisées dans notre travail sont des nanoparticules synthétisées [13], les résultats de caractérisation publiés montrent que les nanoparticules de ZnO possèdent une structure hexagonale de type Wurtzite, et de taille varie entre 20 et 30 nm.

Dans le but de synthétiser un nanocomposite ZnO-bentonite à partir d'argile organophile qui améliore la compatibilité de l'argile avec les nanoparticules de ZnO. Cette modification favorise une meilleure dispersion des nanoparticules et empêche leur agrégation [14, 15].

Le nanocomposite ZnO-bentonite est obtenu selon le mode préparatoire ci-dessous :

L'eau distillée est agitée à l'aide d'un agitateur magnétique chauffant de type IKA IKAMAG RH, et le pH de la suspension est ajusté à 8 par ajout progressif, de solutions de HCl et de NaOH à 0,1 N, afin de maintenir la stabilité des nanoparticules de ZnO dans la plage optimale de pH comprise entre 6,5 et 8,5 (zone de stabilité de ZnO) [16]. La mesure de la valeur du pH des solutions a été faite à l'aide d'un pH mètre de type (HANNA, HI 2210), Une fois le pH stabilisé, 100 mg de ZnO sont dispersés dans 1 L d'eau distillée à pH= 8 sous une agitation pendant 30 minute suivie d'un traitement par ultrason pendant 24h. Ensuite, 150 mg d'argile organophile sont ajoutés, et le mélange est agité pendant 3 heures avec une vitesse de 2000 tours/min. Le processus se termine par un séchage à 80 °C, suivi d'un broyage.

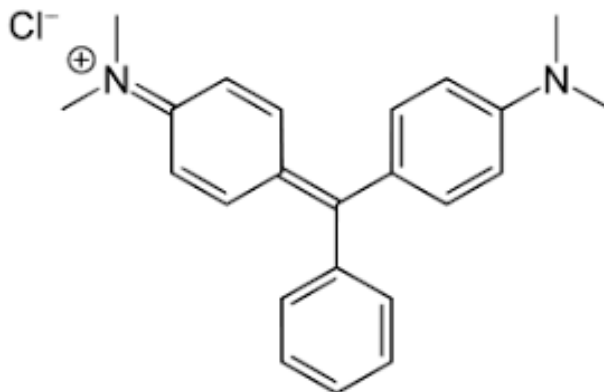


**Figure III.2** : Organigramme des phases de préparation du nanocomposite ZnO-bentonite.

### III.2.2 Substances polluantes étudiées

#### III.2.2.1 Vert de malachite

Le VM est un colorant basique (4-(4-(diméthylamino) alpha-phénylbenzylidène)-2,5-cyclohexadiène-1-ylidène) chlorure de diméthylammonium, de formule chimique  $C_{23}H_{25}ClN_2$  et de masse molaire 364 g/mol (Figure III.3). IL a été choisi pour cette étude, car il est parmi les colorants fréquemment utilisés en Algérie [17 ,18].



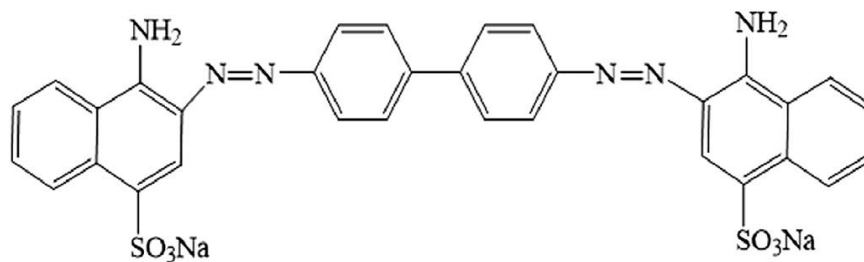
**Figure III.3 :** structure moléculaire du vert de malachite [18].

**Tableau III.2 :** Caractéristiques chimiques du vert de malachite [20 , 21].

Formule brute	$C_{23}H_{25}ClN_2$
Poids moléculaire (g/mol)	364,911
Nom commercial(anglais)	malachite green chloride
Synonymes (anglais)	Aniline green, diamond green B, Victoria green B, basic green 4.
numéro CID	11,294
Absorption maximale (nm)	617
Taille des molécules (nm)	0,8 -1,58

#### III.2.2.2. RougeCongo

Le RC (acide 1-naphtalènesulfonique, 3,30-(4,40-biphénylènebis(azo)) bis(4-amino-) seldi sodique est un colorant azoïque anionique classique (figure III.4), dont les propriétés physicochimiques sont détaillées dans le Tableau III.3.



**Figure III.4 :** Structure chimique du rouge Congo [22 ,23].

**Tableau III.3 :** Propriétés physicochimiques du rouge Congo [24 ,25].

<b>Formule brute</b>	C <sub>32</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>
Poids moléculaire (g/mol)	696,68
Nom commercial(anglais)	Congo Red
Effet toxique	Neurotoxique et pancréatique
Numéro d'index de la couleur	22120
Absorption maximale (nm)	497

### III.2.2.3. Etude spectrale des colorants

#### III.2.2.3.a. Concept de la spectrophotométrie UV-VIS

L'analyse par spectrophotométrie UV-Visible repose sur la quantification de la lumière absorbée par une substance, en relation directe avec sa concentration, conformément à la loi de Beer-Lambert (éq III.2) [26]. Elle sert à identifier la longueur d'onde à laquelle la molécule absorbe le plus ( $\lambda_{\max}$ ), ainsi qu'à mesurer l'intensité de cette absorption, fournissant ainsi des informations sur la nature et la concentration de l'espèce étudiée [27].

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon l C \dots \dots \text{ ( éq III.2)}$$

A : Absorbance

$\varepsilon$  : coefficient d'extinction molaire (L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>)

l : longueur de la cuve (cm)

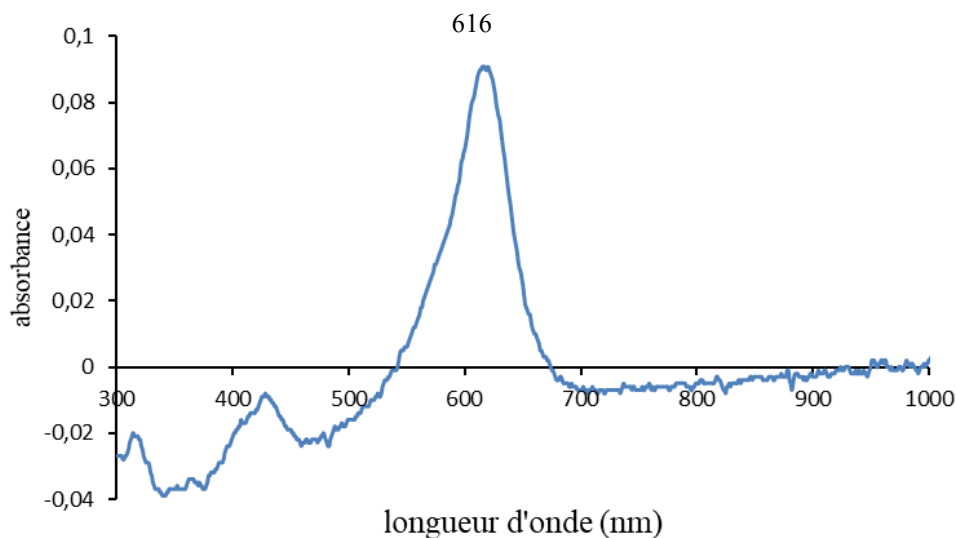
c : concentration de la solution (mol. L<sup>-1</sup>)

#### III.2.2.3.b. Balayage des longueurs d'ondes maximales

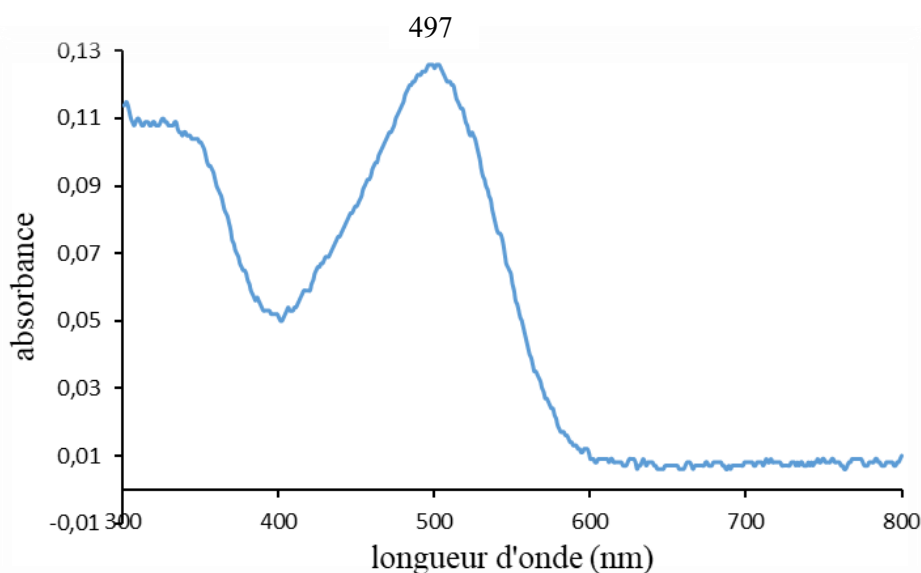
Des solutions de faibles concentrations en colorants égale à 5mg/L ont été préparées pour la détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale ( $\lambda_{\max}$ ) pour chaque colorant.

Les courbes III.5 et III.6, illustrent la variation de l'absorbance en fonction des longueurs d'onde pour les colorants vert de malachite (VM) et rouge congo (RC), qui seront utilisés dans la suite de l'étude. D'après la courbe de balayage du vert de malachite (figure III.5) la longueur d'onde maximale est représentée par le pic à 616nm, et pour le rouge Congo la longueur d'onde d'absorption maximale est de 497nm.

Ces résultats nous permettent de calibrer le spectrophotomètre afin d'effectuer le dosage de chaque colorant.



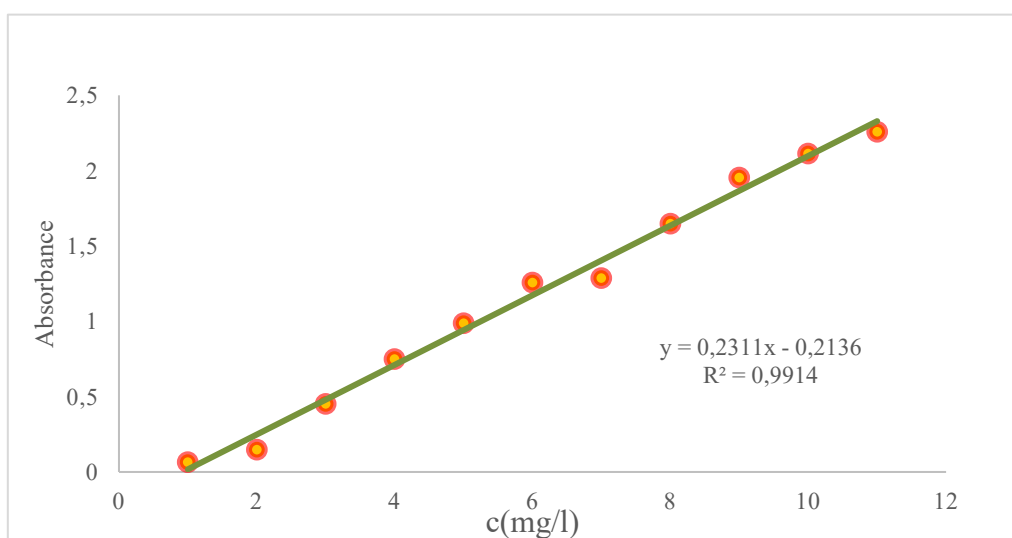
**Figure III.5 :** Spectre UV-VIS du colorant VM.



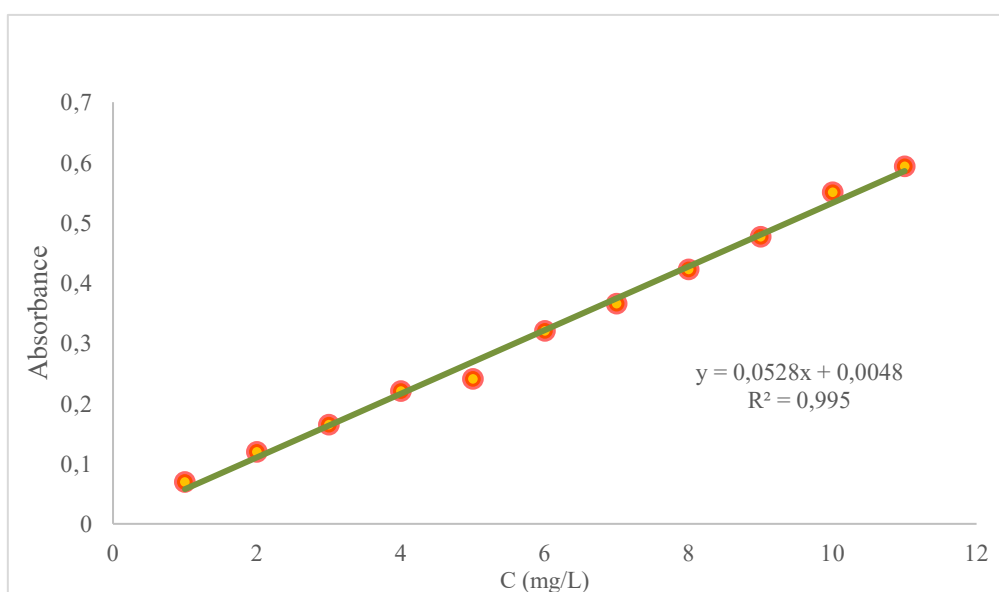
**Figure III.6 :** Spectre UV-VIS du colorant RC.

### III.2.2.3.c. Préparation et étalonnage des solutions

Deux solutions mères de 100 mg/L ont été préparées en dissolvant 100 mg de poudre de colorant RC et VM dans 1 L d'eau distillée. Le mélange de chaque colorant étant agité à l'aide d'un agitateur magnétique jusqu'à dissolution complète. Les deux solutions ont été ensuite conservées à 4°C dans un incubateur. À partir des solutions mères, des solutions diluées ont été préparées pour établir les courbes d'étalonnage, des concentrations des colorants ont été ajustées entre 1 et 11 mg/L, représentées par des droites linéaires. Les mesures des concentrations ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre « JENWAY 6705 ». Le tracé de la fonction  $C = f(A)$  révèle une relation linéaire avec des coefficients de corrélations  $R^2 = 0,9914$  et  $R^2 = 0,995$  pour le RC et VM respectivement, permettant ainsi une détermination précise de la concentration résiduelle en colorants dans cette étude.



**Figure III.7 :** Courbe d'étalonnage du RC.



**Figure.III.8 :** Courbe d'étalonnage du colorant VM.

### III.2.2.3.d. Méthodologie d'analyse quantitative des colorants

La concentration résiduelle des colorants a été évaluée par une méthode colorimétrique, basée sur la mesure de leur absorbance, en utilisant les courbes d'étalonnage comme référence. Les analyses ont été effectuées avec un spectrophotomètre « JENWAY 6705 ». Des cuves en quartz avec un diamètre optique de 1 cm ont été employées pour le dosage des échantillons. Les résultats expérimentaux seront présentés soit en pourcentage de rendement d'adsorption (R%), soit en termes de quantité adsorbée ( $q_t$  et  $q_e$ ) :

$$R\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (\text{Éq III.3})$$

$$q_t = (C_0 - C_t) \times \frac{V}{m} \quad (\text{Éq III.4})$$

$$q_e = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{m} \quad (\text{Éq III.5})$$

$C_0$  : teneur initiale en colorant (mg/L).

$C_t$  et  $C_e$  : teneur en colorant au temps (t) et à l'équilibre (mg/L).

$V$  : Volume de la solution (L).

$m$  : quantité d'adsorbant utilisée (mg).

## II.3. Instruments et techniques de caractérisation

### III.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Les radiations X traversent les matériaux et se diffractent par les atomes, permettant d'analyser les distances internes des atomes et l'arrangement dans les réseaux cristallins. Cette méthode de caractérisation, connue sous le nom de diffraction des rayons X (DRX) est essentielle pour déterminer la structure cristallographique, le spectre obtenu étant une empreinte unique pour chaque matériau analysé. L'analyse se fait avec un diffractomètre qui émet des rayons X vers un échantillon, lequel disperse le rayonnement vers un détecteur. Les matériaux sont caractérisés par des pics dans le spectre, représentant des réflexions de plans atomiques cristallins (hkl) [24 ,25].

L'analyse dans cette étude a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre à rayons X, RIGAKU modèle D/max 2500, en configuration Bragg–Brentano, équipé d'un tube à rayons X à anticathode de cuivre ( $\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$ ), les données en  $2\theta$  ont été recueillies entre 5 et 90 degrés sur des échantillons en poudre. Un compteur enregistre l'intensité des rayons diffractés. L'interprétation repose sur la loi de Bragg (eq III.6) [28], qui définit les conditions nécessaires pour déterminer les positions des atomes dans le réseau cristallin.

$$2dhkl \times \sin\theta = n \times \lambda \dots \dots (\text{Eq III.6})$$

Où :

$d(hkl)$  : distance interréticulaire entre les plans (hkl) d'un réseau cristallin.

$\theta$  : Angle d'incidence des rayons X par rapport à la normale du plan réticulaire (hkl).

$n$  : ordre de réflexion dans la famille de plans parallèles.

$\lambda$  : longueur d'onde de la radiation utilisée.

### III.3.2. Granulométrie à diffraction laser

Le Mastersizer Malvern 3000 est un Granulomètre laser utilisé pour L'évaluation de la répartition granulométrique des particules selon leur taille. Cet appareil émet des faisceaux laser (rouge à 633 nm et bleu à 466 nm) à travers un échantillon dispersé dans un liquide. La lumière diffusée par les particules est ensuite captée et analysée pour calculer la taille des particules [29]. La théorie de Mie est particulièrement efficace pour les particules de moins de 50  $\mu\text{m}$ , comme recommandé par la norme ISO 13320 [30]. Le Mastersizer nécessite l'entrée des indices de réfraction et d'absorption du matériau et du milieu de dispersion pour obtenir des résultats précis. Les échantillons sont préparés avec des dispositifs comme l'Hydro MV (Figure III.9), qui décompose les agrégats en particules individuelles à l'aide des ultrasons [31 ,32].

D'après le manuel de l'appareil, la silice ( $\text{SiO}_2$ ) a été sélectionnée comme matériau de référence pour l'analyse de l'argile, avec des valeurs d'indice de réfraction (1,457) et d'indice d'absorption (0,010) fournies par le logiciel. Le milieu de dispersion utilisé est l'eau, avec un indice de réfraction de 1,33. Un échantillon d'argile purifiée de masse égale à 1g a été bien mélangé avec 550 mL d'eau distillée pour atteindre une obscurité comprise entre 10 et 30%.



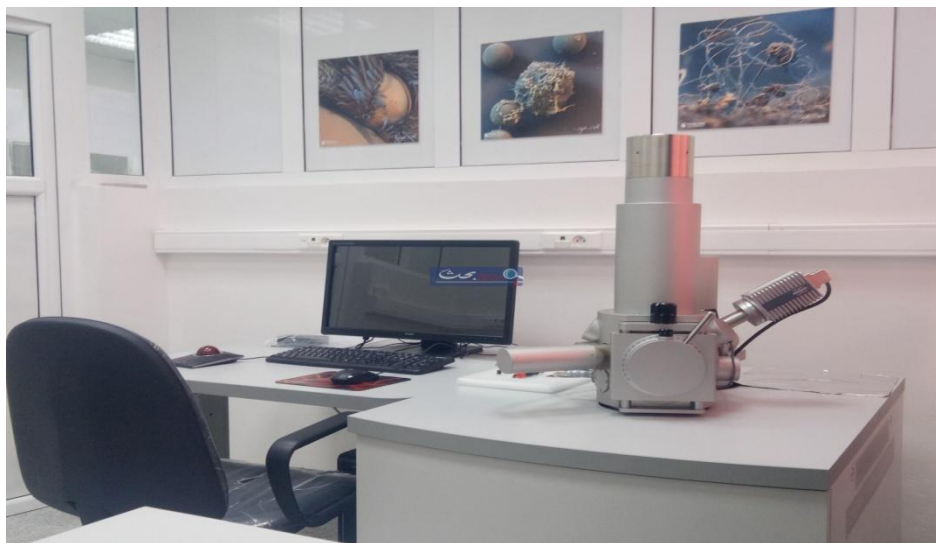
Figure.III.9 : Granulomètre Mastersizer Malvern et l'hydro MV.

### III.3.3. Microscopie électronique à balayage

La technique de microscopie électronique à balayage (MEB) s'appuie sur un principe de base simple, il s'agit d'un faisceau d'électrons très fin balaye point par point la surface d'un échantillon, provoquant des interactions avec ce dernier. Ces interactions produisent des électrons secondaires et rétrodiffusés, qui sont ensuite captés par des détecteurs synchronisés avec le balayage [33 ,34]. La géométrie et la profondeur de la zone d'interaction (volume de diffusion) dépendent de facteurs tels que la tension

d'accélération et le numéro atomique de l'échantillon. Ils permettent la production d'images détaillées ainsi que la réalisation d'analyses physico-chimiques. Afin d'obtenir des images de qualité, l'échantillon doit être propre, conducteur, et soigneusement préparé. Le MEB est couramment utilisé pour observer des échantillons comme la bentonite, où les électrons secondaires et rétrodiffusés permettent de produire des images très détaillées, avec des grossissements pouvant atteindre 30 000 fois [34,35].

Dans cette étude, l'analyse a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage de modèle QUANTA 250, équipé d'un système de spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDX).



**Figure III.10** : microscope électronique a balayage QUANTA 250.

#### III.3.4. Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres d'absorption infrarouge ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre K800A-MY 14400002 (**Figure.III.11**), utilisant la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR). Cette technique repose sur le principe de l'absorption du rayonnement infrarouge par le matériau analysé et fournit des informations qui permettent d'étudier les vibrations caractéristiques des liaisons chimiques. La plage spectrale infrarouge, s'étendant de  $4000\text{ cm}^{-1}$  à  $400\text{ cm}^{-1}$ , correspond aux énergies vibratoires des molécules. Lorsqu'un faisceau infrarouge est appliqué, une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise indique des interactions avec les liaisons chimiques du matériau. Chaque composition chimique et structure spécifique génère un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques, offre une identification du matériau. Les échantillons sont préparés par application d'une pression à l'aide d'une pastilleuse (**Figure.III.11. a**), présentées sous forme de pastilles de 13 mm de diamètre, composées de 2 mg de produit dispersé dans 200 mg de KBr [2, 36, 37].



**Figure III.11.** Photo de la pastilleuse et du spectrophotomètre d'absorption IR.

### III.3.5. Point de charge zéro

Le point de charge zéro (pH PZC) correspond au pH auquel la surface d'un matériau est électriquement neutre [38]. D'après (Schroth et Sposito, 1997) [39], Deux paramètres influencent la charge de surface d'un minéral : la charge structurale ( $\sigma_0$ ), résultant des substitutions isomorphes au sein du réseau cristallin, et la charge variable ( $\sigma_H$ ), issue des réactions d'adsorption et de désorption des protons en solution aqueuse [39]. Lorsque  $\sigma_H$  devient nul, le  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  est atteint, généralement au point d'intersection des courbes de charge à différentes forces ioniques. Cependant, il peut exister une différence entre le  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  réel et celui mesuré sous une seule force ionique. Ce point est essentiel pour comprendre les interactions entre un solide et une solution, car il marque l'équilibre où la surface de l'adsorbant est électriquement neutre. Dans le cas des argiles, constituées principalement de  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , l'hydratation des oxydes forme des hydroxydes amphotères, ces surfaces subissent des réactions de protonation et de déprotonation, ce qui modifie leur charge en fonction de la concentration des ions  $\text{H}^+$  ou  $\text{OH}^-$  [27 ,40].

Pour déterminer le  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , le mode opératoire [27 ,41] comprend plusieurs étapes. Premièrement, Des solutions de NaCl à 0,01 M ont été préparées, avec un pH ajusté entre 2 et 12 à l'aide de HCl ou NaOH (0,1 M), pour créer un environnement contrôlé. Ensuite, une quantité de 0.1 mg de l'échantillon argileux est pesée et ajoutée à chaque solution de 100 ml de NaCl. Les échantillons sont agités pendant 24 heures à température ambiante pour atteindre l'équilibre. Après agitation, le pH final de chaque solution est mesuré. Pour déterminer le  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , on établit la courbe représentant la relation entre le pH initial et le pH final, et le  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  est défini comme le point où il n'y a pas de variation de pH (lorsque

la différence  $pH_i - pH_f = 0$ ). Cette méthode simple permet ainsi de comprendre les propriétés de surface du matériau en solution acide ou basique.

#### IV.3.6. Taux d'humidité

La mesure du taux d'humidité consiste à déterminer la masse d'eau éliminée par un séchage du matériau argileux humide à une température de  $105 \pm 5$  °C pendant 24 heures, La masse du matériau après l'étuvage est considérée comme la masse des particules solides ( $m_s$ ). Le taux d'humidité a été déterminé en calculant le rapport entre la masse d'eau ( $m_{eau}$ ) et celle des particules solides ( $m_s$ ). Celui-ci donne la teneur en eau de l'échantillon analysé selon la formule III.7 [42].

$$H(\%) = \left( \frac{m_{eau}}{m_s} \right) \times 100 = \left( m_t - \frac{m_s}{m_s} \right) \times 100 \quad (\text{eqIII.7})$$

Avec :

$m_{eau}$  : masse d'eau (g).

$m_s$  : masse de l'échantillon sec (g).

$m_t$  : masse de l'échantillon humide (g).

#### III.3.7. Aptitude au gonflement

L'hydratation de la bentonite favorise les interactions entre les cations dans l'espace intermellaire et le milieu de dispersion. Ces cations échangeables attirent l'eau entre les feuillets de l'argile, ce qui entraîne une organisation des molécules d'eau en couches planes. Cela augmente l'espacement entre les feuillets [43].

L'indice de gonflement de notre argile et calculer selon le mode opératoire suivant [44] :

Une quantité de 50 mL d'eau distillée est introduite dans une éprouvette graduée, à laquelle on ajoute 0,5 g d'argile.

Après 45 minutes, ajouter de nouveau 0,5 g d'argile.

Après un temps de repos de deux heures, le volume de gonflement est relevé (selon l'eq III.7).

$$\text{Indice de gonflement (\%)} = \frac{\text{volume de gonflement} \times 50}{50 - \text{humidité}} \quad (\text{eqIII.7})$$

### III.4. Méthodes d'adsorption et protocoles expérimentaux

#### III.4.1. Procédure expérimentale d'adsorption

Cette méthode d'analyse des interactions permet d'éliminer l'influence des phénomènes hydrodynamiques, en se concentrant uniquement sur les interactions physico-chimiques. L'approche en mode statique, avec agitation modérée, permet de maintenir une homogénéité tout en limitant les influences hydrodynamiques majeures. Les essais en batch se déroulent dans des réacteurs parfaitement agités à l'aide de béchers en pyrex de 100ml (**figure III.12**). L'agitation est assurée à l'aide d'agitateurs magnétiques, tandis que la température est contrôlée à l'aide d'un thermomètre. Après l'équilibre, et à des intervalles de temps définis, des échantillons sont prélevés, puis les phases

solide et liquide sont séparées par centrifugation, et la concentration résiduelle a été mesurée à partir du surnageant.



