



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة غرداية

Université de Ghardaïa

كلية العلوم والتكنولوجيا

Faculté des Sciences et de la Technologie

قسم هندسة الطرائق

Département de Génie de Procédés

Mémoire de fin d'étude, en vue de l'obtention du diplôme

Master

Domaine : *Génie des procédés*

Spécialité : *Génie chimique*

Thème

N°d'enregistrement

**Élimination d'un colorant textile (vert de malachite forme oxalate) par un matériau (MAGADIITE-Na)**

Présenté par :

Abir Laouar

Oulad Kouider Chaima Leila

Soutenu publiquement le 12 /06/2025

Devant le jury composé de :

M <sup>me</sup> Bouameur K	MC	Université Ghardaia	Président
M <sup>me</sup> K . Moulai	MAA	Université Ghardaia	Encadrant
Mr S.Aggoun	MAA	Université Ghardaia	Examineur
Mr S.Bencheikh	MCB	Université Ghardaia	Examineur

Année universitaire 2024/2025

# dédicace

Je dédie ce mémoire

A mes chers parents ma mère et mon père,

Pour leur patience, leur amour, leur soutien et leurs  
encouragements.

A mes frères.

A mes amies et mes camarades.

*Oulqad Kouider Chqj,9*

# إهداء

بسم الله الرحمن الرحيم  
الحمد لله الذي أحكم الصنع وأبدع ، وأجرى القدر وأوقع ، وسوى النفس وأقع ، وجعل للعلم نورا  
يتبع ، وللسعي دربا لا يقطع  
والصلاة والسلام على من أوتي جوامع الكلام ، وعلم الناس الحكمة والنظام ، سيدنا محمد وعلى آله  
وصحبه أهل الفضل والوثام  
: أما بعد

من قال أنا لها نالها  
وأنا لها وإن أبت رغما عنها أتيت بها  
لم تكن الرحلة قصيرة ولا ينبغي لها أن تكون ولم يكن الطريق محفوا بالتسهيلات أهدي ثمرة جهدي  
اليوم :

الى أبي  
سندي الأول ، رفيق دربي و صديق الطريق و داعمي في كل خطوة أخطوها ، النور الذي أضاء دربي و  
السراج الذي لا ينطفئ نوره أبدا و من سعى طوال حياته لتكون أفضل  
إلى أمي

الى من علمتني الأخلاق قبل الحروف ، الى الجسر الصاعد بي الى الجنة، من سهلت لي الشدائد بدعائها و  
احتضني قلبها قبل يدها سر قوتي و مصباح دربي

الى اخوتي  
من كانوا لصوتي صدى و لقوتي ظهرا و لضعفي مرفأ أمان من إقتسموا معي أعباء الطريق

ولا يفوتني أن أزجي شكري الجزيل لأساتذتي الأفاضل على مدار السنين من كانوا قبسا في طريقي ، و من  
أشعلوا في فكري شغف المعرفة

لكم مني كل الوفاء ، فأنتم بعد الله صناع هذا النور  
الى صديقاتي و عائلتي و كل من كان لي عوناً من قريب أو بعيد  
رفقاء الدرب ، الذين شاركوني النضال و الأمل و المواقف التي لا تنسى أقول أنتم أجمل فصول هذه  
الرحلة و أعلى محطاتها

و في الأخير أسأل الله أن ينفعنا بما علمنا و يعلمنا ما ينفعنا ما حيننا فله الحمد أولا و آخرأ

عبير لعور

# Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Génie des Procédés de l'Université de Ghardaïa. Je remercie sincèrement Madame K. MOULAI, qui a encadré ce mémoire, pour sa confiance, ses conseils, sa disponibilité et son aide tout au long de cette étude.

Je remercie aussi tous les membres du laboratoire pour leur accueil, leur soutien et leur collaboration pendant cette période.

Je remercie également les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail et pour leurs remarques et suggestions.

Je n'oublie pas toutes les personnes qui m'ont aidé, encouragé ou soutenu de près ou de loin durant ce travail, et je les en remercie chaleureusement.

Enfin, un grand merci à mes camarades du Master 2 Génie des Procédés – spécialité Génie Chimique, avec qui j'ai partagé cette belle expérience.

## **Résumé :**

Ce travail de recherche s'inscrit dans le cadre de la valorisation des matériaux microporeux pour le traitement des eaux contaminées par des colorants industriels, notamment le vert de malachite sous forme oxalate. L'étude a porté sur la magadiite, un phyllosilicate à structure lamellaire, modifiée par intercalation d'une molécule organique N-(1-naphthyl) éthane-1,2-diamine dihydrochloride dans le but d'améliorer ses capacités d'adsorption.

