

Université de Ahmed Zaban de RELIZANE
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie des procédés



MEMOIRE

En vue de l'obtention du diplôme de MASTER en :
Génie chimique

Intitulé

Elimination du colorant textile par un matériau hybride

Présenté par :

Mlle : Mohammed Sba Zina

Mlle : Seghier Mounira

Devant les membres de jury :

Présidente : Mme . Bourechech Zohra

Maître de conférences (A), (U. Relizane)

Encadrant : Mr. Seghier Abdelkarim

Maître de conférences (A), (U. Relizane)

Co-Encadrant : Mme . Seghier Soraya

Maître de conférences (A), (U. Relizane)

Examinatrice : Mme . Cherrak Rachida

Maître de conférences (B), (U. Relizane)

Année universitaire : 2024/2025

Remerciements

Louange à Dieu, le Tout-Puissant, qui nous a enseigné par la plume, qui a illuminé nos chemins par la science, et qui, par Sa grâce, rend possible l'accomplissement des objectifs.

*Nous tenons à exprimer nos profondes gratitudee à nos encadrants respectés : Monsieur **Seghier Abdelkarim ; MCA-U-RL** et Madame **Seghier Soraya; MCA-U-RL** pour leurs accompagnement précieux, leurs conseils pertinents, leur patience, et leur engagement constant tout au long de ce travail. Leurs rigueurs scientifiques et leurs soutiens moraux ont été déterminants dans la réalisation de ce mémoire. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance la plus sincère.*

*Nos remerciements les plus chaleureux vont également aux **membres du jury**, Madame **Bourechech Zohra, MCA-U-RL** et Madame **Cherrak Rachida ; MCB-U-RL** qui nous ont fait l'honneur d'accepter d'évaluer ce travail. Leurs remarques et suggestions enrichissantes constituent pour nous une source d'amélioration et de réflexion.*

Nous remercions aussi l'ensemble de nos enseignants pour la qualité d l'enseignement reçu tout au long de notre formation universitaire, ainsi que nos collègues, amis, et les membres du laboratoire, pour leurs aides, leurs disponibilités et leurs esprits de collaboration.

Enfin, nous remercions toutes les personnes, de près ou de loin, qui nous ont soutenus moralement ou matériellement.

À tous ceux dont les noms n'apparaissent pas ici, mais dont les gestes et la présence ont marqué notre parcours, nous disons : merci du fond du cœur.

Que Dieu vous récompense tous pour votre bienveillance et votre générosité.

Dédicace



À mes plus grands soutiens et sources d'inspiration, je dédie ce travail avec tout mon amour et ma reconnaissance infinie.

À ma mère qui a toujours été mon port d'attachement et ma boussole, merci pour ton amour inconditionnel, ton dévouement et ton soutien inébranlable. Tu as été la lumière qui a éclairé mon chemin dans les moments sombres et tu as toujours cru en moi, même lorsque je doutais.

À mon père qui m'a appris l'importance du travail acharné, de la persévérance et de l'honnêteté, je suis reconnaissante pour tes conseils avisés et ton soutien sans faille. Tu m'inspires à viser plus haut et à poursuivre mes rêves. Je te suis infiniment reconnaissante pour ton soutien indéfectible, ta confiance en moi et ton amour.

À mes sœurs adorées Hanane, Aya, Ibtihal et Razane.

Merci pour votre soutien constant, votre humour contagieux et votre présence réconfortante. Vous êtes ma source de joie et de bonheur, et je suis fière de vous avoir dans ma vie.

À mes chères amies Zina, Mahdjouba, Nesrine, Karima et Asma qui ont été mes piliers dans les moments difficiles et mes partenaires de fête dans les moments de joie.

Merci pour votre amitié sincère, votre soutien sans faille et votre amour inconditionnel.

À mes enseignants, Je vous exprime ma gratitude pour votre encadrement, vos conseils, et pour avoir joué un rôle significatif dans mon parcours académique.

Je vous remercie pour votre présence et votre soutien qui ont marqué positivement ma vie.

Mounira

Dédicace



À chaque fois qu'on achève une étape importante dans notre vie, on fait une pose pour regarder en arrière et se rappeler toutes ces personnes qui ont partagé avec nous tous les bons moments de notre existence, mais surtout les mauvais.

Ces personnes qui nous ont aidés sans le leur dire, soutenus sans réserve, aimé sans compter, ces personnes à qui notre bonheur devient directement leur, à qui un malheur en nous, en eux se transforme en pleur.

À mes très chers parents, pour votre amour inconditionnel, vos sacrifices silencieux et votre foi en moi, même lorsque je doutais. Ce travail est le fruit de votre présence constante, de vos prières et de votre soutien indéfectible. Je vous dois tout.

À mon cher frère Abdeljalil, merci pour ta force, ton encouragement discret mais toujours présent. Tu as été un exemple et un repère dans les moments les plus décisifs de mon parcours.

À mes deux amies proches, Mounira et Karima, votre amitié sincère, votre écoute et vos encouragements m'ont portée bien plus que vous ne pouvez l'imaginer. Vous avez embelli ce voyage par votre bienveillance et votre fidélité. Votre amitié a été un véritable refuge tout au long de ce parcours. Merci d'avoir été là, tout simplement.

À mon professeur, Pour votre accompagnement, vos conseils éclairés et votre patience. Merci d'avoir cru en mon potentiel et de m'avoir guidée avec rigueur et bienveillance.

À toutes ces âmes je dédie ce travail en signe de reconnaissance et de respect.

Zina

Résumé

Cette recherche porte sur l'élimination des colorants synthétiques, en particulier le Black Réactif 5 utilisé dans l'industrie textile, par le biais du procédé d'adsorption. L'objectif de ce travail est de développer un nanocomposite constitué d'un polymère (P) et de magnétite (une argile naturelle), afin d'obtenir un matériau adsorbant efficace, peu coûteux et respectueux de l'environnement. Le nanocomposite a été préparé par polymérisation in situ et caractérisé à l'aide de plusieurs techniques (rayons X et infrarouge IR). Des expériences d'adsorption ont été menées pour étudier l'effet de plusieurs paramètres tels que le temps de contact, la concentration du colorant, le pH et la quantité d'adsorbant, avec une modélisation mathématique basée sur les modèles de Langmuir, Freundlich et les modèles cinétiques.

Les résultats ont montré que le nanocomposite possède une grande capacité d'adsorption, atteignant 142,8 mg/g, ce qui prouve son efficacité dans le traitement des eaux industrielles polluées par les colorants.

Mots-clés : adsorption, nanocomposite, colorant, eau.

تلخيص

يتناول هذا البحث إزالة الأصباغ الاصطناعية، وخاصة اللون الأسود التفاعلي 5 المستخدم في صناعة النسيج، من خلال عملية الامتزاز. الهدف من هذا العمل هو تطوير مركب نانوي مكون من بوليمار (P) والمغنيت، وهي طين طبيعي، للحصول على مادة ممتازة فعالة، منخفضة التكلفة وصدقية للبيئة. تم تحضير المركب النانوي عن طريق البلمرة الموضعية، وتمت دراسته باستخدام عدة تقنيات (الأشعة السينية X، الأشعة تحت الحمراء IR، والأشعة فوق البنفسجية UV). كما تم إجراء تجارب الامتزاز لدراسة تأثير عدة عوامل مثل زمن التلامس، تركيز الصبغة، الرقم الهيدروجيني pH وكمية الممتز، مع نمذجة رياضية باستخدام نماذج لانغموير وفروندليش ونموذج الحركية من الدرجة الثانية. أظهرت النتائج أن للمركب النانوي قدرة عالية على الامتزاز بلغت 142.8 ملغ/غرام، مما يثبت فعاليته في معالجة المياه الصناعية الملوثة بالأصباغ

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، النانو، الصبغة، الماء

Abstract

This research focuses on the removal of synthetic dyes, particularly Reactive Black 5 used in the textile industry, through the adsorption process. The aim of this work is to develop a nanocomposite composed of polymer (P) and magnetite, a natural clay, to obtain an efficient, low-cost, and environmentally friendly adsorbent material.

The nanocomposite was prepared by in situ polymerization and studied using several techniques (X-ray diffraction, infrared IR, and ultraviolet UV spectroscopy). Adsorption experiments were carried out to investigate the effects of various factors such as contact time, dye concentration, pH, and the amount of adsorbent, with mathematical modeling based on the Langmuir and Freundlich isotherms and the pseudo-second-order kinetic model.

The results showed that the nanocomposite has a high adsorption capacity, reaching 142.8 mg/g, demonstrating its effectiveness in treating industrial wastewater contaminated with dyes.

Keywords: adsorption, nanocomposite, dye, Water.

Liste des abréviations

NCMP : Nano Composite Maghnite Polymère

RB5 : Reactif Black 5

DRX : Diffraction de Rayons X

IRTF : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

ATR : Attenuated total reflectance (Réflectance Totale Atténuée)

UV-Vis : Ultraviolet-Visible

T : Température (°C)

t : Temps (s, h)

ΔH° : Enthalpie (kJ/ mol)

ΔG° : Energie libre (kJ/ mol)

ΔS° : L'entropie (J/mol.K)

Liste des figures

Figure I.1: Phénomène d'adsorption.	15
Figure I.2: représentation de l'adsorption de l'adsorbat sur la surface d'un adsorbant.....	16
Figure I.3 : Les types d'adsorption.....	17
Figure I.4 : Les principaux adsorbants.	28
Figure II.1 : Spectrophotomètre UV visible (OPTIZEN).	40
Figure II.2 : Dosage d'une espèce chimique en solution.	40
Figure II.3 : Spectroscopie infrarouge.	42
Figure II.4 : Extraction bentonite et transport de tout-venant.....	43
Figure II.5 : Caractérisation des Maghnite et les nanocomposites obtenus par Diffraction des rayons X.	48
Figure II.6 : Structure du RB5.	49
Figure II.7 : la courbe d'étalonnage.	50
Figure II.8 : Effet de temps sur l'adsorption du réactif-black5 par nano composite.....	52
Figure II.9 : Modélisation mathématique de l'adsorption du réactif-blac5 sur adsorbant préparés " équation du pseudo-premier-ordre".....	55
Figure II.10 : Modélisation mathématique de l'adsorption du réactif-blac5 sur adsorbant préparés " équation du pseudo-deuxième-ordre".	56

Figure II.11 : Modélisation mathématique du processus de diffusion intra particulaire de la cinétique de sorption du RB5 sur NCMP.....	58
Figure II.12 : Modélisation mathématique du processus de diffusion externe de la cinétique de l'adsorption du RB5 sur NCMP.	59
Figure II.13 : Valeur de pH après adsorption en fonction du temps de contact...	60
Figure II.14 : Effet de masse réactif-blac5 sur l'adsorption nan composite.	61
Figure II.15 : Effet de pH de la solution sur le taux d'adsorption de réactif-blac5.	62
Figure II.16 : Isotherme d'adsorption du RB5 sur NCMP.....	63
Figure II.17 : Modèle de Freundlich de la rétention du réactif-black5 par nanocomposite.....	64
Figure II.18 : Modèle de Freundlich de la rétention du réactif-black5 par nanocomposite.....	65
Figure II.19 : Modèle de Temkin de la rétention du réactif-black5 par nanocomposite.....	66
Figure II.20 : Effet de la température sur le processus d'adsorption du RB5 sur NCMP.....	67
Figure II.21 : Tracé du $\ln k_d$ en fonction de $1000/T$	69

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Longueur d'onde des couleurs.	4
Tableau I.2 : Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.	5
Tableau II.1 : Accessoires et verreries.	39
Tableau II.2 : résultats IR du Maghnite.	46
Tableau II.3 : résultats IR du Nanocomposite.....	47
Tableau II.4 : Paramètre de pseudo 1 ^{er} et 2 ^{eme} ordre de l'adsorption de RB 5 sur NCMP.....	57
Tableau II.5 : Paramètres de Freundlich et Langmuir.	66
Tableau II.6: Paramètres thermodynamiques.....	69

Table de matières

Remerciements

Dédicace

Résumé

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale..... 1

Chapitre I: Rappel bibliographique

I.1. Introduction 3

II.2.Généralités sur les colorants 4

II.2.1. Définition des colorants..... 4

II.2.2. Classification des colorants 6

II.2.2.1. Classification chimique 6

1. Les colorants azoïques..... 6

2. Les Colorants anthraquinoniques 7

3. Les Colorants indigoïdes 7

4. Les Colorants xanthènes..... 7

5. Les Colorants triphénylméthanes 7

6. Les Phtalocyanines	7
7. Les Colorants nitrés et nitrosés	8
II.2.2.2. Classification tinctoriale	8
1. Colorants basiques ou cationiques	8
2. Colorants acides ou anioniques	8
I.2.3. Toxicité et impacts des colorants Sur l'environnement.....	9
II.2.3.1. Normes de rejet des colorants.....	9
II.2.3.2. Procédés de traitement des colorants.....	9
1. Méthodes biologiques	10
2. Méthodes physico-chimiques.....	10
a. Adsorption	10
b. Filtration sur membrane	11
c. Procédé de coagulation-floculation	11
2. Méthodes chimiques.....	12
a. Procédés d'oxydation	12
b. Procédés d'oxydation avancée	13
I.3. Généralité sur l'adsorption et les adsorbants	14
I.3.1. Définition de l'adsorption	14
I.3.2. Principe de l'adsorption	15

I.3.3. Types d'adsorption.....	16
I.3.3.1. L'adsorption physique (physisorption).....	16
I.3.3.2. Adsorption chimique (chimisorption).....	17
I.3.4. Facteurs influençant l'adsorption.....	18
I.3.4.1. La surface spécifique	18
I.3.4.2. La concentration.....	18
I.3.4.3. La vitesse d'adsorption	18
I.3.4.4. La nature de l'adsorbant.....	19
I.3.4.5. Le pH.....	19
I.3.4.6. La température	20
I.3.5. Cinétique de l'adsorption.....	20
I.3.5.1. Modèle du pseudo-premier ordre.....	20
I.3.5.2. Modèle du pseudo-deuxième-ordre	21
I.3.5.3. Modèle d'Elovich.....	22
I.3.5.4. Modèle de diffusion III.1.5.4.1.Modèle de diffusion externe.....	23
I.3.5.5. Modèle de diffusion interne	24
I.3.6. Isotherme de l'adsorption	24
I.3.6.1. La capacité d'adsorption	25
I.3.6.2. Modélisation des isothermes d'adsorption	25

1. Modèle de Langmuir	25
I.3.7. Les adsorbants.....	28
1.3.7.1. Généralités.....	28
1.3.7.2. Types d'adsorbants.....	28
I.3.7.3. Propriétés des adsorbants	29
1. Surface spécifique élevée	29
2. Porosité développée.....	29
3. Sélectivité	29
4. Réversibilité.....	30
5. Résistance thermique et chimique.....	30
6. Stabilité mécanique	30
7. Affinité pour l'eau ou les substances organiques.....	30
I.3.7.4. Centre de choix des adsorbants.....	30
I.3.7.5. La structure poreuse de l'adsorbant.....	31
I.3.7.6. Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbant	31
I.3.7.7. Les conditions opératoires du procédé d'adsorption.....	31
I.3.7.8. Les critères économiques et pratiques	31
I.3.7.9. Les Nanocomposites	32
1. Définition.....	32

2. Classification des Nanocomposites	33
a. Nanocomposites à Matrice Métallique (MMNC)	33
b. Nanocomposites à Matrice Polymère (PMNC)	33
c. Nanocomposites à Matrice Céramique (CMNC)	34
3. Applications des nanocomposites	35
a. Emballage alimentaire et barrières aux gaz.....	35
b. Automobile et mobilité.....	35
c. Protection et sécurité	35
d. Réservoirs de carburant	36
e. Agriculture.....	36
f. Électronique et aéronautique.....	36
i. Matériaux biodégradables et durables.....	36
I.4. Conclusion	37

Chapitre II: Adsorption du RB5 sur NCMP

II.1. Introduction.....	38
II.2. Matériels et Appareillage.....	39
II.2.1. Matériels utilisés	39
II.2.2.Appareillage.....	40
II.2.2.1.Spectrophotomètre UV-Visible	40

II.2.2.2. Spectroscopie infrarouge (IR)	41
II.2.2.3. Diffraction des rayons X (DRX)	42
II.3. Préparation du nanocomposite.....	43
II.3.1. Collecte de la magnérite	43
II.3.1.1. Prétraitement (broyage et tamisage).....	44
II.3.1.2. Activation acide (la plus courante).....	44
II.3.1.2. Lavage et neutralisation.....	45
II.3.1.3. Séchage.....	45
II.3.1.3. Conditionnement.....	45
II.3.2. Préparation du nanocomposite	45
II.4. Caractérisation du NCMP.....	45
II.5. Choix du polluant	48
II.6. Test d'adsorption du RB5 sur NCMP	49
II.6.2. Établissement de la courbe d'étalonnage	50
I.6.2. Détermination de la concentration d'équilibre	51
II.6.3. Cinétique d'adsorption du RB5 sur NCMP.....	51
II.6.3.1. effet du temps de contact.....	51
II.6.3.2. Modélisation mathématique de la cinétique de sorption de RB5 sur NCMP.....	53
1. Modèle du pseudo-premier-ordre (équation de Lagergren).....	53

2. Modèle du pseudo-deuxième-ordre.....	55
3. Processus de la diffusion intraparticulaire	57
4. Processus de diffusion externe	59
5. Mécanisme probable.....	60
II.6.3.2. Effet de la masse du NCMP	60
II.6.4. Isotherme d'adsorption	62
II.6.4.1. Modélisation mathématique des isothermes d'adsorption	63
1. Isotherme de Freundlich.....	64
2. Isotherme de Langmuir	65
3. Isotherme de Temkin.....	66
4. Paramètres de la modélisation	66
II.6.5. Etude thermodynamique.....	67
II.7. Conclusion	70
Conclusion générale	71
Références bibliographiques	72

Introduction générale

Introduction générale

L'eau constitue le fondement de toute forme de vie sur terre. Cependant, elle est de plus en plus menacée par diverses activités humaines, qu'elles soient industrielles, urbaines ou agricoles. Par exemple, les teintures synthétiques employées dans l'industrie textile sont souvent rejetées directement dans le milieu aquatique sans aucun traitement préliminaire. Face à ce danger environnemental majeur, de nombreuses recherches ont été entreprises ces dernières années afin de découvrir des solutions de dépollution de l'eau.