**Figure III.12.** Protocole expérimentale de l'adsorption en série.

#### **III.4.2. Cinétique d'adsorption**

La cinétique d'adsorption décrit la vitesse à laquelle l'équilibre thermodynamique est atteint entre un adsorbat en phase liquide et l'adsorbant solide. Ce processus est influencé à la fois par la diffusion des composants dans les phases solide et liquide, ainsi que par les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat. L'étude de la cinétique permet d'évaluer l'impact du temps de contact sur la rétention des solutés. Les essais expérimentaux consistent à mettre en contact une masse fixe d'adsorbant avec des solutions de concentrations variées en soluté, dans des conditions opératoires identiques (température, masse d'adsorbant, volume et pH de la solution ainsi que la vitesse d'agitation). Des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps précis jusqu'à l'atteinte de l'équilibre. Les résultats sont ensuite représentés sous forme de courbes  $C = f(t)$  ou  $\frac{C_0 - C}{C_0} = f(t)$  pour identifier le temps nécessaire à l'équilibre, un paramètre essentiel pour l'interprétation des isothermes d'adsorption et pour comprendre le transfert des polluants.

#### **III.4.3. Isothermes d'adsorption**

Afin de compléter l'analyse cinétique, la courbe représentant la concentration résiduelle de l'adsorbat à l'équilibre ( $C_e$ ) en fonction de la quantité adsorbée ( $q_e$ ) permet de caractériser le comportement du système d'adsorption selon les conditions expérimentales.

#### **III.4.4. Modélisation des isothermes l'adsorption**

La modélisation des isothermes d'adsorption est nécessaire pour comprendre le fonctionnement du processus d'adsorption, déterminer la capacité maximale d'adsorption ainsi que l'affinité de l'adsorbant à capter les molécules d'adsorbat, en plus de mesurer l'efficacité de cette adsorbant dans

de diverses applications. Aussi, pour mieux analyser et modéliser le comportement du phénomène d'adsorption [45 ,46]. Les deux modèles d'isothermes les plus couramment utilisés sont :

#### III.4.4.1. Modèle de Freundlich

Ce modèle est décrit par l'équation suivante :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \dots \dots \text{(eq III.9) [47].}$$

Où :

**K<sub>f</sub> (mg/g)** et **n** représentent les constantes caractéristiques du modèle d'adsorption de Freundlich.

#### II.4.4.2. Modèle de Langmuir

Ce modèle est représenté par l'équation :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m \cdot K_L} \dots \dots \dots \text{(eq III.10) [46].}$$

Où :

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

**q<sub>m</sub>** : capacité maximale d'adsorption en (mg/g).

**Références bibliographique**

- [1] Barama. S., (2011). *Développement et synthèse de deux séries de catalyseurs à base de bentonite et d'oxydes mixtes : Application à la déshydrogénation oxydante du méthane* (Thèse de doctorat, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene).
- [2] Van Olphen. H., (1963). *Clay colloid chemistry: for clay technologists, geologists, and soil scientists*. Interscience.
- [3] Annabi-Bergaya, F. (1982). Adsorption du méthanol par la montmorillonite (1). *Agronomie*, 2(10), 947-950.
- [4] Holtzapffel. T., (1985). Les minéraux argileux préparation, analyse diffractométrique et détermination. *Société Géologique du nord*. 12, p 1543.
- [5] S. Gammoudi. (2012). *Interaction Bentonite-Tensioactif: Application à la fixation des ions nitrate et fluorure*, (Doctoral dissertation, université de Tunis).
- [6] Bergaya, F., Lagaly, G. (2013). Purification of natural clays. In *Developments in clay science* (Vol. 5, pp. 213-221). Elsevier.
- [7] TOBBI. O., (2015). Adsorption de certains micropolluants sur la montmorillonite de l'Ouest Algérien sodique et intercalée (Doctoral dissertation, université Baji Mokhtar, Annaba).
- [8] Ghezali. S., Étude expérimentale et théorique de l'adsorption du 2,4, 6- Trichlorophenol sur des minéraux argileux (Doctoral dissertation, université Sidi Bel abbès).
- [9] Meroufel, B., (2015). Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles: Kaolin, racines de Calotropis procera et Noyaux de dattes (Doctoral dissertation, Université de Lorraine).
- [10] Ulhaq, I., Ahmad, W., Ahmad, I., Yaseen, M., & Ilyas, M. (2021). Engineering TiO<sub>2</sub> supported CTAB modified bentonite for treatment of refinery wastewater through simultaneous photocatalytic oxidation and adsorption. *Journal of Water Process Engineering*, 43, 102239..
- [11] Bouna, L. (2012). *Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO<sub>2</sub> en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux* (Doctoral dissertation, Institut National Polytechnique de Toulouse-INPT; Université Cadi Ayyad (Marrakech, Maroc)).
- [12] Shakir, K., Ghoneimy, H. F., Elkafrawy, A. F., Beheir, S. G., & Refaat, M. (2008). Removal of catechol from aqueous solutions by adsorption onto organophilic-bentonite. *Journal of hazardous materials*, 150(3), 765-773.
- [13] Chemingui, H., Missaoui, T., Mzali, J. C., Yildiz, T., Konyar, M., Smiri, M., Yatmaz, H. C. (2019). Facile green synthesis of zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs): Antibacterial and photocatalytic activities. *Materials Research Express*, 6(10), 1050b4.
- [14] Beall, G. W. (2003). The use of organo-clays in water treatment. *Applied Clay Science*, 24(1-2), 11-20.
- [15] Chen, J., Wu, S., Zhang, Y., & Liu, H. (2015). Effects of CTAB-modified montmorillonite on morphology, microstructure and interfacial interaction of poly(butylene succinate)/clay nanocomposites. *Materials Chemistry and Physics*, 149-150, 201-207.
- [16] R. Khan, M. Inam, M. Iqbal, M. Shoaib, D. R. Park, K. H. Lee, S. Shin, S. Khan, I. T. Yeom. (2019). Élimination des nanoparticules de ZnO des eaux naturelles par le processus de coagulation-floculation : influence du type de tensioactif sur l'agrégation, la dissolution et la stabilité colloïdale. *Sustainability*, 11(1), 17.

- [17] Benmaamar, Z., Boutoumi, H., Hamitouche, H., Benmaamar, H., Benmaamar, A., & Aggounb, A. (2019). Simulation of adsorption kinetics of malachite green onto activated carbon. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 37(2), 93-104.
- [18] Zhou, X., Zhang, J., Pan, Z., & Li, D. (2019). Review of methods for the detection and determination of malachite green and leuco-malachite green in aquaculture. *Critical reviews in analytical chemistry*, 49(1), 1-20.
- [19] Tewari, K., Singhal, G., & Arya, R. K. (2018). Adsorption removal of malachite green dye from aqueous solution. *Reviews in Chemical Engineering*, 34(3), 427-453.
- [20] Raval, N. P., Shah, P. U., & Shah, N. K. (2017). Malachite green “a cationic dye” and its removal from aqueous solution by adsorption. *Applied Water Science*, 7, 3407-3445.
- [21] Swan, N. B., & Zaini, M. A. A. (2019). Adsorption of malachite green and congo red dyes from water: recent progress and future outlook. *Ecological chemistry and engineering S*, 26(1), 119-132.
- [22] Cherrad, O. (2023). *Élaboration sous vide et investigations de propriétés physiques de films minces ferromagnétiques de Permalloy* (Doctoral dissertation).
- [23] Martin, J. L., & George, A. (1998). *Caractérisation expérimentale des matériaux* (Vol. 2). EPFL Press.
- [24] Mahapatra, A., Mishra, B. G., & Hota, G. (2013). Adsorptive removal of Congo red dye from wastewater by mixed iron oxide–alumina nanocomposites. *Ceramics International*, 39(5), 5443-5451.
- [25] Hu, Z., Chen, H., Ji, F., & Yuan, S. (2010). Removal of Congo Red from aqueous solution by cattail root. *Journal of Hazardous materials*, 173(1-3), 292-297.
- [26] Piard, J., Doré, C., & Placial, J. P. (2022). Discussion sur les limites de loi de Beer-Lambert. *Le Bulletin de l'Union des Professeurs de Physique et de Chimie*.
- [27] Zen, S. (2015). *Etude des propriétés physico-chimiques des argiles de l'Est-Algérien. Application à l'adsorption des colorants de tannerie* ( Doctoral dissertation).
- [28] Eberhart, J.P., (1997). *Analyse Structurale et Chimique des Matériaux*, édition DUNOD, Paris
- [29] Vrána, M., Kubát, J. F., Kavka, P., & Zumr, D. (2024). A laser diffractometry technique for determining the soil water stable aggregates index. *Geoderma*, 441, 116756.
- [30] Kubínová, R., Neumann, M., & Kavka, P. (2021). Aggregate and particle size distribution of the soil sediment eroded on steep artificial slopes. *Applied Sciences*, 11(10), 4427.
- [31] Fournaise, T., Gaiani, C., Petit, J. (2022). Descriptive modelling of food powders reconstitution kinetics followed by laser granulometry. *Chemical Engineering Science*, 252, 117440.
- [32] Belzile, C., Montero-Serrano, J. C. (2022). Quantifying simulated fine sand fraction in muddy sediment using laser diffraction. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 59(7), 455-461
- [33] Ning-chuan, F. Xue-yil, G. (2012). Characterization of adsorption capacity and mechanisms on adsorption of copper, lead and zinc by modified orange peel. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 22, p 1224-1231.
- [34] M. Ghayaza. (2012) *Réactivité argiles-polluants métalliques : simulation des barrières argileuse des sites de stockages déchets* (Doctoral dissertation; Orléans).
- [35] Ibn Ghazala, M. (2009). *Synthèse des complexes Organo et inorgano-pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds* (Doctoral dissertation).
- [36] Bouzidi, N. (2012). *Influence des impuretés des kaolins sur les propriétés des produits de cuisson* (Doctoral dissertation, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne).
- [37] Chenouf, M. (2020). *Synthèse, caractérisation et réactivité catalytique des nanoparticules d'or supportées sur argile et sur supports oxydes* (Doctoral dissertation, Sétif).

- [38] N. Barka. (2008). L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté (Doctoral dissertation, Agadir).
- [39] Schroth, B. K., Sposito, G. (1997). Surface charge properties of kaolinite. *Clays and Clay minerals*, 45(1), 85-91.
- [40] Derafa, G. (2018). Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée: Application à l'adsorption des colorants cationiques (Doctoral dissertation).
- [41] Boukhalfa, N. (2019). Etude de l'élimination des polluants émergents par des matériaux composites (Doctoral dissertation).
- [42] Chossat, J. C. (2005). La mesure de la conductivité hydraulique dans les sols: choix des méthodes. Éd. Tec & doc.
- [43] Clark, G. L., Grim, R. E., & Bradley, W. F. (1937). A study of the behavior of montmorillonite upon wetting. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 97(1-6), 216-222.
- [44] Makhoukhi, B., (2008) Modification de la bentonite par divers sels organiques- Application à la décoloration des huiles et à l'adsorption des colorants textiles. Thèse de doctorat, Tlemcen.
- [45] Denis, B., (2000) Guide des analyses en pédologie 2eme édition renus et augmentée; INRA, Paris.
- [46] Li, D. P., Zhang, Y. R., Zhao, X. X., & Zhao, B. X. (2013). Magnetic nanoparticles coated by aminoguanidine for selective adsorption of acid dyes from aqueous solution. *Chemical engineering journal*, 232, 425-433.
- [47] Gupta, S., & Babu, B. V. (2009). Removal of toxic metal Cr (VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: Equilibrium, kinetics and regeneration studies. *Chemical Engineering Journal*, 150(2-3), 352-365.

# **Chapitre IV**

## **Caractérisation des matériaux synthétisés**

## IV.1. Introduction

Au cours de ce chapitre, nous examinerons en détail les résultats des analyses de caractérisation pour avoir une meilleure compréhension des caractéristiques structurales et texturales des argiles étudiées. La bentonite brute, homoionique, organophile, ainsi que le nanocomposite ZnO-Bnt sont principalement utilisés pour l'adsorption des colorants vert de malachite (VM) et rouge Congo (RC) censés de se trouver dans les eaux.

Premièrement, nous avons examinés les caractéristiques fondamentales des argiles, par la granulométrie, le point de charge zéro ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) et l'aptitude au gonflement. En suite, nous avons analysé les résultats obtenus grâce aux diverses techniques employées pour caractériser nos argiles, notamment la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (IRTF) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

Ces analyses nous permettent de mieux comprendre la structure des matériaux argileux bruts et modifiés, en tenant compte de leurs cristallographies, textures de surfaces et de leurs interactions chimiques.

## IV.2. Analyse des caractéristiques fondamentales des argiles

### IV.2.1. Granulométrie à diffraction laser

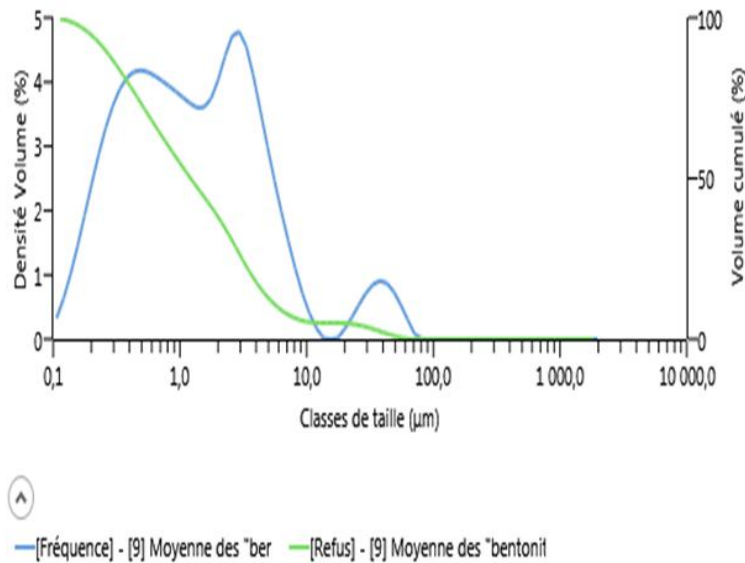
L'analyse granulométrique de la bentonite purifiée montre que les particules d'argile (montmorillonite) de taille  $<2 \mu\text{m}$ , représentent 61,98 % de l'échantillon. La proportion élevée en particules fines, caractéristique des argiles montmorillonites, donne à l'échantillon une grande surface spécifique, meilleur pour des applications d'adsorption, notamment pour les molécules organiques comme les colorants dans les eaux.

Le limon (2-50  $\mu\text{m}$ ) constitue également une quantité importante avec 37,09 %. Cela a un impact sur les caractéristiques physico-chimiques globales, telles que la capacité d'échange cationique (CEC) et l'adsorption. Par ailleurs, la quantité de sable très fin (50-100  $\mu\text{m}$ ) est négligeable, ne représentant que 0,93 % de l'échantillon, et aucune fraction plus grossière que le sable n'a été trouvée.

La figure IV.1 montre la distribution des différentes tailles de particules dans l'échantillon, notamment l'argile, le limon, et le sable très fin. Le profil de densité selon la taille des particules présente une proportion significative de particules correspondant à la montmorillonite. La répartition granulométrique montre également une faible quantité de sable très fin, en accord avec les résultats du tableau IV.I. L'absence de particules plus grosses confirme que le matériau est principalement constitué de particules fines, ce qui le rend un bon adsorbant, où la taille des particules est un facteur important dans l'efficacité du processus.

**Tableau IV.I :** Composition de la bentonite purifiée par l'analyse granulométrique.

Fraction	% in
Clay (<2um)	61.98
Silt (2 - 50um)	37.09
Very fine sand (50-100um)	0.93
Fine sand (100-250um)	0
Medium sand (250-500um)	0
Coarse sand (500-1000um)	0
Very coarse sand (1000-2000um)	0
Total sand (50-2000um)	0.93

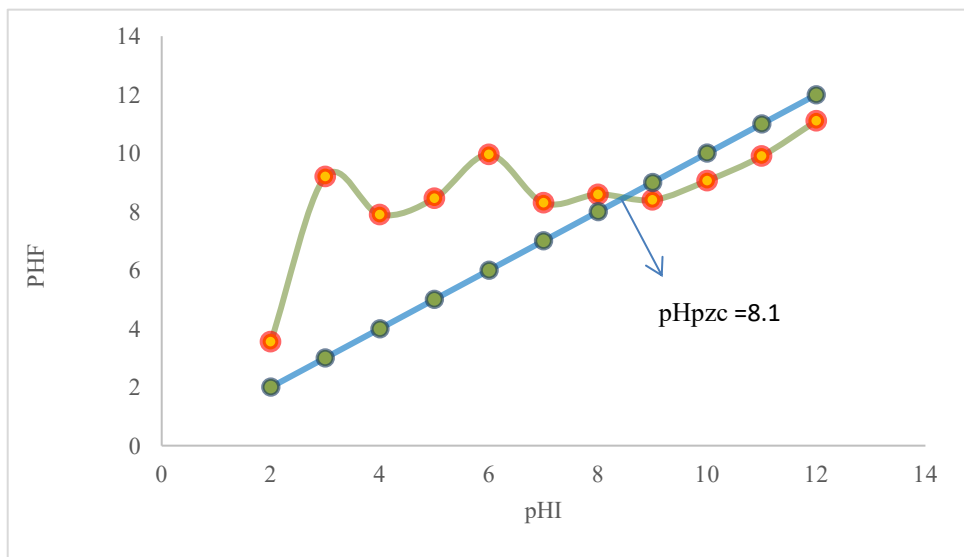


**Figure IV.1 :** Courbes de répartition des différentes tailles de particules dans l'échantillon de la bentonite purifiée.

#### IV.2.2. Point de charge zéro ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ )

La figure IV.2 illustre l'évolution du pH final ( $\text{pH}_f$ ) en fonction du pH initial ( $\text{pH}_i$ ) de la solution de NaCl, après 24 heures d'agitation avec le nanocomposite ZnO-Bnt. Le point de charge zéro ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) est déterminé à partir du point d'intersection de la courbe avec la diagonale, représentant le pH pour lequel la surface du matériau ne possède aucune charge.

D'après la courbe (**figure IV.2**), la valeur du  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  est de 8,5. À ce pH, la surface du nanocomposite est neutre. En dessous de cette valeur, la surface est chargée positivement, Lorsque le pH dépasse cette valeur, la surface de l'argile porte une charge négative. Ces données sont importantes pour comprendre le comportement de ce nanocomposite face aux divers polluants dans l'eau, ce qui influence sur son efficacité en tant qu'adsorbant selon les conditions de pH.



**Figure IV.2 :** Courbe de détermination du pHpzc du nanocomposite ZnO-Bnt.

#### IV.2.3. Taux d'humidité

Le **tableau IV.2** regroupe les résultats de l'analyse du taux d'humidité pour les échantillons de l'argile sodique (Bnt-Na) et organophile. La bentonite purifiée homoionique (sodique) montre une grande proportion d'eau par rapport à l'argile échangée au CTAB (organophile), cette différence est due au caractère hydrophile des argiles riches en smectite et qui est transformé au caractère hydrophobe des argiles organophile. D'après ce résultat on peut confirmer le succès de la modification des argiles.

**Tableau IV.2 :** Valeurs des taux d'humidité pour les matériaux argileux.

Type de l'argile	$m_{\text{humide}}(\text{g})$	$m_{\text{séc}}(\text{g})$	$m_{\text{eau}}(\text{g})$	Humidité(%)
Bnt-Na	10	9,16	0,84	9,21
Bnt-organophile	10	9,89	0,11	1,13

#### IV.2.4. L'aptitude au gonflement

Les résultats affichés dans le **tableau IV.3**, la différence entre les valeurs d'adsorption de l'eau confirme les résultats précédents du caractère hydrophile de la bentonite sodique et hydrophobe de la bentonite échangée au CTAB (bentonite organophile).

**Tableau IV.3 :** Valeurs d'indice de gonflement des argiles sodique et organophile.

Type de l'argile	Temps de gonflement (h)	volume de gonflement (ml)	Indice de gonflement(%)
Bnt-Na	2	3,5	4,29
Bnt-organophile	2	0,6	0,61

#### IV.2.8. La diffraction des rayons X (DRX)

La bentonite brute, purifiée, organophile ainsi que le nanocomposite ZnO-Bnt ont été analysés par DRX. Cette méthode donne l'identification avec précision des phases argileuses présentes, et les impuretés dans l'échantillon de la bentonite brute. En se basant sur les normes ASTM, nous avons pu identifier les différents composants minéralogiques, et de confirmer que le matériau purifié et modifié répond aux objectifs de notre étude.

Les diffractogrammes de la bentonite brute, sodique (purifiée et homoionisée), organophile et du nanocomposite sont présentés dans **la figure IV.6**. Les résultats obtenus indiquent que les principaux minéraux présents dans l'échantillon argileux brut sont la montmorillonite, le quartz et le Mica ce qui est cohérent avec les résultats de la granulométrie.

L'analyse du diffractogramme de l'argile brute (**figure IV.6.a**) montre un pic caractéristique de la montmorillonite, à ( $2\theta = 7,32^\circ$  ( $d_{001} = 15,00 \text{ \AA}$ ),  $2\theta = 20,01^\circ$ ,  $35,03^\circ$  et  $62,15^\circ$ ), ainsi que des pics attribués aux impuretés cristallines, notamment le quartz ( $2\theta = 20,85^\circ$  et  $26,8^\circ$ ). Cela confirme que l'échantillon analysé contient de la montmorillonite.

Le diffractogramme de la bentonite sodique Bnt-Na (**figure IV.6.b**) révèle clairement que certaines phases cristallines ont été partiellement éliminées lors du processus de purification de l'argile brute, en particulier celle correspondant au quartz, ce qui confirme la réussite de cette purification. Par ailleurs, on observe que certaines raies caractéristiques sont significativement intensifiées, particulièrement à  $2\theta = 19,93^\circ$  et  $54^\circ$ , indiquant une modification de l'intensité des phases restantes après purification. Et l'apparition d'autres pics caractéristiques de montmorillonite à  $2\theta = 30^\circ$ . Ces changements dans le diffractogramme confirment l'élimination partielle des impuretés cristallines et mettent en évidence la découverte de nouvelles phases qui ont été cachées par la grande fraction des impuretés présente dans le brut, cela offrant ainsi une meilleure caractérisation du matériau après purification. Ce résultat souligne l'efficacité de la méthode utilisée pour la purification et permet de mieux comprendre la structure cristalline de la bentonite modifiée.

L'étude des pics du diffractogramme de la bentonite organophile (**figure IV.6.c**) montre un déplacement du pic de diffraction lié au plan  $d_{001}$  à  $2\theta = 5,08^\circ$  avec une augmentation jusqu'à  $17,63 \text{ \AA}$ . Ainsi, la structure de la bentonite modifiée (CTAB-Bent) reste similaire, avec un léger déplacement de l'angle et une diminution de  $0,02 \text{ \AA}$ .

Selon des études de (**Lagaly G, 1984**) et (**Lee S.Y, 2002**) [1,2], la distance basale entre les feuillets de l'argile augmente avec l'ajout de CTAB, la molécule de CTAB change de position en fonction de la quantité ajoutée.

D'après les travaux de (**B. Meroufel-Zenasni, 2015**) [3], Les molécules de CTAB qui sont fixées à la surface de l'argile n'ont pas affecté la structure cristalline de l'argile. Plus précisément la distance interfoliaire et le déplacement des pics, car le mode de diffraction est resté inchangé après la

modification en prenant en considération que les molécules organiques n'ont pas une structure cristalline.

La distance entre les feuillets d'argile dépend de l'organisation des chaînes d'ions ammonium [4-6]. Ces ions peuvent s'organiser de différentes façons, comme illustré dans la **figure IV.7**, ce qui influence la structure finale du matériau modifié. Les cations organiques peuvent s'insérer sous forme de monocouche, de bicouche, voire adopter une organisation en structure paraffinique, et la distance basale dépend du nombre de carbones présents dans le surfactant cationique. Certains arrangements entraînent une augmentation de la distance interfoliaire, observable par diffraction des rayons X.

Selon (**Gherardi, 1998**) [7], lorsque la concentration de CTAB dépasse la capacité d'échange cationique (CEC) de la bentonite, notamment jusqu'à 1,5 fois de cette capacité, un réarrangement se produit au sein des galeries de l'argile. Ce réarrangement conduit à une organisation de type paraffine, ce qui donne à la structure une disposition plus aérée. Dans cette situation, les distances interfoliaires peuvent augmenter jusqu'à 20 Angströms. Dans notre échantillon de la bentonite organophile on a observé que la distance interfoliaire est inférieure à cette dernière valeur dans l'échantillon organophile, On peut donc considérer que les molécules de CTAB sont arrangées en monocouche et/ou en bicouche à la surface de l'argile.

Le diffractogramme de nanocomposite (**figure IV.6.d**) montre la présence du pic caractéristique de la montmorillonite  $d_{001}$  avec l'apparition de nouveaux pics intenses situés à  $2\theta = 31,9^\circ$  ;  $34,5^\circ$  et  $36,4^\circ$  ; qui sont spécifiquement attribués aux plans cristallins (100), (002) et (101) issue de la nanostructure hexagonale de type wurtzite, caractéristique du ZnO. La présence de ces pics bien définis dans les motifs de diffraction du nanocomposite Bnt-ZnO suggère fortement que les nanoparticules de ZnO ont été correctement intégrées dans la structure de la bentonite. Cela indique également la formation d'un matériau hybride Bnt-ZnO, ce qui pourrait avoir des modifications significatives pour les propriétés adsorbantes et catalytiques de ce nanocomposite [8, 9-11].

D'après les pics dans les diffractogrammes et par application de relation de DEBYE-Scherrer [12] (**équation IV.1**) la taille cristallite moyenne des argiles et des nanocomposites a été calculée.

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cdot \cos \theta} \dots\dots (eq IV.1)$$

Où :

**D** : Taille moyenne des grains cristallins.

**k** : la constante de Scherer égale à 0,89.

$\lambda$  : longueur d'onde des rayons X (Cu  $K\alpha=0,154$  nm),

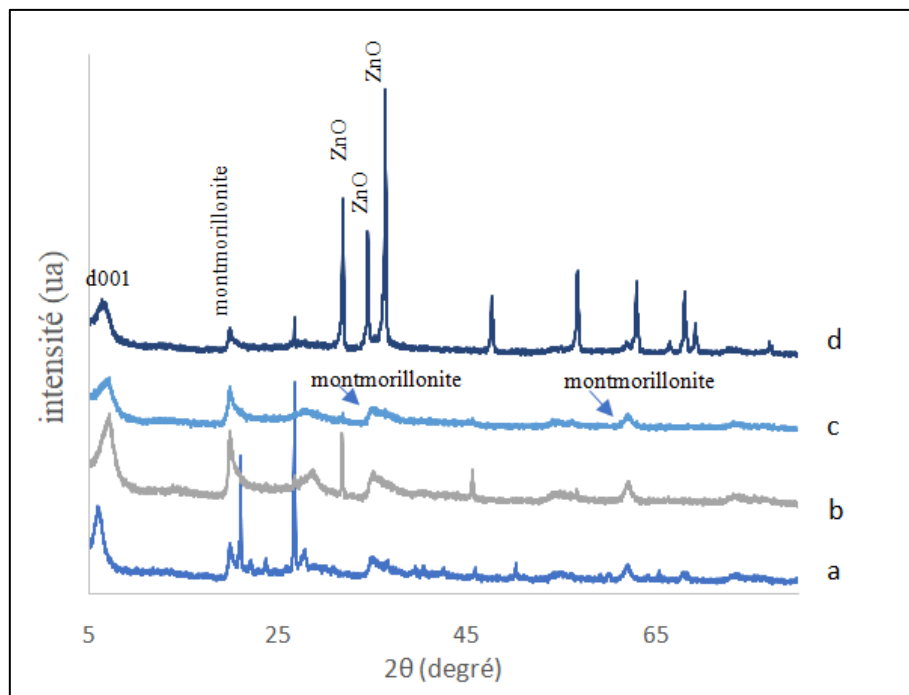
$\beta_{hkl}$  : largeur à mi-hauteur du pic (FWHM) (001 pour la bentonite et 100 pour le ZnO)

$\theta$  : l'angle de diffraction de Bragg correspondant à chaque réflexion.