Afin d'atteindre notre objectif d'obtenir un rendement d'adsorption optimal, une étude des isothermes et de la cinétique d'adsorption a été réalisée. L'exploitation des isothermes a révélé que le processus d'adsorption peut être modélisé par les isothermes de Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkevich. Les paramètres optimaux étudiés incluent : la masse de l'adsorbant, le temps d'agitation, la concentration de la solution et le pH. La cinétique d'adsorption a été analysée à l'aide des modèles du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre.

L'étude des isothermes a montré une nette amélioration de la capacité maximale d'adsorption après intercalation : le modèle de Langmuir a donné une valeur de 323 mg/g contre 4,40 mg/g avant modification, et celui de Freundlich a révélé une augmentation significative du coefficient  $K_F$ .

Les résultats obtenus confirment l'intérêt de l'intercalation organique pour optimiser les propriétés adsorbantes de la magadiite, tant en efficacité qu'en sélectivité. Ce matériau modifié représente ainsi une alternative prometteuse pour l'élimination durable des colorants dans les effluents industriels.

**Mots clés :** L'eau polluée, Magadiite-Na, Molécules organiques, isothermes adsorption, cinétique d'adsorption.

## **Abstract:**

This research work is part of the valorization of microporous materials for the treatment of water contaminated by industrial dyes, particularly malachite green in its oxalate form. The study focused on magadiite, a lamellar-structured phyllosilicate, modified through the intercalation of an organic molecule N-(1-naphthyl) éthane-1,2-diamine dihydrochloride in order to enhance its adsorption capacity.

In order to achieve our objective of obtaining an optimal adsorption yield, a study of adsorption isotherms and kinetics was carried out. The analysis of the isotherms revealed that the adsorption process can be modeled using the Langmuir, Freundlich, and Dubinin–Radushkevich isotherms. The optimal parameters studied include: the mass of the adsorbent, agitation time, solution concentration, and pH. Adsorption kinetics were analyzed using the pseudo-first-order and pseudo-second-order models.

The study of adsorption isotherms showed a clear improvement in the maximum adsorption capacity following intercalation: the Langmuir model yielded a value of 323 mg/g compared to 4.40 mg/g before modification, and the Freundlich model revealed a significant increase in the  $K_F$  coefficient.

The results confirm the effectiveness of organic intercalation in optimizing the adsorptive properties of magadiite, both in terms of efficiency and selectivity. The modified material thus represents a promising and sustainable alternative for the removal of dyes from industrial effluents.

**Keywords:** Polluted water, Magadiite-Na, Organic molecules, adsorption isotherms, adsorption kinetics.

## ملخص :

يندرج هذا البحث ضمن جهود تبيين المواد الميكرومسامية لمعالجة المياه الملوثة بالأصباغ الصناعية، مع التركيز بشكل خاص على اكسالات الأخضر المالاثيت. تم في هذه الدراسة استخدام مادة المغاديب، وهي ذات بنية صفائحية، تم تعديلها من خلال التداخل (التركيب البيني) مع الجزيء العضوي N-(1-naphthyl) ethane-1,2-diamine dihydrochloride بهدف تعزيز قدرتها على الامتزاز.

ولتحقيق هدفنا المتمثل في الوصول إلى مردودية امتزاز مثالية، أُجريت دراسة للإيزوثرمات (نماذج التوازن) والحركية الخاصة بعملية الامتزاز. أظهرت نتائج تحليل الإيزوثرمات أن سلوك الامتزاز يمكن تمثيله من خلال نماذج لانغموير، فريندلش، وديوبينين-رادوشكيفيتش. وتمت دراسة تأثير عدة عوامل مثل: كتلة المادة، زمن التحريك، تركيز المحلول، ودرجة الحموضة (pH).

أظهرت دراسة الإيزوثرمات تحسناً ملحوظاً في السعة القصوى للامتزاز بعد التعديل، حيث بلغ وفق نموذج لانغموير 323 ملغ/غ، مقارنةً بـ 4.40 ملغ/غ قبل التعديل، كما أظهر نموذج فريندلش ارتفاعاً ملحوظاً في معامل KF، مما يدل على زيادة فعالية المادة في الامتزاز بعد التداخل العضوي.