Parmi les différentes techniques développées, l'adsorption s'impose comme l'une des plus efficaces et des plus utilisées. Plusieurs études ont démontré que de nombreux matériaux d'origine naturelle ou biologique possédaient une capacité importante à fixer les polluants organiques présents dans l'eau. À ce jour, le charbon actif est considéré comme l'un des meilleurs adsorbants en raison de sa grande efficacité. Toutefois, son coût élevé et la complexité de sa régénération limitent son utilisation à grande échelle. D'où la nécessité d'explorer des alternatives plus économiques et tout aussi performantes.

Dans le cadre de ce travail, notre choix s'est porté sur un matériau abondant et facilement accessible : un nanocomposite à base de la maghnite et un polymère ciblé. Ce composé organique aromatique (polymère) présente des propriétés chimiques intéressantes qui pourraient favoriser l'adsorption de certains colorants organiques présents dans l'eau. Bien que son utilisation comme adsorbant soit encore peu étudiée, elle constitue une piste prometteuse pour le traitement des eaux contaminées.

L'objectif principal de cette étude est d'évaluer l'efficacité du polymère choisi dans l'adsorption d'un colorant organique, le black réactif (RB5). Ce

colorant, largement utilisé dans diverses industries, est reconnu pour sa stabilité chimique et son impact environnemental négatif. Des tests d'adsorption seront réalisés afin d'étudier l'influence de différents paramètres sur la performance absorbative du polymère.

Ce mémoire se divise en deux grandes parties. La première, porte des notions théoriques, sur les colorants et leurs procédés de traitement en générale et l'adsorption en particulier. Le deuxième chapitre, présente le protocole expérimental de la préparation du matériau hybride, cautérisation du nanocomposite préparé et les tests d'adsorption du colorant réactive balack 5 sur ce matériau à savoir l'étude cinétique, isothermes et effet de la température. Enfin, une conclusion générale qui résume l'ensemble des résultats obtenus.

Chapitre I : Rappel Bibliographique

I.1. Introduction

Depuis les temps anciens, l'humanité a intégré la couleur à son existence : des fresques préhistoriques d'Altamira et de Lascaux aux poteries mésopotamiennes, sans oublier les vêtements découverts dans les sépultures égyptiennes ou encore les décorations corporelles des sociétés primitives. Initialement, il se servait de pigments dérivés de terres teintées, avant de se rediriger vers les fibres animales et végétales.

Aujourd'hui, la couleur est partout : dans nos vêtements, notre nourriture, nos produits de beauté, nos médicaments... Cette abondance est rendue possible par l'utilisation croissante de colorants synthétiques. On privilégie ces derniers pour leur production aisée et rapide, ainsi que pour la large gamme de nuances qu'ils proposent, largement supérieure à celle des colorants naturels [1].

L'industrie des colorants représente aujourd'hui un secteur essentiel de la chimie. Les colorants sont largement utilisés pour l'impression et la teinture de divers matériaux tels que les fibres textiles, le papier, le cuir, la fourrure, le bois, les plastiques et les élastomères. Ils interviennent également dans la fabrication des peintures, des encres d'imprimerie, des vernis, ainsi que comme additifs pour la coloration des produits alimentaires et pharmaceutiques. Leur usage s'étend aussi à l'industrie cosmétique, à la métallurgie, à la photographie et au domaine de la biologie [1].

On distingue deux grandes catégories de colorants : les colorants naturels, extraits de sources minérales ou organiques, et les colorants de synthèse, issus de procédés chimiques [1].

Dans ce chapitre, nous commencerons par présenter les principales familles chimiques de colorants, qui dominent le marché des colorants industriels. Par la suite, nous aborderons brièvement les techniques les plus couramment utilisées pour le traitement des rejets issus de l'industrie textile.

II.2.Généralités sur les colorants

II.2.1. Définition des colorants

Les colorants se définissent comme des substances capables de conférer une couleur durable à un matériau. Leur structure chimique repose sur un ensemble de groupements spécifiques : les chromophores (souvent constitués de systèmes aromatiques conjugués, de doublets non liants ou de complexes de métaux de transition), les autochromes, ainsi que des structures aromatiques conjuguées. Ces éléments sont responsables de l'absorption sélective de certaines longueurs d'onde de la lumière dans le domaine du visible, compris entre 380 et 780 nanomètres.

Tableau I.1 : Longueur d'onde des couleurs.

Longueur d'onde (nm)	Champs Chromatique	Couleur	Longueur d'onde (nm)	Champs Chromatique	Couleur
380 — 449	Violet	445	573 — 575	Jaune-vert	574
449 — 466	Violet-bleu	445	575 — 579	Jaune	577
466 — 478	Bleu-violet	470	579 — 584	Jaune-orangé	582
478 — 483	Bleu	480	584 — 588	Orangé-	586

				jaune	
483 — 490	Bleu-vert	485	588 — 593	Orangé	590
490 — 510	Vert-bleu	500	593 — 605	Orangé-rouge	600
510 — 541	Vert	525	605 — 622	Rouge-orangé	615
541 — 573	Vert-jaune	555	622 — 780	Rouge	650

La perception de la couleur, qu'elle résulte de la réflexion, de la transmission ou de la diffusion de la lumière blanche par un matériau, est liée à l'absorption sélective de certaines longueurs d'onde par les groupements chromophores. Dans cette interaction, la molécule colorante joue le rôle de chromogène. Plus un groupement chromophore est apte à céder un électron, plus la couleur perçue sera intense. Le tableau I.2 présente une classification des principaux groupements chromophores, classés selon une intensité décroissante. Par ailleurs, certains groupes d'atomes présents dans la structure du chromogène peuvent modifier ou renforcer la couleur générée par le chromophore ; on les appelle groupes auxochromes [2].

Tableau I.2 : Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.

GROUPES CHROMOPHORES	GROUPES AUXOCHROMES
----------------------	---------------------

<p>Azo (-N=N-)</p> <p>Nitrosés (-N=O) Carbonyle (>C=O)</p> <p>Vinyle (-C=CH₂) ou Méthine (>C=) Nitro (-NO₂)</p> <p>Thiocarbonyle (>C=S)</p>	<p>Amino (-NH₂) Méthylamino (-NHCH₃)</p> <p>Diméthylamino (-N(CH₃)₂) Hydroxyle (-OH)</p> <p>Alkoxy (-OR)</p>
--	--

II.2.2. Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés selon plusieurs critères. On distingue notamment les colorants en fonction de leur utilisation, tels que les colorants réactifs, dispersés, ou mordants ... etc, de leur appartenance à une famille chimique, comme les colorants azoïques ou anthraquinoniques, ou encore selon leurs propriétés spécifiques, telles que les nuances de couleur qu'ils produisent.

II.2.2.1. Classification chimique

La classification des colorants basée sur leur structure chimique s'appuie principalement sur la nature du groupement chromophore. On distingue ainsi plusieurs grandes familles de colorants, selon le type de chromophore qu'ils contiennent :

1. Les colorants azoïques

Les colorants azoïques se distinguent par la présence d'un groupe azoïque (-N=N-) dans leur structure moléculaire, reliant deux groupements alkyles ou aryles, qu'ils soient identiques ou différents (voir figure I.1.(a)). En fonction du nombre de groupes chromophores azoïques contenus dans la molécule, on les classe en colorants monoazoïques, diazoïques ou polyazoïques [1].

2. Les Colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont dérivés de l'anthracène et se retrouvent à l'état naturel dans certaines plantes. Leur structure de base repose sur la molécule d'anthraquinone, qui possède un groupement chromophore carbonyle ($>C=O$) fixé sur un noyau quinonique (voir figure I.1.(b)) [1].

3. Les Colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur nom de l'indigo (voir figure I.1.(c)). Ses homologues contenant du sélénium, du soufre ou de l'oxygène entraînent des effets hypochromes marqués, donnant lieu à une large gamme de teintes allant de l'orange au turquoise [1].

4. Les Colorants xanthènes

Les xanthènes sont des composés organiques tricycliques (voir figure I.1.(d)), constitués d'un cycle de pyrane encadré par deux cycles benzéniques. Ces colorants se distinguent par leur fluorescence particulièrement intense [1].

5. Les Colorants triphénylméthanes

Les colorants triphénylméthanes sont des dérivés du méthane dans lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles, tous rattachés à un atome de carbone central (voir figure I.1.(e)). Le triphénylméthane, ainsi que ses homologues, constituent la base structurale d'une vaste famille de composés colorés [1].

6. Les Phtalocyanines

Les phtalocyanines sont des composés à structure complexe, caractérisés par la présence d'un atome métallique central (voir figure I.1.(f)). Les colorants

de cette famille sont généralement obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique [1].

7. Les Colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés présentent une structure relativement simple, marquée par la présence d'un groupement nitro (-NO₂) situé en position ortho par rapport à un groupement électrodonneur [1].

II.2.2.2. Classification tinctoriale

Ce mode de classification permet de déterminer le domaine d'application des colorants. Il se base principalement sur leur solubilité dans le bain de teinture, leur affinité avec les différentes fibres textiles, ainsi que sur leur mode de fixation. Ainsi, différentes catégories tinctoriales sont distinguées, cette fois en fonction de la nature des auxochromes [3].

1. Colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques, également appelés cationiques, sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Leur fixation se fait par liaison entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. Ils sont principalement utilisés pour la teinture des fibres à groupement acide, telles que les fibres synthétiques acryliques. La plupart de ces colorants appartiennent aux familles des triphénylméthanes, anthraquinoniques ou azoïques [3].

2. Colorants acides ou anioniques

Les colorants acides, ou anioniques, sont très solubles dans l'eau en raison de la présence de groupes sulfonate ou carboxylate. Ils appartiennent aux deux principales classes chimiques de colorants : azoïques et anthraquinoniques.

Utilisés pour teindre la laine et la soie à 100°C à partir de solutions acides, ils offrent des colorations vives et durables. Ces colorants présentent également une bonne affinité pour certains textiles synthétiques, tels que les polyamides [3].

I.2.3. Toxicité et impacts des colorants Sur l'environnement

Le rejet d'effluents contenant des colorants dans l'environnement représente un problème majeur. En effet, ces substances sont reconnues pour leur toxicité, principalement en raison de leurs structures moléculaires complexes et de leur poids moléculaire élevé, qui les rendent résistantes à la biodégradation. Leur déversement dans les écosystèmes aquatiques entraîne une pollution importante, favorise l'eutrophisation, perturbe l'équilibre esthétique et biologique du milieu, et constitue un risque de bioaccumulation. Cette dernière peut, à terme, remonter la chaîne alimentaire et représenter une menace pour la santé humaine.

II.2.3.1. Normes de rejet des colorants

La législation relative aux rejets d'eaux résiduaires devient de plus en plus stricte. En Algérie, une réglementation spécifique encadre les rejets d'effluents liquides industriels [4]. Ainsi, toute installation produisant de tels rejets doit être conçue, réalisée et exploitée de manière à ce que les effluents déversés ne dépassent pas les valeurs limites fixées. De plus, ces installations doivent être équipées de dispositifs de traitement appropriés afin de réduire au maximum la charge polluante rejetée dans l'environnement.

II.2.3.2. Procédés de traitement des colorants

Le traitement des rejets chargés en colorants textiles, en raison de la grande hétérogénéité de leur composition, nécessite généralement la mise en place d'une chaîne de traitement en plusieurs étapes, chacune visant à éliminer

des types spécifiques de polluants. La première étape consiste à éliminer les polluants insolubles à l'aide de prétraitements tels que le dégrillage, le dessablage ou le déshuilage, ainsi que par des procédés physiques ou physico-chimiques permettant une séparation solide/liquide. Dans les industries textiles, les techniques de dépollution mises en œuvre lors de la seconde étape se répartissent généralement en trois grandes catégories:

1. Méthodes biologiques

La présence de polluants organiques dans l'eau ou le sol est un phénomène naturel ancien. Leur élimination par l'action de micro-organismes constitue un processus biologique que la nature utilise pour purifier les milieux. Ces mécanismes de dépollution biologique peuvent se dérouler selon deux modes : les traitements aérobies, réalisés en présence d'oxygène, et les traitements anaérobies, où la dégradation de la matière organique s'effectue en absence d'oxygène.

2. Méthodes physico-chimiques

a. Adsorption

L'adsorption est un procédé utilisé pour éliminer les polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents, qu'ils soient liquides ou gazeux. De nombreux modèles théoriques ont été développés afin de décrire les mécanismes impliqués dans ce phénomène, auxquels nous reviendrons ultérieurement.

Ce procédé repose sur le transfert du polluant de la phase fluide vers la surface d'un solide adsorbant. Bien que le charbon actif soit considéré comme l'un des adsorbants les plus efficaces, cette méthode présente certaines limites, notamment pour l'élimination complète de tous les types de colorants. Seuls les

colorants cationiques, à mordant, dispersés, de cuve ou réactifs peuvent être efficacement éliminés par adsorption [5].

b. Filtration sur membrane

La filtration sur membrane est une technique de séparation permettant de distinguer particules, molécules ou ions entre deux phases. Elle repose sur l'utilisation d'une membrane constituée d'une fine couche de matière (variant de quelques dizaines à plusieurs centaines de microns), capable de bloquer ou de laisser passer sélectivement certaines substances sous l'effet d'une force motrice. Cette force peut être générée par la convection ou par la diffusion de molécules induite par un gradient de pression, de concentration, de champ électrique ou de température.

La nature de la membrane utilisée influence fortement son application dans le traitement des eaux usées. On distingue notamment les membranes poreuses comme celles utilisées en microfiltration (pores de 0,05 à 10 μm), en ultrafiltration (1 à 100 nm) ou en nanofiltration (1 à 2 nm) ainsi que les membranes denses, employées dans le procédé d'osmose inverse. Il existe également des membranes échangeuses d'ions.

Souvent, les procédés membranaires sont intégrés à d'autres techniques de dépollution (biologiques ou chimiques), agissant en tant qu'étapes de prétraitement ou de post-traitement pour renforcer l'efficacité globale du procédé [5].

c. Procédé de coagulation-floculation

La coagulation-floculation regroupe l'ensemble des processus physico-chimiques permettant de transformer les particules colloïdales et les fines matières en suspension en floccs visibles et séparables, grâce à l'ajout de

floculants chimiques. Ces floes sont ensuite éliminés par décantation et filtration. Les coagulants inorganiques, comme l'alun, se révèlent particulièrement efficaces pour éliminer les colorants de cuve et au soufre présents dans les effluents textiles. En revanche, ils sont inefficaces contre les colorants réactifs, azoïques, acides ou basiques. De plus, cette méthode ne convient pas au traitement des colorants hautement solubles dans l'eau. Enfin, elle génère de grandes quantités de boues, dont la seule valorisation possible est la réutilisation, nécessitant toutefois des investissements supplémentaires pour leur régénération [1].

2. Méthodes chimiques

a. Procédés d'oxydation classiques

Ces procédés consistent à introduire un agent oxydant dans la solution à traiter. Les principaux oxydants utilisés sont les suivants : [2]

- **Le chlore (Cl_2)** : oxydant de force modérée, principalement employé pour la désinfection des eaux usées, à l'instar de l'ozone. Cependant, son utilisation entraîne la formation de sous-produits halogénés, dont certains sont cancérigènes pour l'homme.
- **L'oxygène (O_2)** : considéré comme un oxydant modéré, il est souvent utilisé en raison de son coût relativement accessible.
- **Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)** : l'un des oxydants les plus polyvalents et recommandés, pouvant être utilisé seul ou en combinaison avec un catalyseur. Néanmoins, lorsqu'il est utilisé seul, son efficacité reste limitée face à de nombreux composés organiques.

- **L'ozone (O₃)** : oxydant très puissant, comparable à l'oxygène et au peroxyde d'hydrogène en termes d'efficacité. Son principal inconvénient réside dans son instabilité, ce qui impose une production sur site.

Il convient de noter que ces procédés d'oxydation peuvent parfois s'avérer insuffisants pour dégrader certains colorants particulièrement résistants.

b. Procédés d'oxydation avancée

Les procédés d'oxydation avancée reposent sur la génération de radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$), qui sont des oxydants extrêmement puissants et très réactifs. À 25 °C, leur potentiel d'oxydation standard ($E^\circ = 2,8 \text{ V/ESH}$) dépasse largement celui du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 , $E^\circ = 1,77 \text{ V/ESH}$) et de l'ozone (O_3 , $E^\circ = 2,07 \text{ V/ESH}$).

Les radicaux $\bullet\text{OH}$ réagissent à des vitesses très élevées et sont capables d'oxyder une vaste gamme de composés chimiques, qu'ils soient organiques ou inorganiques, même les plus complexes, couramment présents dans les effluents textiles [2].

Voici les principales méthodes utilisées pour produire ces radicaux hydroxyles:

- Procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) ;
- Peroxonation ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) ;
- Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV- H_2O_2) ;
- Photocatalyse du peroxyde d'hydrogène ($\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$).

I.3. Généralité sur l'adsorption et les adsorbants**I.3.1. Définition de l'adsorption**

L'adsorption est un phénomène connu depuis longtemps et utilisé dans la vie courante, notamment à travers l'emploi du charbon actif pour des usages médicaux ou la purification de l'eau. Toutefois, ce n'est qu'à la fin du XVIII^e siècle que l'étude scientifique de l'adsorption a réellement commencé, d'abord pour la capture de gaz par des solides, puis pour celle de colorants en solution aqueuse [6].