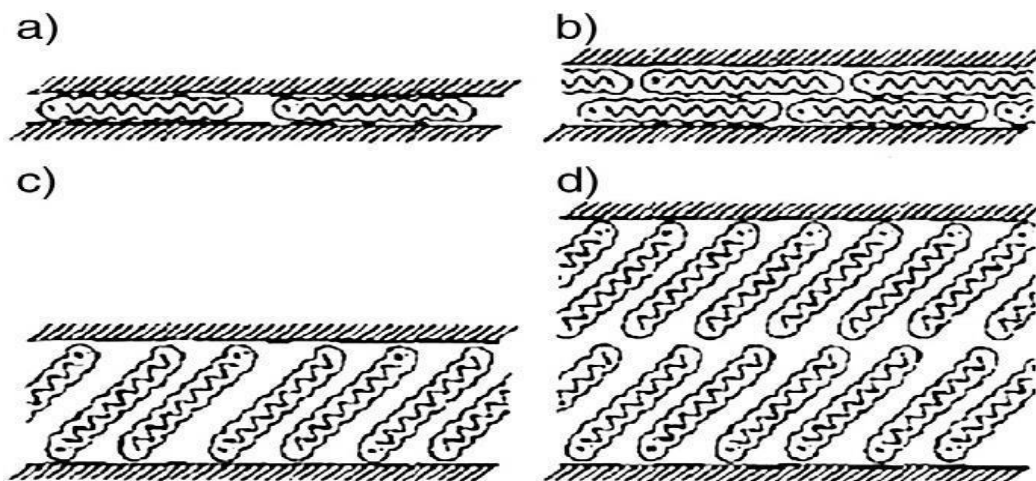
Les résultats trouvés ont été résumés dans le **tableau IV.7**. D'après ces résultats, on peut remarquer que la taille des cristallites de la montmorillonite au plan de réflexion  $d_{001}$ , change avec le traitement effectué. Après une homoionisation, la taille ne change presque pas. Mais, après l'échange au CTAB, on note une évolution de taille remarquable, grâce à l'intercalation de l'espace interfoliaire par la molécule organique. Ceci confirme le résultat trouvé précédemment, par rapport à la taille caractéristique des cristallites de ZnO, on observe une faible taille cristalline de l'argile ce qui peut être influencé l'incorporation des nanoparticules entre les feuillets de l'argile ce qui est affirmé par la diminution de la taille des cristallites de l'argile après la synthèse du nanocomposite et cela pourrait s'expliquer par la fixation des nanoparticules de ZnO à la surface de l'argile montmorillonite.

**Tableau IV.4** : Résultats de la taille des cristallites des phases argileuses analysées.

Type d'argile	Bnt-Brute	Bnt-Na	Bnt-Organophile	Nano-ZnO-Bnt
$D_{001}$ (nm)	10.6	10.7	17.7	9.7
$D_{100}$ (nm)	/	/	/	90.8



**Figure IV.6** : superposition des diffractogrammes DRX de Bnt-brute (a), Bnt-Na (b), Bnt-organophile (c) et de nanocomposite Nano-ZnO-Bnt (d).



**Figure IV.7 :** Différentes configurations possibles d'arrangement des ions alkylammonium entre les feuillets argileux : (a) monocouche latérale, (b) bicouche latérale, (c) monocouche de type paraffine, et (d) bicouche de type paraffine [6].

#### IV.2.9. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

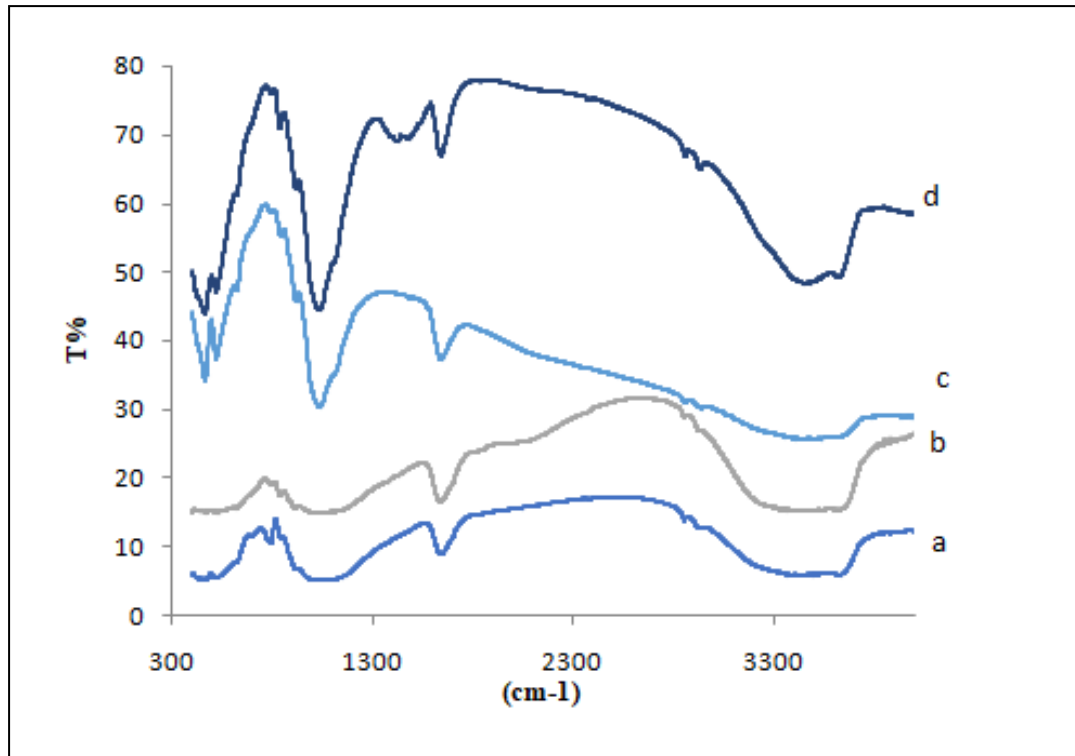
La **figure IV.7** représente les spectres IR de la bentonite brute, sodique, organophile et du nanocomposite ZnO-Bnt.

Les bandes caractéristiques de la montmorillonite sodique (**figure IV.8.b**) apparaissent à  $3618\text{ cm}^{-1}$  et  $3460\text{ cm}^{-1}$ , correspondant aux vibrations des groupements O–H de la couche octaédrique, tandis que celle située à  $1639\text{ cm}^{-1}$  est liée aux vibrations de l'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) adsorbée entre les feuillets, tandis que les pics à  $451\text{ cm}^{-1}$  et  $522\text{ cm}^{-1}$  sont associés aux liaisons Al–O–Si et Si–O–Si respectivement. L'élongation des liaisons Si–O est représentée par le pic à  $1029\text{ cm}^{-1}$  [13]. Les bandes à  $840\text{ cm}^{-1}$  et  $918\text{ cm}^{-1}$  sont respectivement liées aux vibrations Al–Fe–OH et Al–Mg–OH [14].

Sur le spectre de l'argile organophile (**figure IV.8. c**), les bandes observées entre  $2800\text{ cm}^{-1}$  et  $3000\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations d'élongation symétriques et antisymétriques des groupes  $\text{CH}_2$ . Le traitement par le CTAB entraîne un déplacement et une modification de l'intensité des bandes caractéristiques de la montmorillonite, avec notamment la disparition de la bande O–H à  $3460\text{ cm}^{-1}$ , indique un changement dans la composition de l'argile après la modification. Ce phénomène suggère que le matériau hydrophile d'origine prend un caractère hydrophobe après l'échange cationique avec le CTAB [15]. Ces résultats confirment que les cations de Cetyltriméthylammonium ont été incorporés avec succès dans la structure de la bentonite.

De plus, dans le spectre du nanocomposite Bnt-ZnO, un nouveau pic est apparu à  $439\text{ cm}^{-1}$ , Associée à la vibration de flexion de la liaison Zn–O [16 ,17]. De même, le décalage du pic de  $3620\text{ cm}^{-1}$  à  $3622\text{ cm}^{-1}$  dans l'échantillon de bentonite organophile, accompagné d'une intensité élevée, indique la fixation des nanoparticules de ZnO à la surface de notre argile [18]. Ces résultats confirment l'incorporation réussie de ZnO, et l'interaction entre la matrice argileuse et les nanoparticules, ce qui

pourrait avoir des effets importants sur les propriétés physico-chimiques et d'adsorption par le nanocomposite modifié.



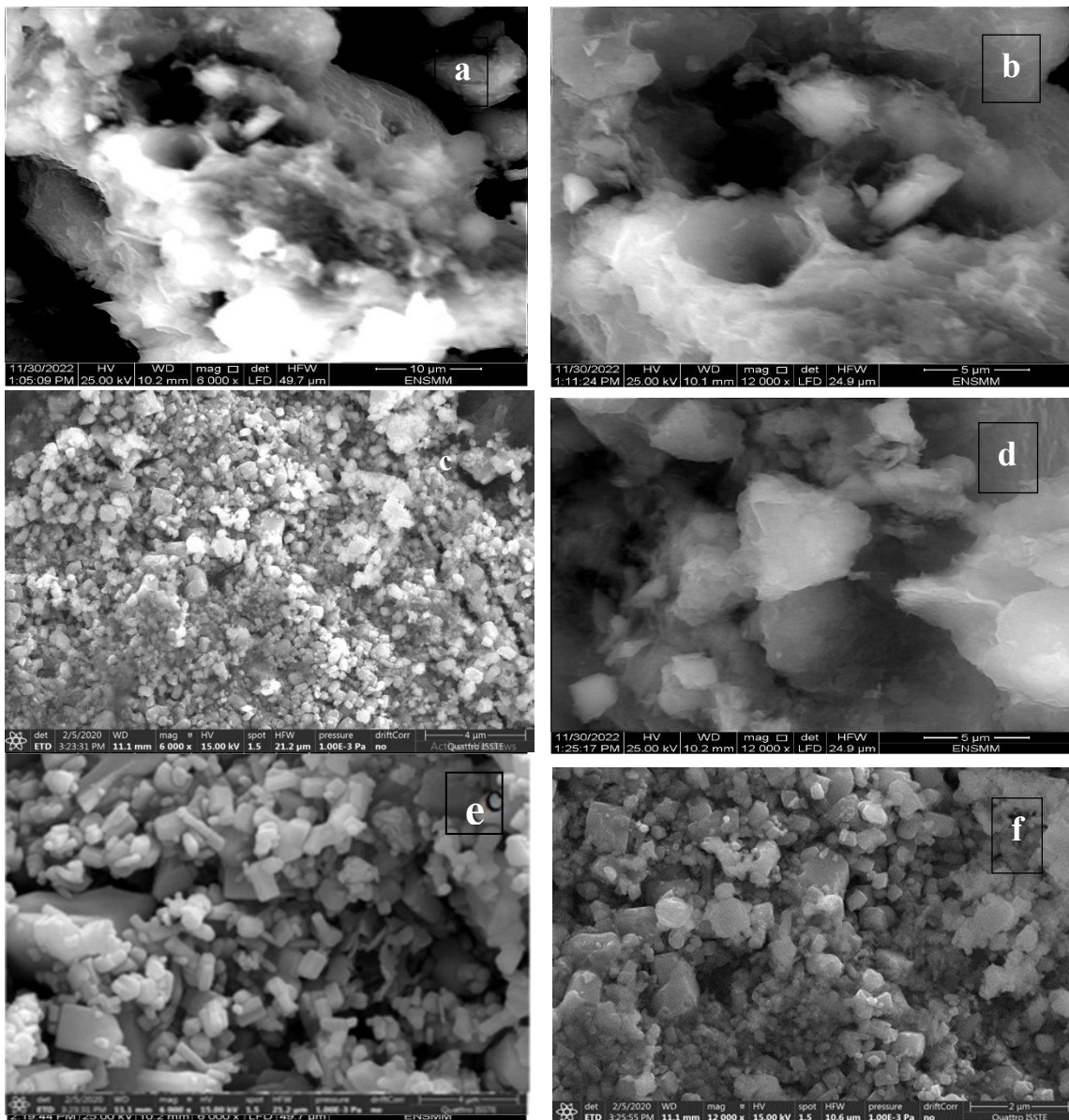
**Figure IV.8.** Spectres FTIR de la de Bnt-brute (a), Bnt-Na (b), Bnt-organophile (c) et de nanocomposite Nano-ZnO-Bnt (d).

#### IV.2.9. Microscopie électronique à balayage (MEB)/ spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDX) :

Les micrographies MEB, présentées dans **la figure IV.9**, Les images (a-b) montrent clairement la structure en feuillets caractéristique de la montmorillonite, avec une distribution de pores à travers la surface de l'argile. Cette structure poreuse, visible sur les clichés, correspond avec les propriétés attendues de la montmorillonite. En examinant la morphologie de l'argile organophile Bnt-CTAB (images c-d), on observe une incorporation réussie de grains supplémentaires dans les pores de l'argile (des structures en billes présentant un centre en creux), résultat du traitement avec le surfactant.

Dans les images (e-f), on observe une distribution homogène de particules de plus petite taille, qui se caractérisent par leurs formes distinctes. Ces particules représentent les nanoparticules de ZnO, qui sont marquée par la formation d'agglomérations à la surface de l'argile organophile. Cette agglomération confirme l'interaction entre les nanoparticules et l'argile.

Ce changement dans la microstructure est confirmé par les résultats obtenus par diffraction des rayons X et FTIR, qui valident à la fois l'intercalation des cations organiques et des nanoparticules de ZnO.



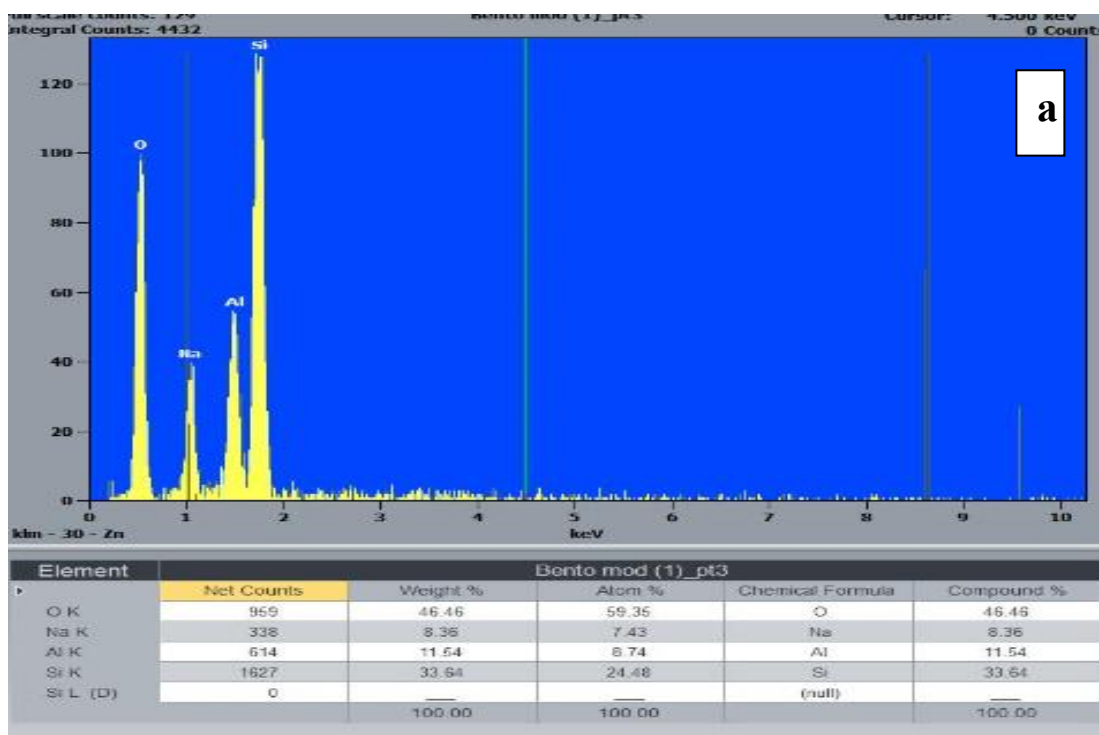
**Figure IV.9 :** Image de MEB des argiles Bnt-Na (a,b) de la Bnt-organophile (c,d) et du nanocomposite Bnt-ZnO (e,f).

La **figure IV.10** présente les spectres EDX réalisés sur les différentes bentonites synthétisées. L'analyse élémentaire cartographique met en évidence la présence des principaux éléments constitutifs de l'argile : oxygène, silicium, aluminium, magnésium et sodium, détectés dans l'ensemble des échantillons analysés.

Le spectre EDX de la Na-Bnt (**Figure IV.10. a**) révèle l'apparition d'un nouveau pic associé au sodium (Na), indiquant clairement l'introduction réussie de l'ion  $\text{Na}^+$  dans la structure de la bentonite brute lors du traitement par NaCl. Cette modification est confirmée par une teneur massique en sodium estimée à 4,15 %, comme rapporté précédemment [19].

Dans le cas de la CTAB-Bnt (**Figure IV.10. b**), un signal intense correspondant au brome (Br) est observé, avec une proportion massique de 17,43 %. Ce résultat confirme l'adsorption du tensioactif cationique CTAB (bromure de cetyltriméthylammonium) à la surface de l'argile modifiée, ce qui est cohérent avec les observations faites dans la littérature [20].

Concernant le nanocomposite ZnO-Bnt (**Figure IV.10. c**), l'analyse EDX met en évidence un fort pourcentage massique de zinc (Zn), atteignant 64,57 %, confirmant ainsi l'incorporation effective des nanoparticules d'oxyde de zinc dans la matrice argileuse modifiée [21 ,22].



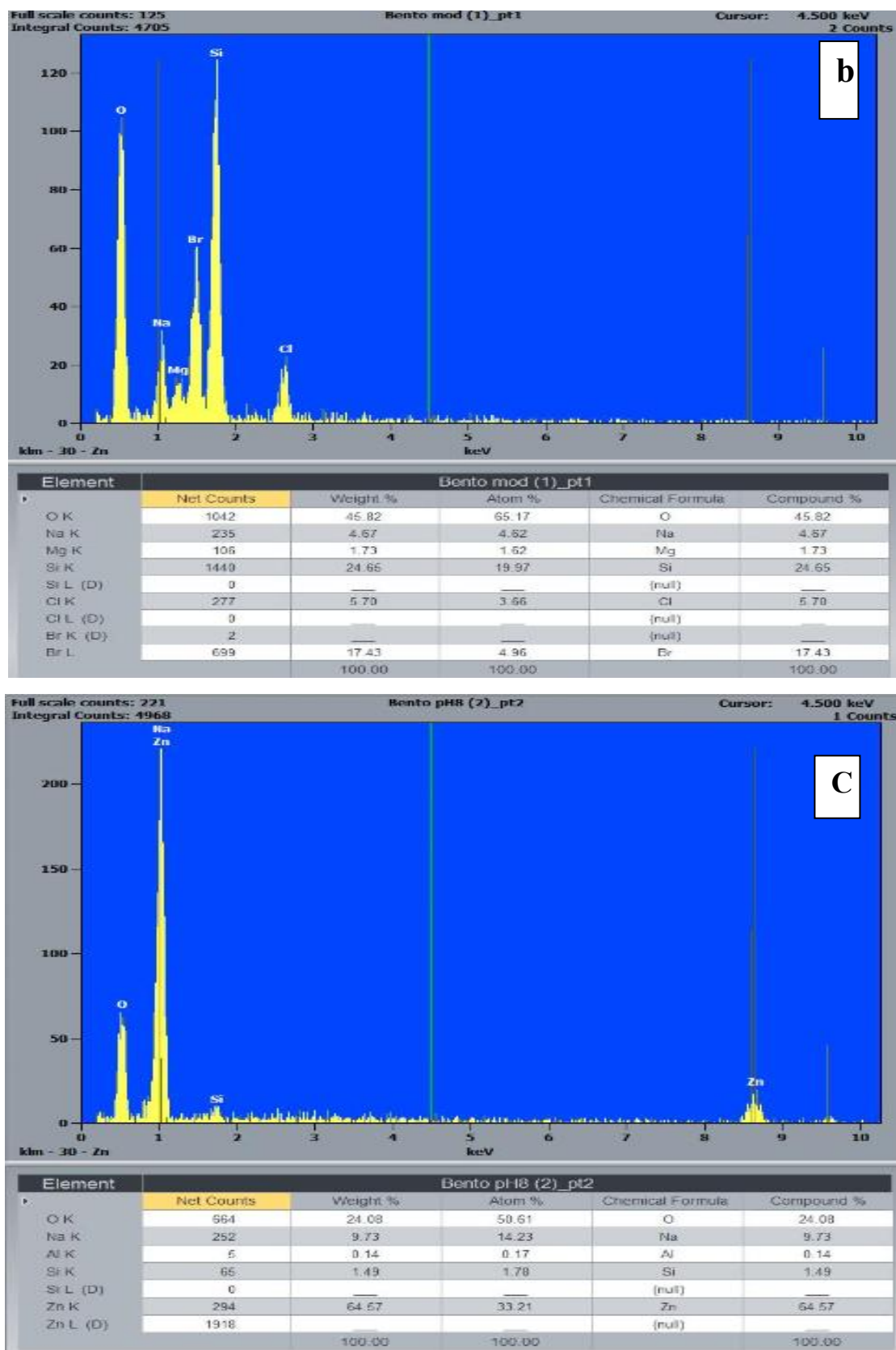


Figure : IV.10 : Résultat de l'analyse EDX de la bentonite sodique (a), organophile (b) et du nanocomposite ZnO-Bnt.

### IV. 3. Conclusion :

L'étude de caractérisation menée dans ce chapitre confirme la réussite des différentes étapes de modification de la bentonite, allant de sa purification à l'élaboration du nanocomposite hybride **ZnO-Bnt**.

- **Propriétés Fondamentales :** L'analyse granulométrique a révélé une prédominance de particules fines ( $< 2 \mu\text{m}$ , soit 61,98 %), confirmant la nature montmorillonitique du matériau et son fort potentiel pour l'adsorption. Les tests d'humidité et de gonflement ont clairement démontré le passage d'un état hydrophile (Bnt-Na) à un état hydrophobe après modification au CTAB, validant ainsi l'organophilisation de l'argile.
- **Analyse Structurale (DRX) :** La diffraction des rayons X a mis en évidence l'efficacité de la purification par l'élimination des phases de quartz. L'augmentation de la distance interfoliaire (passant de 15,00 Å à 17,63 Å) et l'accroissement de la taille des cristallites (de 10,7 nm à 17,7 nm) confirment l'intercalation réussie du surfactant CTAB, probablement sous forme de monocouche ou de bicouche. L'apparition des pics caractéristiques de la structure wurtzite du ZnO dans le nanocomposite atteste de l'intégration des nanoparticules.
- **Analyse Chimique et Morphologique (IRTF, MEB/EDX) :** La spectroscopie infrarouge a confirmé la présence des groupements fonctionnels du CTAB et de la liaison Zn-O. Ces résultats sont corroborés par les images MEB montrant des agglomérations de nanoparticules de ZnO à la surface des feuillets argileux. Enfin, l'analyse EDX a quantifié avec succès la présence de zinc (64,57 % en masse), confirmant la richesse du composite en phase active.
- **Comportement de Surface :** La détermination du point de charge nulle pour le nanocomposite ZnO-Bnt est une donnée fondamentale. Elle indique que le matériau possèdera une surface chargée positivement dans la plupart des conditions expérimentales de pH acide et neutre, ce qui est particulièrement favorable à l'adsorption des colorants anioniques ou à des interactions spécifiques avec les colorants étudiés (Vert de Malachite et Rouge Congo).

En somme, l'ensemble de ces techniques complémentaires (DRX, IRTF, MEB/EDX) démontre que nous avons synthétisé un matériau hybride possédant des propriétés texturales et chimiques optimisées. Ces caractéristiques laissent présager une excellente efficacité pour les tests d'adsorption des colorants organiques qui feront l'objet du chapitre suivant.

**Références bibliographique**

- [1] Lagaly, G. (1984). Clay-organic interactions. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 311(1517), 315-332.
- [2] Lee, S. Y., & Kim, S. J. (2002). Expansion characteristics of organoclay as a precursor to nanocomposites. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, 211(1), 19-26.
- [3] Meroufel, B. (2015). Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles: Kaolin, racines de *Calotropis procera* et Noyaux de dattes (Doctoral dissertation, Université de Lorraine).
- [4] Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G. (2006). *Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science*, 1. Elsevier Amsterdam. Edition 1, 583-662.
- [5] Pavlidou, S., & Papaspyrides, C. D. (2008). A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in polymer science*, 33(12), 1119-1198.
- [6] Lee, S. M., & Tiwari, D. (2012). Organo and inorgano-organo-modified clays in the remediation of aqueous solutions: An overview. *Applied Clay Science*, 59, 84-102.
- [7] Gherardi, B. (1998). Organisation multi échelle et stabilité colloïdale de suspensions d'argiles organophiles en milieu organique (Doctoral dissertation, Orléans).
- [8] Omnia I. M. Ali, Eman A. El Menofy & Abdel Hakim H. T. Kandil. (2020). Synthesis, characterisation and application of ZnO-bentonite nanocomposite for preconcentration and spectrophotometric determination of trace amounts of bromocresol purple in water and wastewater samples, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 100:7, 746-763.
- [9] Chakraborty. T., A. Chakraborty, M. Shukla & T. Chattopadhyay (2019): ZnO-Bentonite nanocomposite: An efficient catalyst for discharge of dyes, phenol and Cr(VI) from water, *Journal of Coordination Chemistry*.
- [10] Soltani, R. D. C., Jorfi, S., Safari, M., & Rajaei, M. S. (2016). Enhanced sonocatalysis of textile wastewater using bentonite-supported ZnO nanoparticles: Response surface methodological approach. *Journal of environmental management*, 179, 47-57.
- [11] Kumar, E., Ramalingam, S., Thirumalai, K., Aravindhana, R., Swaminathan, M., & Raghuvaran, J. (2018). Natural Sunlight Assisted Bentonite-ZnO Mixed Oxide Catalyst for Organic Pollutant Removal in Leather Post Tanning Wastewater with Solar Reactor. *Journal of the American Leather Chemists Association*, 113(8), 341-347.
- [12] Bokuninaeva, A. O., & Vorokh, A. S. (2019, December). Estimation of particle size using the Debye equation and the Scherrer formula for polyphasic TiO<sub>2</sub> powder. In *Journal of Physics: Conference series* (vol. 1410, No. 1, p. 012057). IOP Publishing.

- [13]Ulhaq, I., Ahmad, W., Ahmad, I., Yaseen, M., &Ilyas, M. (2021). Engineering TiO<sub>2</sub> supported CTAB modified bentonite for treatment of refinery wastewater through simultaneous photocatalytic oxidation and adsorption. *Journal of Water Process Engineering*, 43, 102239.
- [14]SIDHOUM, D. A. (2014). Rétention de pesticides et étude physico-chimique d'adsorbants application à l'environnement. (Doctoral dissertation, université d'oran).
- [15]A. KHENIFI.(2010). Elaboration de matériaux à base d'argile, caractérisation et application à l'élimination des polluants organiques. (Doctoral dissertation. USTO).
- [16]Javadi, F., &Tayebee, R. (2016). Preparation and characterization of ZnO/nanoclinoptilolite as a new nanocomposite and studying its catalytic performance in the synthesis of 2-aminothiophenes via Gewald reaction. *Microporous and Mesoporous Materials*, 231, 100-109.
- [17]Bahrami, M., &Nezamzadeh-Ejhieh, A. (2015). Effect of the supported ZnO on clinoptilolitenano-particles in the photodecolorization of semi-real sample bromothymol blue aqueous solution. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 30, 275-284.
- [18]Oliveira, C. D., Rocha, M. C., Silva, A. D., & Bertolino, L. C. (2016). Characterization of bentonite clays from Cubati, Paraíba (Northeast of Brazil). *Cerâmica*, 62(363), 272-277.
- [19]Angar Y, Djelali NE, Kebbouche-Gana S (2016) Kinetic and thermodynamic studies of the ammonium ions adsorption onto natural Algerian bentonite. *Desalin Water Treat* 57:25696–25704.
- [20]Çalışkan SE, Cantürk RY, Göktürk S (2021) Preparation and characterization of surfactant loaded clays as drug adsorbents. *J Dispersion Sci Technol* 44:165–173.
- [21]Hoang-Minh T, Kasbohm J, Nguyen-Thanh L, Nga PT, Lai LT, Duong NT, Thanh ND, Thuyet NTM, Anh DD, Pusch R, Knutsson S, FerreiraMählmann R (2019) Use of TEM-EDX for structural formula identification of clay minerals: a case study of Di Linhbentonite. *Vietnam J Appl Cryst* 52:133–147.