**الكلمات المفتاحية:** المياه الملوثة، ماغاديب Na<sup>-</sup>، الجزيئات العضوية، متوازنات الامتزاز، حركية الامتزاز.

## Liste des figures

Figure I-1: Structure générale des phyllosilicates .....	5
Figure I-2: Couche octaédrique .....	6
Figure I-3 : Représentation d'un tétraèdre de silicium (a) et (b) agencement de tétraèdres en couche tétraédrique .....	7
Figure I-4: Feuillet de type T.O. ou 1: 1 .....	7
Figure I-5: feuillet de type T.O.T. ou 2 :1.....	8
Figure I-6: Diffractogramme des rayons X de la magadiite-Na.....	18
Figure I-7: Morphologies de magadiite-Na par Microscopie électronique à balayage.....	18
Figure I-8: Spectre infrarouge de la magadiite-Na.....	19
Figure II-1 Principales méthodes utilisées pour éliminer les polluants de l'eau.....	26
Figure II-2 modèle d'adsorption monocouche .....	41
Figure III-1: Etapes de synthèse Magadiite-Na.....	57
Figure III-2: Profil de calcination thermique. ....	59
Figure III-3: Procédure d'intercalation par la molécule organique.....	60
Figure III-4: Procédure d'extraction de colorant .....	63
Figure III-5: Courbe d'étalonnage de Spectrophotomètre UV-Visible de vert de malachite . ....	64
Figure IV-1 : Influence de la masse d'adsorbant sur l'élimination du vert de malachite .....	68
Figure IV-2 : Influence de Temps d'agitation sur l'élimination de vert de malachite.....	69
Figure IV-3 : influence de la concentration sur l'élimination de vert de malachite .....	71
Figure IV-4: Influence de PH sur l'élimination de vert de malachite.....	72
Figure IV-5 : modèle cinétique pseudo première ordre pour l'adsorption du vert de malachite. .	73
Figure IV-6: modèle cinétique pseudo second ordre pour l'adsorption du vert de malachite. ....	74
Figure IV-7 : l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption de vert de malachite .....	75
Figure IV-8 : l'isotherme de Freundlich pour l'adsorption de vert de malachite . ....	76
Figure IV-9 : l'isotherme de Dubinin-Radushkevich pour l'adsorption du vert de malachite . ....	77
Figure IV-10: le graphe de $q_e$ en fonction de $C_e$ .....	79

Figure IV-11 : modèle cinétique pseudo première ordre pour l'adsorption par Magadiite intercalé par molécule organique. ....	79
Figure IV-12: modèle cinétique pseudo deuxième ordre pour l'adsorption par Magadiite intercalé par molécule organique . ....	80
Figure IV-132 : l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption . ....	82
Figure IV-14:l'isotherme de Freundlich pour l'adsorption.....	83
Figure IV-15: l'isotherme de Dubinin-Radushkevich pour l'adsorption.....	84

### Liste des tableaux :

Tableau I-1 : formule chimique des phyllosilicates .....	9
Tableau I-2 : classification des structures cristallines des phyllosilicates lamellaires selon Liebau	10
Tableau I-3:Classification des phyllosilicates lamellaires selon le type de feuillet.....	11
Tableau I-4:Modèles de structure proposés pour la magadiite-Na. ....	16
Tableau II-1: Types de pollution des eaux continentales, nature des polluants et sources d'origine	25
Tableau II-2 :Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.	29
Tableau II-3 :les propriétés physico-chimiques de Vert Malachite (Srivastava, Sinha et al. 2004)	35
Tableau III-1:les sources de réactif menant à la synthèse de Magadiite .....	55
Tableau IV-1 : Résultats de détermination la masse optimal de matériau .....	67
Tableau IV-2 :résultats de Détermination du temps d'agitation optimale d'élimination de vert de malachite . ....	69
Tableau IV-3 : Les résultats de l'influence de la concentration initiale de vert de malachite . ...	70
Tableau IV-4: Résultats de l'influence de PH sur l'adsorption .....	72
Tableau IV-5 : résultats d'étude des isothermes d'adsorption. ....	75
Tableau IV-6: $q_e$ (mg/g) en fonction de la concentration.....	78
Tableau IV-7 : Résultats de l'étude cinétique .....	79
Tableau IV-8:résultats modèle cinétique pseudo première ordre et second ordre. ....	81