Les premières applications industrielles ont concerné l'adsorption sélective, permettant de séparer des composés gazeux ou liquides, ouvrant ainsi la voie à diverses utilisations, notamment dans la purification de l'air et de l'eau. Une avancée majeure a été réalisée en 1914 grâce à Irving Langmuir, qui a proposé la première analyse théorique de l'adsorption. Il a modélisé l'adsorption d'une monocouche d'adsorbat sur une surface homogène à travers l'isotherme de Langmuir [6].

Tout au long du XX^e siècle, de nombreux travaux ont étendu cette approche afin de prendre en compte l'adsorption en multicouche sur des surfaces hétérogènes. L'isotherme de Brunauer, Emmett et Teller (BET) est aujourd'hui l'un des modèles les plus utilisés. Il généralise l'isotherme de Langmuir et constitue la référence pour la détermination de la surface spécifique des solides [6]. Ces trente dernières années ont vu émerger des modèles plus avancés, reposant sur des approches moléculaires telles que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ou les méthodes de simulation Monte-Carlo. Ces modèles permettent une description plus fine des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat à l'échelle atomique [6].

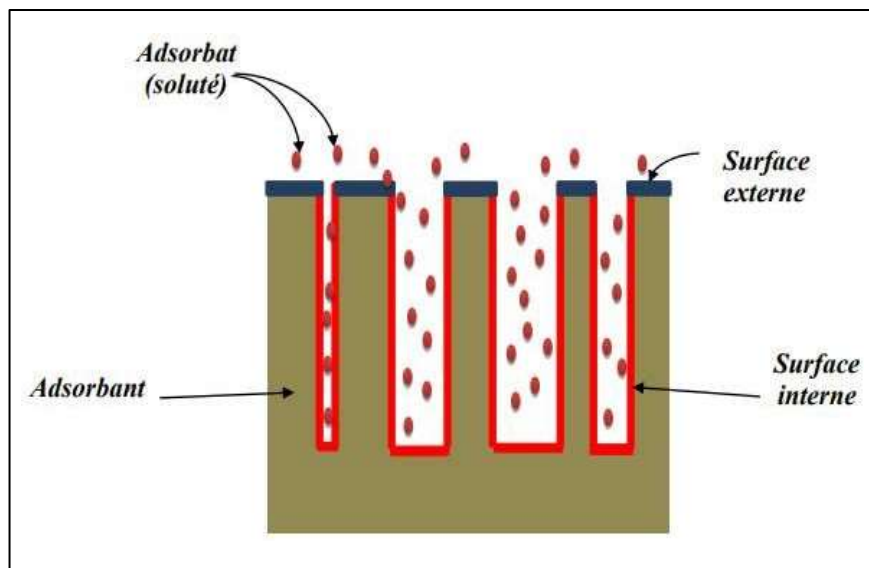


Figure I.1: Phénomène d'adsorption.

I.3.2. Principe de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface au cours duquel des molécules présentes dans un fluide, qu'il soit gazeux ou liquide (appelé *adsorbat*), viennent se fixer sur la surface d'un matériau solide, appelé *adsorbant*. Il s'agit d'un processus physico-chimique qui entraîne une modification de la concentration des molécules à l'interface entre deux phases non miscibles [7].

Ce phénomène peut également être défini comme l'accumulation de molécules à la fois sur la surface externe du solide et dans sa porosité interne, exploitant ainsi une large surface spécifique.

L'adsorption est généralement un processus réversible. Son phénomène opposé, la *désorption*, est étroitement lié au mécanisme d'adsorption initial et peut être influencé par des facteurs tels que la température, la pression ou la nature des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat.

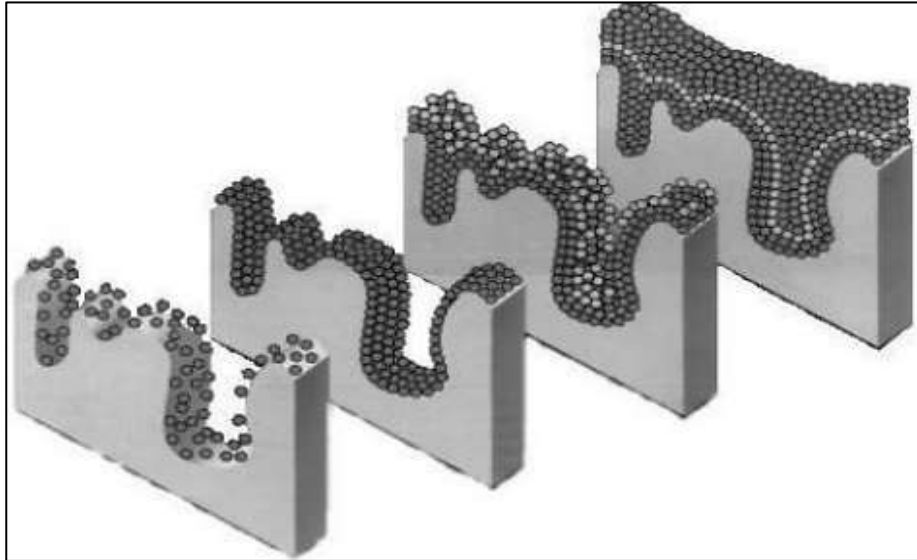


Figure I.2: représentation de l'adsorption de l'adsorbat sur la surface d'un adsorbant.

I.3.3. Types d'adsorption

I.3.3.1. L'adsorption physique (physisorption)

La physisorption repose sur de faibles interactions entre les molécules, telles que les forces de Van der Waals et les interactions électrostatiques liées à la polarisation. L'énergie impliquée dans ce processus, appelée chaleur d'adsorption, est relativement faible, généralement comprise entre 5 et 40 kJ/mol [2].

Ce phénomène, non spécifique, permet la formation de multicouches : la première couche résulte des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat, tandis que les couches suivantes sont dues aux interactions entre molécules d'adsorbat.

L'adsorption physique se caractérise par sa rapidité, sa réversibilité et l'implication de forces intermoléculaires faibles, ce qui facilite une désorption complète.

1.3.3.2. Adsorption chimique (chimisorption)

La chimisorption implique la formation de liaisons chimiques, covalentes ou ioniques, entre l'adsorbant et l'adsorbat. Contrairement à la physisorption, ce processus est généralement irréversible et entraîne une transformation des molécules adsorbées. Seules les molécules en contact direct avec la surface du solide sont concernées, ce qui limite l'adsorption à une monocouche.

La chaleur d'adsorption est nettement plus élevée que dans le cas de la physisorption, avec des valeurs comprises entre 20 et 200 kcal/mol. De plus, la distance entre la molécule adsorbée et la surface de l'adsorbant est plus courte, traduisant la force des interactions chimiques en jeu [2].

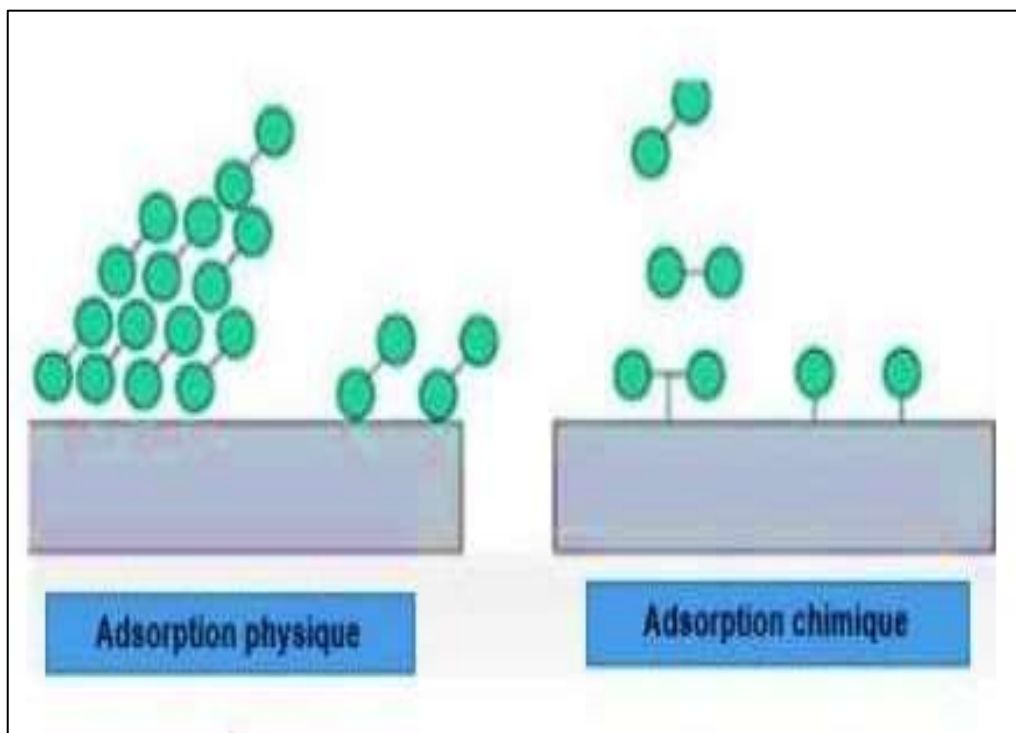


Figure I.3 : Les types d'adsorption.

I.3.4. Facteurs influençant l'adsorption

La compréhension théorique de l'adsorption des liquides par les solides reste beaucoup moins aboutie que celle de l'adsorption des gaz ou des vapeurs. Cette différence s'explique probablement par la complexité accrue des phénomènes impliqués, ainsi que par la multiplicité des facteurs influençant l'interaction entre un liquide et une surface solide. Ces facteurs rendent l'analyse et l'interprétation des résultats expérimentaux plus délicates et limitent le développement de modèles théoriques complets.

Parmi ces facteurs, on peut citer :

I.3.4.1. La surface spécifique

La surface spécifique, également appelée aire massique, désigne la surface totale accessible aux atomes et molécules par unité de masse d'un matériau. La connaissance de cette propriété est essentielle pour mieux contrôler la réactivité d'un échantillon lorsqu'il est mis en contact avec d'autres substances. En effet, la vitesse de réaction dépend en grande partie de l'état de division du matériau, et donc de sa surface spécifique.

I.3.4.2. La concentration

Pour les faibles concentrations dissoutes, on observe en général que le taux d'adsorption obéit à la loi de Freundlich.

I.3.4.3. La vitesse d'adsorption

L'adsorption physique en phase liquide est généralement plus lente que celle en phase gazeuse. Cette lenteur s'explique en partie par la viscosité du liquide, qui influence directement la vitesse d'adsorption. En augmentant la température, on réduit la viscosité de la solution, ce qui favorise le déplacement

des molécules vers la surface de l'adsorbant et accélère ainsi le processus. C'est d'ailleurs l'une des raisons pour lesquelles la décoloration de solutions à l'aide d'adsorbants solides est souvent réalisée à température élevée.

1.3.4.4. La nature de l'adsorbant

Étant donné que les substances à adsorber doivent se déplacer dans un solvant dont la viscosité peut varier, les adsorbants utilisés en phase liquide présentent généralement des caractéristiques différentes de ceux employés en phase gazeuse. En effet, la nature du milieu liquide impose des exigences particulières, notamment en termes de porosité, de surface spécifique et d'affinité chimique, afin de compenser les contraintes de diffusion.

Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat jouent un rôle essentiel dans le processus d'adsorption sur une surface solide. Parmi ces propriétés, la structure moléculaire est l'un des facteurs les plus influents. En effet, plus une molécule présente une structure volumineuse, plus sa rétention par certaines surfaces solides devient difficile. La taille, la forme et la polarité de la molécule peuvent ainsi limiter son accès aux sites actifs de l'adsorbant, affectant l'efficacité globale du processus.

1.3.4.5. Le pH

Le pH peut avoir un impact significatif sur les performances du processus d'adsorption. Dans de nombreux cas, les meilleures efficacités sont observées à des pH faibles, notamment lors de l'adsorption de substances acides. Ce comportement s'explique par la modification des charges de surface de l'adsorbant et de l'adsorbat selon le pH, influençant ainsi leurs interactions et la rétention des molécules ciblées.

1.3.4.6. La température

L'adsorption est généralement un processus exothermique, ce qui signifie que sa réalisation est favorisée par une diminution de la température. Cependant, quelques cas exceptionnels ont montré des phénomènes d'adsorption endothermiques, où la réaction nécessite un apport de chaleur pour se dérouler efficacement.

1.3.5. Cinétique de l'adsorption

L'étude cinétique de l'adsorption permet de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre entre le soluté et l'adsorbant. Elle fournit également des informations cruciales sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des molécules entre les phases liquide et solide. Afin de décrire la cinétique de l'adsorption et d'analyser les interactions à l'interface solide-liquide, plusieurs modèles cinétiques ont été développés. Parmi les plus couramment utilisés, on trouve les modèles de pseudo-premier ordre, de pseudo-deuxième ordre, d'Elovich, ainsi que ceux basés sur la diffusion intraparticulaire, qui permettent d'évaluer et de caractériser le processus d'adsorption.

1.3.5.1. Modèle du pseudo-premier ordre

Le modèle du pseudo-premier ordre suppose que la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la différence entre la quantité de soluté à l'équilibre (q_e) et la quantité adsorbée à un instant donné (q_t). L'expression différentielle de ce modèle est donnée par [8] :

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_{e1} - q_t) \quad (I.1)$$

L'intégration de l'équation (I.1) pour les conditions de $q_0 = 0$ donne :

$$q_t = 1 - e^{-k_1 t} \quad (I.2)$$

La forme linéarisée du modèle est présentée comme suit :

$$\log(q_{e1} - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,03} * t \quad (I.3)$$

Avec :

q_t : La quantité d'adsorbat à l'instant t par gramme d'adsorbant (mg g^{-1}), t : Le temps de contact (min), k_1 : La constante de vitesse du modèle pseudo premier ordre (min^{-1}).

1.3.5.2. Modèle du pseudo-deuxième-ordre

Le modèle du pseudo-deuxième- ordre a été initialement proposé pour décrire l'adsorption du plomb sur la tourbe. Depuis, il est devenu l'un des modèles les plus largement utilisés pour modéliser les processus d'adsorption. De nombreuses études publiées ont adopté ce modèle pour ajuster les données expérimentales, en particulier pour prédire la capacité d'adsorption à l'équilibre et calculer les constantes de vitesse du processus. Sa popularité s'explique par sa capacité à bien représenter les systèmes où la vitesse d'adsorption est contrôlée par des interactions chimiques entre l'adsorbant et l'adsorbat [8] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_{e2} - q_t)^2 \quad (I.4)$$

Le modèle intégré est décrit comme suit :

$$\frac{dq_t}{dt} = \frac{1}{k_2 q_{e2}^2} + \frac{1}{q_{e2}} * t \quad (I.5)$$

q_t : quantité adsorbée à l'instant t (mg g^{-1}) ; q_{e2} : quantité adsorbée à l'équilibre (mg g^{-1}) ; k_2 : constante de vitesse de premier ordre (g mg.min^{-1}). Le modèle d'PSO intégré est décrit comme suit :

La forme linéarisée du modèle est présentée comme suit :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e2}^2} + \frac{1}{q_{e2}} * t \quad (I.6)$$

1.3.5.3. Modèle d'Elovich

Le modèle d'Elovich repose sur deux hypothèses principales : (1) l'énergie d'activation nécessaire à l'adsorption augmente avec le temps, et (2) la surface de l'adsorbant est hétérogène. Il s'agit d'un modèle empirique, c'est-à-dire qu'il n'est pas directement fondé sur des considérations théoriques précises, mais il est largement utilisé pour décrire les processus de chimisorption, en particulier dans les systèmes gaz-solide. Malgré l'absence de signification physique clairement définie, le modèle d'Elovich permet de représenter convenablement certains comportements cinétiques complexes. Le modèle Elovich a été décrit par :

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (I.7)$$

Avec :

q_t : capacité d'adsorption au temps t (mg g^{-1}), α : taux d'adsorption initiale ($\text{mg}^{-1} \text{ g min}$), β : constante de désorption (g mg^{-1}), liée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption.

L'intégration de cette équation pour la condition de $q_0 = 0$ donne :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t) \quad (I.8)$$

Et don la forme linéaire d'Evovich est présentée comme suit :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha + \beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (I.9)$$

1.3.5.4. Modèle de diffusion III.1.5.4.1. Modèle de diffusion externe

Les modèles de diffusion externe considèrent que le transfert de l'adsorbat à travers le film liquide entourant la surface de l'adsorbant constitue l'étape limitante du processus d'adsorption. En d'autres termes, la vitesse globale du processus est principalement contrôlée par la résistance à la diffusion dans cette fine couche liquide. Plusieurs équations ont été développées pour modéliser ce mécanisme de transfert de masse externe, permettant d'évaluer son impact sur la cinétique d'adsorption [8].

➤ **Équation de diffusion externe de Boyd**

Boyd et al en ont déduit un modèle cinétique pour décrire la diffusion de l'adsorbat à travers un film liquide englobant [8] :

$$\frac{dq_t}{dt} = 4\pi r_0^2 D^1 \left(\frac{\partial C_f}{\partial r} \right)_{r=r_0} \quad (I.10)$$

En supposant que le gradient de concentration est linéaire, (I.11) est simplifié en:

$$q_t = q_\infty (1 - e^{-RT}) \quad (I.11)$$

I.3.5.5. Modèle de diffusion interne

Les modèles de diffusion interne partent du principe que l'étape limitante du processus d'adsorption est la diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la structure poreuse de l'adsorbant. Dans ce cadre, la diffusion à travers le film liquide entourant l'adsorbant, ainsi que l'adsorption sur les sites actifs de surface, sont considérées comme quasi-instantanées. Ce type de modèle permet ainsi de décrire plus précisément les limitations liées au transport de masse à l'intérieur des pores du solide.

➤ Modèle de Weber Morris (W&M)

Weber et Morris en ont déduit un modèle pour décrire le processus de diffusion intraparticulaire. Le modèle W&M se présente comme suit [8] :

$$q_t = k_{W\&M} t^{1/2} \quad (I. 12)$$

Avec :

q_t : capacité d'adsorption au temps t (mg/g), $k_{W\&M}$: constante de vitesse de diffusion intra-articulaire ($g \text{ min}^{1/2}$), t : temps (min).