# **CHAPITRE V**

## **Elimination du vert de Malachite (VM) par adsorption sur le nano-ZnO- Bnt**

### V.1. Introduction

Une fois le nanocomposite ZnO-Bnt a été synthétisé, son efficacité a été étudiée pour la dégradation du colorant vert de malachite (VM) en solution aqueuse. Ce colorant qui est largement utilisé dans l'industrie textile et pharmaceutique, représente également des effets dangereux pour l'écosystème lorsqu'il est dissout dans l'eau. Dans ce chapitre la cinétique, la thermodynamique et les isothermes d'adsorption ont été étudié afin de mieux comprendre les mécanismes impliqués dans l'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat. L'influence de différents paramètres expérimentaux, tels que la masse de l'adsorbant, le pH de la solution, la concentration initiale du colorant, la température et le temps de contact, a été analysée afin de déterminer la capacité d'adsorption et le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre, dans des conditions opératoires maîtrisées.

### V.2. Etude paramétrique de l'adsorption du VM sur le Nano-ZnO-Bnt

L'étude des paramètres influençant l'adsorption du vert de malachite sur le nanocomposite ZnO-Bnt a pour objectif de déterminer le temps requis pour atteindre l'équilibre d'adsorption, d'évaluer l'impact du temps de contact sur la rétention du colorant, ainsi que de quantifier la quantité fixée à la surface de l'adsorbant. La détermination des conditions optimales est une étape clé dans les procédés d'adsorption, car elle permet d'estimer la capacité maximale d'adsorption du matériau dans les conditions expérimentales choisies.



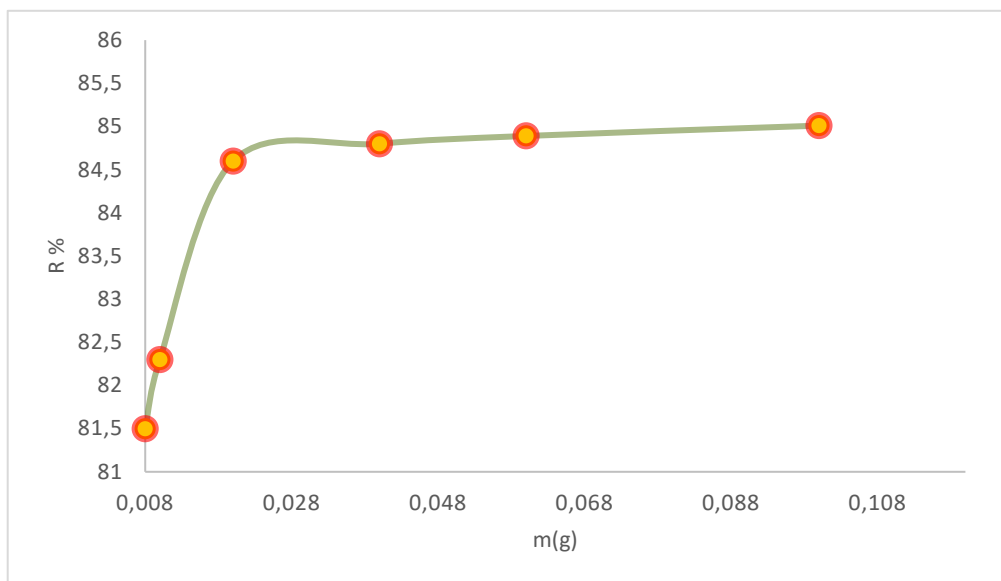
Figure V.1: Différentes étapes de la procédure expérimentale de l'adsorption du VM.

#### V.2.1. Effet de la masse d'adsorbant

L'étude de l'effet de la dose d'adsorbant permet d'évaluer son efficacité et sa capacité à adsorber un colorant avec une quantité minimale, afin de déterminer la capacité d'adsorption optimale d'un point de vue économique [1].

Pour étudier l'influence de la masse de l'adsorbant nano-ZnO-Bnt sur l'adsorption du VM, une série d'expérience a été réalisée, en faisant varier la masse de l'argile de 0,008g à 0,01g. Pour cela, une solution de colorant de 100 mL à une concentration de 10 mg/L est utilisée.

Les résultats (**figure V.2**) ont montré qu'une petite quantité d'adsorbant est suffisante pour éliminer plus de 81,5% du colorant et qu'une augmentation de la masse jusqu'à 0,1g provoque une légère augmentation du rendement d'adsorption à une valeur de 85 %. Cela s'explique par l'augmentation progressive du nombre de sites actifs disponibles à la surface de l'adsorbant, jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint [2-5]. Comme le rendement du VM à une masse égale à 0.008 g est proche au rendement maximal à (0,1 g) et de point de vue économique on a choisi 0,008g comme une masse optimale pour continuer la suite des études.

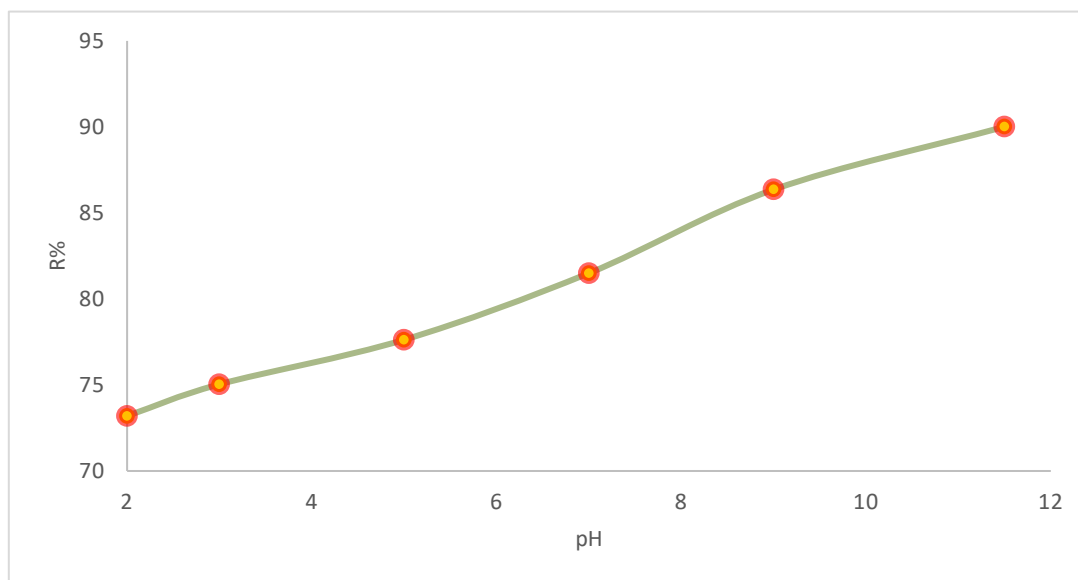


**Figure V.2 :** Effet de la masse de l'adsorbant sur le rendement de l'adsorption du VM (pH= 7, C= 10mg/L, T= 25°C, t= 30min).

### V.2.2. Effet de pH de la solution

L'effet du pH sur l'adsorption du vert de malachite (VM) par le nanocomposite ZnO-Bnt a été examiné dans une plage de pH allant de 2 à 11,5. À cet effet, le pH des solutions de colorant est régulé à l'aide de solutions d'HCl et de NaOH à 1 mol/L. D'après la courbe dans la (**figure V.3**), on remarque que le rendement d'adsorption de vert de malachite par le Nano-ZnO-Bnt est augmentée en fonction de l'augmentation du pH. D'où, on note un accroissement du rendement de 73,2% en milieu très acide (pH=2) jusqu'à 90,01% en milieu basique (pH= 11,5). Ceci est dû à la nature de l'adsorbant et son comportement vis à vis du polluant, en effet le  $pH_{pzc}$  de la Nano-ZnO-Bnt= 8,5, à des valeurs de pH supérieur au  $pH_{pzc}$  le nombre des ions  $H^+$  diminue et l'adsorbant présente une charge négative nette. Ce dernier va attirer donc le vert de malachite qui est un colorant basique cationique grâce à la présence de l'ion azote positif dans sa structure. Pour des valeurs de pH supérieures à 11, la capacité d'adsorption s'élève jusqu'à 90,01 %, indiquant une influence favorable du pH élevé sur le processus d'adsorption. Ce résultat est en accord avec la littérature [6-8] qui stipule une attraction entre les molécules des colorants cationiques et des adsorbants chargés négativement.

D'une autre part (Mall et al, 2006) [9], ont étudié l'effet du pH initial sur la solution vierge de vert de malachite sans adsorbant. La stabilité de la couleur a été confirmée entre les valeurs de pH initiales allant de 3 à 7, et que la réduction de la couleur augmente lorsque le pH initial est supérieur à 7, ce qui peut être influé sur le résultat obtenu, par conséquent le pH 7 a été choisi pour les études d'adsorption suivante.



**Figure V.3 :** Effet du pH sur l'efficacité d'adsorption du VM sur le Nano-ZnO-Bnt ( $m= 0,008g$ ,  $C= 10mg/L$ ,  $T= 25^{\circ}C$ ,  $t= 30min$  ).

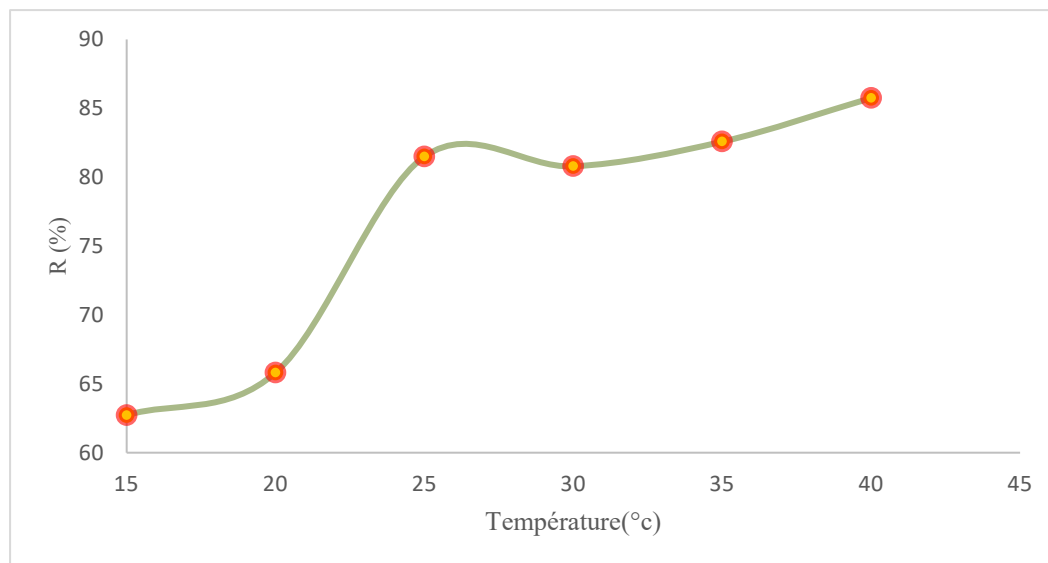
### V.2.3. Effet de la température de la solution

L'effet de la température sur la capacité d'adsorption du vert de malachite par le nano-ZnO-Bnt est étudiée en utilisant une masse de 0,008g d'argile dans 100ml du colorant de concentration de 10mg/L avec un pH=7, les solutions ont été agitées avec une vitesse constante pendant 30 minutes à des températures constantes (15, 20, 25, 30, 35 et 40°C).

Selon la figure V.4, on observe qu'une élévation de la température entraîne une augmentation progressive du rendement d'adsorption du colorant, passant de 62,73 % à 85,75 % dans l'intervalle de température de 15 à 40 °C.

De manière générale, l'élévation de la température tend à affaiblir les interactions physiques de type Van der Waals, qui deviennent moins stables à des températures élevées. Par contre dans le cas d'une adsorption chimique la croissance de la température influe par une augmentation significative sur la capacité d'adsorption et la formation des liaisons chimiques plus fortes [10]. Cette élévation de température favorise la diffusion des molécules de colorant à travers la surface externe et vers l'intérieur des pores de l'adsorbant, favorisant l'activation de nouveaux sites d'adsorption, ceci a été prouvé par plusieurs chercheurs [11 ,12]. Pour la suite du travail on a choisi une température optimale

de 25°C donnant un rendement acceptable de 81,5%. Le choix de cette température, nous procure un gain énergétique et nous fait approcher des conditions réelles de traitement des eaux.

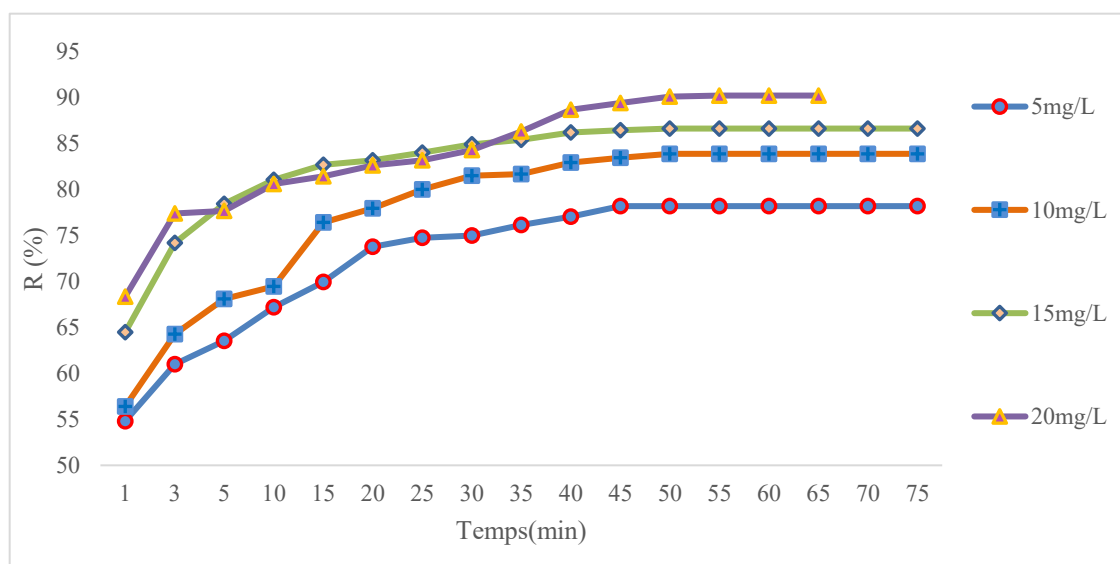


**Figure V.4 :** Effet de la température sur le rendement d'adsorption (pH= 7, C= 10mg/L, m=0,008g, t= 30min).

#### V.2.4. Cinétique et temps d'équilibre d'adsorption

Afin d'étudier la cinétique d'adsorption du VM sur le nano-ZnO-Bnt, on fait varier la concentration initiale du VM en fonction du temps. A travers cette étude on peut voir simultanément l'effet de la concentration initiale de VM et le temps d'équilibre d'adsorption. Pour cela, les expériences ont été réalisées en prenant en compte les principaux paramètres d'adsorption préalablement optimisés. (pH=7, m=0,008, V=100ml et température=25°C). Pour déterminer la concentration instantanée du vert de malachite (VM) dans la solution, un échantillon est prélevé, centrifugé à 3000 tours par minute, puis le surnageant est immédiatement analysé par spectrophotométrie UV-Visible. Les résultats de la cinétique d'adsorption sur la nano-ZnO-Bnt sont représentés sur la (**figure V.5**). On peut remarquer que la concentration initiale du colorant VM influence significativement le phénomène d'adsorption. Ainsi, la quantité de colorant adsorbée augmente en fonction de la concentration initiale du colorant. Ces résultats s'expliquent par le phénomène de diffusion des molécules de VM dans la solution jusqu'à la surface de la bentonite. Cette diffusion est influencée par la concentration du colorant, tandis que la vitesse d'agitation reste constante [4]. Par ailleurs, l'augmentation de la concentration initiale accroît le nombre de collisions entre les molécules de colorant et la surface de l'adsorbant, fournissant ainsi une force motrice suffisante pour dépasser les résistances au transfert de masse entre les phases aqueuse et solide, ce qui améliore l'efficacité de l'adsorption [4, 13-16]. Pour les 4 graphiques, l'analyse du temps d'équilibre montre que plus de 50% de l'élimination du colorant se produit dans les trois premières minutes (phase rapide). Cela peut être

lié à l'adsorption du VM à la surface externe de l'adsorbant qui se produit instantanément [17], Au début de l'adsorption, le nombre de sites actifs disponibles à la surface de l'adsorbant est nettement plus élevé que celui des sites restants après un certain temps [18,19]. La deuxième phase, plus lente, s'étend jusqu'à l'atteinte de l'équilibre après environ 45 minutes, en raison de la saturation progressive des sites actifs à la surface du nano-ZnO-Bnt. Lorsque les sites actifs de surface des adsorbants sont entièrement couverts, l'étendue de l'adsorption atteint une limite, ce qui entraîne une adsorption insaturée, car au moment du contact maximal, l'agrégation des molécules de colorant rend difficile la diffusion plus profonde dans la structure de l'adsorbant aux sites de plus haute énergie [20]. Donc on peut dire que le temps d'équilibre est indépendant de la concentration initiale et la valeur maximale du rendement d'adsorption est de 90,23% pour une concentration initiale de VM=20mg/L.



**Figure V.5 :** Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du VM sur le Nano-ZnO-Bnt (pH 7, m 0,008g, T 25°C).

### V.3.Modélisation de la cinétique d'adsorption du Vert de Malachite (VM)

Après l'analyse des résultats expérimentaux, il est essentiel d'étudier le mécanisme de l'adsorption à travers une modélisation mathématique. Cela permet de déterminer les paramètres cinétiques et de mieux comprendre le transport de l'adsorbant dans les pores de l'adsorbant. Parmi les modèles les plus couramment employés figurent les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, ainsi que celui de la diffusion intraparticulaire. Par ailleurs, le modèle d'Elovich est utilisé pour des analyses complémentaires.

. Les coefficients de corrélation de chaque droite obtenue,  $q_e$  (capacité de rétention théorique) et les constantes de chaque modèle calculé sont représentés dans le (Tableau V.1).

### V.3.1. Modèle de pseudo premier ordre (PPO)

La formule linéaire de la cinétique du pseudo premier ordre est:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{éqV.1}) \quad [21].$$

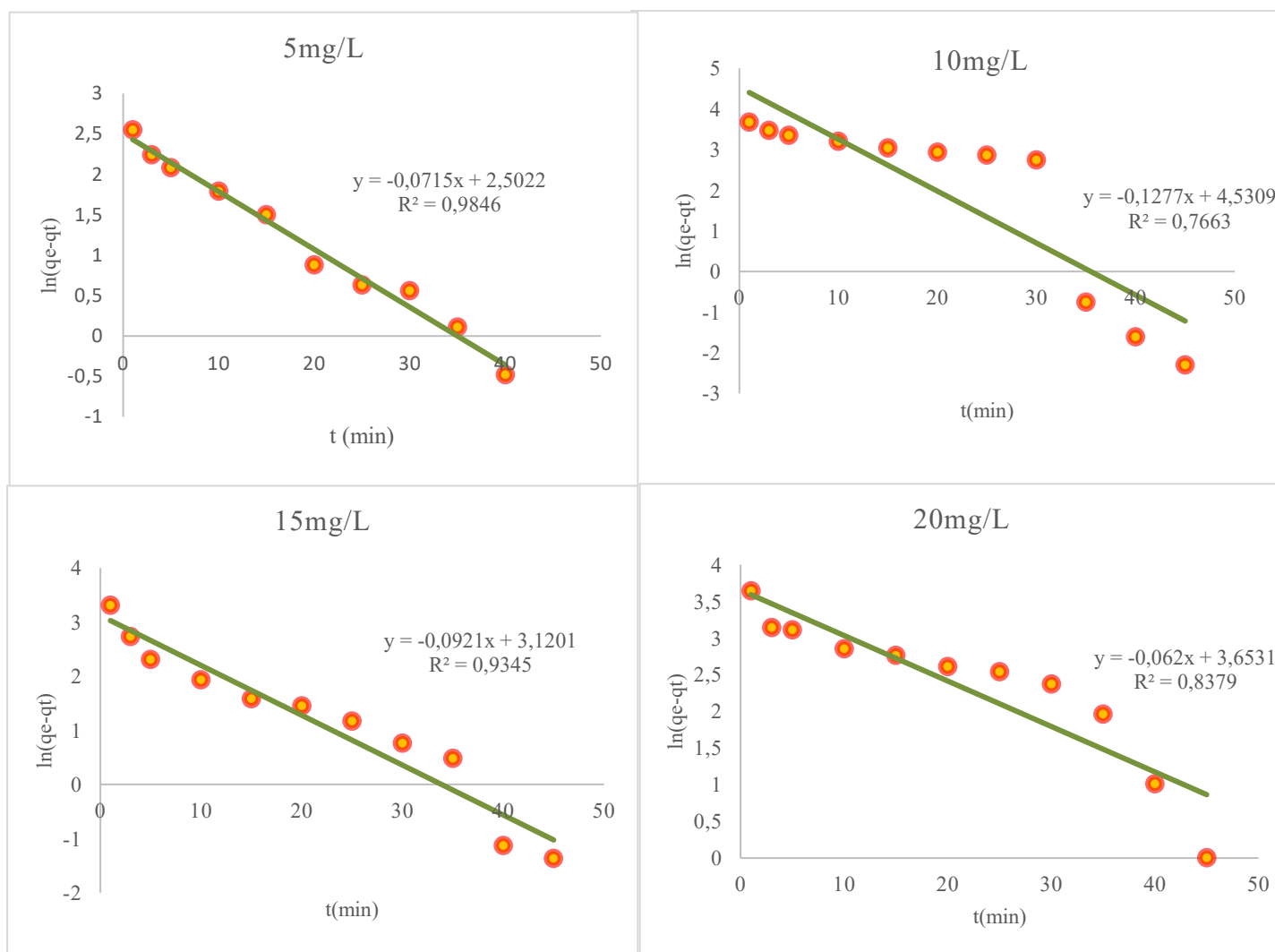
Avec :

$q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g).

$q_t$  : quantité adsorbée a l'instant t en (mg/g).

$k_1$ : constante de vitesse d'adsorption du modèle PPO.

La (Figure V.7) illustre la variation linéaire de  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction du temps pour les 4 concentrations. Les valeurs de la constante de vitesse  $k_1$  ont été déterminées à partir des pentes des droites.



**Figure V.7.** Représentation graphique de la cinétique de 5,10,15 et 20 mg/L de colorant pour le modèle de PPO.

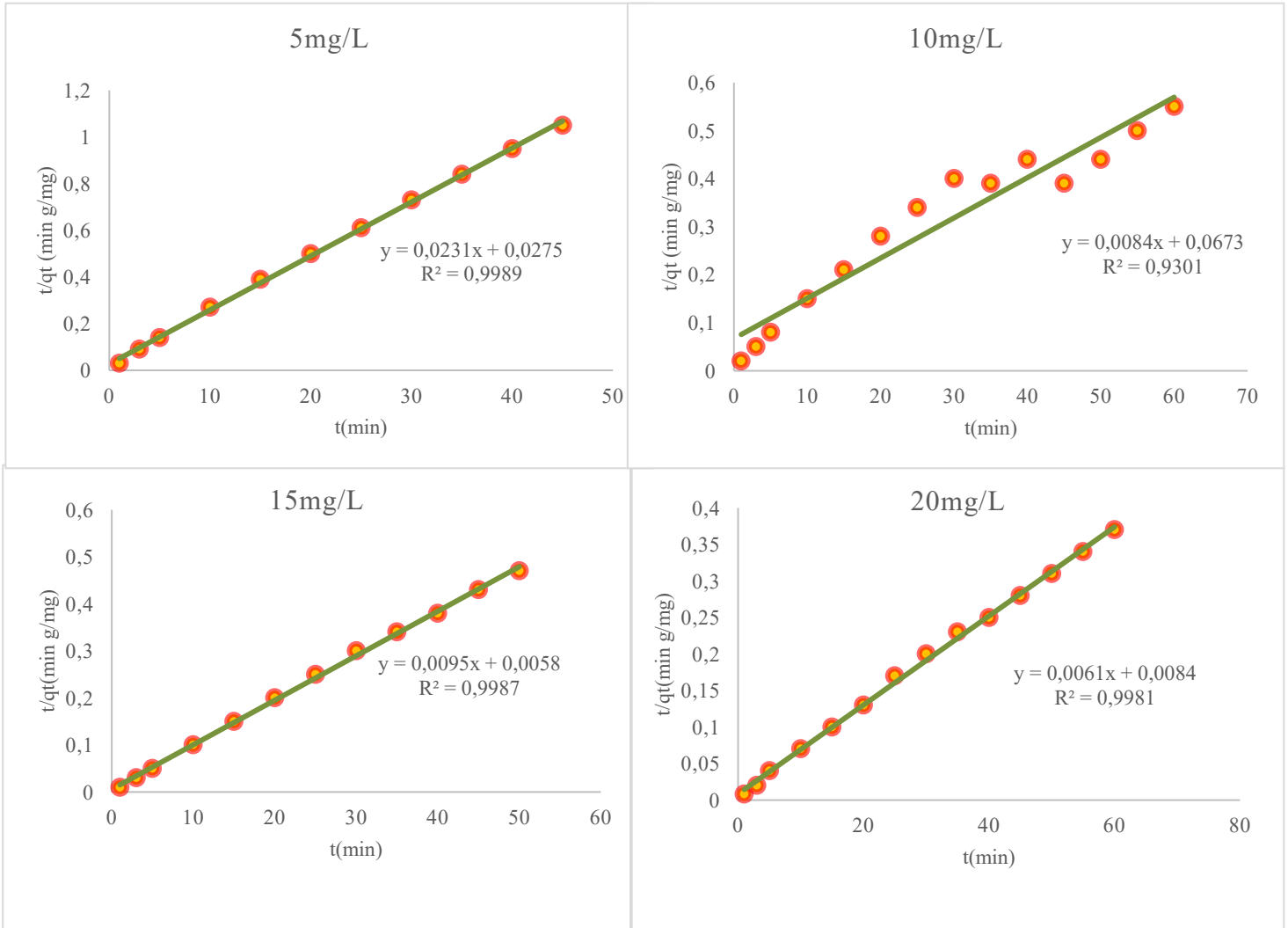
### V.3.2. Modèle de pseudo seconde ordre (PSO)

La forme linéaire du modèle cinétique de pseudo-second ordre s'exprime de la manière suivante:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \times q_e^2} + \frac{t}{q_e} \dots\dots\dots (\text{éq V.2}) [22].$$

Avec :

**K<sub>2</sub>** est la constante de vitesse du modèle de PSO, Cette valeur peut être déterminée expérimentalement à partir de la pente de la courbe linéaire représentant t/q<sub>t</sub> en fonction du temps, comme illustré dans (la figure V.8).