I.3.6. Isotherme de l'adsorption

Une isotherme d'adsorption décrit la relation entre la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (q_e) et la concentration du composé restant en solution à l'équilibre (C_e), à température constante. Cette courbe, notée généralement $q_e = f(C_e)$, permet de caractériser la capacité d'un adsorbant à retenir un composé donné. Dans le cas de l'adsorption en phase aqueuse, la quantité adsorbée à l'équilibre est le plus souvent exprimée en milligrammes de soluté adsorbé par gramme d'adsorbant ($mg \text{ g}^{-1}$).

1.3.6.1. La capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un matériau correspond à la quantité de substance (en masse ou en volume) qu'il peut adsorber par unité de masse d'adsorbant, à une température donnée. Cette capacité dépend de nombreux paramètres, tant du côté de l'adsorbat tels que la taille moléculaire, la solubilité dans l'eau, ou encore la polarité que de l'adsorbant, notamment sa surface spécifique, sa structure poreuse, ainsi que la nature et la taille des particules qui le composent.

Elle peut être généralement exprimée à l'aide de la relation suivante :

$$q_e = \frac{C_0 - C_{eq}}{m} * V \quad (I.13)$$

q_e : capacité d'adsorption du support (mg g^{-1}), C_0 : concentration initiale du substrat (mg L^{-1}) à $t=0$, C_{eq} : concentration à l'équilibre (mg L^{-1}). V : volume de la solution(L), m : masse du support (g).

1.3.6.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

L'analyse des isothermes d'adsorption permet de caractériser les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat. Pour modéliser ces isothermes, de nombreux modèles mathématiques ont été élaborés.

Parmi les modèles les plus couramment utilisés, on peut citer :

1. Modèle de Langmuir

Le modèle d'adsorption de Langmuir, initialement élaboré pour décrire l'adsorption en phase gaz-solide, est également utilisé pour évaluer et comparer la capacité d'adsorption de différents matériaux adsorbants. Cette isotherme repose sur l'idée d'un équilibre dynamique entre les processus d'adsorption et

de désorption. L'adsorption est proportionnelle à la fraction de surface libre de l'adsorbant, tandis que la désorption dépend de la portion de surface déjà occupée par les molécules adsorbées [9].

L'isotherme de Langmuir est généralement exprimée par l'équation suivante :

$$q_e = q_{max} \left(\frac{k_L C_e}{1 + k_L C_e} \right) \quad (I.14)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} \cdot k_L} + \frac{1}{q_{max}} C_e \quad (I.15)$$

Où :

C_e : la concentration d'équilibre de l'adsorbat sur l'adsorbant,

K_L : Constante de Langmuir liée à la capacité d'adsorption (mg g^{-1}), qui peut être corrélée avec la variation de la surface appropriée et de la porosité de l'adsorbant, ce qui implique qu'une grande surface et un grand volume de pores entraîneront une capacité d'adsorption plus élevée.

2. Modèle de Freundlich

En 1962, Freundlich a proposé un modèle empirique pour expliquer l'adsorption aussi bien en phase gazeuse qu'en phase liquide. Le modèle de Freundlich, à l'inverse de la méthode de Langmuir, postule une surface d'adsorbant hétérogène. Il inclut aussi une répartition exponentielle des énergies d'adsorption sur des sites individuels, un processus pertinent pour le modèle de la surface naturelle. L'isotherme de Freundlich est représenté par les descriptions suivantes [9] :

$$q_e = k_F \cdot C_e^{1/n} \quad (I.16)$$

$$\text{Log} q_e = \frac{1}{n} \cdot \text{Log} C_e + \text{Log} k_F \quad (I.17)$$

Avec :

K_F : Capacité d'adsorption (L mg^{-1}),

$1/n$: une mesure de l'intensité de l'adsorption. Il indique également la distribution relative de l'énergie et l'hétérogénéité des sites adsorbés, q_e : La quantité d'adsorbat à l'équilibre (mg g^{-1}), C_e : la concentration d'équilibre de l'adsorbat sur l'adsorbant (mg L^{-1}).

3. Isotherme de Temkin

Le modèle isotherme de Temkin prend en considération les interactions indirectes entre les molécules adsorbées (adsorbat/adsorbat) au cours du processus d'adsorption. Il suppose que la chaleur d'adsorption (ΔH_{ads}) diminue de manière linéaire à mesure que la couverture de surface augmente. Ce modèle est principalement applicable dans une plage intermédiaire de concentrations ioniques. L'expression linéaire de l'isotherme de Temkin s'écrit comme suit [9]:

$$q_{eq} = q_{max} * \text{Ln} k_T * C_{eq} \quad (I.18)$$

$$q_{eq} = Q_{max} * \text{Ln} K_T + Q_m \text{Ln} C_{eq} \quad (I.19)$$

Constante de Temkin qui est liée à la chaleur d'adsorption (J mol^{-1}), K_T : Constante isotherme de Temkin (L g^{-1}), R : est la constante universelle des gaz parfaits ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T : température absolue (K), q_e : La quantité d'adsorbat à l'équilibre (mg g^{-1}), C_e : la concentration d'équilibre de l'adsorbat sur l'adsorbant (mg L^{-1}).

I.3.7. Les adsorbants

1.3.7.1. Généralités

Tous les solides utilisés comme adsorbants possèdent une structure microporeuse, ce qui leur confère une surface active massique très élevée. Les adsorbants couramment employés sont d'origine organique (végétale ou animale) ou minérale. Ils peuvent être utilisés à l'état naturel ou après avoir subi un traitement d'activation destiné à accroître leur porosité.

1.3.7.2. Types d'adsorbants

Les adsorbants les plus utilisés dans les applications de traitement des eaux sont les suivants :



Les alumines: sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles, se sont des oxydes d'aluminiums de formule Al_2O_3 , ils sont représentés par des solides blancs inodores insolubles dans l'eau. Ils ont une surface spécifique de 300 m²/g.



les zéolites: sont des adsorbants de squelette cristallin aluminosilicatetridimensionnel de formule $(AlO_2)_m, nSiO_2$. Ils sont sous forme de poudre, granulés ou extrudés.



Les argiles activées: les argiles sont des aluminosilicates, ce sont des produits naturels qui sont activées pour avoir de meilleures propriétés adsorbantes.



Gel de Silice : sont des hydroxydes de silicium $Si(OH)_4$ polymère d'acide silicique préparé à partir de silicate de sodium. Il existe deux type de les microporeux, assez hydrophiles, et macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique.



Les charbons actifs: les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement.

Ils ont diverses applications notamment dans les domaines de purification de l'eau, et de l'air. Le pouvoir d'adsorption des charbons actifs est attribué à la porosité, la surface spécifique, et les groupements fonctionnels de surface

Figure I.4 : Les principaux adsorbants.

1.3.7.3. Propriétés des adsorbants

Les adsorbants sont des matériaux capables de capter et retenir des molécules à leur surface par adsorption (et non absorption). Ils sont largement utilisés dans les domaines de l'environnement, de la chimie, de la pharmacutique, etc. Voici leurs principales propriétés :

1. Surface spécifique élevée

- Plus la surface est grande, plus le matériau peut adsorber de molécules.
- Exprimée en m²/g (certains adsorbants dépassent 1000 m²/g, comme les charbons actifs).

2. Porosité développée

Les adsorbants contiennent de nombreux pores de différentes tailles :

- Micropores (< 2 nm)
- Mésopores (2–50 nm)
- Macropores (> 50 nm)

3. Sélectivité

- Certains adsorbants sont spécifiques à certaines molécules (par taille, polarité, charge...).
- Par exemple, les zéolithes ont des canaux calibrés qui retiennent des gaz de manière sélective.

4. Réversibilité

- L'adsorption peut être réversible, ce qui permet de régénérer l'adsorbant par chauffage ou sous vide.

5. Résistance thermique et chimique

- Beaucoup d'adsorbants (comme les zéolithes, alumines ou silices) résistent à la chaleur et à certains solvants.

6. Stabilité mécanique

- Ils doivent conserver leur forme et leur structure lors de l'utilisation dans des colonnes, filtres ou systèmes d'écoulement.

7. Affinité pour l'eau ou les substances organiques

- Selon leur polarité, certains adsorbants retiennent mieux l'eau (hydrophiles) ou les solvants organiques (hydrophobes).

1.3.7.4. Centre de choix des adsorbants

Le choix d'un adsorbant dépend avant tout de la nature de la substance à adsorber. Il est essentiel de connaître les caractéristiques physico-chimiques de cette substance : sa taille moléculaire, sa polarité (ou polarité), son état (liquide ou gazeux) ainsi que sa concentration. Par exemple, les composés organiques volatils (COV) sont plus efficacement adsorbés par le charbon actif, tandis que les molécules d'eau sont captées par des adsorbants hydrophiles comme la zéolithe ou le gel de silice.

1.3.7.5. La structure poreuse de l'adsorbant

Est également un facteur déterminant. Un bon adsorbant doit posséder une surface spécifique élevée, généralement mesurée en m²/g, afin d'offrir un maximum de sites actifs pour l'adsorption. De plus, la taille des pores doit être adaptée à celle des molécules à retenir : les micropores (moins de 2 nm) sont efficaces pour les gaz, les mésopores (2-50 nm) conviennent aux liquides organiques, tandis que les macropores (plus de 50 nm) sont utiles pour les grosses molécules.

1.3.7.6. Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbant

Doivent également être prises en compte. Certains adsorbants sont hydrophiles et retiennent facilement l'eau, tandis que d'autres sont hydrophobes et préfèrent les composés organiques. La charge de surface (acide, basique ou neutre) influence aussi les interactions avec les solutés. Il est important que l'adsorbant soit chimiquement stable dans les conditions d'utilisation (température, pH, présence de solvants) et qu'il puisse être régénéré sans perdre en efficacité.

1.3.7.7. Les conditions opératoires du procédé d'adsorption

Jouent un rôle important. La température et la pression influencent la capacité d'adsorption, tout comme le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat. Le pH du milieu est également un paramètre crucial dans les systèmes aqueux, notamment pour les applications en traitement des eaux.

1.3.7.8. Les critères économiques et pratiques

Doivent guider le choix final. Le coût de l'adsorbant, sa disponibilité commerciale, sa durée de vie ainsi que sa capacité de régénération influencent fortement la décision. Un adsorbant efficace mais trop coûteux ou difficile à

recycler peut ne pas être adapté à une application industrielle à grande échelle. En résumé, le choix d'un adsorbant optimal repose sur une combinaison de facteurs liés à la nature du polluant à éliminer, aux caractéristiques de l'adsorbant, aux conditions d'utilisation, ainsi qu'aux exigences économiques et environnementales du procédé.

1.3.7.9. Les Nanocomposites

1. Définition

Les nanocomposites représentent une catégorie nouvelle de matériaux hybrides, composés d'une matrice (polymère, céramique, métallique ou autre) où sont incorporés des renforts de dimension nanométrique, souvent inférieure à 100 nm [13]. Ces renforts peuvent prendre la forme de nanoparticules, de nanotubes, de nanofibres ou encore de feuillets nanométriques, et leur présence procure au matériau final des propriétés grandement améliorées par rapport aux composites conventionnels [13,14]. En effet, à des taux de charge relativement faibles, les nanocomposites peuvent exhiber des performances supérieures sur les plans mécanique, thermique, électrique, optique et chimique, du fait de la très grande surface spécifique et de la forte interaction entre les phases [14,15].

Face à l'augmentation croissante de la pollution des eaux industrielles par les métaux lourds, les nanocomposites suscitent un intérêt particulier en tant que solutions alternatives durables. Leur aptitude à agir comme des adsorbants efficaces pour la décontamination de l'eau, en particulier pour l'élimination des ions métalliques toxiques, leur confère un rôle clé dans le domaine du traitement de l'eau [15,16]. Leur structure à l'échelle nanométrique permet une adsorption plus rapide et plus efficace, rendant ces matériaux très prometteurs pour le traitement des eaux usées industrielles.

2. Classification des Nanocomposites

Les matériaux nanocomposites peuvent être classés, à l'instar des microcomposites, selon la nature de leur matrice : les nanocomposites à matrice métallique (MMNC), à matrice polymère (PMNC) et à matrice céramique (CMNC) [18].

a. Nanocomposites à Matrice Métallique (MMNC)

Les composites à matrice métallique sont constitués d'au moins deux phases physiquement et chimiquement différentes, distribuées de manière à conférer des propriétés supérieures à celles des phases individuelles. Généralement, ces composites contiennent une matrice métallique renforcée par des particules ou des fibres. Par exemple, les lignes de transmission électrique peuvent utiliser une matrice d'aluminium renforcée par des fibres continues d' Al_2O_3 , ou des outils de coupe et pièces pour forage pétrolier peuvent contenir une matrice de cobalt avec du carbure de tungstène. D'autres applications incluent des composites à base d'aluminium renforcés par des particules de SiC utilisés dans l'automobile, la gestion thermique et l'aéronautique. Ces matériaux allient les propriétés des métaux et des céramiques, telles que la ténacité, la ductilité, une résistance élevée et un module mécanique important [18], [19].

Ils conviennent ainsi à des applications nécessitant des performances à haute température et des résistances accrues en cisaillement et compression, notamment dans les industries automobile, aéronautique et de fabrication de matériaux structurels.

b. Nanocomposites à Matrice Polymère (PMNC)

Les PMNC sont les plus répandus. Ils consistent en une dispersion uniforme de nanoparticules dans une matrice polymère. En réalité, ces

nanoparticules ont tendance à s'agglomérer, ce qui nécessite des méthodes efficaces de dispersion. Ces nanocomposites présentent des propriétés physiques améliorées et ouvrent des perspectives prometteuses dans les domaines de l'optique, de l'électronique, de la conversion et du stockage d'énergie. Le taux de charge influence directement les performances visées, bien que celui-ci soit limité par les contraintes de mise en forme.

Les propriétés rhéologiques, déterminées par l'interaction entre la surface des charges et la matrice polymère, doivent être étudiées pour définir les conditions de transformation optimales. Grâce à l'introduction de charges nanométriques, les PMNC offrent des performances supérieures aux polymères purs. Parmi les méthodes de fabrication, le procédé sol-gel s'avère particulièrement efficace, permettant une dispersion des nanoparticules à l'échelle moléculaire avant incorporation dans le polymère [20], [21], [22].

c. Nanocomposites à Matrice Céramique (CMNC)

Les nanocomposites à matrice céramique, notamment ceux à base d' $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$, présentent un fort potentiel. L'ajout d'environ 10 % de SiC dans une matrice d'alumine améliore considérablement ses propriétés. Ce renforcement est attribué au rôle de pontage de fissures assuré par les nanoparticules. L'incorporation de nanofibres à haute résistance permet de concevoir des matériaux céramiques innovants avec une ténacité accrue, surpassant la fragilité habituelle des céramiques. Différentes techniques permettent leur élaboration : les méthodes classiques par poudre, les techniques en phase vapeur (CVD et PVD), la pyrolyse en aérosol, la voie des précurseurs polymères, ainsi que des méthodes chimiques comme la précipitation colloïdale, la synthèse sur gabarit et le procédé sol-gel. Ce dernier permet un contrôle précis de la structure et des propriétés chimiques en fonction de plusieurs paramètres :

type de solvant, temps de réaction, pH, rapport eau/métal, nature du précurseur, etc. [17].

3. Applications des nanocomposites

a. Emballage alimentaire et barrières aux gaz

Les nanocomposites à matrice polymère, en particulier ceux contenant des argiles, sont largement utilisés dans la fabrication d'emballages alimentaires transparents dotés de propriétés barrières renforcées. Ces matériaux innovants ralentissent la diffusion de l'oxygène et piègent les molécules gazeuses, prolongeant ainsi la durée de conservation des aliments. Par exemple, des nanocomposites à base de polyamides développés par Honeywell ont démontré une amélioration de plus de 15 % de l'imperméabilité à l'oxygène. De plus, ils permettent la conception d'emballages non réfrigérés capables de préserver la fraîcheur des produits pendant plusieurs années [25].

b. Automobile et mobilité

Dans le secteur automobile, les nanocomposites renforcés par des fibres végétales ou d'autres nanocharges sont exploités pour développer des matériaux à la fois légers, résistants et respectueux de l'environnement. Leur utilisation contribue à la réduction du poids des véhicules, à l'amélioration des performances mécaniques et à une durabilité accrue, tout en valorisant des ressources renouvelables [26].

c. Protection et sécurité

Des matrices élastomères sous forme de nanocomposites ont été mises au point pour fabriquer des gants de protection contre les hydrocarbures et les flammes. Ces dispositifs assurent une meilleure sécurité aux travailleurs exposés à des environnements à haut risque [25].

d. Réservoirs de carburant

Les nanocomposites à base de polyamide sont également utilisés dans la fabrication des réservoirs de carburant. Grâce à leurs excellentes propriétés barrières, ils réduisent significativement les émissions d'hydrocarbures volatils, contribuant ainsi à la protection de l'environnement [25].

e. Agriculture

Une application novatrice des nanocomposites se manifeste dans le domaine agricole, notamment par la diffusion contrôlée d'herbicides via des systèmes d'irrigation souterrains. Ces matériaux permettent de prolonger l'efficacité des produits phytosanitaires tout en limitant leur dispersion dans les réseaux de tuyauterie [25].

f. Électronique et aéronautique

Les nanocomposites, en raison de leurs excellentes propriétés mécaniques et diélectriques, trouvent également des applications dans les industries électronique et aéronautique. Ils sont employés pour la fabrication de composants à la fois légers et robustes, améliorant ainsi la performance et la fiabilité des équipements [23][24].

i. Matériaux biodégradables et durables

Enfin, l'incorporation de nanoparticules de cellulose issues de fibres végétales dans les nanocomposites permet de développer des matériaux biodégradables, renouvelables, à faible densité et à faible consommation énergétique. Ces innovations répondent parfaitement aux exigences environnementales contemporaines [26].

I.4. Conclusion

Ce chapitre a permis de poser les bases théoriques nécessaires à la compréhension du sujet traité. Il a montré l'omniprésence des colorants dans les secteurs industriels, notamment textiles, et a souligné leur impact environnemental non négligeable. Leur structure chimique complexe et leur forte stabilité rendent leur élimination difficile par les procédés conventionnels. Les techniques de traitement telles que l'adsorption, la coagulation-floculation, la filtration sur membrane ou encore les procédés d'oxydation avancée ont été présentées. Parmi elles, l'adsorption apparaît comme l'une des solutions les plus prometteuses, notamment grâce à sa simplicité de mise en œuvre, son efficacité et sa capacité à traiter des composés peu biodégradables. Ce chapitre a également introduit les propriétés essentielles des adsorbants et les critères de choix selon les applications.

Chapitre II : Adsorption du RB 5 sur NCMP

II.1. Introduction

Après avoir établi les bases théoriques nécessaires à la compréhension des phénomènes liés aux colorants, à l'adsorption et aux matériaux nanocomposites, il devient essentiel de mettre en pratique ces connaissances à travers une étude expérimentale rigoureuse.

Ce chapitre présente l'ensemble des méthodes et protocoles utilisés pour évaluer les performances d'adsorption d'un nanocomposite (NCMP) dans le traitement d'une eau chargée en colorant textile Réactif Black 5 (RB5) qui est un polluant courant et particulièrement résistant. L'approche expérimentale comprend plusieurs étapes : le choix et la préparation des matériaux nanocomposite, la synthèse du nanocomposite, la préparation des solutions colorées, ainsi que les tests d'adsorption réalisés sous différentes conditions.

Les résultats obtenus à travers ces expériences permettront de déterminer les paramètres influençant l'efficacité de l'adsorption (temps de contact, pH, concentration initiale, température, etc.) et d'évaluer le comportement du nanocomposite vis-à-vis du colorant ciblé. Cette partie expérimentale constitue ainsi une étape cruciale pour valider les hypothèses formulées lors de l'étude bibliographique et pour envisager des applications concrètes en traitement des eaux usées.

II.2. Matériels et Appareillage

II.2.1. Matériels utilisés

Tableau II.1 : Accessoires et verreries.

Becher	Erlenmayer	Fiole jaugée	Éprouvette Graduée
			
Verre de montre	Entonnoir	Spatule	Tubes à essais
			
Barreaux magnétiques	Agitateur magnétique	Pissette	Électrode pH mètre
			
Balance Électronique	Centrifugeuse	Seringue	
			

II.2.2.Appareillage

II.2.2.1.Spectrophotomètre UV-Visible

Un spectrophotomètre UV-Visible (OPTIZEN) permet d'analyser les solutions colorées en se basant sur leur capacité à absorber la lumière. Lorsqu'un faisceau lumineux traverse une solution colorée, une partie de la lumière est transmise, tandis qu'une autre est absorbée. Selon la loi de Beer-Lambert, la quantité de lumière absorbée est proportionnelle à la concentration du composé coloré présent dans la solution.



Figure II.1 : Spectrophotomètre UV visible (OPTIZEN).

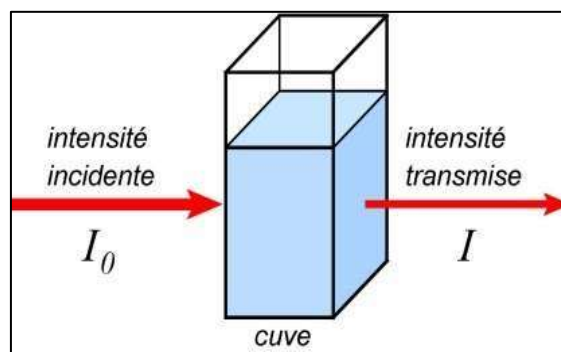


Figure II.2 : Dosage d'une espèce chimique en solution.

Loi de Beer-Lamber : $A = \epsilon l C$

Avec :

T : facteur de transmission ou transmittance.

A : absorbance ou densité optique.

C : concentration massique du composé dosé.

I, I₀ : intensité du faisceau émergent et incident.

ϵ : Coefficient d'extinction. **L** : épaisseur de la cuve.

II.2.2.2. Spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge est une technique analytique qui permet d'obtenir des informations sur la structure et la composition des matériaux en analysant leur interaction avec un rayonnement électromagnétique, en fonction de la fréquence (ou de l'énergie) du rayonnement incident. Cette méthode repose sur l'absorption des radiations infrarouges par les liaisons chimiques des molécules, provoquant des vibrations caractéristiques. Le domaine infrarouge est généralement subdivisé en trois régions : l'**infrarouge proche** (de 13 000 à 4 000 cm^{-1}), l'**infrarouge moyen** (de 4 000 à 200 cm^{-1}), et l'**infrarouge lointain** (de 200 à 10 cm^{-1}). Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier, le **Nicolet™ iS™ 5 FTIR**, afin de caractériser les échantillons et d'identifier les groupes fonctionnels présents dans le nanocomposite.



Figure II.3 : Spectroscopie infrarouge.

II.2.2.3. Diffraction des rayons X (DRX)

La **diffraction des rayons X (DRX)** est une technique analytique largement utilisée pour déterminer la nature et la structure cristalline des matériaux solides. Son principe repose sur la diffraction des rayons X par un échantillon solide, sous forme plate ou pulvérulente. Cette diffraction obéit à la loi de BRAGG, qui s'exprime par la relation :

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta}$$

n : est un nombre entier représentant l'ordre de réflexion,

d : est la distance interréticulaire entre les plans cristallins, identifiés par les indices de Miller (h, k, l),

λ : est la longueur d'onde du rayonnement X utilisé,

θ : est l'angle de diffraction.

Cette technique permet d'identifier avec précision les phases cristallines présentes dans un échantillon, même en très faible quantité (environ 30 mg). L'analyse se fait en comparant les diagrammes de diffraction obtenus avec les bases de données de référence, notamment les fiches **ASTM**, afin de déterminer les phases formées. Dans notre étude, les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un **diffractomètre Bruker AXS D-8**, utilisant la radiation **Cu K α** comme source. La DRX constitue ainsi un outil essentiel pour l'analyse structurale des solides cristallisés et pour la confirmation de la formation ou de la modification de phases au sein des matériaux étudiés.

II.3. Préparation du nanocomposite

II.3.1. Collecte de la maghnite

L'argile employée dans cette étude est une montmorillonite provenant du gisement de Hammam Bouhrara, situé à Maghnia (voir Figure III).



Figure II.4 : Extraction bentonite et transport de tout-venant.

L'activation du maghnite est une étape cruciale pour améliorer ses propriétés physico-chimiques, notamment sa surface spécifique, sa réactivité et sa capacité d'adsorption. À l'échelle industrielle, on utilise généralement deux types d'activation : acide et thermique. Voici un résumé de la méthode industrielle courante :

II.3.1.1. Prétraitement (broyage et tamisage)

- L'argile brute est **séchée** (généralement à 100–105 °C) pour éliminer l'humidité.
- Puis elle est **broyée** pour obtenir une granulométrie fine (souvent < 100 µm).
- Elle est ensuite **tamisée** pour assurer une distribution homogène des particules.

II.3.1.2. Activation acide (la plus courante)

- L'argile est mélangée à une solution acide (souvent H₂SO₄ ou HCl dilué, par exemple 1 à 2 mol·L⁻¹).
- Le mélange est agité à température ambiante ou chauffée (entre 60 et 90 °C) pendant plusieurs heures (souvent 4 à 6 h).
- Cette étape permet de dissoudre des cations (Al³⁺, Fe³⁺, Mg²⁺) de la structure et d'augmenter la surface spécifique.
- On observe une augmentation de la porosité et une modification de la structure en feuillets.

II.3.1.2. Lavage et neutralisation

- L'argile acide est lavée plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à obtenir un pH neutre.

II.3.1.3. Séchage

- L'argile activée est ensuite séchée à nouveau (en général à 100–110 °C) pour éliminer toute trace d'eau.

II.3.1.3. Conditionnement

- La magnite activée est stockée ou conditionnée (sacs, fûts...) pour une utilisation future (en adsorption, catalyse, nanocomposites, etc.).

II.3.2. Préparation du nanocomposite

Le nanocomposite est préparé (NCMP) à partir d'une polymérisation institue d'un monomère aromatique fonctionnel dans une magnite échangé par des ions Cu^{2+} .

II.4. Caractérisation du NCMP

Les résultats obtenus par la spectroscopie IR de la Magnite-Cu et du Nanocomposite sont résumés dans les tableaux I et II.

Le tableau II.2, indique la présence de plusieurs bandes caractéristiques attribuées à différents groupements fonctionnels tels que OH, Si–O et Al–OH confirme la structure typique de la montmorillonite.

Tableau II.2 : résultats IR du Maghnite.

Longueur d'onde (cm ⁻¹)	Type de liaison	Fonctions
3500-4000	O-H	Liés à l'aluminium octaédrique
2900-3000	H-OH	Située dans l'espace inter foliaire
1500-1600	O-H	Vibration de déformation
1000	Si-O	Vibration de la valence dans la couche tétraédrique
900	Al-OH	Vibration d'élongation
700	Silicium tétravalent	Bande moyenne intensité
550	Al-O-Si	Bonde déformation

Tableau II.3 : résultats IR du Nanocomposite.

Longueur d'onde (cm ⁻¹)	Type de liaison	Fonctions
3500-3700	O-H libre / N-H	Elongation hydroxyles de structure de la couche octaédrique / (fonctions amine)
2300-2400	C-H	Cycle benzénique
1500-1700	C=C	Vibrations d'élongation d'anneau benzoïde
1200-1400	C-N/ C-N ⁺ / C-N=	Élongation d'amine aromatique
1030	Si-O-Si, Si-O	Vibration d'élongation
609	H-N ⁺	Vibration

Le spectre DRX (Fig.II.5), montre Une augmentation notable de la distance interfoliaire (d_{001}) a été observée à partir du spectre de diffraction des rayons X, conformément à la loi de Bragg. La maghnite-cuivrée présente initialement un espace interfoliaire relativement large, estimé à 14,40 Å, ce qui favorise l'intercalation du polymère entre ses feuillets. Cette intercalation est confirmée dans le cas du nanocomposite, où une légère augmentation de la distance interfoliaire est enregistrée, atteignant 15,0 Å. Ainsi, l'accroissement de l'espacement entre les couches est d'environ 0,6 Å, ce qui, bien que modeste,

reste significatif et témoigne de l'insertion partielle du polymère (P) au sein de la structure lamellaire de la maghnite-cuivrée.

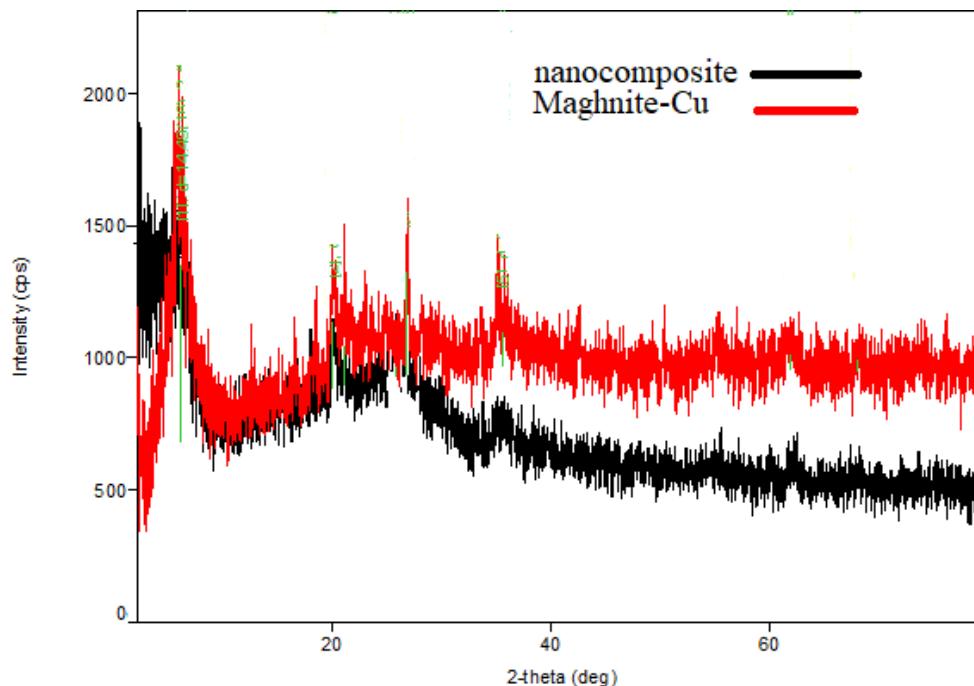


Figure II.5 : Caractérisation des Maghnite et les nanocomposites obtenus par Diffraction des rayons X.

II.5.Choix du polluant

Le Black Réactif 5 (RB5) est un colorant azoïque de type diazo largement utilisé dans l'industrie textile, notamment pour la teinture des fibres cellulosiques comme le coton. Sa formule chimique est $C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$. C'est un colorant hydrosoluble caractérisé par une grande stabilité chimique, ce qui le rend difficilement biodégradable et donc problématique du point de vue environnemental. En effet, une grande partie de ce colorant n'est pas fixée lors de la teinture, ce qui entraîne son rejet dans les eaux usées, contribuant à une pollution importante des milieux aquatiques. De plus, sa structure complexe et résistante rend son élimination difficile par les procédés classiques et biologiques conventionnels [27].

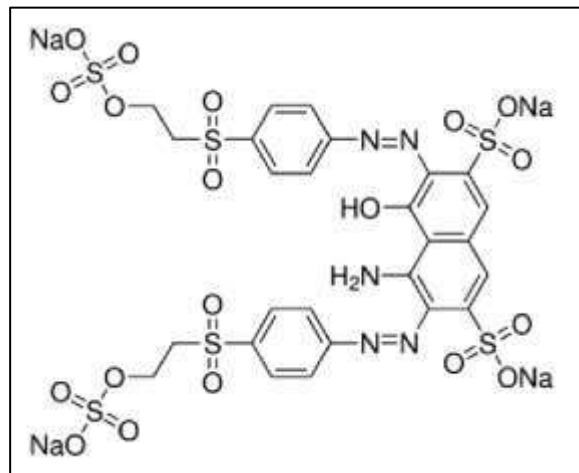


Figure II.6 : Structure du RB5.

II.6. Test d'adsorption du RB5 sur NCMP

Pour répondre à cette problématique, plusieurs méthodes de traitement ont été étudiées. Parmi les plus prometteuses figure l'adsorption sur des nanomatériaux, tels que les nanoparticules de fer zéro-valent (nZVI) synthétisées par des méthodes vertes, qui permettent une décoloration rapide et efficace du RB5 (jusqu'à 99,6 % en 5 minutes à pH acide). D'autres adsorbants tels que les nanoparticules magnétiques Fe_3O_4 SiO_2 -APTES ont également montré une efficacité remarquable, en plus de leur facilité de récupération grâce à leurs propriétés magnétiques. [28]

Les procédés d'oxydation avancée (AOP) sont également très efficaces pour la dégradation du RB5. La photocatalyse utilisant le dioxyde de titane (TiO_2) sous irradiation UV permet une dégradation complète du colorant, transformant les sous-produits en composés non toxiques et biodégradables. D'autres méthodes comme l'oxydation H_2O_2 /UV ou encore l'utilisation de catalyseurs à base d'oxydes métalliques (ex. : LaFeO_3 avec persulfate) permettent aussi une minéralisation partielle ou complète du colorant [27].

Enfin, des méthodes plus récentes comme l'électrocoagulation ou l'adsorption par des membranes à base de polyoxométalates sont en cours de développement et ont montré des taux d'élimination allant jusqu'à 98 %. Ainsi, le traitement du RB5 constitue un enjeu majeur de recherche pour la protection de l'environnement, notamment dans les pays fortement industrialisés dans le secteur textile [29].

II.6.2. Établissement de la courbe d'étalonnage

La valeur de λ_{\max} du colorant a été déterminée par balayage entre 400 et 800 nm. Une concentration de 20 mg L^{-1} a été choisie pour déterminer cette longueur d'onde maximale, la valeur de λ_{\max} obtenue est de l'ordre de 601 nm.

En suite la courbe d'étalonnage (Fig.II.7) a été établie, en mesurant l'absorbance des solutions aqueuse en RB5 à différentes concentrations, variant de 2 à 100 ppm. Cette démarche nous a permis d'identifier l'intervalle de concentration dans lequel la loi de Beer-Lambert reste valable.

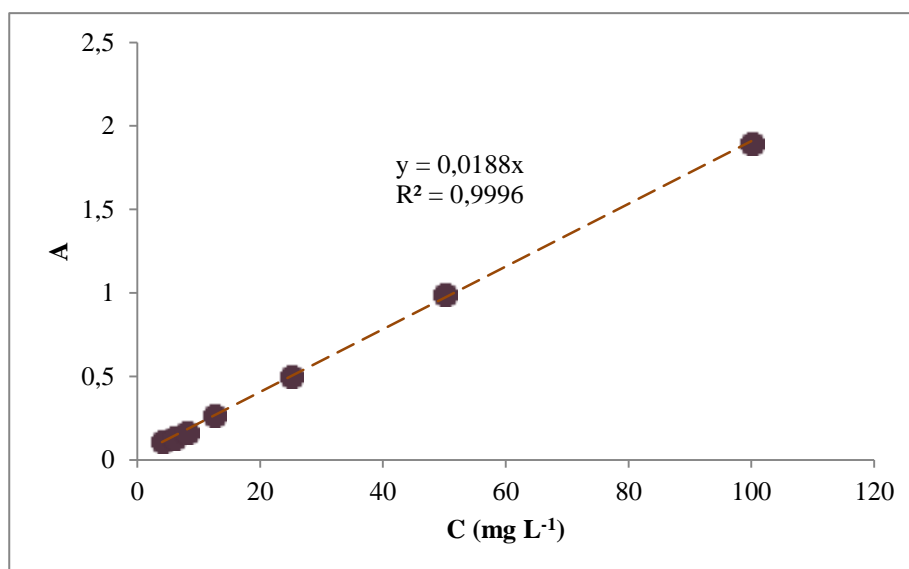


Figure II.7 : la courbe d'étalonnage.