**Figure V.8.**Représentation graphique de la cinétique de 5,10,15 et 20 mg/L pour le modèle de PSO.

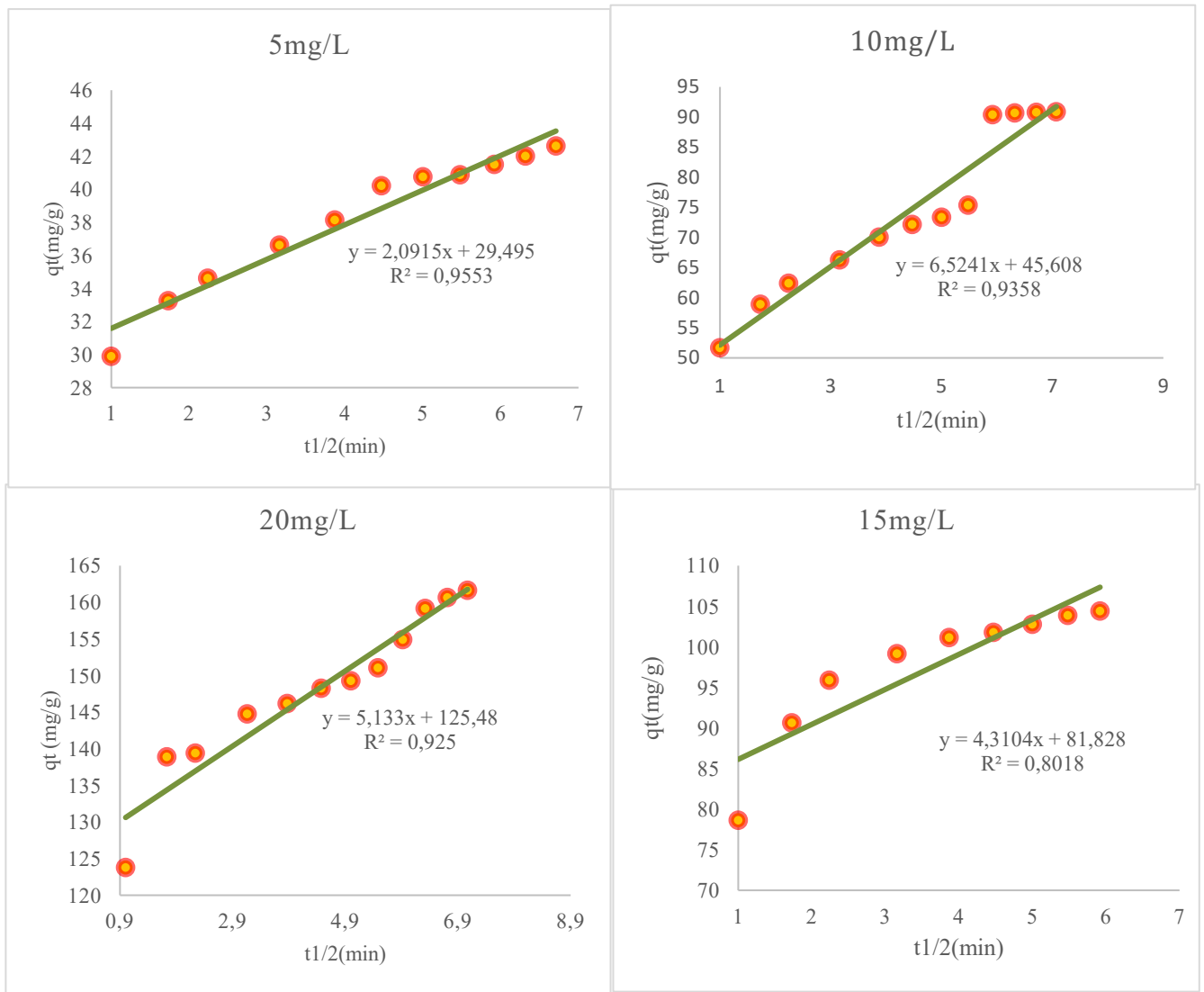
**V.3.3. Modèle de diffusion intraparticulaire (DIP)**

$$\text{Formule linéaire : } q_t = K_i t^{1/2} + C \dots\dots\dots (\text{éqV.3}) [23].$$

Avec :

**K<sub>i</sub>** : constante de vitesse de diffusion dans les pores (mg/g.min<sup>1/2</sup>)

**C** : épaisseur de la couche limite.



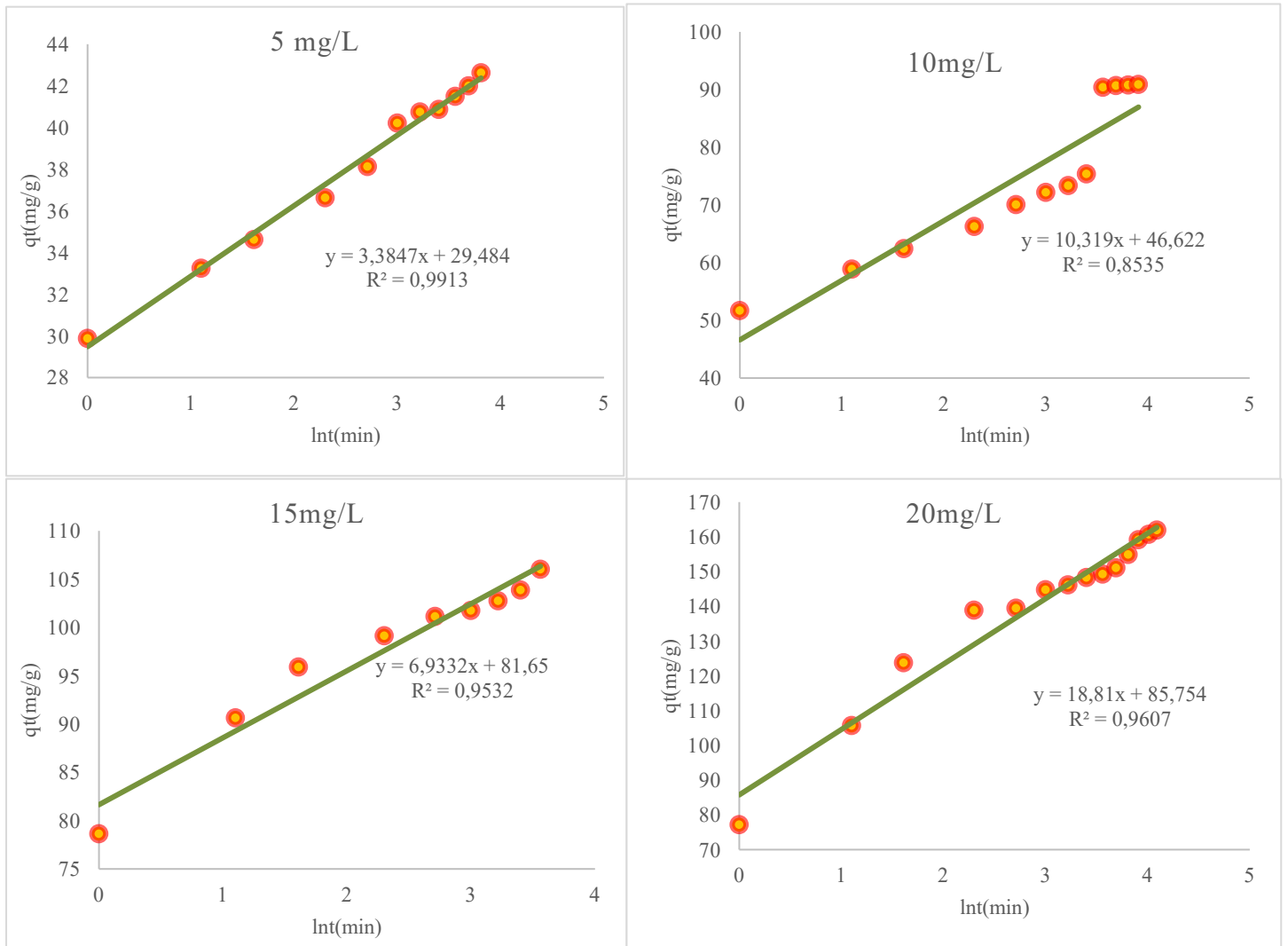
**Figure V.9.** Représentation graphique de la cinétique de 5,10,15 et 20 (mg/L) pour le modèle de DIP.

**V.3.4. Modèle d’Elovich**

Formule linéaire  $q_t = \frac{1}{\beta} \ln \alpha \beta + \frac{1}{\beta} \ln t \dots \dots \dots$  ( éq V.4) [24].

$\alpha$  : Le taux initiale d’adsorption en (mg/g).

$\beta$  : Constante de désorption associée à la surface externe en (g/mg).



**Figure V.10.** Représentation graphique de la cinétique de 5,10,15 et 20 mg/L pour le modèle d'Elovich.

**Tableau V.1.** Résultats des modèles de cinétique d'adsorption du VM sur la nano-ZnO-Bnt en fonction des concentrations initiales.

Concentration (mg/L)	$q_e(\text{exp})$ (mg/g)	PPO	PSO	DIP	Elovich
5	42,62	$R^2=0,984$	$R^2=0,998$	$R^2=0,955$	$R^2=0,991$
		$K_1=0,071$	$K_2=0,0196$	$K_i=2,091$	$\alpha=2,08.10^4$
		$q_e=12,2$	$q_e=43,48$	$C_i=29,49$	$\beta=0,296$
10	90,88	$R^2=0,766$	$R^2=0,93$	$R^2=0,935$	$R^2=0,853$
		$K_1=0,127$	$K_2=0,00096$	$K_i=6,524$	$\alpha=930,8$
		$q_e=125$	$q_e=92,7$	$C_i=45,60$	$\beta=0,097$
15	106	$R^2=0,934$	$R^2=0,998$	$R^2=0,801$	$R^2=0,953$
		$K_1=0,075$	$K_2=0,0162$	$K_i=4,31$	$\alpha=1,23.10^6$
		$q_e=18,48$	$q_e=111,11$	$c_i=81,82$	$\beta=0,148$
20	161,88	$R^2=0,837$	$R^2=0,998$	$R^2=0,925$	$R^2=0,96$
		$K_1=0,06$	$K_2=0,0045$	$K_i=5,133$	$\alpha=1,4.10^7$
		$q_e=66,62$	$q_e=166,66$	$c_i=125,4$	$\beta=0,114$

Parmi les modèles utilisés, le modèle qui décrit le phénomène d'adsorption du colorant VM sur la nano ZnO-Bnt est celui du pseudo seconde ordre avec un facteur de corrélation  $R^2= 0,998 ; 0,930 ; 0,998 ; 0,998$  respectivement pour 5mg/L, 10mg/L, 15mg/L et 20mg/L.

Une valeur de  $R^2$  varie entre 0.766 et 0.98 du modèle de la cinétique d'ordre 1 pour les concentrations étudiées, d'autre part la comparaison entre les valeurs de la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$  déterminée expérimentalement avec les valeurs calculées à partir du modèle mathématique donne une divergence. Des recherches antérieures [17, 25, 26] ont trouvés des contradictions similaires. Panday et al. (1984) [27], ont proposé que l'adsorption se déroule en deux étapes : une diffusion initiale suivie par la formation d'un composé à la surface de l'adsorbant. D'autres chercheurs [28 ,29] ont proposé qu'après cette phase, plusieurs réactions successives de pseudo-premier ordre se produisent. Étant donné que les prévisions du modèle cinétique présentaient une divergence par rapport aux résultats expérimentaux, il a été décidé de tester d'autres modèles cinétiques pour mieux correspondre aux données obtenues. Le coefficient de corrélation ( $R^2$ ) pour la cinétique d'ordre pseudo-second à différentes concentrations initiales de VM était supérieur à 0,9 et les valeurs calculées de la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$  sont en bon accord avec les valeurs expérimentales. La valeur de  $q_e$ , augmente de 42,62 à 161,88 mg/g en augmentant la concentration de VM de 5 à 20 mg/L à 0,008 g d'adsorbant, d'autre part cette augmentation de la concentration provoque une diminution dans la constante de vitesse ce qui indique une compétition plus forte pour les sites entre les molécules du colorant [17]. Donc le phénomène d'adsorption du VM par le Nano-ZnO-Bnt est décrit par une

réaction chimique de PSO, et cela impliquant le partage ou l'échange d'électrons entre le colorant et l'argile [22].

D'un point de vue mécanique, l'explication des données expérimentales avec le modèle de diffusion intra particulaire confirme l'existence ou non d'une diffusion limitée de la couche limite et de la vitesse. D'après (**la figure V.9**), le processus d'adsorption est divisé en deux étapes, une première étape définie par une adsorption rapide sur la surface de l'adsorbant et une deuxième étape plus lente décrivant une diffusion intraparticulaire, d'une autre part la ligne du modèle ne passe pas par l'origine et cela indique que la vitesse n'est pas limitée par la diffusion intraparticulaire mais l'adsorption se produisant par un mécanisme complexe [25, 26, 30, 31]. Les valeurs de l'épaisseur de la couche limite  $C$  calculées dans (**le tableau V.1**) augmentent significativement avec la concentration du VM dans la solution, cette évolution s'explique par l'épaississement de la couche limite, entraînant une hausse de la résistance au transfert de masse externe. En parallèle, elle favorise le transfert à l'intérieur de la particule, ce qui corrobore le profil observé dans les courbes précédentes [25].

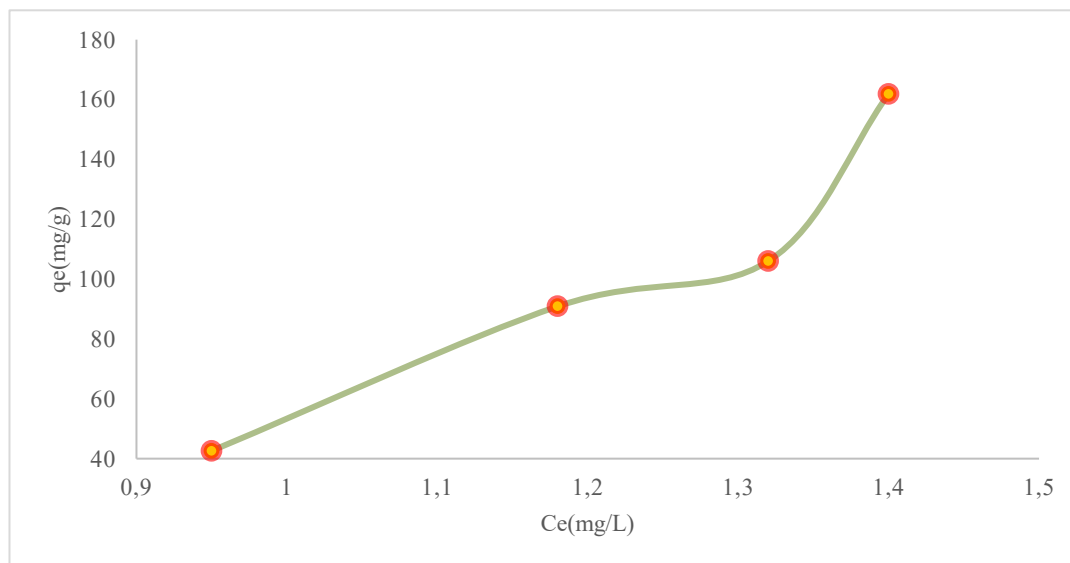
D'après l'analyse du modèle d'Elovich, on peut remarquer que l'augmentation de la concentration initiale du colorant, affecte une augmentation significative du taux initiale d'adsorption ( $\alpha$ ). Ceci est en raison de la disponibilité importante d'adsorbat dans la solution. Par contre, la vitesse de désorption diminue avec l'augmentation de la concentration en colorant car à chaque fois le nombre de molécule à adsorber est plus grand, la désorption devient de plus en plus difficile. Ce résultat montre que la chimisorption du modelé du PSO et la diffusion intraparticulaire des molécules de VM rendent la désorption difficile.

#### **V.4. Modélisation des isothermes d'adsorption**

##### **V.4.1. Equilibre d'adsorption**

L'isotherme d'adsorption décrit comment les molécules de l'adsorbat se répartissent entre la solution et la surface de l'adsorbant lorsque l'équilibre est établi. Elle correspond à la courbe représentant la quantité d'adsorbat adsorbée à l'équilibre ( $q_e$ ) en fonction de la concentration résiduelle de l'adsorbat dans la solution ( $C_e$ ). La forme de l'isotherme est un paramètre d'identification de type d'adsorption. Dans cette étude, l'isotherme d'adsorption du colorant VM sur le nanocomposite ZnO-Bnt, après 45 minutes de contact, est illustrée à la figure V.11. La courbe, présentant une allure sigmoïdale (type S), indique une élévation de la quantité de colorant retenue à mesure que la concentration initiale augmente, se déroulant en trois phases distinctes, une phase concave vers le haut montre une augmentation rapide de la quantité adsorbée définie par la formation d'une monocouche à la surface du nanocomposite, suivie d'une déviation dans le profil de la courbe, traduit une saturation progressive de la surface de l'adsorbant, aboutissant à l'apparition de couches supplémentaires d'adsorbat. A la phase finale, l'augmentation progressive présentée dans la courbe indique la

formation de multicouche d'adsorbat à la surface de l'adsorbant. Pour mieux comprendre ce mécanisme l'isotherme a été modélisé par les deux modèles Langmuir et Freundlich.



**Figure V.11** : Isotherme d'adsorption de VM sur la nano-ZnO-Bnt.

#### V.4.2. Modèle de Langmuir

Les résultats obtenus avec l'isotherme de Langmuir sont ajustés à l'aide de l'équation linéaire suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m \cdot K_L} \dots \dots \text{(éq V.5)[32].}$$

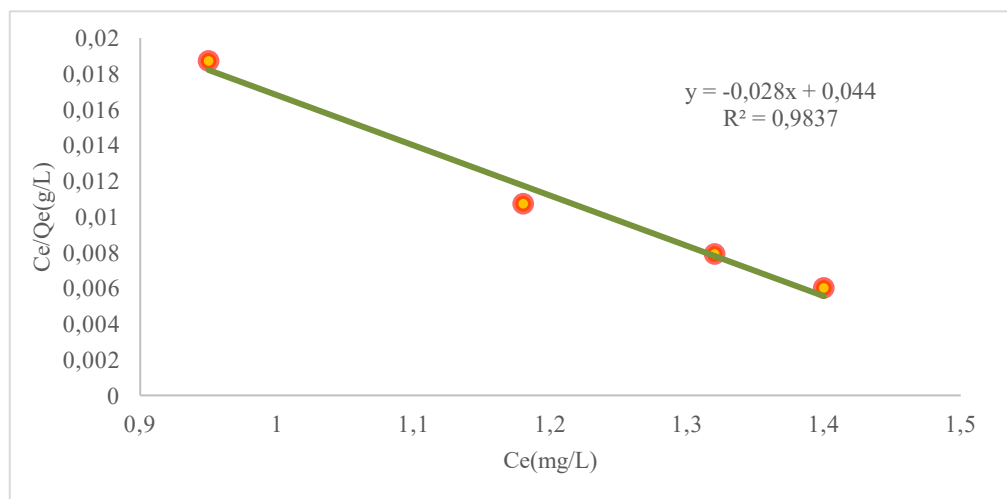
Où

$C_e$  : concentration du soluté en solution à l'équilibre (mg/L).

$q_e$  : quantité du colorant adsorbé à l'équilibre (mg/g).

$q_m$  : capacité maximale d'adsorption du colorant (mg/g).

$K_L$  : constante (coefficient) d'adsorption de Langmuir (L/mg).



**Figure V.12** : isotherme d'adsorption de Langmuir du colorant VM sur le nanocomposite ZnO-Bnt.

### V.4.3. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est une relation empirique qui caractérise l'adsorption sur des surfaces hétérogènes, impliquant la formation de plusieurs couches [16].

L'équation linéaire de Freundlich s'écrit comme suit :

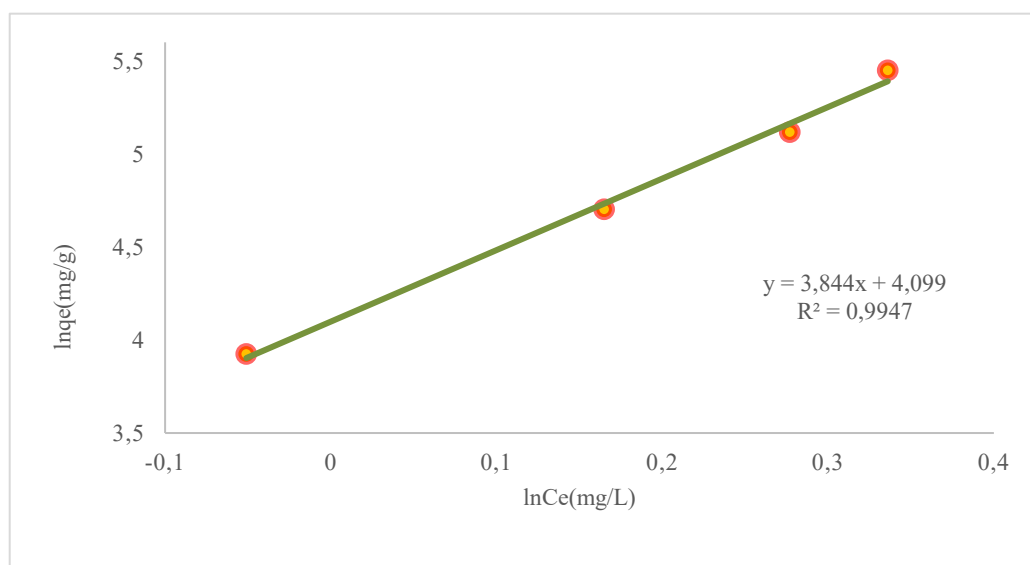
$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \dots \dots \dots (\text{éq V.6}) [33].$$

**K<sub>f</sub>** : constante spécifique au modèle de Freundlich, exprimée en  $(\text{mg}^{(1-n)} \text{L}^{(n-1)})$ ;

**n** : coefficient sans dimension caractérisant l'équation de Freundlich.

**R** : constante universelle des gaz parfaits, dont l'unité est  $(\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$ .

**T** : température mesuré en degrés Kelvin.



**Figure V.13** : Isotherme d'adsorption de Freundlich du colorant VM sur le nanocomposite ZnO-Bnt.

**Tableau V.2.** Constantes des isothermes d'adsorption de Langmuir et Freundlich.

Langmuir			Freundlich		
$q_m$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$	$K_F$ (mg/g)	$1/n$	$R^2$
35,55	0,626	0,9837	60,28	3,844	0,9947

Selon les données présentées dans le tableau V.2, l'adsorption du vert de malachite sur le nanocomposite ZnO-Bnt a été modélisée par les isothermes de Langmuir et de Freundlich au même temps, obtenant les coefficients de corrélation  $R^2=0,9837$  et  $0,9947$ .

La validation du modèle de Langmuir confirme la formation d'une monocouche (interaction adsorbant-adsorbant) à la surface de l'argile. La valeur de  $K_L$  révèle que le processus d'adsorption est favorable, avec une quantité maximale d'adsorption en monocouche de  $q_m=35,55$  mg/g de colorant

[34-35]. D'un autre côté, le modèle de Freundlich confirme l'existence d'une adsorption en multicouche qui favorise l'interaction entre les molécules du colorant (interaction adsorbat-adsorbat) [36-38], avec une valeur importante de  $K_F = 60,28$  mg/g (quantité maximale d'adsorption en multicouches) qui confirme la formation de plusieurs couches d'adsorbat [39]. Donc on peut dire que notre adsorbant a une structure variée des sites d'adsorption qui favorise à la fois une chimisorption et physisorption. Cette interaction peut aussi entraîner une adsorption coopérative des molécules adsorbées et cela a été montré par une valeur de  $1/n > 1$  donc les molécules adsorbées favorisent l'adsorption d'autres molécules supplémentaires (interaction adsorbat- adsorbat) [38], la valeur de  $n$  est inférieure à 1 indique une chimisorption entre les molécules d'adsorbat et une grande hétérogénéité des sites d'adsorption [36 ,40].

### V.5. Thermodynamique d'adsorption

La variation des énergies thermodynamique définie par les équations suivantes [41]:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S \dots\dots\dots (\text{éq V.7})$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \dots\dots\dots (\text{éq V.8})$$

$$\ln K_c = \ln \frac{q_e}{C_e} = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \dots\dots\dots (\text{éq V.9})$$

$$\ln K_c = \ln \frac{q_e}{C_e} * \frac{m}{V} \dots\dots\dots (\text{éq V.10})$$

Avec :

$\Delta G$ : variation d'enthalpie (j. mol<sup>-1</sup>).

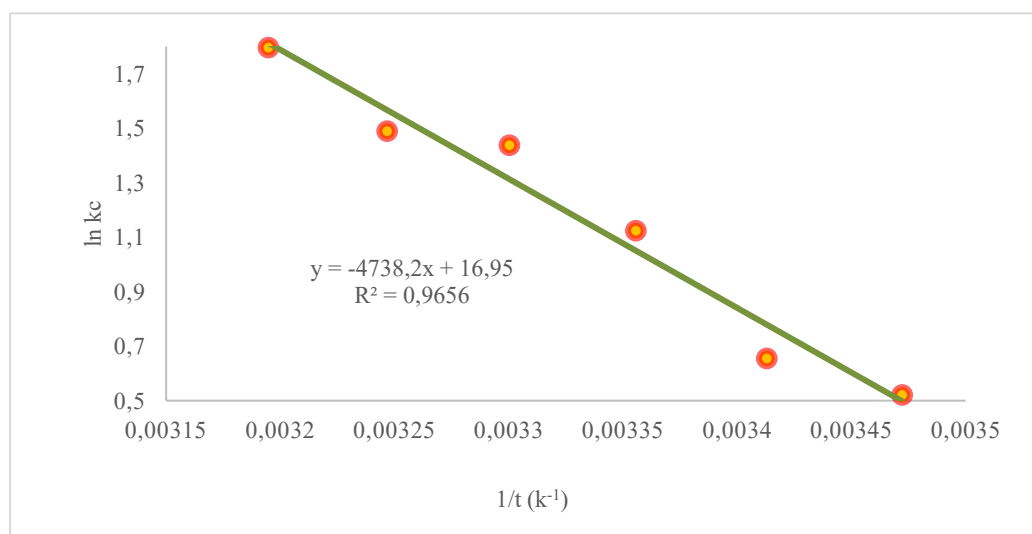
$\Delta S$  : variation d'entropie (j.mol<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>).

$\Delta H$  : variation de l'enthalpie (j. mol<sup>-1</sup>).

$K_c$ : Constante de distribution d'adsorption.

$R$ : Constante des gaz parfaits (8,31447 J mol<sup>-1</sup> k<sup>-1</sup>).

$T$  : Température en °K.



**Figure V.14** : Courbe des paramètres thermodynamiques de l'adsorption du VM par la Nano-ZnO-Bnt.

**Tableau V.3** : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du VM par la Nano-ZnO-Bnt.

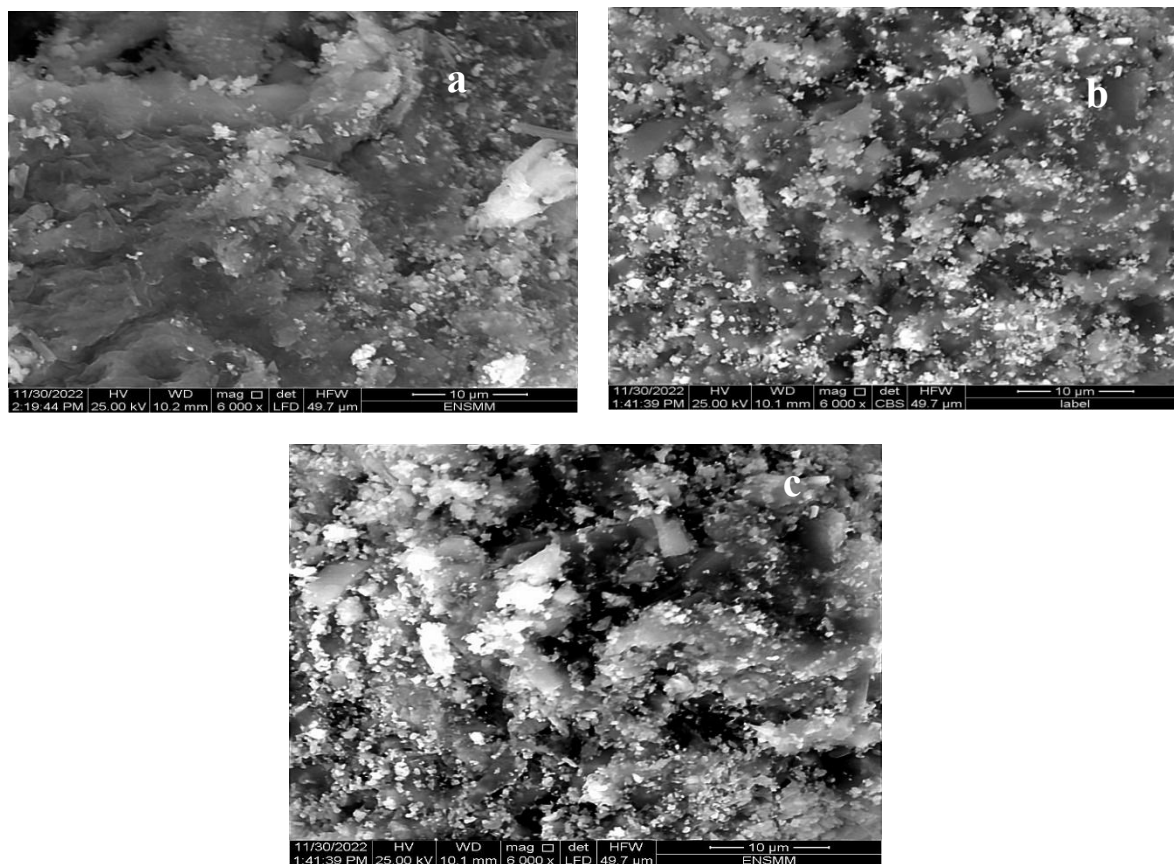
T(K)	$\Delta G(\text{KJ.mol}^{-1})$	$\Delta H (\text{KJ.mol}^{-1})$	$\Delta S (\text{KJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$
288	-7,29470006	-39.393	0,1409
293	-7,74824093		
298	-9,04116189		
303	-9,98170086		
308	-10,2788743		
313	-11,2434604		

Des valeurs négatives de l'enthalpie libre  $\Delta G^\circ$  pour toutes les températures étudiées révèlent un processus spontané de l'adsorption du colorant VM, suggérant que ce phénomène se déroule de manière thermodynamiquement favorable. De plus une valeur négative de l'enthalpie  $\Delta H$  montre que l'adsorption est exothermique et libérée de la chaleur et cela signifie que l'adsorption est énergétiquement favorable et plus probable à basse température [42]. Bien qu'à l'étude paramétrique on a trouvé que le rendement est meilleur à des températures plus hautes, cela peut confirmer que le système d'adsorption est mixte avec une distribution différente de sites actifs.

La valeur de  $\Delta S > 0$  signifie que l'adsorption provoque une augmentation du désordre dans le système adsorbant-adsorbat, ça veut dire que à l'interface solide-liquide les molécules du colorant VM sont mal organisés que ceux de la phase liquide et dans ce cas on peut dire que l'adsorption du VM par le nanocomposite ZnO-Bnt est entropiquement favorable [43].

## V.6. Caractérisation des nanocomposites après adsorption du VM

### V.6.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)



**Figure V.15 :** Image MEB du nanocomposite ZnO-Bnt, (a) avant et (b,c) après adsorption du VM.

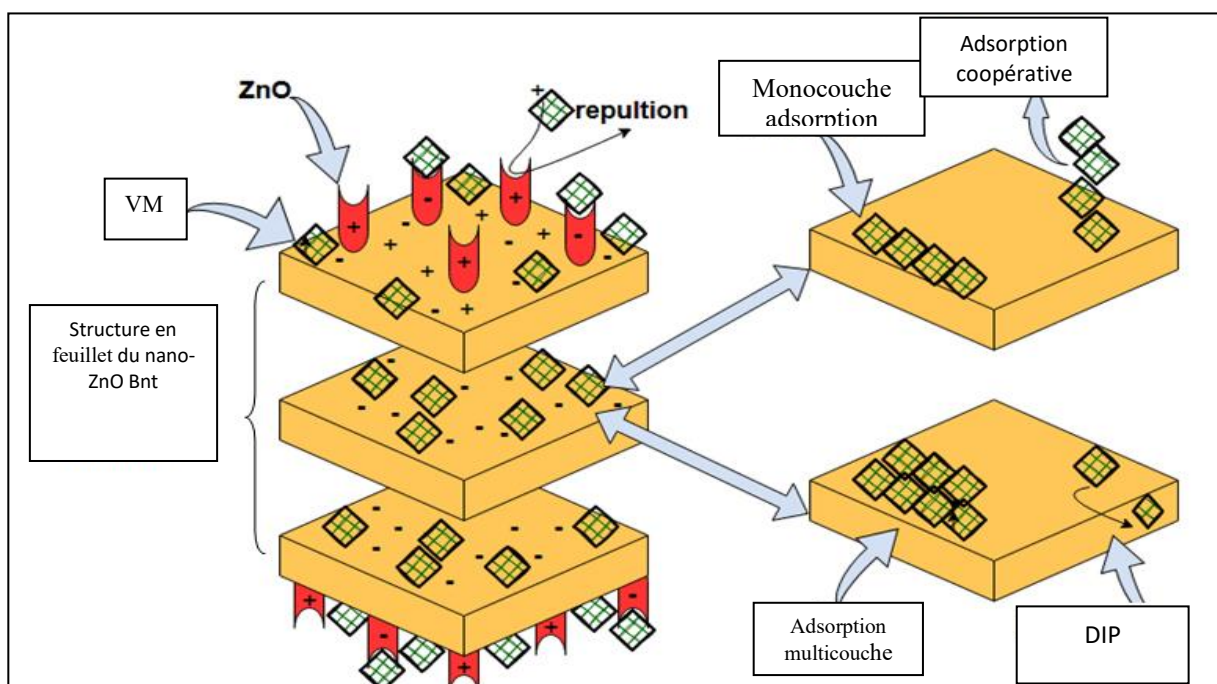
Les résultats de l'analyse par microscopie électronique à balayage des deux échantillons du nanocomposite avant (a) et après (b) adsorption du colorant VM sont illustrés dans la figure V.15, on peut remarquer plusieurs modifications morphologiques après adsorption du VM. La surface est plus compacte et présente moins de porosité, avec une distribution plus dense des particules de différentes tailles par rapport à la distribution des nanoparticules à la surface de l'argile avant l'adsorption, cela correspond aux nanoparticules de ZnO et aux particules de colorant ainsi des agglomérats de colorant à la surface du nanocomposite. Ces résultats confirment clairement la fixation du colorant sur le nanocomposite.

### V.7. Mécanisme d'adsorption du VM sur la nano-ZnO-Bnt :

Les résultats obtenus à partir des études paramétriques, cinétiques, d'isothermes et thermodynamique suggèrent que l'adsorption du colorant cationique vert de malachite (MG) sur le nanocomposite ZnO-Bent repose sur un mécanisme complexe, mettant en jeu plusieurs étapes et types d'interactions physico-chimiques. Aux alentours du pH neutre (proche de la valeur du pH<sub>pzc</sub>, estimée à 8,5), la surface du matériau présente simultanément des sites chargés positivement et négativement. L'introduction des nanoparticules de ZnO augmente la réactivité globale du nanocomposite, en

favorisant l'apparition de nouveaux sites actifs et en élargissant la surface spécifique accessible. En parallèle, les feuillets d'argile conservent leur charge négative, ce qui oriente les molécules de VM vers les espaces interfoliaires, où l'adsorption est plus efficace que sur la surface externe.

Le comportement adsorptionnel observé reflète une combinaison de mécanismes : adsorption en monocouche via des liaisons chimiques (modèle de Langmuir soutenu par la cinétique du pseudo-second ordre), et adsorption en multicouche par des interactions faibles entre molécules adsorbées (modèle de Freundlich). De plus, une adsorption de type coopératif (valeur de  $1/n > 1$ ) indique que la présence préalable de molécules adsorbées favorise la fixation d'autres molécules colorantes.



**Figure V. 16 :** Illustration schématique du mécanisme d'interaction entre le vert de malachite (VM) et la surface du nanocomposite ZnO-Bent.

**Tableau V.4 :** Paramètres opératoires, constantes cinétiques et isothermes de l'adsorption du vert de malachite par divers adsorbants rapportés dans la littérature.

Adsorbents	Concentration initiale du polluant (mg/L)	Température (°C)	Temps de contact (min)	Modèle cinétique	Qmax monocouche (mg/g)	Isotherme	pH	références
poudre de feuilles de figuier activée	4000	25	200	PFO	51,79	Langmuir	10	[44]
pomme de pin modifiée	30-200	25	60	PSO	111,1	Langmuir	libre	[45]
chitosan-DES A	100	-	20	DIP	1,43	Freundlich	8	[46]
chitosan-DES B	100	-	20	PSO	17,86	Langmuir	9	[46]
titania/calcium alginate nanocomposite	10	40	-	PSO, DIP et Elovich	252,52	Langmuir, temkin et dubinin-radushkevich	-	[47]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ATPA@AMPA nanocomposite	300	25	120	PFO	414,63	Langmuir	6,7	[48]
Nano-ZnO-Bnt	20	25	60	PSO	161,88	Langmuir et Freundlich	7	Cette étude

**Références bibliographiques**

- [1] Sonawane, G. H., & Shrivastava, V. S. (2009). Kinetics of decolourization of malachite green from aqueous medium by maize cob (*Zea mays*): An agricultural solid waste. *Desalination*, 247(1-3), 430-441.
- [2] Obaid, A. A., Tameemi, H. M. A., & Hameed, K. K. (2021). Fabrication of ZnO/ nanobentonite as a new efficient adsorbent for rapid elimination of xylenol orange dye. *Periodicals of Engineering and Natural Sciences*, 9(1), 346-360.
- [3] Ouafa, T. (2015). Adsorption de certains micropolluants sur la montmorillonite de l'Ouest Algérien sodique et intercalée (Doctoral dissertation, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA).
- [4] Özacar, M., & Şengil, İ. A. (2005). Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust. *Bioresource technology*, 96(7), 791-795.
- [5] Gong, J., Chen, L., Zeng, G., Long, F., Deng, J., Niu, Q., & He, X. (2012). Shellac-coated iron oxide nanoparticles for removal of cadmium (II) ions from aqueous solution. *Journal of Environmental Sciences*, 24(7), 1165-1173.
- [6] Bagheri, R., Ghaedi, M., Asfaram, A., Dil, E. A., & Javadian, H. (2019). RSM-CCD design of malachite green adsorption onto activated carbon with multimodal pore size distribution prepared from *Amygdalus scoparia*: Kinetic and isotherm studies. *Polyhedron*, 171, 464-472.
- [7] Iqbal, M. J., & Ashiq, M. N. (2007). Adsorption of dyes from aqueous solutions on activated charcoal. *Journal of hazardous materials*, 139(1), 57-66.
- [8] Crini, G., Peindy, H. N., Gimbert, F., & Robert, C. (2007). Removal of CI Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: Kinetic and equilibrium studies. *Separation and Purification Technology*, 53(1), 97-110.
- [9] Mall, I. D., V. C. Srivastava, G. V. A. Kumar, I. M. Mishra, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 278 (2006) 175–187.
- [10] Makhoukhi, B. (2008). Modification de bentonite par divers sels organiques-applications à la décoloration des huiles et à l'adsorption des colorants textiles (Doctoral dissertation, Tlemcen, Université Abou Bekr Belkaïd. Faculté des Science).
- [11] Senthilkumaar, S., Kalaamani, P., & Subburaam, C. V. (2006). Liquid phase adsorption of crystal violet onto activated carbons derived from male flowers of coconut tree. *Journal of hazardous materials*, 136(3), 800-808.
- [12] Karaoğlu, M. H., Doğan, M., & Alkan, M. (2010). Kinetic analysis of reactive blue 221 adsorption on kaolinite. *Desalination*, 256(1-3), 154-165.

- [13]Gehlot, P., Daga, K., & Mehta, R. (2011). Adsorption study of dye water using poly Vnyl alcohol coated carbon black as an effective and low cost adsorbent. *International Journal of Chemistry*, 3(3), 56.
- [14]Slimani, R., Anouzla, A., Abrouki, Y., Ramli, Y., El Antri, S., Mamouni, R., ...& El Haddad, M. (2011). Removal of a cationic dye-Methylene Blue-from aqueous media by the use of animal bone meal as a new low cost adsorbent. *J. Mater. Environ. Sci*, 2(1), 77-87.
- [15]Doğan, M., Karaoğlu, M. H., &Alkan, M. (2009). Adsorption kinetics of maxilon yellow 4GL and maxilon red GRL dyes on kaolinite. *Journal of Hazardous Materials*, 165(1-3), 1142-1151.
- [16]Bellir, K., Bouziane, I. S., Boutamine, Z., Lehocine, M. B., &Meniai, A. H. (2012). Sorption study of a basic dye “Gentian violet” from aqueous solutions using activated bentonite. *Energy Procedia*, 18, 924-933.
- [17]Wan Ngah, W. S., Ariff, N. F. M., Hashim, A., &Hanafiah, M. A. K. M. (2010). Malachite green adsorption onto chitosan coated bentonite beads: isotherms, kinetics and mechanism. *CLEAN–Soil, Air, Water*, 38(4), 394-400.
- [18]Dinçer, A. R., Güneş, Y., & Karakaya, N. (2007). Coal-based bottom ash (CBBA) waste material as adsorbent for removal of textile dyestuffs from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 141(3), 529-535.
- [19]Yaneva, Z., & Koumanova, B. (2006). Comparative modelling of mono-and dinitrophenols sorption on yellow bentonite from aqueous solutions. *Journal of colloid and interface science*, 293(2), 303-311.
- [20]Raval, N. P., Shah, P. U., & Shah, N. K. (2016). Nanoparticles loaded biopolymer as effective adsorbent for adsorptive removal of malachite green from aqueous solution. *Water Conservation Science and Engineering*, 1, 69-81.
- [21]Lagergren, S. K. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Sven. vieten skapsakad. Handlingar*, 24, 1-39.
- [22]Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, 34(5), 451-465.
- [23]Rehman, M. S. U., Munir, M., Ashfaq, M., Rashid, N., Nazar, M. F., Danish, M., & Han, J. I. (2013). Adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto red clay. *Chemical engineering journal*, 228, 54-62.
- [24]Peers, A. M. (1965). Elovich adsorption kinetics and the heterogeneous surface. *Journal of Catalysis*, 4(4), 499-503.
- [25]Ghaedi, M., Ansari, A., Habibi, M. H., &Asghari, A. R. (2014). Removal of malachite green from aqueous solution by zinc oxide nanoparticle loaded on activated carbon: kinetics and isotherm study. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(1), 17-28.

- [26] Bulut, E., Özacar, M., & Şengil, İ. A. (2008). Adsorption of malachite green onto bentonite: equilibrium and kinetic studies and process design. *Microporous and mesoporous materials*, 115(3), 234-246.
- [27] Panday, K. K., Prasad, G., & Singh, V. N. (1984). Removal of Cr (VI) from aqueous solutions by adsorption on fly ash-wollastonite. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology. Chemical Technology*, 34(7), 367-374.
- [28] Singh, J., Huang, P. M., Hammer, U. T., & Liaw, W. K. (1996). Influence of citric acid and glycine on the adsorption of mercury (II) by kaolinite under various pH conditions. *Clays and Clay minerals*, 44, 41-48.
- [29] Varshney, K. G., Khan, A. A., Gupta, U., & Maheshwari, S. M. (1996). Kinetics of adsorption of phosphamidon on antimony (V) phosphate cation exchanger: evaluation of the order of reaction and some physical parameters. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 113(1-2), 19-23.
- [30] Santhi, T., Manonmani, S., & Smitha, T. (2010). Removal of malachite green from aqueous solution by activated carbon prepared from the epicarp of *Ricinus communis* by adsorption. *Journal of hazardous materials*, 179(1-3), 178-186.
- [31] Ali, O. I., El Menofy, E. A., & Kandil, A. H. H. (2020). Synthesis, characterisation and application of ZnO-bentonite nanocomposite for preconcentration and spectrophotometric determination of trace amounts of bromocresol purple in water and wastewater samples. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 100(7), 746-763.
- [32] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. 503 Am. Chem. Soc.* (1918) 504.
- [33] Hardiljeet K. Boparai, Meera Joseph, Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nanozerovalent iron particles, *Journal of Hazardous Materials*, 2011; 186: 458-465.
- [34] Nandiyanto, A.B.D.; Hofifah, S.N.; Inayah, H.T.; Putri, S.R.; Apriliani, S.S.; Anggraeni, S.; and Rahmat, A. (2021a). Adsorption isotherm of carbon microparticles prepared from pumpkin (*Cucurbita maxima*) seeds for dye removal. *Iraqi Journal of Science*, 1404-1414.
- [35] Nandiyanto, A.B.D.; Putra, Z.A.; Andika, R.; Bilad, M.R.; Kurniawan, T.; Zulhijah. R.; and Hamidah. I. (2017). Porous activated carbon particles from rice straw waste and their adsorption properties. *Journal of Engineering Science and Technology*, 12(8), 1-11.
- [36] Nandiyanto, A.B.D.; Azizah, N.N.; and Rahmadiani, S. (2021b). Isotherm study of banana stem waste adsorbents to reduce the concentration of textile dyeing waste. *Journal of Engineering Research*, 9, 1-15.)
- [37] Huda, T.; and Yulitaningtyas, T.K. (2018). Kajian adsorpsi methylene blue menggunakan selulosadarialang-alang. *Indonesian Journal of Chemical Analysis (IJCA)*, 1(01). 9-19)

- [38]Saadi, R., Saadi, Z., Fazaeli, R., & Fard, N. E. (2015). Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32, 787-799.
- [39]Lyubchik, S., Lyubchik, A., Lygina, O., Lyubchik, S., & Fonseca, I. (2011). Comparison of the thermodynamic parameters estimation for the adsorption process of the metals from liquid phase on activated carbons. In *Thermodynamics-Interaction Studies-Solids, Liquids and Gases*. IntechOpen.
- [40]Huang, W., Yu, Z., & Fu, J. (2003). Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments. *Applied geochemistry*, 18(7), 955-972.
- [41]Chen,H., Zhao,J.Wu, Dai (2011). Isotherm, thermodynamic, kinetics and adsorption mechanism stadia of methyl orange by surfactant-modified silkworm exuviate. *J. Hazard Mater.* 192, p 246-254.
- [42]Belbachir, I. (2018). Modification de la Bentonite de Maghnia et Applications dans l'adsorption de colorants textiles et de métaux lourds (Doctoral dissertation, 23-10-2018).
- [43]Jiang, M. Q., Wang, Q. P., Jin, X. Y., & Chen, Z. L. (2009). Removal of Pb (II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay. *Journal of hazardous materials*, 170(1), 332-339.
- [44]Sharififard H, Soleimani M, Ashtiani FZ (2012) Evaluation of activated carbon and bio-polymer modified activated carbon performance for palladium and platinum removal. *Journal of the Taiwan institute of chemical engineers* 43: 696-703.
- [45]Lyubchik S, Lyubchik A, Lygina O, Lyubchik S, Fonsec I (2011) Comparison of the Thermodynamic Parameters Estimation for the Adsorption Process of the Metals from Liquid Phase on Activated Carbons. InTech.
- [46]Gebreslassie, Y. T. (2020). Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies of malachite green adsorption onto fig (*Ficus cartia*) leaves. *Journal of analytical methods in chemistry*, 7384675.
- [47]Kavci, E. (2021). Malachite green adsorption onto modified pine cone: Isotherms, kinetics and thermodynamics mechanism. *Chemical Engineering Communications*, 208, 318-327.
- [48]Sadiq, A. C., Rahim, N. Y., Suah, F. B. M. (2020). Adsorption and desorption of malachite green by using chitosan-deep eutectic solvents beads. *International Journal of Biological Macromolecules*, 164, 3965-3973.

**Chapitre VI**  
**Elimination du rouge**  
**Congo(RC) par adsorption sur**  
**le nano-ZnO-Bnt**

### **VI.1. Introduction**

Après l'application du nanocomposite ZnO-Bnt pour l'élimination d'un colorant cationique, ce chapitre explore son efficacité dans l'adsorption du rouge Congo, un colorant anionique largement utilisé dans l'industrie textile et les laboratoires. Ce colorant est connu pour sa toxicité et sa résistance aux traitements conventionnels des eaux usées, ce qui en fait un polluant préoccupant. L'efficacité du nanocomposite a été examinée en étudiant la cinétique, les isothermes et les aspects thermodynamiques de l'adsorption, tout en tenant compte de l'impact de divers paramètres essentiels. Cette étude vise à mieux comprendre les mécanismes d'interaction entre le rouge Congo et le nanocomposite, ainsi qu'à trouver les conditions optimales d'adsorption pour une élimination plus efficace en solution aqueuse.

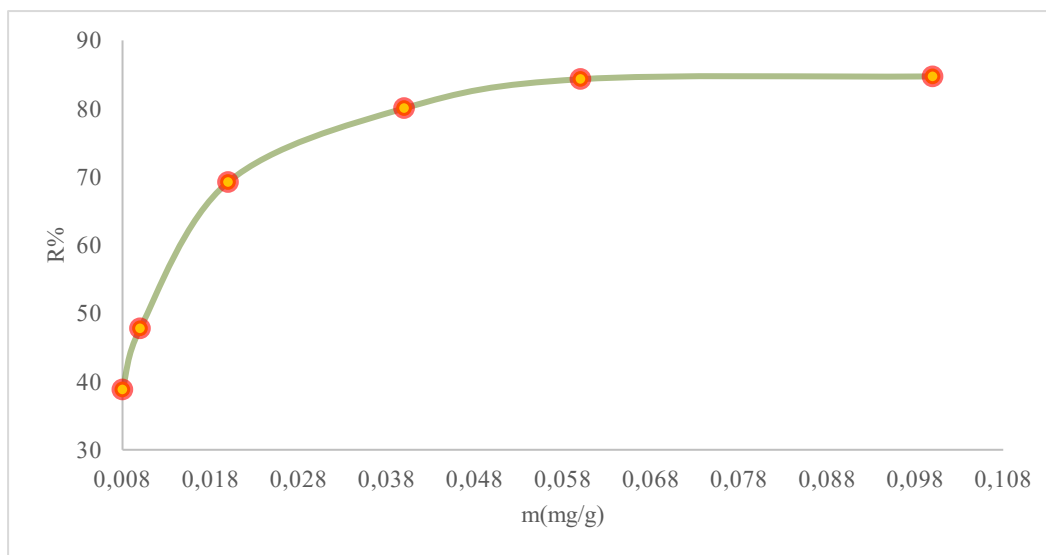
### **VI.2. Etude paramétrique de l'adsorption du RC sur le Nano-ZnO-Bnt**

Nous avons examiné l'influence des paramètres opératoires de l'adsorption du RC sur le nanocomposite pour comprendre le rôle de ces paramètres dans le mécanisme d'adsorption et déterminer les valeurs optimales pour lesquelles l'adsorption est maximale. Pour fixer des conditions proches des applications réelles, nous avons choisi de faire des expériences dans des conditions normales, Cette démarche a pour but de rendre les résultats plus directement applicables aux situations pratiques.

#### **VI.2.1. Impact de la dose d'adsorbant sur l'adsorption**

Afin d'évaluer l'impact de la masse d'adsorbant sur l'efficacité d'élimination du Rouge Congo (RC), une série d'expériences a été menée en faisant varier la dose de matériau utilisé, on a préparé une série de solutions de 100ml, à une concentration initiale  $C_0 = 10\text{mg/L}$ , un pH naturel ( $\text{pH} = 7$ ) et à température ambiante ( $25^\circ\text{C}$ ), des différentes masses d'adsorbant Nano-bnt-ZnO ont été ajoutées (0,008- 0,01- 0,02- 0,04- 0,06 et 0,1 g). Les mélanges ont été mis sous agitation pendant 30 min, puis les solutions ont été centrifugées pour la séparation des deux phases et le filtrat est analysé à l'aide d'un spectrophotomètre UV-VIS pour déterminer la concentration résiduelle en colorant pour chaque dose d'adsorbant. Les résultats obtenus sont représentés graphiquement sur la figure VII.1.

On peut voir que la quantité adsorbé du RC augmente significativement avec la dose de Nano-Bnt-ZnO jusqu'à un maximum d'adsorption égale à 84,72% à une masse de 0,1g d'argile, Cette amélioration du rendement s'explique par l'augmentation de la surface disponible pour l'adsorption ainsi que par la présence de sites actifs favorisant la fixation des molécules de RC [1-3]. Cependant, la suite de l'étude a été réalisée en fixant la dose à une masse de 0,008g, dont le but d'utiliser le minimum d'adsorbant en essayant de voir l'effet des autres facteurs influençant l'adsorption.



**Figure VI.1 :** Influence de la dose d'adsorbant sur l'efficacité d'élimination du RC (pH= 7, C= 10mg/L, T= 25°C, t= 30min).

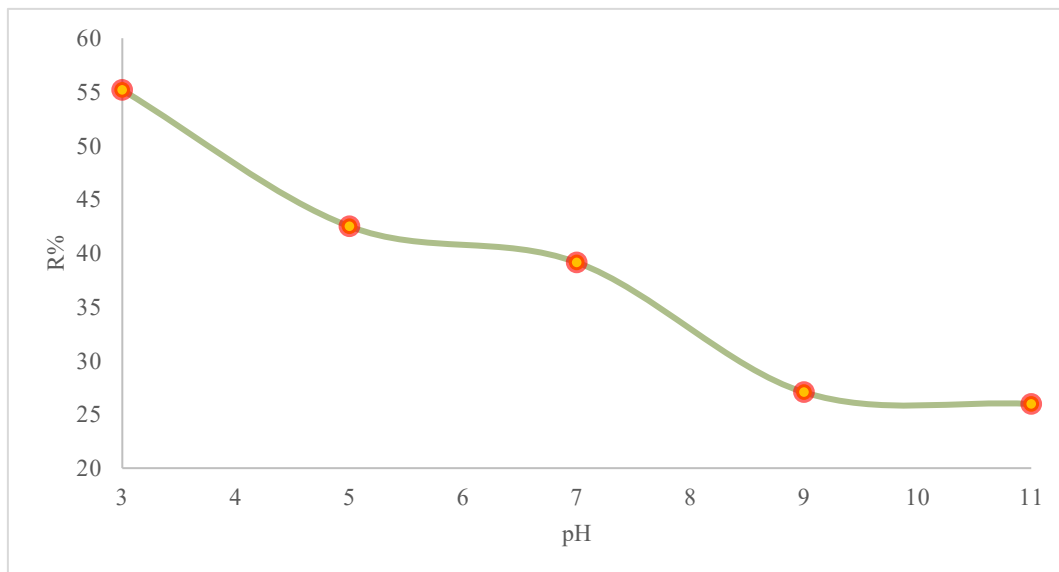
### VI.2.2. Effet de pH de la solution

L'influence du pH de la solution du colorant RC sur l'efficacité d'adsorption par le nanocomposite Bnt-ZnO a été examinée, le pH du milieu réactionnel a été fixé de 3 à 11 par l'ajout goutte à goutte des solutions de HCl et NaOH à 0,1M. La quantité d'adsorbant est maintenue constante (0,008g), pour les réacteurs contenant 100 mL de solution de Rouge Congo à une concentration initiale de 10 mg/L.

Les résultats présentés sur la **figure VI.2** montrent que pour un pH très acide (pH=3) le nanocomposite donne un meilleur rendement ( $R\%=55,18\%$ ). Cette valeur a été diminuée avec l'augmentation du pH. D'après la littérature [4 ,5], le colorant acide est initialement dissous et ensuite dissocié, par conséquent des ions de colorant anionique sont formés, en revanche à un pH acide ( $pH \leq pH_{pzc}$ ) la charge négative des sites de l'adsorbant est contre balancée par les ions  $H^+$  et cela produit une attraction électrostatique forte entre le colorant anionique et l'argile chargée positivement [6-8].

Lorsque le pH du système augmente l'adsorption est diminuée et cela due à la répulsion ionique entre la surface d'argile chargée négativement et le colorant anionique [9 ,10]. De plus, l'abondance d'ions  $OH^-$  dans une solution basique crée un environnement compétitif avec les ions anioniques de la solution du RC pour les sites d'adsorption, ce qui entraîne une diminution de l'adsorption [2, 9,11].