Le caractère linéaire de la courbe indique une proportionnalité directe entre l'absorbance et la concentration. Cette courbe peut ainsi être utilisée pour déterminer la concentration d'un échantillon inconnu à partir de sa valeur d'absorbance. La courbe d'étalonnage constitue donc un outil essentiel pour les analyses spectrophotométriques, permettant de garantir la validité des mesures dans le domaine où la loi de Beer-Lambert est applicable.

I.6.2. Détermination de la concentration d'équilibre

La concentration à l'équilibre (C_{eq}) du colorant réactif-black5 correspond à la quantité restante de ce dernier dans la solution aqueuse après le processus de sorption sur le matériau adsorbant. Une fois cette concentration déterminée à l'aide de la loi de Beer-Lambert, la quantité de colorant adsorbée peut être calculée.

Avec (Rappel) :

$$q_t = \frac{C_0 - C_{eq}}{m} * V$$

q_t : est la quantité de soluté adsorbée à l'instant t (mg g^{-1}). C_0 : concentration initiale de l'adsorbat (mg L^{-1}).

C_{eq} : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg L^{-1}).

V : est le volume (L) de la solution. m : est la masse (g) de l'adsorbant.

II.6.3. Cinétique d'adsorption du RB5 sur NCMP

II.6.3.1. effet du temps du contact

Les expériences sont réalisées à une vitesse d'agitation constante avec un rapport liquide/adsorbant de 25mL/0,05g. La concentration de la solution

colorée a été fixée à 20 et 50 mg g⁻¹ en RB5 en gardant le pH initial de la solution (6,31). Une fois les mélanges réactionnels liquide-solide sont préparés, les contenus ont été agités sous la température moyenne du laboratoire (ambiante) pour des temps de contact compris entre 5 et 120 min.

Les données de l'étude de l'effet de temps de l'adsorption du réactif-black5 sur NCMP est représentée graphiquement par la figure II.8.

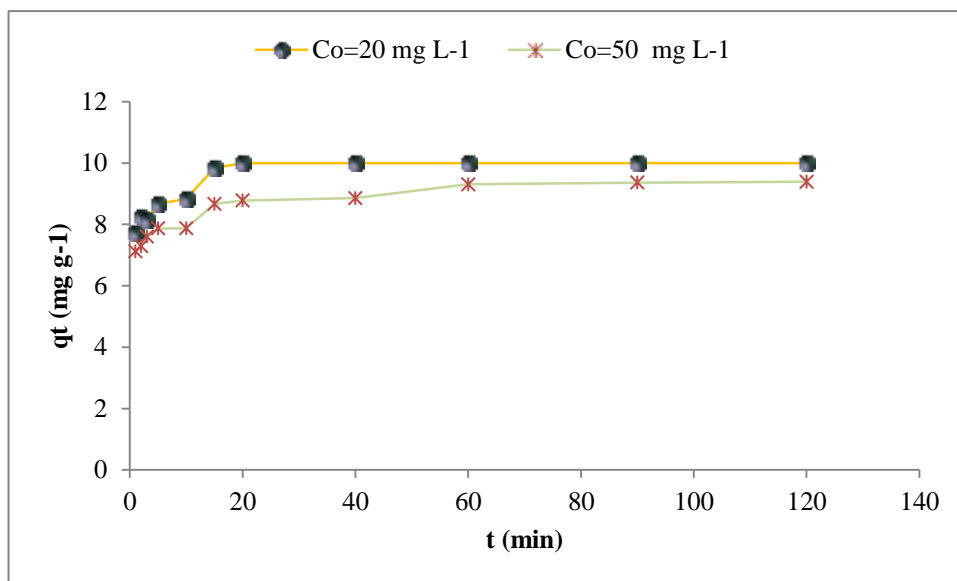


Figure II.8 : Effet de temps sur l'adsorption du réactif-black5 par nano composite.

L'étude de l'effet de temps (Fig.II.8), montre que la quantité adsorbée augmente rapidement pendant les premières minutes de l'expérience (0 à 10 minutes). Cette montée rapide s'explique par la disponibilité élevée des sites actifs sur la surface adsorbante, permettant un transfert massif des molécules de colorant depuis la solution vers la surface. Ce phénomène est également favorisé par le fort gradient de concentration initial.

À partir de 10 à 20 minutes, la vitesse d'adsorption diminue progressivement. Cette baisse peut être attribuée à la saturation progressive des sites actifs ainsi qu'à la possible apparition de répulsions électrostatiques entre

les molécules déjà fixées et celles en solution. Finalement, après environ 20 à 30 minutes, la courbe se stabilise, indiquant l'atteinte de l'équilibre d'adsorption. Cela signifie que la quantité de colorant adsorbée devient constante.

Par ailleurs, il a été observé que plus la concentration initiale du colorant est élevée, plus la quantité adsorbée est importante. Ceci est logique vu le nombre de molécules de colorant disponible en solution, augmentant ainsi la probabilité d'interaction avec les sites actifs de l'adsorbant.

Comme conclusion vingt minute de temps de contact est l'largement suffisante pour une adsorption maximale.

II.6.3.2. Modélisation mathématique de la cinétique de sorption de RB5 sur NCMP

La modélisation de la cinétique d'adsorption, c'est-à-dire l'étude de l'évolution de la quantité de soluté adsorbé sur un support solide en fonction du temps, vise à identifier les mécanismes qui régissent la vitesse du processus d'adsorption. Selon la littérature, les modèles cinétiques les plus couramment utilisés, en particulier pour l'adsorption des colorants sont :

- Le modèle du pseudo-premier ordre
- Le modèle du pseudo-deuxième ordre
- Modèle de la diffusion intraparticulaire
- Modèle de la diffusion intraparticulaire

1. Modèle du pseudo-premier-ordre (équation de Lagergren)

Ce modèle cinétique repose sur l'hypothèse que la vitesse d'adsorption est proportionnelle au nombre de sites d'adsorption encore libres sur la surface

du matériau. Ce modèle, proposé initialement par Lagergren, est généralement adapté aux processus d'adsorption physique impliquant des interactions faibles de type Van der Waals. Lors de l'ajustement des données expérimentales à l'équation linéaire du modèle, les résultats obtenus ont révélé une mauvaise corrélation, avec des coefficients de détermination relativement faibles. De plus, les quantités adsorbées calculées à l'équilibre se sont avérées sensiblement différentes des valeurs mesurées expérimentalement. Ces écarts indiquent clairement que le mécanisme d'adsorption observé ne suit pas une cinétique de premier ordre, et que le transfert de masse n'est pas dominé par une simple interaction physique ou une diffusion rapide en surface. Ce modèle ne permet donc pas de représenter fidèlement le comportement cinétique du système étudié.

Comme nous l'avons déjà vu dans la partie bibliographique, le modèle du pseudo-premier-ordre est exprimé comme suit :

$$\log(q_{e1} - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,03} * t$$

- q_t : quantité de soluté adsorbée à l'instant t (mg g^{-1}),
- q_{e1} : quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg g^{-1}),
- k_1 : constante de vitesse du pseudo-premier ordre (min^{-1}),
- t : temps (min).

La figure ci-dessous représente le modèle du pseudo-premier-ordre de la cinétique de sorption du réactif-black5 sur adsorbant.

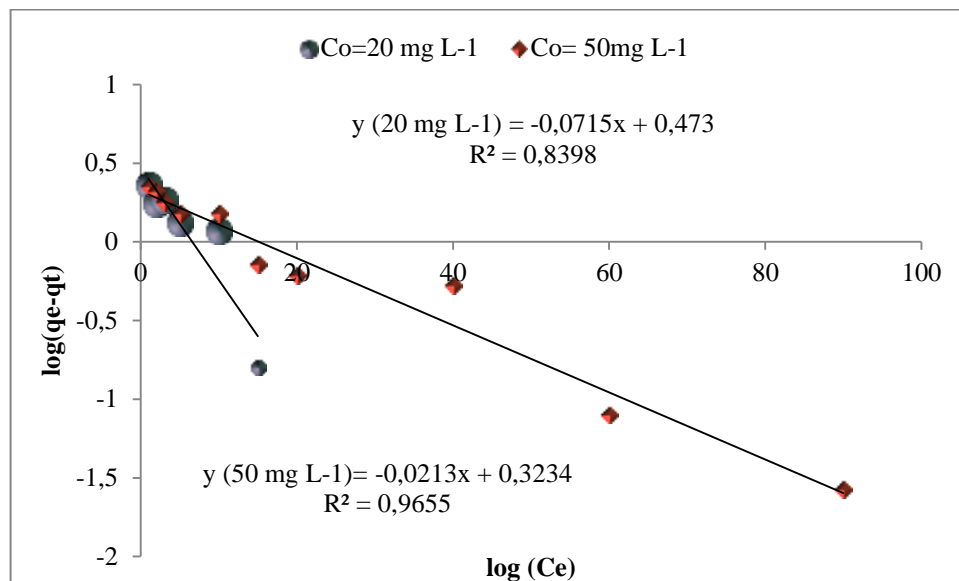


Figure II.9 : Modélisation mathématique de l'adsorption du réactif-blac5 sur adsorbant préparés " équation du pseudo-premier-ordre".

2. Modèle du pseudo-deuxième-ordre

À l'inverse, le modèle du pseudo-deuxième-ordre suppose que la vitesse d'adsorption dépend du carré du nombre de sites disponibles, ce qui est généralement associé à une adsorption chimique (chimisorption). Dans ce cas, le mécanisme implique des interactions spécifiques entre l'adsorbant et l'adsorbé, telles que des liaisons covalentes ou des échanges d'électrons. Lors de l'ajustement du modèle aux données expérimentales, une excellente linéarité a été observée, avec des coefficients de corrélation proches de l'unité. En outre, les valeurs calculées de la capacité d'adsorption à l'équilibre correspondaient parfaitement aux données expérimentales, ce qui renforce la validité de ce modèle pour le système en question. Ces résultats confirment que l'adsorption du métal lourd sur le matériau hybride est principalement gouvernée par une chimisorption, ce qui reflète un processus contrôlé par des interactions chimiques fortes entre le métal et les groupes fonctionnels actifs présents à la surface du matériau.

Les données d'adsorption ont également été traitées à l'aide du modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre, comme mentionné précédemment par l'expression est la suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e2}^2} + \frac{1}{q_{e2}} * t$$

- q_t : quantité de soluté adsorbée à l'instant t (mg g^{-1})
- q_{e2} : quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg g^{-1}),
- k_2 : constante de vitesse du pseudo-deuxième ordre ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$),
- t : temps (min).

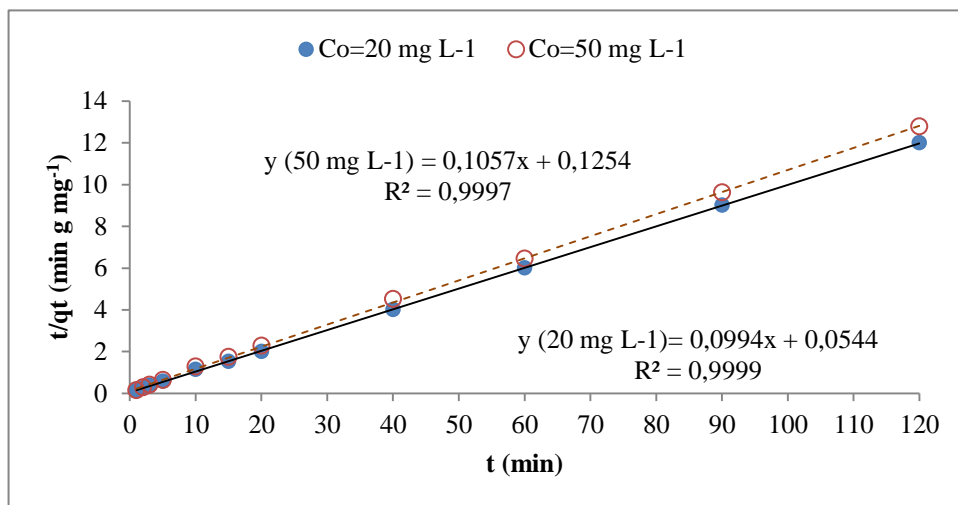


Figure II.10 : Modélisation mathématique de l'adsorption du réactif-blac5 sur adsorbant préparés " équation du pseudo-deuxième-ordre".

Les paramètres du pseudo-premier/deuxième-ordre sont regroupés dans le ta tableau II.4.

Tableau II.4 : Paramètre de pseudo 1^{er} et 2^{eme} ordre de l'adsorption de RB 5 sur NCMP.

Pseudo-premier-ordre				$q_{e \text{ exp}}^{-1}$ (mg g ⁻¹)	Pseudo-deuxième-ordre		
C_0 (mg L ⁻¹)	R^2	q_{e1} (mg g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)		q_{e2} (mg g ⁻¹)	R^2	k_2 (L min ⁻¹ mg ⁻¹)
20	0,8398	2,97166603	0,145145	10	10,0603622	0,9999	0,18162426
50	0,9655	2,10571698	0,43239	9,39	9,46073794	0,9997	0,08909482

L'ajustement linéaire de l'équation du pseudo-premier-ordre ne convient pas car les coefficients de corrélation sont un peu bas et l'écart remarquable entre les valeurs de q_{ecal} et q_{exp} . Cependant le tracé de l'équation de pseudo-deuxième-ordre donne de bonnes droites avec des coefficients de régression élevés ($R^2 = 0,999$), qui affirment l'adhésion de ce modèle sur la cinétique d'adsorption du RB5 pour les deux concentrations étudiés. Les valeurs de q_e calculés avec l'équation de pseudo-premier ordre sont beaucoup différentes de celles obtenues expérimentalement, ce qui confirme que le modèle de premier ordre n'obéit pas cette cinétique. Au contraire, des valeurs de q_e calculées selon l'équation de pseudo-deuxième ordre sont plutôt très proches des résultats expérimentaux. Cela révèle une étape limitante du processus d'adsorption, et que le mécanisme d'adsorption caractérisé par le transfert de masse à la surface de l'adsorbant.

3. Processus de la diffusion intraparticulaire

Le modèle de diffusion intraparticulaire permet d'examiner si le transfert de masse à l'intérieur des pores du matériau constitue l'étape limitante du

processus d'adsorption. Ce modèle suppose que la quantité adsorbée varie de manière linéaire avec la racine carrée du temps, ce qui traduit un contrôle par la diffusion interne au sein des particules adsorbants.

En rappelant que l'expression cinétique de diffusion intraparticulaire est souvent présentée simplement par l'équation :

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + c$$

k_{id} : constante de vitesse de diffusion intraparticulaire

C : constante.

La figure ci-après représente le processus de diffusion intra- particulaire de la cinétique de sorption du réactif-black5 NCMP.

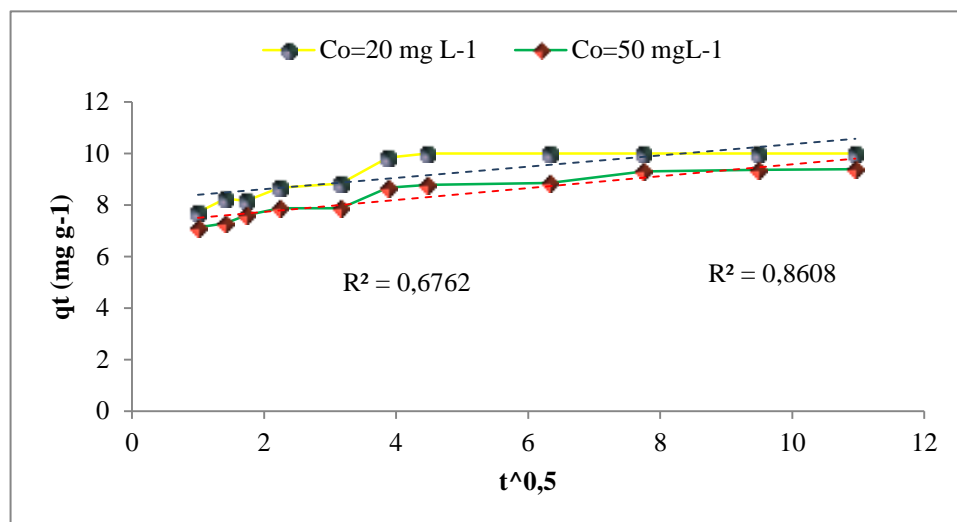


Figure II.11 : Modélisation mathématique du processus de diffusion intraparticulaire de la cinétique de sorption du RB5 sur NCMP.

L'absence d'une pente pour la droite de l'équation de l'adsorption du RB5 sur NCMP, indique l'absence de la phase de la diffusion intraparticulaire. Ceci approuve la rapidité du transfert de RB5 à la surface de NCMP dès les premières minutes.

4. Processus de diffusion externe

Ne pas oublier que ce modèle est donné par la formule suivante :

$$\ln\left[\frac{(C_0 - C_e)}{(C_t - C_e)}\right] = k't$$

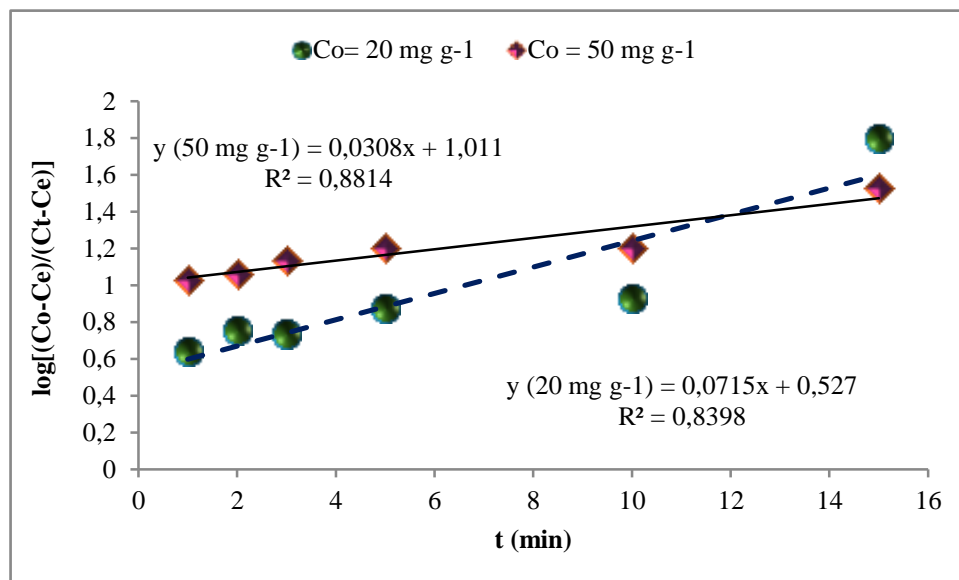


Figure II.12 : Modélisation mathématique du processus de diffusion externe de la cinétique de l'adsorption du RB5 sur NCMP.

Les résultats expérimentaux, montrent que ce mécanisme joue un rôle perceptible, mais il ne suffit pas seul, pour expliquer tout le processus. Cela signifie que le transfert de matière entre la solution et la surface de l'adsorbant existe, mais qu'il n'est pas le responsable l'unique au déroulement de l'adsorption. D'autres phénomènes, tels que l'interaction chimiques spécifiques avec les sites actifs, semblent également intervenir.

Ce comportement suggère que, bien que la diffusion externe soit présente, elle ne constitue pas le facteur dominant qui contrôle la vitesse d'adsorption.

5. Mécanisme probable

La diminution des valeurs de pH de la solution aqueuse après la réaction solide –liquide (Fig.II.13), nous laisse à penser que plus le phénomène d'adsorption, le mécanisme échange d'ions intervient d'une manière remarquable dans le procès d'élimination du RB5 par NCMP.

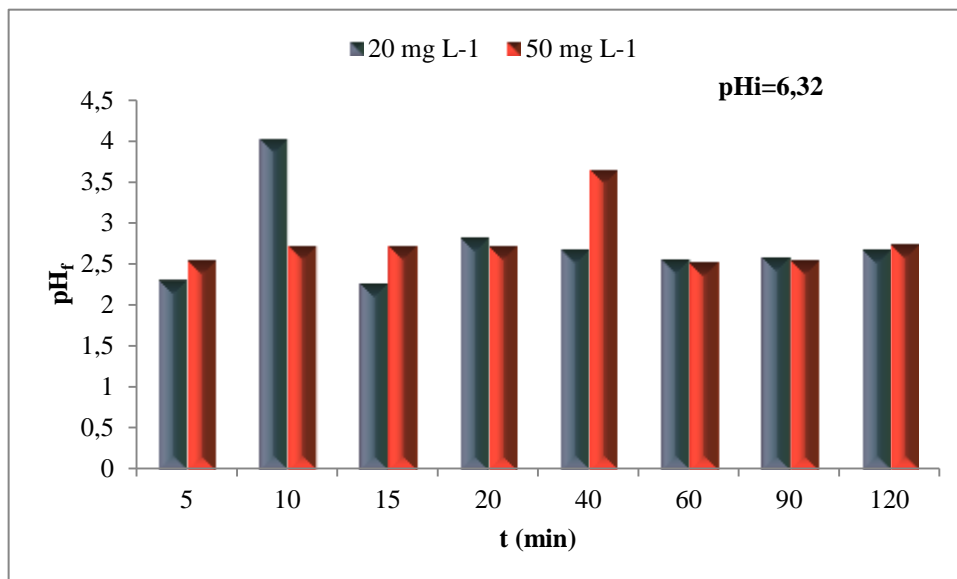


Figure II.13 : Valeur de pH après adsorption en fonction du temps de contact.

II.6.3.2. Effet de la masse du NCMP

Les expériences ont été réalisées en gardant les mêmes conditions opératoires en termes de pH initial du milieu, le volume et la concentration de la solution aqueuse en RB5 (20 mg L^{-1}) et la température ambiante.

Les mélange ont été agités pendant le temps du contact déduis lors de l'étude de l'effet du temps (20min) en variant la masse du NCMP de 0,05 au 0,15g.

Les données de l'étude de l'effet de masse de l'adsorption du réactif-black5 est représentées graphiquement (figure II.14).

On observe que le pourcentage d'élimination reste élevé et relativement constant quelle que soit la masse utilisée.

Cela indique que même la plus petite masse (0,05 mg) est suffisante pour une adsorption presque totale (100%). Cela s'explique par la disponibilité accrue de sites actifs qui permet de fixer une plus grande quantité absolue de colorant.

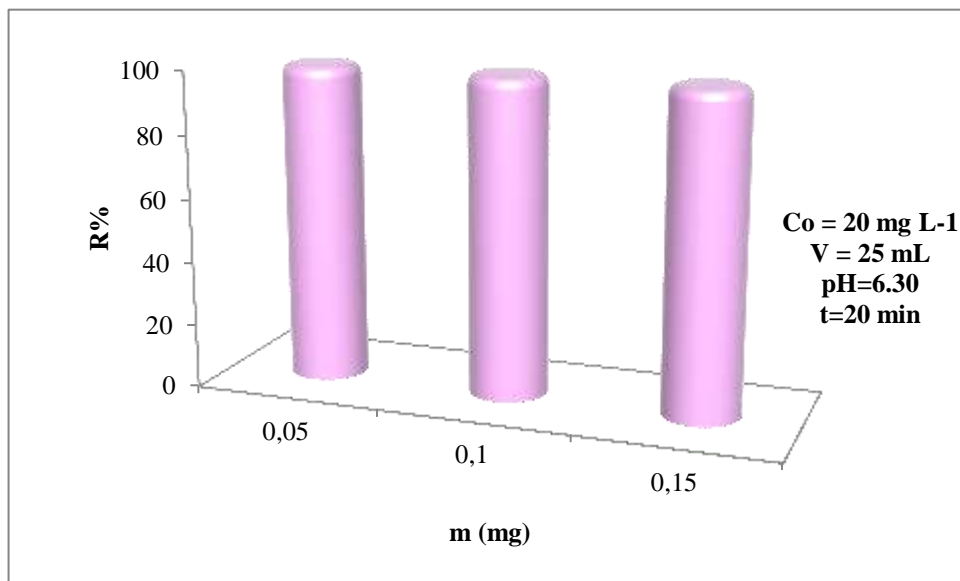


Figure II.14 : Effet de masse réactif-blac5 sur l'adsorption nan composite.

II.6.3.3. Effet du pH

L'effet du pH du milieu a été étudié en mélangeant 0,05g de matériau adsorbant (RMB et RMT) avec des volumes de 25 mL de solution aqueuse en RB5 de concentration initiale de 50 mg L⁻¹. Le pH des solutions a été ajusté au départ entre 2 et 10 en ajoutant soit quelques gouttes de solutions concentrées de HCl ou NaOH. Tous Les mélanges ont été ensuite agités pendant 20 min. Les concentrations résiduelles du colorant ont été déterminées par spectrophotométrie UV-Visible.

La figure (II.15) représente les données de l'étude de l'effet de pH de l'adsorption du réactif-black5.

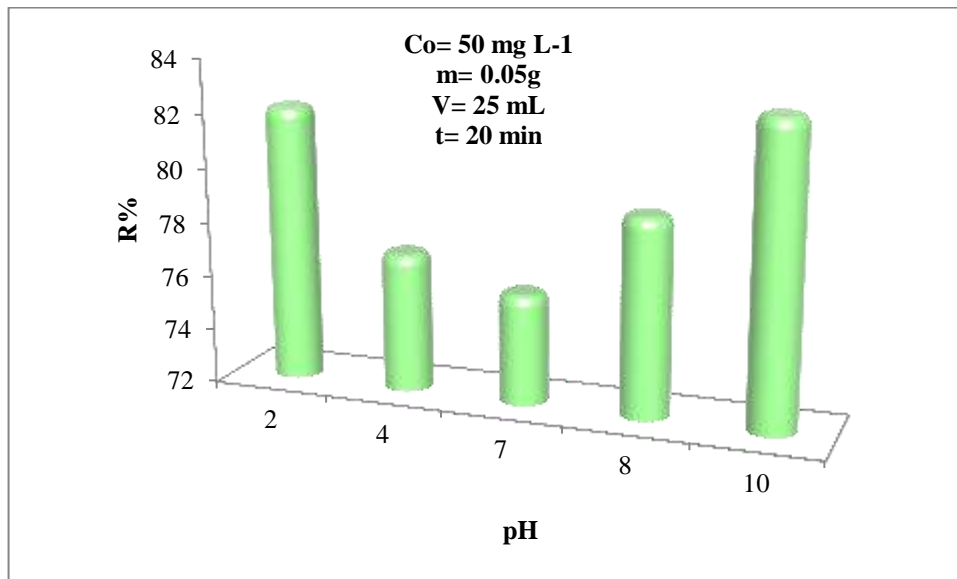


Figure II.15 : Effet de pH de la solution sur le taux d'adsorption de réactif-blac5.

L'influence du pH sur l'adsorption du colorant réactif-black5 par le matériau hybride est un facteur clé dans l'évaluation de l'efficacité du procédé.

Une élimination maximale du RB5 de 82 % sur le NCMP de type électrostatique, a été observée à pH 2 car la surface du matériau peut être fortement protonée, c'est-à-dire chargée positivement, ce qui engendre une attraction électrostatique avec les molécules de colorant. À ce pH, le NCMP acquiert une charge positive, tandis que le RB5 conserve une charge négative. Le taux de rétention important à pH 10 (basique) pourrait alors être justifié par des interactions attractives $\lambda \dots \lambda$.

II.6.4. Isotherme d'adsorption

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

Les isothermes d'adsorption ont été réalisées avec différentes concentrations de 20 à 400 mg L⁻¹ pour une masse optimale de 0,05 g de NCMP à pH initial. Le contact solide/liquide et provoquée par agitation pendant 20 min.

Les données de l'isotherme d'adsorption réactif-black5, q_e en fonction de C_e sont représentées graphiquement (figure II.16).

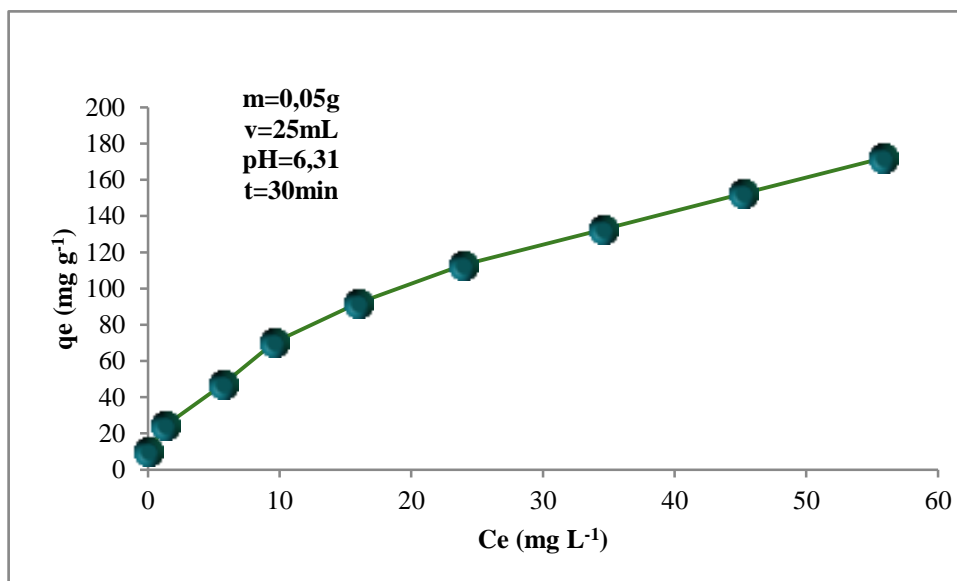


Figure II.16 : Isotherme d'adsorption du RB5 sur NCMP.

II.6.4.1. Modélisation mathématique des isothermes d'adsorption

L'étude des isothermes d'adsorption permet de mieux cerner les interactions entre les molécules adsorbées et le matériau adsorbant, en particulier lorsque le système tend vers l'équilibre. Ces isothermes fournissent des informations physicochimiques essentielles pour évaluer l'efficacité du processus d'adsorption, caractériser les propriétés de surface et l'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat, ainsi que pour estimer la capacité maximale d'adsorption. De nombreux modèles d'isothermes sont proposés dans la littérature, mais les plus couramment utilisés pour décrire l'adsorption des colorants sont les modèles de Langmuir et de Freundlich et de Timken.

1. Isotherme de Freundlich

Les données d'adsorption ont également été interprétées à l'aide de l'isotherme de Freundlich. Comme indiqué précédemment, l'équation de Freundlich s'exprime comme suit :

La figure ci-dessous représente le modèle de Freundlich de la rétention du réactif-black5 par nanocomposite.

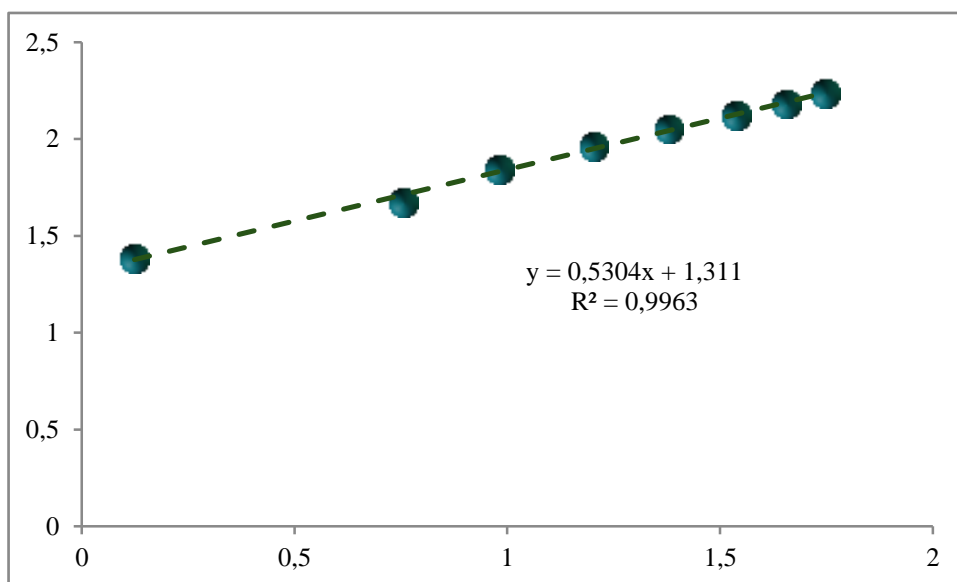


Figure II.17 : Modèle de Freundlich de la rétention du réactif-black5 par nanocomposite.

Ce modèle est souvent utilisé pour décrire des systèmes complexes où plusieurs mécanismes peuvent intervenir simultanément. Dans le cas du colorant Black 5 sur le matériau préparé, l'ajustement au modèle de Freundlich révèle une adsorption favorable, bien que moins ordonnée que dans le modèle de Langmuir. Cela indique que certains sites de surface possèdent une affinité plus forte que d'autres, ce qui peut être dû à la présence de pores de tailles

différentes, de défauts structuraux, ou de groupes fonctionnels diversifiés. Ce type de comportement est caractéristique des matériaux possédant une structure poreuse ou amorphe, et souligne la diversité des interactions possibles entre l'adsorbant et le colorant.

2. Isotherme de Langmuir

Ce modèle permet d'estimer la capacité maximale d'adsorption ainsi que la constante d'adsorption. Il a été initialement conçu pour décrire l'adsorption des gaz sur des surfaces homogènes.

Les données d'adsorption ont aussi été analysées en utilisant l'isotherme de Langmuir. Comme mentionné précédemment l'expression de Langmuir s'écrit comme suit :

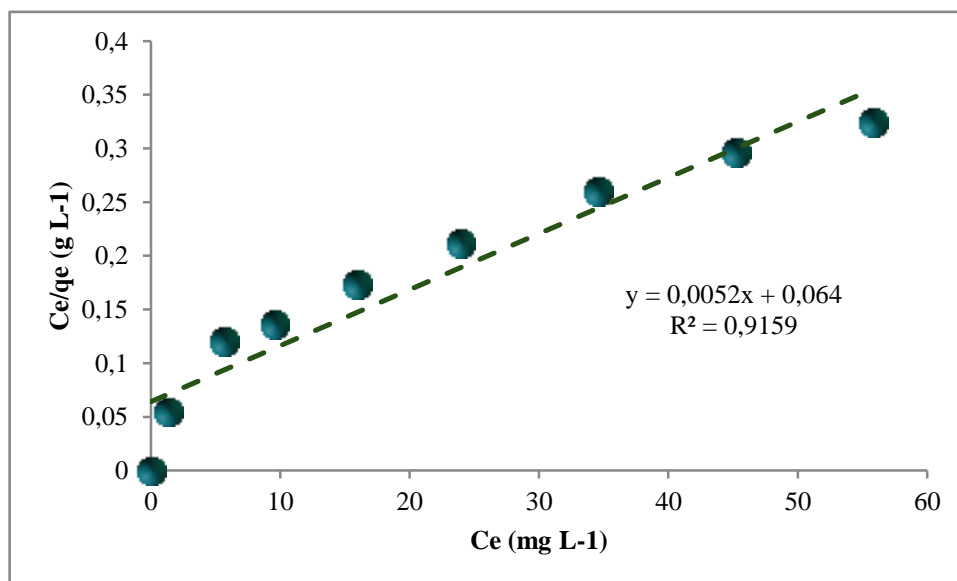


Figure II.18 : Modèle de Freundlich de la rétention du réactif-black5 par nanocomposite.