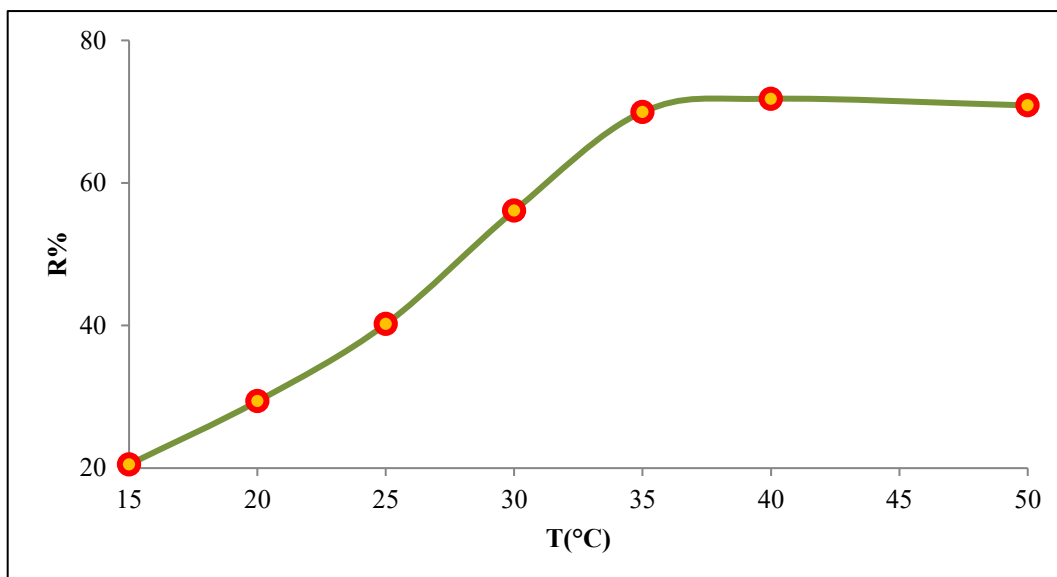
Pour la suite des expériences d'adsorption on a travaillé à pH 7, correspondant au pH naturel de l'eau distillée disponible, afin d'éviter l'ajustement acide peu compatible avec une application réelle. Ce choix vise à simuler des conditions plus proches des effluents industriels, tout en minimisant les coûts, les effets sur l'environnement et les restrictions techniques.



**Figure VI.2 :** influence de pH de la solution RC sur le rendement de l'adsorption (m=0,008mg, C= 10mg/L, T= 25°C, t= 30min).

### VI.2.3. Effet de la température

Pour le suivi de l'influence de la température sur le rendement de l'adsorption du RC avec le nano-Bnt-ZnO. Une série d'expériences a été réalisée en fonction des températures suivantes (15, 20, 25, 30, 35 et 40°C). Les valeurs du rendement ( $R\% = f(T)$ ) ont été tracées, la **figure VI.3** montre clairement que le taux d'adsorption change de façon significative avec l'augmentation de la température de la réaction jusqu'à atteindre un palier à partir de 35°C. Ce phénomène explique que l'adsorption de RC par la Nano-Bnt-ZnO est une réaction endothermique [12 ,13], Cela suggère que la température du système influence de manière significative le taux de diffusion à travers la couche limite externe ainsi qu'au sein des pores internes de la particule adsorbante [14]. Selon la littérature (J.Panet al, 2010) [15] L'augmentation de la température fait que la structure de l'adsorbant se dilate, ce qui aide les molécules du colorant à se fixer plus facilement. D'autre part, (A.K.Prajapati et al, 2021) [16] Ils ont expliqué l'augmentation du rendement par le fait que la température accrue rend les molécules de colorant plus fluides, ce qui favorise davantage les collisions entre ces molécules et les particules d'argile.



**Figure VI.3 :** Effet de la température sur le rendement de l'adsorption du RC  
(pH= 7, C= 10mg/L, m=0,008mg, t= 30min).

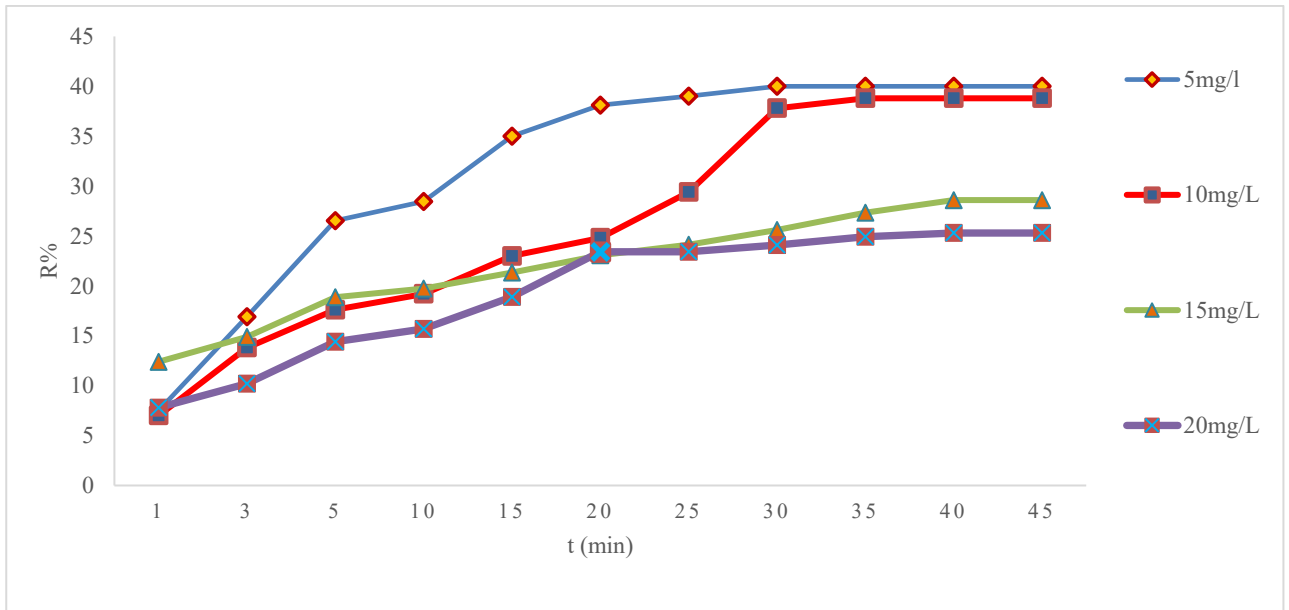
Les expériences ont été menées à une température de 25 °C, correspondant à la température ambiante en laboratoire, dans le but de minimiser les besoins en énergie et de simuler des conditions d'application réalistes. Cette option offre la possibilité d'analyser l'efficacité du nanocomposite sans intervention thermique externe.

#### VI.2.4. Cinétique et temps d'équilibre d'adsorption

Nous avons étudié l'évolution du taux d'adsorption du RC sur la nano- Bnt-ZnO en fonction du temps de contact à différentes concentration (5, 10, 15, 20 mg/L). Les résultats sont représentés sur **la figure VI.4**. Les études de (Salleh. M et al, 2011) et de (Dawood .S, 2014) [17 ,18] Ils ont démontré que l'augmentation de la concentration initiale en colorant conduit à une saturation des sites actifs de l'adsorbant. Ce phénomène se manifeste par une diminution du rendement lorsque cette concentration augmente. Cette discussion est en accord avec les résultats trouvés dans notre travail, l'efficacité de l'élimination du RC après 30 min d'agitation a été diminuée de 40% à 23,4% pour des concentrations de 5mg/L à 20mg/L respectivement. On peut dire alors que l'adsorption est favorisée à faible concentration.

D'après l'allure des courbes, après 25 minutes d'agitation le temps d'équilibre est atteint les courbes s'approchent vers un palier. Au-delà de ce palier, la dégradation du colorant n'est plus significative. D'après l'étude de (N.B Swan et al, 2019) [19], Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption peut varier de quelques minutes à plus de 24 heures, en fonction de la quantité d'adsorbant utilisée et de la concentration du colorant. De plus, d'après la littérature [20], l'adsorption de RC par l'organosilice nanoporeuse à une concentration initiale égale à 40g/dm<sup>3</sup>, un minimum de temps d'équilibre est obtenu égale à 33min, et un maximum de temps d'équilibre est trouvé par (Zho.Y et al, 2018)[21], dans l'adsorption du même colorant RC par la poudre de carapace de

crevette est égale à 700 min pour une concentration de 500mg/dm<sup>3</sup> du colorant. En résumé, l'adsorption du Rouge Congo par le nanocomposite Bnt-ZnO dépend directement de la concentration initiale du colorant : plus celle-ci est élevée, plus le temps pour atteindre l'équilibre sera long.



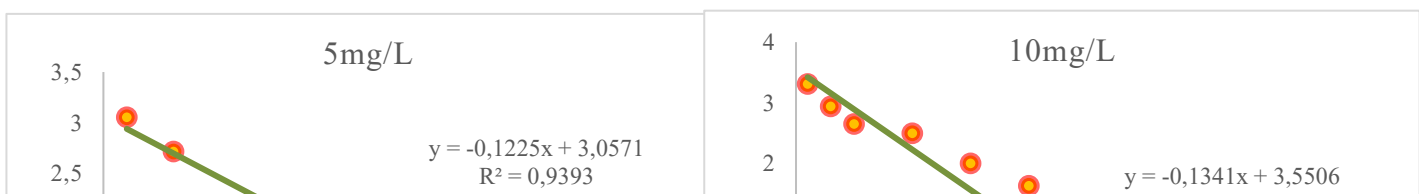
**Figure VI.4 :** Variation du rendement en fonction du temps pour 5,10,15 et 20 mg/L du colorant RC (pH=7, T =25°C, m= 0.008 g).

### VI.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption du RC

Les équations cinétiques utilisées ont déjà été présentés dans le chapitre précédent, ils seront appliqués de manière similaire dans l'analyse des résultats dans cette section.

#### VI.3.1. Modèle de pseudo premier ordre (PPO)

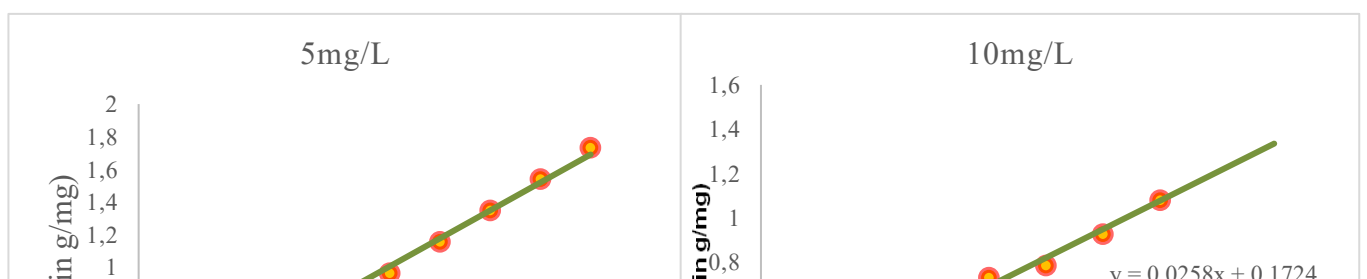
L'équation V.1 représente la formule linéaire de la cinétique du pseudo premier ordre, le tracé de ces courbes est représenter dans la figure VI.5.



**Figure VI.5 :** représentation graphique de la cinétique de modèle de PPO.

### VI.3.2. Modèle de pseudo seconde ordre (PSO)

L'équation linéaire du modèle PSO déjà décrite par l'équation V.2, les points relatifs sont représentés dans la figure VI.6.



**Figure VI.6:** représentation graphique de la cinétique de modèle de PSO.

### **VII.3.3. Modèle de diffusion intraparticulaire (DIP) :**

L'équation linéaire V.3 décrivant le modèle de la diffusion intraparticulaire et les courbes sont représentés sur la figure VI. 7.

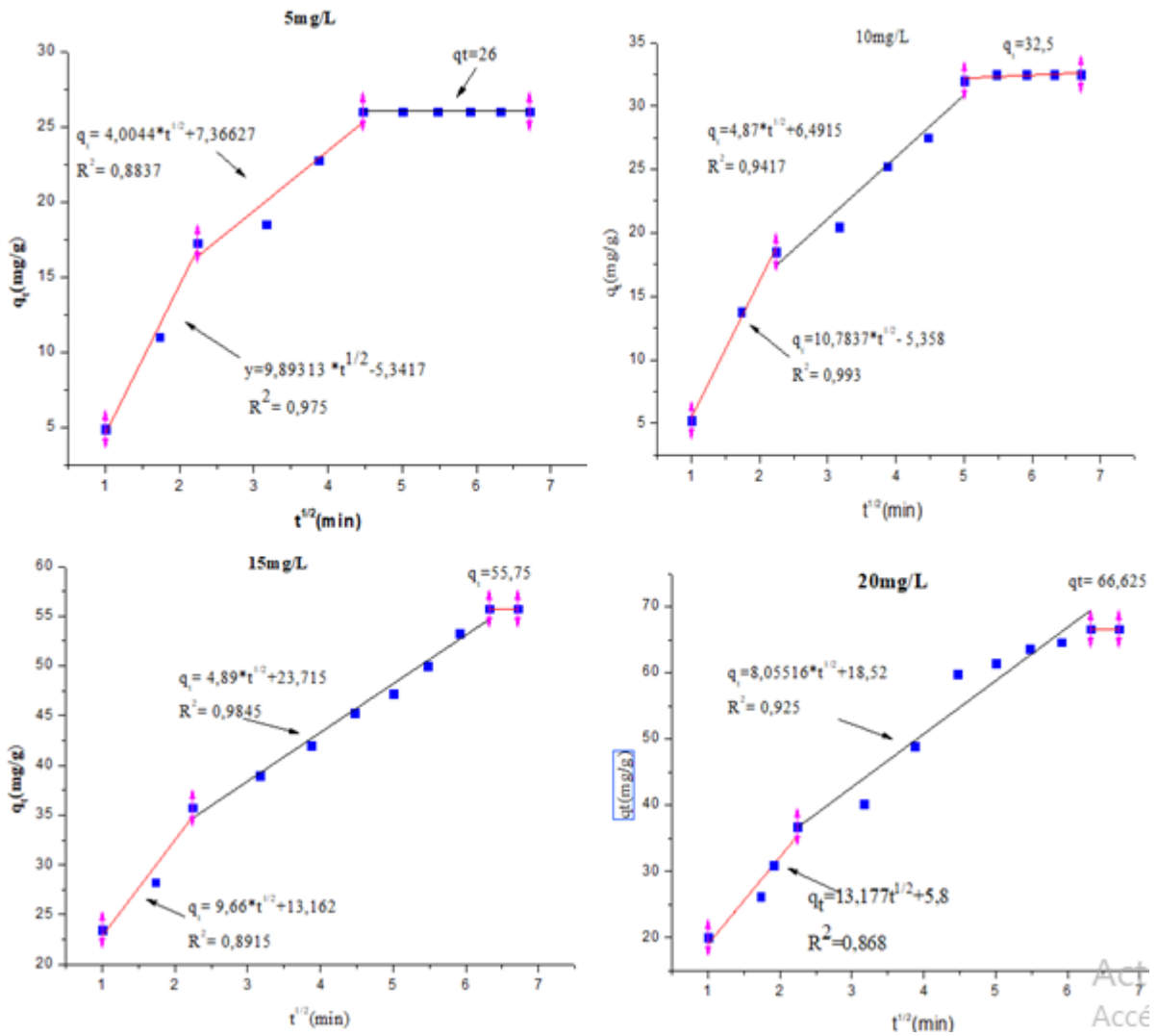
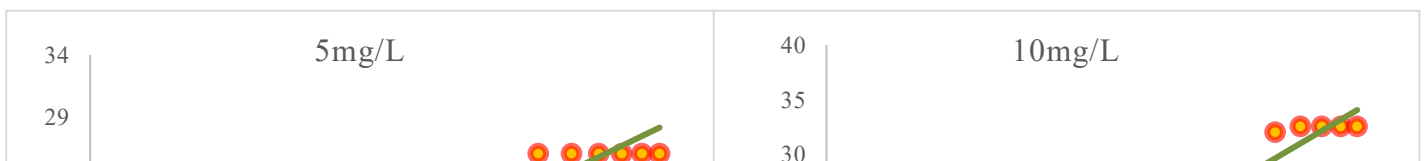


Figure VI.7 : représentation graphique du modèle de DIP.

**VI.3.4. Modèle cinétique d’Elovich :**

La linéarisation du modèle est déjà décrite par l’équation V.4, et la représentation graphique des résultats est représentée sur la figure VI.8.



**Figure VI.8** : représentation graphique de la cinétique pour le modèle d'Elovich.

**Tableau VI.1** : Résultats des modèles de la cinétique d'adsorption du RC sur la nano-Bnt-ZnO en fonction des concentrations initiales.

Concentrations (mg/L)	$q_{e(\text{exp})}$ (mg/g)	PPO	PSO	DIP	Elovich
5	26	$R^2=0,939$	$R^2=0,995$	$R^2_1=0,98$	$R^2=0,955$
				$R^2_2=0,883$	
		$K_1=0,122$	$K_2=0,0079$	$K_{i1}=9,893$	$\alpha=15,81$
				$K_{i2}=4,0044$	
		$q_e=21,11$	$q_e=29,41$	$C_{i1}=9,893$	$\beta=0,1706$
				$C_{i2}=7,3662$	
10	32,5	$R^2=0,836$	$R^2=0,987$	$R^2_1=0,993$	$R^2=0,979$
				$R^2_2=0,883$	
		$K_1=0,134$	$K_2=0,0036$	$K_{i1}=10,78$	$\alpha=15,228$
				$K_{i2}=4,87$	
		$q_e=34,81$	$q_e=40$	$C_{i1}=-5,358$	$\beta=0,136$
				$C_{i2}=76,49$	
15	55,75	$R^2=0,943$	$R^2=0,988$	$R^2_1=0,891$	$R^2=0,965$
				$R^2_2=0,984$	
		$K_1=0,063$	$K_2=0,0041$	$K_{i1}=9,66$	$\alpha=94,33$
				$K_{i2}=4,8962$	
		$q_e=33,41$	$q_e=58,82$	$C_{i1}=13,162$	$\beta=0,115$
				$C_{i2}=23,7156$	
20	66,62	$R^2=0,979$	$R^2=0,989$	$R^2_1=0,868$	$R^2=0,960$
				$R^2_2=0,925$	
		$K_1=0,088$	$K_2=0,0022$	$K_{i1}=13,17$	$\alpha=40,256$
				$K_{i2}=8,055$	
		$q_e=56,37$	$q_e=76,92$	$C_{i1}=5,08$	$\beta=0,072$
				$C_{i2}=18,52$	

Les paramètres et les coefficients de la régression de la cinétique d'adsorption du RC par le nanocomposite ZnO-Bnt sont cités dans le Tableau VI.1. Afin d'identifier le modèle cinétique qui correspond le mieux au phénomène étudié, les valeurs de  $R^2$ ,  $q_{mth}$  et  $q_{mexp}$  ont été utilisées. Le modèle PSO offre une meilleure fiabilité pour déterminer l'ordre de la cinétique avec un coefficient de corrélation  $R^2 > 0,98$  pour les 4 courbes et une valeur calculée de la quantité adsorbé plus proche à la valeur expérimentale ce qui confirme le premier résultat, Cela montre que le mécanisme d'adsorption varie en fonction de la nature de l'adsorbant et de l'adsorbat [22].

L'étape limitante de l'adsorption pourrait être liée à la chimisorption, impliquant des interactions de partage ou d'échange d'électrons. Les molécules de RC se déplacent vers les pores internes ou la surface de l'adsorbant par des mécanismes d'échange ionique et/ou de complexation [2,23].

Le même résultat a été trouvé par d'autres chercheurs, l'adsorption de RC par des composites mixtes de fer et d'aluminium [24], et par charbon actif chargé en nanoparticules de palladium et d'argent, et charbon actif chargé par des nanorods de ZnO [23].

Des valeurs élevées de  $R^2$  ont été obtenues pour le modèle de diffusion intraparticulaire, les tracés des courbes  $q_t=f(t^{1/2})$  ne présentent pas une linéarité. Cela est défini par l'existence de trois phases d'adsorption. La première étape correspond au déplacement rapide des molécules de colorant de la phase liquide vers la surface extérieure de l'adsorbant (diffusion externe). La deuxième phase représente le processus de diffusion interne [25-27]. La constante de vitesse de diffusion intraparticulaire  $K_i$  est déterminé par la pente du deuxième segment et l'ordonnée à l'origine présente l'épaisseur de la couche limite  $C_i$  [28], dans cette étape la vitesse de la migration des molécules du colorant vers les pores est lente et l'augmentation de la concentration n'influe presque pas sur cette vitesse. La 3ème partie est présentée par un palier, le système s'approche de l'équilibre final dans lequel la vitesse de DIP est faible. Cela s'explique par la saturation des sites actifs ou par une faible interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat, liée aux conditions opératoires utilisées.

Les courbes de DIP pour les différentes concentrations initiales en colorant ne passent pas par l'origine donc la DIP n'est pas le seul processus influençant sur le taux d'adsorption, mais c'est le résultat d'un mécanisme complexe [29,30].

L'équation d'Elovich a été initialement développée pour modéliser la cinétique de la chimisorption des gaz sur des solides [31]. Ce modèle sert à calculer le taux initial d'adsorption ainsi que la constante de désorption. Les paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  représentent respectivement l'ordonnée à l'origine et la pente des courbes obtenues en traçant  $q_t$  en fonction de  $\ln(t)$  [32]. Selon les résultats présentés dans le tableau, le taux initial d'adsorption augmente avec la concentration initiale, passant de  $\alpha = 15,81$  à  $40,256$  mg/g. Cependant cette augmentation de la concentration entraîne une réduction sur le phénomène de désorption ce qui se traduit par la diminution de la constante de désorption  $\beta = 0,1706$  à  $0,072$  g/mg.

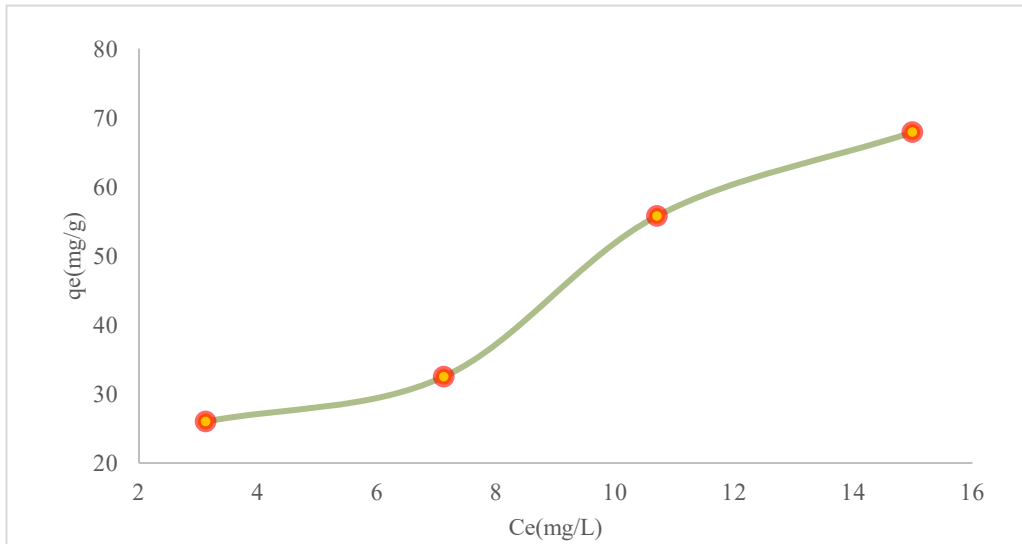
## VI.4. Modélisation des isothermes d'adsorption

### VI.4.1. Equilibre d'adsorption

L'isotherme d'adsorption décrit la répartition des molécules de l'adsorbat entre la phase liquide et la phase solide une fois l'équilibre atteint. La figure VII.9 Indique que la quantité de colorant retenue à l'équilibre croît en fonction de la concentration initiale de la solution. La forme de l'isotherme d'adsorption du colorant RC, sur le nanocomposite ZnO-Bnt après équilibre est de type S. Cela est défini par la formation de trois phases au cours du phénomène d'adsorption. Une phase convexe vers le haut, correspond à une adsorption sur la surface de l'adsorbant et une formation d'une monocouche à la surface du nanocomposite ; une déviation de la courbe est définie par la saturation des sites actif

de la surface de l'adsorbant et un changement du mécanisme d'adsorption vers une formation d'une nouvelles couches en adsorbat avec une capacité d'adsorption plus faible que la formation de la monocouche. L'augmentation lente de la quantité adsorbée observée dans la phase finale de la courbe traduit l'approche de l'état d'équilibre du processus d'adsorption.

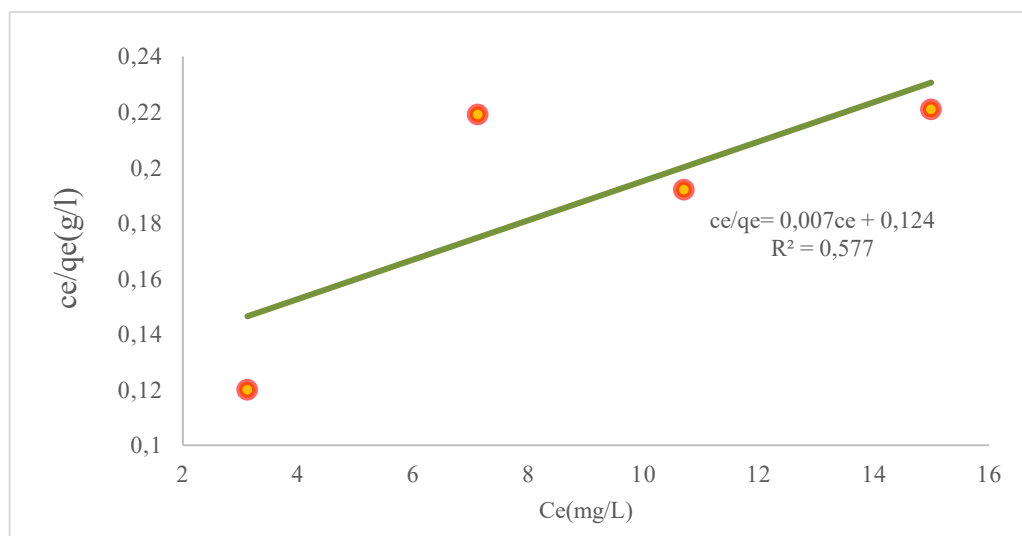
Les modèles d'isothermes d'adsorption sont utilisés pour décrire l'équilibre et les interactions entre le rouge Congo (RC) et le nanocomposite bentonite-ZnO (nano-Bnt-ZnO). Les différentes constantes des modèles de Langmuir et de Freundlich sont rassemblées dans le **Tableau VI.2**.



**Figure VI.9 :** représentation graphique de l'isotherme d'adsorption du RC sur la nano bentonite-ZnO.

**VII.4.2. Model de Langmuir**

Les détails du modèle cinétique de Langmuir ayant déjà été présentés dans l'équation VI.5.



**Figure VI.10 :** Modélisation de l'isotherme du Langmuir de RC sur la Nano-Bnt-ZnO.

**VI.4.3Modèle de Freundlich**

Le modèle cinétique de Freundlich, était présenté dans l'équation VI.6.

3	
2,8	

**Figure VI.11** : Modélisation de l'isotherme de Freundlich du RC sur la Nano-Bnt-ZnO.

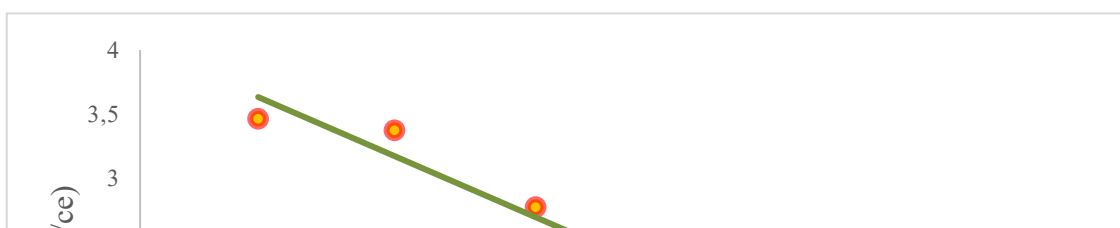
**Tableau VI.2**: Constantes des isothermes d'adsorption de Langmuir et Freundlich.

Langmuir			Freundlich		
$q_m(\text{mg/g})$	$K_L(\text{L/mg})$	$R^2$	$K_F(\text{mg/g})$	$1/n$	$R^2$
142,86	0,056	0.577	27,3	1,43	0,900

En comparant les coefficients de corrélation des deux modèles, il est observé que le modèle de Freundlich représente de manière plus précise le phénomène d'adsorption ( $R^2=0,9$ ). Dans ce cas, l'adsorption présente une hétérogénéité, se manifestant par la formation de multicouches d'adsorbant, avec une répartition inégale de l'énergie des sites actifs. Ce phénomène est également associé à des interactions entre les molécules adsorbées [33 ,34]. La valeur de  $1/n > 1$ , suggère que les molécules adsorbées facilitent l'adsorption d'autres molécules supplémentaires, entraînant ainsi une interaction entre les molécules d'adsorbat [35]. Par ailleurs, une valeur de  $n < 1$  indique une chimisorption entre les molécules d'adsorbat et une forte hétérogénéité des sites d'adsorption [36 ,37].

### VI.5. Thermodynamique d'adsorption

Les paramètres thermodynamiques liés au processus d'adsorption, tels que les variations de l'énergie libre standard ( $\Delta G^\circ$ ), de l'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) et de l'entropie ( $\Delta S^\circ$ ), ont été calculés à l'aide des équations appropriées (VI.7), (VI.8), (VI.9), et (VI.10).



**Figure VI.12 :** Courbe des paramètres thermodynamiques de l'adsorption du RC par la Nano-ZnO-Bnt.

**Tableau VI.3 :** Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du RC par la Nano-ZnO-Bnt.

T(K)	$\Delta G(\text{KJ.mol}^{-1})$	$\Delta H (\text{KJ.mol}^{-1})$	$\Delta S (\text{KJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$
288	-2,76892	73,9946	0,26654
293	-4,10162		
298	-5,43432		
303	-6,76702		
308	-8,09972		
313	-9,43242		

Après avoir tracé la courbe présentée dans la figure VII.12, nous avons déterminé les valeurs de  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  et  $\Delta G^\circ$ , qui sont présentées dans le tableau VII.3. La valeur positive de l'enthalpie indique que l'adsorption du rouge Congo (RC) sur Nano-ZnO-Bnt est une réaction endothermique nécessite un apport de chaleur pour se produire. En d'autres termes, le processus d'adsorption de RC sur Nano-ZnO-Bnt absorbe de la chaleur, ce qui est caractéristique d'une réaction où la température a un effet favorable sur l'adsorption [38]. Ce résultat est en concordance avec le résultat trouvé précédemment pour l'étude de la température (voir P105). Une valeur négative de  $\Delta G^\circ$  montre que cette adsorption est spontanée [39], La valeur positive de  $\Delta S^\circ$  indique une augmentation du désordre des molécules de RC à l'interface entre la phase solide et liquide [40].

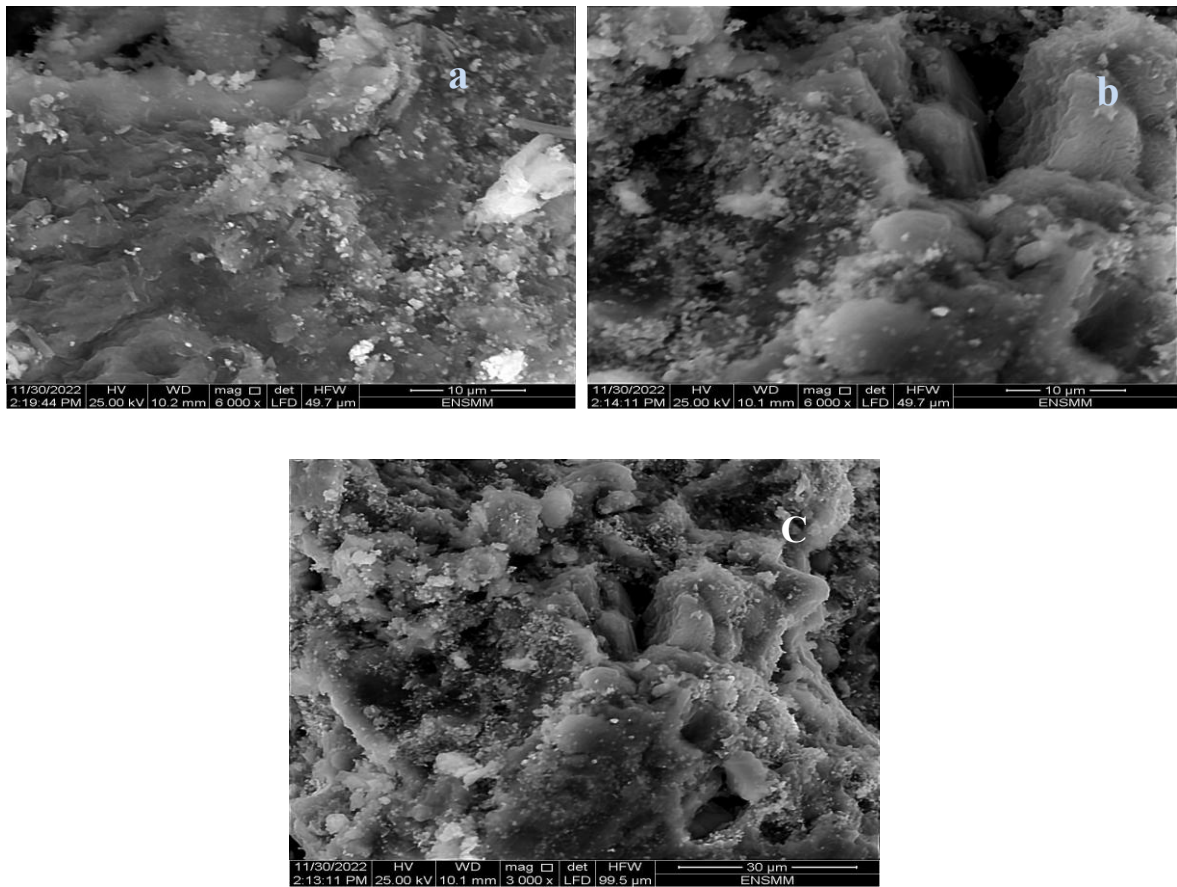
## VI.6. Caractérisation des nanocomposites après adsorption de RC

### VI.6.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure VI.13 présente les images obtenues par microscopie électronique à balayage des deux échantillons du nanocomposite, avant (a) et après (b) l'adsorption du Rouge Congo (RC).

Sur cette figure on observe plusieurs changements morphologiques après l'adsorption du RC. On observe une diminution de la porosité de la surface. La distribution condensée de particules de taille

différentes pourrait être expliqué par la présence de deux types de molécules colorant et nanoparticules de ZnO qui présente la même morphologie dans l'image (a) à la surface de l'argile. Ces observations confirment la fixation du colorant RC sur le nanocomposite.



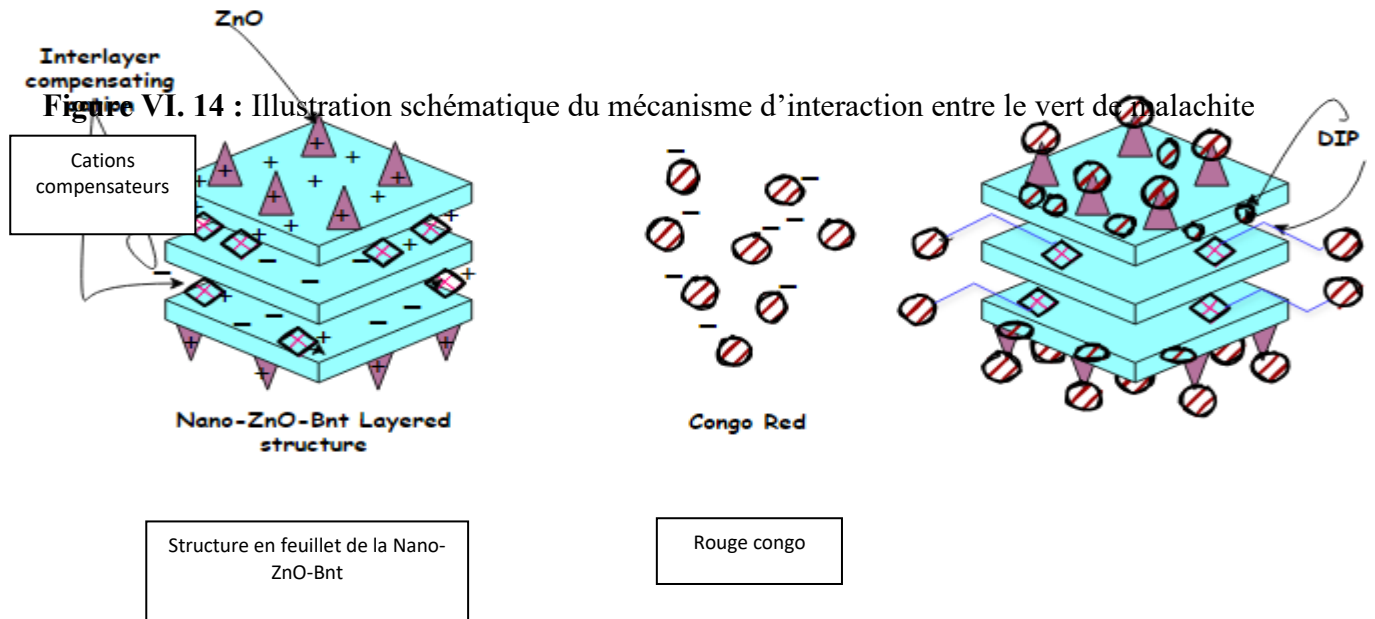
**Figure VI.13** : image MEB du nanocomposite ZnO-Bnt, (a) avant et (b-c) après adsorption du RC.

### VI.7. Mécanisme d'adsorption du VM sur la nano-ZnO-Bnt

Le processus d'adsorption du colorant Rouge Congo (RC) sur le nanocomposite ZnO-Bent s'effectue en plusieurs phases successives. L'ajustement des données cinétiques au modèle du pseudo-second ordre suggère une implication conjointe de l'adsorbant et du colorant, traduisant des interactions de type chimisorption, dominées par des forces électrostatiques et des phénomènes de complexation. Ce comportement est particulièrement mis en évidence par l'effet du pH : en milieu acide, lorsque le pH est inférieur au  $pH_{pzc}$ , la surface du matériau présente une charge positive partielle, favorisant ainsi l'attraction électrostatique des molécules de RC, de nature anionique.

Par ailleurs, la diffusion des molécules au sein de la structure poreuse du matériau (diffusion intraparticulaire) contribue au mécanisme global, bien qu'elle ne soit pas déterminante dans la vitesse du processus, comme l'indique le décalage des courbes DIP par rapport à l'origine.

L'étude des isothermes révèle une bonne concordance avec Le modèle de **freundlich**, suggérant une adsorption hétérogène et implique des multicouches d'adsorbat avec des sites actifs de différentes énergies, favorisant des interactions entre molécules. La valeur de  $n < 1$  reflète une chimisorption sur des sites très hétérogènes. Enfin, les paramètres thermodynamiques mettent en évidence un phénomène spontané et de nature endothermique, nécessitant un apport énergétique pour favoriser l'adsorption.



(VM) et la surface du nanocomposite ZnO-Bent.

**Tableau VI .4.** Paramètres opératoires, constantes cinétiques et isothermes de l'adsorption du Rouge Congo par divers adsorbants rapportés dans la littérature.

Adsorbant	Concentration initiale du polluant	Température °C	pH	Temps de contact	Modèle cinétique ajusté	Qmax monocouche (mg/g)	Isotherme	références
Bent_C12mimCl	Ci = 100 mg/L	24	5.5	1-360	PSO	150 mg/g	Langmuir	[1]
Tunics of the corm of the saffron	50-500	25	10	60	PSO	6.2	Langmuir	[2]
chitosan cationic polyelectrolyte microsphere	0-1000	25	5	100	PSO	1500	Langmuir	[3]
Magnetized cubic zinc MOFs	25-150	25	6		PSO	239.808	Langmuir	[4]
Cendres volantes provenant d'une centrale électrique	10-50	-	-	60	PSO	22,12	Langmuir	[5]
Billes de chitosane modifiées au charbon actif	10-30	40-60	6	180	PFO	5,99	Freundlich	[6]

### Références bibliographique

- [1]Özacar, M., Şengil, İ. A. (2005). Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust. *Bioresource technology*, 96(7), 791-795.
- [2]Vimonses, V., Lei, S., Jin, B., Chow, C. W., Saint, C. (2009). Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials. *Chemical engineering journal*, 148(2-3), 354-364.
- [3]Abukhadra, M. R., Rabia, M., Shaban, M., Verpoort, F. (2018). Heulandite/polyaniline hybrid composite for efficient removal of acidic dye from water; kinetic, equilibrium studies and statistical optimization. *Advanced Powder Technology*, 29(10), 2501-2511.
- [4]Aslam, S., Zeng, J., Subhan, F., Li, M., Lyu, F., Li, Y., Yan, Z. (2017). In situ one-step synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MIL-100 (Fe) core-shells for adsorption of methylene blue from water. *Journal of colloid and interface science*, 505, 186-195.
- [5]Mall, I. D., Srivastava, V. C., Kumar, G. V. A., Mishra, I. M. (2006). Characterization and utilization of mesoporous fertilizer plant waste carbon for adsorptive removal of dyes from aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 278(1-3), 175-187.
- [6]Özcan, A. S., Erdem, B., Özcan, A. (2004). Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite. *Journal of colloid and Interface science*, 280(1), 44-54.
- [7]Mall, I. D., Srivastava, V. C., Agarwal, N. K., Mishra, I. M. (2005). Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Chemosphere*, 61(4), 492-501.
- [8]Saha, P. (2010). Assessment on the removal of methylene blue dye using tamarind fruit shell as biosorbent. *Water, Air, & Soil Pollution*, 213, 287-299.
- [9]Litefti, K., Freire, M. S., Stitou, M., & González-Álvarez, J. (2019). Adsorption of an anionic dye (Congo red) from aqueous solutions by pine bark. *Scientific Reports*, 9(1), 16530.
- [10]Abukhadra, M. R., Dardir, F. M., Shaban, M., Ahmed, E. A., Soliman, M. F. (2018). Superior removal of Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> contaminants from water utilizing spongy Ni/Fe carbonate-fluorapatite; preparation, application and mechanism. *Ecotoxicology and environmental safety*, 157, 358-368.
- [11]Abukhadra, M. R., Dardir, F. M., Shaban, M., Ahmed, E. A., Soliman, M. F. (2018). Superior removal of Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> contaminants from water utilizing spongy Ni/Fe carbonate-fluorapatite; preparation, application and mechanism. *Ecotoxicology and environmental safety*, 157, 358-368.
- [12]Namasivayam, C., &Kavitha, D. (2002). Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. *Dyes and pigments*, 54(1), 47-58.

- [13] Namasivayam, C., & Sumithra, S. (2005). Removal of direct red 12B and methylene blue from water by adsorption onto Fe (III)/Cr (III) hydroxide, an industrial solid waste. *Journal of environmental management*, 74(3), 207-215.
- [14] Noroozi, S. B., Sorial, G. A., Bahrami, H., Arami, M. (2007). Equilibrium and kinetic adsorption study of a cationic dye by a natural adsorbent—Silkworm pupa. *Journal of hazardous materials*, 139(1), 167-174.
- [15] Pan, J., Guan, B. (2010). Adsorption of nitrobenzene from aqueous solution on activated sludge modified by cetyltrimethylammonium bromide. *Journal of Hazardous Materials*, 183(1-3), 341-346.
- [16] Prajapati, A. K., Mondal, M. K. (2021). Development of CTAB modified ternary phase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite as innovative super-adsorbent for Congo red dye adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), 104827.
- [17] Salleh, M. A. M., Mahmoud, D. K., Karim, W. A. W. A., & Idris, A. (2011). Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review. *Desalination*, 280(1-3), 1-13.
- [18] Dawood, S., & Sen, T. (2014). Review on dye removal from its aqueous solution into alternative cost effective and non-conventional adsorbents. *Journal of Chemical and Process Engineering*, 1(104), 1-11.
- [19] Swan, N. B., & Zaini, M. A. A. (2019). Adsorption of malachite green and congo red dyes from water: recent progress and future outlook. *Ecological chemistry and engineering S*, 26(1), 119-132.
- [20] Shojaeipour, F., Elhamifar, D., Masoumi, B., Elhamifar, D., Barazesh, B. (2019). Ionic liquid based nanoporous organosilica supported propylamine as highly efficient adsorbent for removal of congo red from aqueous solution. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(8), 4171-4181.
- [21] Zhou, Y., Ge, L., Fan, N., Xia, M. (2018). Adsorption of Congo red from aqueous solution onto shrimp shell powder. *Adsorption Science Technology*, 36(5-6), 1310-1330.
- [22] Pavan, F. A., Dias, S. L., Lima, E. C., Benvenutti, E. V. (2008). Removal of Congo red from aqueous solution by anilinepropylsilicaxerogel. *Dyes and Pigments*, 76(1), 64-69.
- [23] Ghaedi, M., Biyareh, M. N., Kokhdan, S. N., Shamsaldini, S., Sahraei, R., Daneshfar, A., Shahriyar, S. (2012). Comparison of the efficiency of palladium and silver nanoparticles loaded on activated carbon and zinc oxide nanorods loaded on activated carbon as new adsorbents for removal of Congo red from aqueous solution: Kinetic and isotherm study. *Materials Science and Engineering: C*, 32(4), 725-734.
- [24] Mahapatra, A., Mishra, B. G., & Hota, G. (2013). Adsorptive removal of Congo red dye from wastewater by mixed iron oxide–alumina nanocomposites. *Ceramics International*, 39(5), 5443-5451.
- [25] Adebayo, M. A., Prola, L. D., Lima, E. C., Puchana-Rosero, M. J., Cataluña, R., Saucier, C., Ruggiero, R. (2014). Adsorption of Procion Blue MX-R dye from aqueous solutions by lignin chemically modified with aluminium and manganese. *Journal of Hazardous Materials*, 268, 43-50.

- [26]Prola, L. D., Machado, F. M., Bergmann, C. P., de Souza, F. E., Gally, C. R., Lima, E. C., Calvete, T. (2013). Adsorption of Direct Blue 53 dye from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon. *Journal of Environmental Management*, 130, 166-175.
- [27]Lorenc-Grabowska, E., Gryglewicz, G. (2007). Adsorption characteristics of Congo Red on coal-based mesoporous activated carbon. *Dyes and pigments*, 74(1), 34-40.
- [28]Bouزيد, S. (2008). Etude de la dynamique du phosphore dans la Tafna (Doctoral dissertation, Tlemcen).
- [29]PATEL, S. J., VAJAPARA, S., &Bhasin, C. (2020). Removal of methylene blue from aqueous solution by synthesized iron nanoparticles using black tea. *Chemical Science*, 9(1).
- [30]Adebayo, M. A., Adebomi, J. I., Abe, T. O., &Areo, F. I. (2020). Removal of aqueous Congo red and malachite green using ackee apple seed–bentonite composite. *Colloid and Interface Science Communications*, 38, 100311.
- [31]Kumar, P. S., Ramalingam, S., Kirupha, S. D., Murugesan, A., Vidhyadevi, T., Sivanesan, S. (2011). Adsorption behavior of nickel (II) onto cashew nut shell: Equilibrium, thermodynamics, kinetics, mechanism and process design. *Chemical Engineering Journal*, 167(1), 122-131.
- [32]Ho, Y. S., McKay, G. (1998). Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Process safety and environmental protection*, 76(2), 183-191.
- [33]Bulut, E., Özacar, M., Şengil, İ. A. (2008). Equilibrium and kinetic data and process design for adsorption of Congo Red onto bentonite. *Journal of hazardous materials*, 154(1-3), 613-622.
- [34]Allen, S. J., Mckay, G., Porter, J. F. (2004). Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. *Journal of colloid and interface science*, 280, 322-333.
- [35]Saadi, R., Saadi, Z., Fazaeli, R., Fard, N. E. (2015). Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32, 787-799.
- [36]Nandiyanto, A.B.D.; Azizah, N.N.; and Rahmadiani, S. (2021b). Isotherm study of banana stem waste adsorbents to reduce the concentration of textile dyeing waste. *Journal of Engineering Research*, 9, 1-15.
- [37]Huang, W., Yu, Z., Fu, J. (2003). Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments. *Applied geochemistry*, 18(7), 955-972.
- [38]Huang, Z., Li, Y., Chen, W., Shi, J., Zhang, N., Wang, X., Zhang, Y. (2017). Modified bentonite adsorption of organic pollutants of dye wastewater. *Materials Chemistry and Physics*, 202, 266-276.
- [39]Bulut, E., Özacar, M., &Şengil, İ. A. (2008). Adsorption of malachite green onto bentonite: equilibrium and kinetic studies and process design. *Microporous and mesoporous materials*, 115(3), 234-246.

- [40] Ghosh, D., & Bhattacharyya, K. G. (2002). Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Applied clay science*, 20(6), 295-300.
- [41] Ozola-Davidane, R., Burlakovs, J., Tamm, T., Zeltkalne, S., Krauklis, A. E., & Klavins, M. (2021). Bentonite-ionic liquid composites for Congo red removal from aqueous solutions. *Journal of Molecular Liquids*, 337, 116373.
- [42] Dbik, A., Bentahar, S., El Khomri, M., El Messaoudi, N., & Lacherai, A. (2020). Adsorption of Congo red dye from aqueous solutions using tunics of the corm of the saffron. *Materials today: proceedings*, 22, 134-139.
- [43] Cai, L., Ying, D., Liang, X., Zhu, M., Lin, X., Xu, Q., ... & Zhang, L. (2021). A novel cationic polyelectrolyte microsphere for ultrafast and ultra-efficient removal of heavy metal ions and dyes. *Chemical Engineering Journal*, 410, 128404.
- [44] Abd El-Mouhsen, R. R., El-Sayed, G. O., El-Feky, H. H., Khalil, M. M., & El-Sewify, I. M. (2024). Magnetized cubic zinc MOFs for efficient removal of hazardous cationic and anionic dyes in aqueous solutions. *RSC advances*, 14(27), 19322-19330.
- [45] Harja, M., Buema, G., & Bucur, D. (2022). Recent advances in removal of Congo Red dye by adsorption using an industrial waste. *Scientific reports*, 12(1), 6087.
- [46] Jeyaseelan, C., Kaur, M., & Sen, M. (2023). Activated carbon modified chitosan beads: An effective method for removal of Congo Red dye. *Materials Today: Proceedings*.

# **Conclusion générale et perspectives**

### Conclusion générale et perspectives

Les colorants industriels font partie des polluants organiques fréquemment présents dans les effluents de diverses industries, représentant un risque sérieux pour l'environnement, même en faibles concentrations. Ainsi, le développement de matériaux adsorbants performants et économiques constitue une priorité. Dans ce contexte, notre travail porte sur la synthèse d'un nanocomposite à base d'argile algérienne, destiné à l'élimination de colorants organiques présents dans les solutions aqueuses.

Notre étude comporte deux volets principaux. Le premier concerne la purification et le traitement de la bentonite de Maghnia afin d'obtenir une bentonite sodique enrichie en montmorillonite. Celle-ci a ensuite été modifiée à l'aide du tensioactif CTAB pour produire une argile organophile favorisant une meilleure dispersion et une fixation efficace du ZnO dans le but de former un nanocomposite stable (ZnO–Bnt). L'objectif était de développer un matériau adsorbant performant, tout en assurant une bonne stabilité des nanoparticules de ZnO.

Le second volet porte sur l'étude du comportement de cet adsorbant hybride vis-à-vis de colorants organiques de charges différentes en solution aqueuse. L'analyse par DRX et par granulométrie laser de la bentonite brute a révélé une forte teneur en impuretés cristallines, justifiant un traitement préalable de purification. Un lavage à l'eau distillée suivi d'une sédimentation a permis d'obtenir une fraction argileuse enrichie en montmorillonite. Un traitement chimique au NaCl a ensuite permis de convertir l'argile en une forme sodique homoionique, assurant une surface plus homogène en charges et des sites actifs uniformes.

Cette bentonite sodique a ensuite été modifiée par échange cationique avec le CTAB, rendant l'environnement plus hydrophobe. L'impact de cette modification a été évalué par des mesures d'humidité et de gonflement, avec des résultats positifs. Cette transformation favorise l'interaction avec les nanoparticules de ZnO, limitant leur agrégation et permettant d'obtenir un nanocomposite homogène et stable.

Les résultats de caractérisation confirment l'efficacité des traitements réalisés. Le DRX montre la disparition des pics d'impuretés après purification, tandis que l'augmentation de l'espacement interfoliaire (d001) confirme l'intercalation du CTAB. L'apparition des pics caractéristiques du ZnO dans le diffractogramme de la bentonite modifiée valide la synthèse du nanocomposite ZnO–Bnt. Les spectres FTIR montrent de nouvelles bandes vibratoires confirmant l'intercalation du tensioactif. L'analyse MEB révèle des changements morphologiques notables, et l'EDX confirme la présence des éléments constitutifs de la bentonite ainsi que celle du ZnO.

## Conclusion générale et perspectives

L'étude du pH au point de charge nulle (pH-pzc), couplée aux autres résultats, a permis d'approfondir la compréhension du comportement du nanocomposite vis-à-vis des polluants.

L'étude d'adsorption a révélé un comportement différencié selon la nature du colorant. L'adsorption du vert de malachite (cationique) a montré un rendement maximal de 90,23 % avec seulement 0,008 g d'adsorbant pour une concentration initiale de 20 mg/L. En revanche, l'adsorption du rouge Congo (anionique) a nécessité une masse plus importante (0,1 g) pour atteindre un rendement de 84,72 %, traduisant une interaction moins favorable avec la surface du nanocomposite. Ces différences s'expliquent notamment par la nature des interactions électrostatiques, favorables au VM en milieu basique et défavorables au RC.

Sur le plan cinétique, l'adsorption du VM est rapide (plus de 50 % en 3 minutes, équilibre en 45 minutes), tandis que celle du RC atteint l'équilibre en 25 minutes, mais avec une masse d'adsorbant plus élevée. Dans les deux cas, la cinétique suit le modèle du pseudo-second ordre, indiquant une prédominance des interactions chimiques. L'étude de la diffusion intraparticulaire suggère une adsorption en plusieurs étapes pour les deux colorants.

Sur le plan thermodynamique, les deux processus sont spontanés ( $\Delta G^\circ < 0$ ), accompagnés d'une augmentation de l'entropie ( $\Delta S^\circ > 0$ ). L'adsorption du RC est endothermique ( $\Delta H^\circ > 0$ ), tandis que celle du VM est exothermique ( $\Delta H^\circ < 0$ ), suggérant un mécanisme mixte combinant physisorption et chimisorption. L'adsorption du VM est bien décrite par les modèles de Langmuir et Freundlich, tandis que celle du RC suit principalement le modèle de Freundlich, indiquant une surface hétérogène avec formation de multicouches.

Ces résultats confirment l'efficacité du nanocomposite ZnO–Bnt pour le traitement des eaux colorées, avec une affinité marquée pour les colorants cationiques. En tant qu'adsorbant écologique, il offre des perspectives prometteuses pour un traitement durable des rejets industriels.

Cependant, des axes d'amélioration sont envisageables afin d'optimiser ses performances et élargir son champ d'application. Une évaluation en conditions réelles, sur des effluents complexes, permettrait de tester son efficacité en présence d'autres polluants. Par ailleurs, son utilisation en photocatalyse pourrait compléter son efficacité par une dégradation avancée des contaminants organiques. Enfin, l'étude de ses propriétés antimicrobiennes constitue une piste intéressante, notamment pour le traitement des eaux microbiologiquement contaminées. Le développement de formes d'application adaptées (colonnes à lit fixe, filtres, membranes imprégnées) faciliterait son intégration dans des dispositifs industriels de traitement en continu

**Fin du manuscrit.**