Le modèle de Langmuir suppose que l'adsorption du colorant se fait de manière uniforme sur une surface homogène, où tous les sites actifs ont la même énergie d'adsorption. Il considère une adsorption en monocouche, sans interaction latérale entre les molécules adsorbées.

3. Isotherme de Temkin

Les données d'adsorption ont également été interprétées à l'aide de l'isotherme de Temkin. Comme indiqué précédemment, l'équation de Temkin s'exprime comme suit :

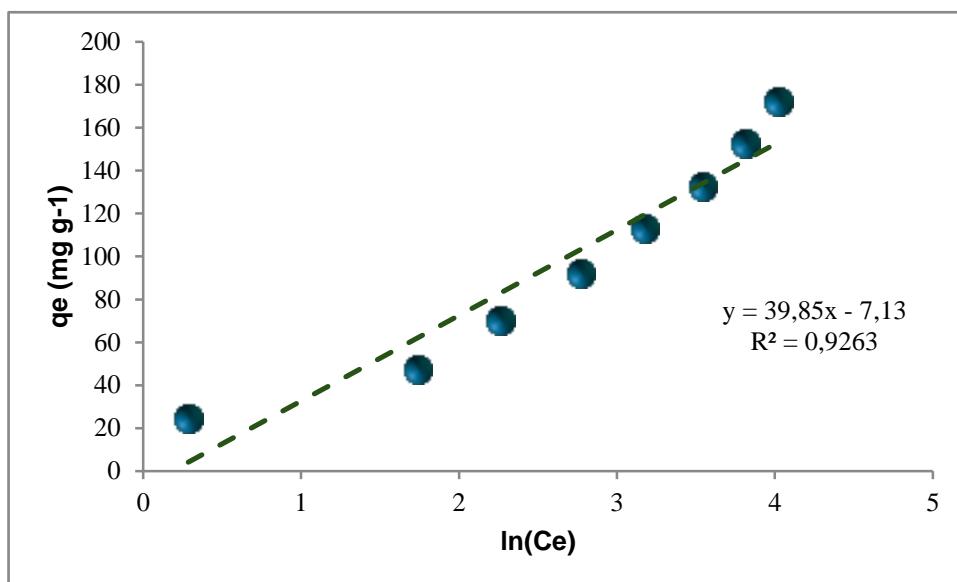


Figure II.19 : Modèle de Temkin de la rétention du réactif-black5 par nanocomposite.

4. Paramètres de la modélisation

Tableau II.5 : Paramètres de Freundlich et Langmuir.

Freundlich			Langmuir		
1/n	k _F ((mg ^{1-1/n} L ^{1/n} /g))	R ²	R ²	q _{max} (mg g ⁻¹)	k _L (L g ⁻¹)
0,5304	20,46	0,9963	91,59	192,31	0,081

Les observations retirées à partir des figures II.17-18 et le tableau II.5, prouvent que le modèle de Freundlich convient mieux pour l'adsorption du

RB5 par NCMP du modèle de Langmuir. L'application de l'équation de Freundlich a donné une corrélation plus élevée et un ajustement correct aux données expérimentales avec un coefficient de corrélation de 0,9963. Par contre l'isotherme de Langmuir où la valeur de R^2 est pratiquement un peu faible de l'ordre de 91,59. L'adsorption en multicouches est le mécanisme le plus dominant (une capacité d'adsorption e , multicouche de $20,46 \text{ mg}^{1 - 1/n} \text{ L}^{1/n}/\text{g}$) avec la présence de l'adsorption en mono couche avec une capacité d'adsorption de Langmuir de $191,31 \text{ mg/g}$.

II.6.5. Etude thermodynamique

L'analyse de l'effet de la température sur le rendement d'adsorption, représentée par le graphique (figure II.23), montre une tendance croissante de l'efficacité d'adsorption du colorant sur l'adsorbant préparé avec l'élévation de la température. En effet, à mesure que la température augmente, le pourcentage d'adsorption s'élève également, ce qui reflète un comportement thermiquement favorisé.

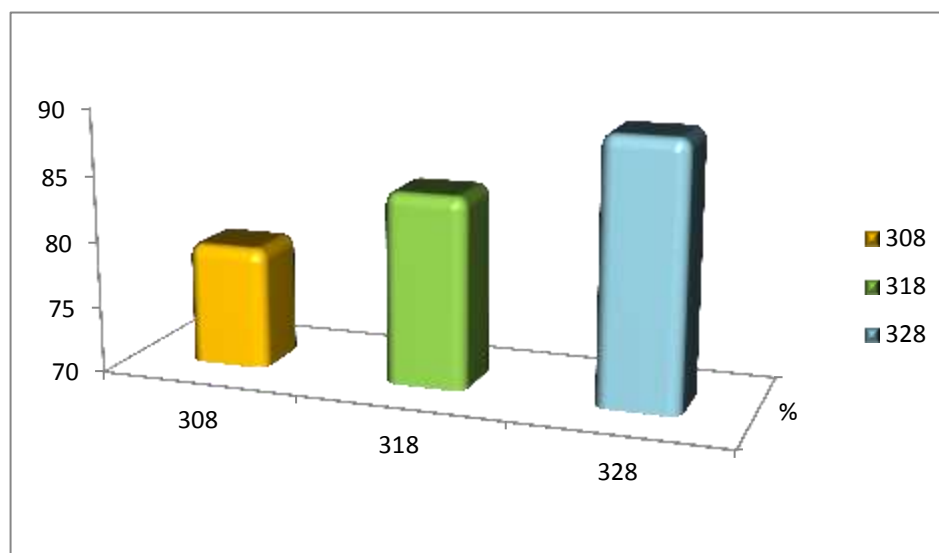


Figure II.20 : Effet de la température sur le processus d'adsorption du RB5 sur NCMP.

Cette augmentation du rendement peut s'expliquer par l'amélioration de la mobilité des molécules de colorant à température plus élevée. À basse température, les molécules sont moins actives et le transfert vers la surface de l'adsorbant est plus lent. En revanche, une température plus élevée permet de surmonter les résistances à la diffusion et favorise les interactions entre les molécules du colorant et les sites actifs disponibles.

Ce comportement suggère également que l'adsorption est de nature endothermique, c'est-à-dire qu'elle nécessite un apport d'énergie thermique pour se produire de manière plus efficace. L'augmentation du taux d'adsorption avec la température peut aussi indiquer une possible implication de l'adsorption chimique, car ce type d'interaction est souvent renforcé à haute température. Ainsi, le graphique met en évidence que des températures plus élevées améliorent significativement la performance du système d'adsorption, ce qui est un point essentiel à prendre en compte pour l'optimisation des conditions opératoires dans les applications de traitement des effluents colorés.

L'étude thermodynamique de l'adsorption du colorant Black 5 sur NCMP a été réalisée à travers l'exploitation de la courbe de Van't Hoff ainsi que le tableau des grandeurs thermodynamiques (ΔG° , ΔH° , ΔS°), afin de mieux comprendre le mécanisme et la nature énergétique du processus.

A noté :

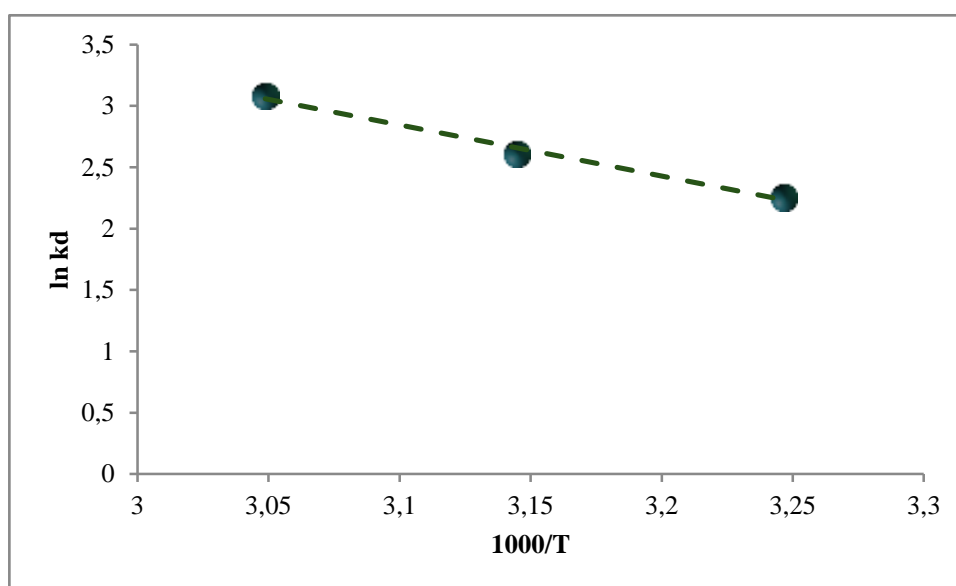
$$\Delta G = -RT \ln K \quad (\text{II.1})$$

$$\log k_d = \frac{\Delta S^\circ}{2,303R} - \frac{\Delta H^\circ}{2,303R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (\text{II.2})$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{II.3})$$

Tableau II.6: Paramètres thermodynamiques.

T °K	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)
298	131,2979	34,71686	-5,7229
308			-7,03587
318			-8,34885

Figure II.21 : Tracé du $\ln k_d$ en fonction de $1000/T$.

Le graphique de Van't Hoff, représentant $\ln (K_d)$ en fonction de $1/T$, montre une droite linéaire décroissante, ce qui indique que la constante de distribution augmente avec la température. Cette tendance confirme que l'adsorption est favorisée à haute température, ce qui suggère un processus endothermique. En effet, plus la température augmente, plus les molécules du colorant disposent d'énergie pour interagir avec les sites actifs de l'adsorbant, ce qui améliore l'efficacité d'adsorption. Les résultats thermodynamiques tirés du tableau confirment cette interprétation. La valeur positive de ΔH° montre que le processus est bien endothermique, nécessitant un apport d'énergie thermique pour se produire. Cette chaleur absorbée par le système facilite l'adhésion du colorant à la surface du NCMP. D'autre part, la valeur positive de ΔS° indique

une augmentation du désordre au cours du processus d'adsorption. Cela peut être expliqué par une libération de molécules d'eau ou une plus grande liberté de mouvement des molécules adsorbées sur la surface, ce qui reflète une transition vers un état plus désordonné, favorisant thermodynamiquement l'adsorption. Enfin, les valeurs négatives de ΔG° à toutes les températures étudiées confirment la spontanéité du processus. Plus la température augmente, plus ΔG° devient négative, ce qui signifie que le processus devient de plus en plus spontané avec la chaleur. Cela est cohérent avec l'endothermicité du système et montre que l'augmentation de température ne fait qu'améliorer les conditions d'adsorption. En résumé, l'analyse conjointe du graphique et du tableau thermodynamique démontre clairement que l'adsorption du Black 5 sur NCMP est un processus spontané, endothermique, et accompagné d'une augmentation d'entropie, avec une efficacité qui augmente significativement avec la température. Ces résultats permettent de mieux orienter les conditions optimales pour des applications réelles dans le domaine du traitement des eaux usées.

II.7.Conclusion

Ce chapitre a décrit en détail le matériel, les réactifs et les méthodes expérimentales utilisés pour l'évaluation de la capacité du colorant Black Réactif 5. L'accent a été mis sur la préparation des solutions, la détermination de la longueur d'onde optimale pour l'absorption UV-visible, la construction de la courbe d'étalonnage et l'utilisation du spectrophotomètre pour mesurer l'efficacité de l'adsorption. En outre, la maghnite, une argile activée, a été introduite comme support possible pour l'élaboration de nanocomposites. Ce chapitre établit ainsi le cadre expérimental rigoureux permettant d'évaluer les performances des matériaux adsorbants utilisés dans cette étude.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans une démarche de traitement durable des eaux industrielles colorées. Il met en évidence l'efficacité de nanocomposites à base de maghnite, comme matériau adsorbant performant. Grâce à leur grande surface spécifique, ces matériaux montrent un fort potentiel pour l'élimination des colorants. L'adsorption apparaît ainsi comme une solution simple, économique et adaptable.

Les tests d'adsorptions ont montré:

Un temps de contact réduit de 20 min,

Une masse de 0,05g est largement suffisante pour une élimination presque totale de RB 5,

L'adsorption est assurée par des liaisons électrostatiques à un pH acide et par des liaisons attractives $\lambda \dots \lambda$ à un pH basique,

La cinétique d'adsorption suit bien le modèle du pseudo-deuxième-ordre,

Le modèle de Freundlich s'adapte mieux aux résultats d'adsorptions du RB 5 sur NCMP,

Le mécanisme d'adsorption est endothermique et spontanée,

Le mécanisme d'échange d'ions intervient sûrement sur l'élimination du RB5 par NCMP.

Des recherches supplémentaires sont nécessaires pour affiner les conditions d'usage et envisager une application à l'échelle industrielle. Il est nécessaire de bien détailler le mécanisme d'échange d'ions.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] H. Ben Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Bariller, L. Cchekir- Ghedira et R. Morsrati « Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement » Revue des sciences de l'eau, Volume 24, numéro 3, 2011.
- [2] N. Berkane, développement et caractérisation de nouveaux adsorbants pour l'élimination des polluants organiques en solution aqueuse. Thèse de Doctorat, université mouloud mammeri tizi-ouzou, 2019.
- [3] J. Shore, colorants and auxiliaries organic chemistry and application properties, Society of Dyers and Colourists, 2002.
- [4] Journal Officiel de la République Algérienne N 26, « Décret exécutif n° 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels ».
- [5] H. Trabelsi, Etude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photocatalyse, Thèse de Doctorat, université de monastir-Tunisie 2014.
- [6] C. Wilhelm, Chemische Abhandlung von der Luft und dem Feuer, 1777.
- [7] M. Albert, Vannice, Kinetics of Catalytic, 2005.
- [8] J. Wanga, X. Guo « Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods » Journal of Hazardous Materials, 2020, Vol. 390.
- [9] N. Ayawei, A.N. Ebelegi, D. Wankasi « Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms » Department of Chemical Sciences, Niger Delta University, Wilberforce Island, Bayelsa State, Nigeria: Journal of Chemistry, 2017, Vol. 2017.

- [10]2. Gortler, Leon B. (1991). "Perkin and the Discovery of Mauve." *Journal of Chemical Education*, 68(2), 100–103.
- [11](Gibson, H. W. (1987). *The Rise of the Organic Chemistry Industry*. In: *The Chemical Tree: A History of Chemistry*. Heinemann Educational Books.)
- [12]IUPAC Gold Book – "Aniline"
- [13]Ray, S. S., & Okamoto, M. (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, 28(11), 1539–1641.
- [14]Hussain, F., Hojjati, M., Okamoto, M., & Gorga, R. E. (2006). Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: An overview. *Journal of Composite Materials*, 40(17), 1511–1575.
- [15]Ajayan, P. M., Schadler, L. S., & Braun, P. V. (2003). *Nanocomposite Science and Technology*. Wiley-VCH.
- [16]Mittal, V. (Ed.). (2010). *Polymer Nanotube Nanocomposites: Synthesis, Properties and Applications*. Wiley.
- [17]M. Y. Wing, Y. Zhongzhen, X. Xiaolin, Z. Qingxin et M. A. Jun, « Nanocomposites polymères et leurs applications », *HKIE Transactions*, vol. 10, no 4, pp. 67–73, 2003.
- [18]P. H. C. Camargo, K. G. Satyanarayana et F. Wypych, « Nanocomposites : synthèse, structure, propriétés et nouvelles opportunités d'application », *Materials Research*, vol. 12, no 1, pp. 1–39, 2009.
- [19]K. K. Chawla, « Composites à matrice métallique », dans *Matériaux composites*, Springer, 2012, pp. 197–248.
- [20]T. Hanemann et D. V. Szabó, « Composites polymère- nanoparticules : de la synthèse aux applications modernes », *Materials (Basel)*, vol. 3, no 6, pp. 3468–3517, 2010.

- [21]R. K. Gupta, E. Kennel et K.-J. Kim, Manuel des nanocomposites polymères, CRC Press, 2009.
- [22]M. C. Kuo, C. M. Tsai, J. C. Huang et M. Chen, « Composites de PEEK renforcés par des particules nanométriques de SiO₂ et Al₂O₃ », Materials Chemistry and Physics, vol. 90, no 1, pp. 185–195, 2005.
- [23]Hussain, F., Hojjati, M., Okamoto, M., & Gorga, R. E. (2006). Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: An overview. Journal of Composite Materials, 40(17), 1511–1575.
- [24]Chaudhry, Q., Castle, L., & Watkins, R. (2010). Nanocomposites with novel functional properties. Nanotechnology, Science and Applications, 3, 35, 45.
- [25]Zaman, I., Kuan, H. C., & Meng, Q. (2012). Mechanical and thermal properties of epoxy nanocomposites reinforced with nanoclays and carbon nanotubes. Materials Science and Engineering: A, 527(1–2), 299–306.
- [26]Tjong, S. C. (2006). Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. Materials Science and Engineering: R: Reports, 53(3– 4), 73–197.
- [27]Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., & Nigam, P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. Bioresource Technology, 77(3), 247– 255.
- [28]Forgacs, E., Cserhádi, T., & Oros, G. (2004). *Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review*. Environment International, **30(7)**, 953–971.
- [29]Nawaz, M. S., & Ahsan, M. (2000). *Comparison of physico- chemical, chemical, and biological methods for the removal of Reactive Black 5 from wastewater*. Journal of Hazardous Materials, **79(1-2)**, 37–49

- [30]Martine, N. M. (2017). Analyse d'un mélange binaire par spectrophotométrie.
- [31]Jenway. (s.d). **6850 UV/Visible Double Beam Spectrophotometer – Product Specifications**. *Bibby Scientific Limited*.
- [32]Eloi, A. (s.d.). *Introduction à la spectroscopie UV-Visible*. CultureSciences-Chimie.