# Liste des abréviations

<i>BET</i>	<i>Méthode Brunauer–Emmett–Teller</i>
<i>XRD</i>	<i>Diffraction des rayons X</i>
<i>FTIR</i>	<i>Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier</i>
$C_0$	<i>Concentration initiale du polluant mg/L</i>
$C_e$	<i>Concentration à l'équilibre mg/L</i>
$R^2$	<i>Coefficient de corrélation</i>
$q_e$	<i>Quantité adsorbée à l'équilibre mg/g</i>
$q_m$	<i>Capacité maximale d'adsorption mg/g</i>
$x/m$	<i>Quantité de soluté adsorbée (mg) par gramme de solide exprimée en mg/g</i>
$m$	<i>Masse de l'adsorbant utilisé g</i>
$t$	<i>Temps de contact min</i>
$k_1$	<i>Constante cinétique du pseudo-premier ordre 1/min</i>
$k_2$	<i>Constante cinétique du pseudo-deuxième ordre g/(mg·min)</i>
$E$	<i>Énergie moyenne d'adsorption kJ/mol</i>
$K'$	<i>Constante liée à l'énergie d'adsorption mol<sup>2</sup>/kJ<sup>2</sup></i>
$\beta$	<i>Constante d'énergie de Dubinin–Radushkevich mol<sup>2</sup>/J<sup>2</sup></i>
$\varepsilon$	<i>Potentiel de Polanyi</i>

# Tableau des matières

Introduction Générale .....	2
<b>I. CHAPITRE : Généralités sur les phyllosilicates.....</b>	<b>4</b>
I.1 Introduction : .....	5
I.2 Structure des phyllosilicates : .....	5
I.2.1 Couche octaédrique : .....	5
I.2.2 Couche tétraédrique : .....	6
I.3 Types structuraux des phyllosilicates : .....	7
I.3.1 Phyllosilicate de type T.O. ou 1:1 : .....	7
I.3.2 Phyllosilicates de type T.O.T. ou 2 :1 .....	8
I.4 Formule chimique des phyllosilicates lamellaires : .....	8
I.5 Classification des phyllosilicates lamellaires : .....	9
I.5.1 Classification des phyllosilicates lamellaires dans le système de Liebau : .....	9
I.5.2 Classification des phyllosilicates lamellaires selon le type de feuillet : .....	10
I.6 Propriétés des phyllosilicates : .....	12
I.6.1 Adsorption : .....	12
I.6.2 Échange ionique : .....	12
I.6.3 Acidité : .....	13
I.6.4 Catalyse : .....	13
I.7 Magadiite : .....	13
I.7.1 Historique de la magadiite : .....	13
I.7.2 Modèles structuraux de la magadiite-Na : .....	14
I.7.3 Caractérisations de la magadiite-Na : .....	17
I.8 Application des phyllosilicates lamellaires : .....	20
I.8.1 Application environnementale : .....	20
I.9 Conclusion : .....	21
<b>II. CHAPITRE : Eau et environnement .....</b>	<b>22</b>
II.1 Introduction : .....	23

II.2	pollution des eaux :	23
II.2.1	Classification géographique de la pollution de l'eau :	23
II.2.2	Classification selon l'origine de la pollution :	24
II.2.3	Principaux polluants de l'eau :	25
II.2.4	Traitement des eaux usées.....	25
II.3	Les colorants :	27
II.3.1	Historique des colorants :	27
II.3.2	Classification des colorants :	28
II.3.3	Classification selon la constitution chimique :	30
II.3.4	Classification tinctoriale :	31
II.3.5	Propriétés physico – chimiques de colorant étudié :	33
II.3.6	Utilisations du vert malachite.....	35
II.3.7	Toxicité et impact environnemental des colorants(Garg, Kumar et al. 2004).	36
II.4	Adsorption :	37
II.4.1	Types d'adsorption:.....	37
II.4.2	Paramètres influençant l'adsorption :	39
II.4.3	Mécanismes d'adsorption :	40
II.4.4	Étapes de diffusion.....	40
II.5	Isothermes d'adsorption :	41
II.5.1	Isotherme de Langmuir :	41
II.5.2	Isotherme de Freundlich(Boulahoual 2023) :	42
II.5.3	Isotherme de BET (Brunauer–Emmett–Teller)(Boulahoual 2023) :	42
II.5.4	Isotherme de Temkin(Boulahoual 2023) :	43
II.5.5	Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D–R) :(Boulahoual 2023) :	44
II.6	Cinétique d'adsorption :	44
II.6.1	Modèle du pseudo-premier ordre (PPO)(Ahmaruzzaman 2022) :	44
II.6.2	Modèle du pseudo-second ordre (PSO)(Ahmaruzzaman 2022) .....	45
II.7	Les grands types d'adsorbants physiques :	45
II.7.1	Charbons actifs :	45
II.7.2	.Zéolithes :	46
II.7.3	Alumines activées :	46

II.7.4	Gels de silice : .....	46
II.8	Conclusion.....	46
<b>III.</b>	<b>Chapitre : Matériel et Méthodes.....</b>	<b>51</b>
III.1	Introduction : .....	55
III.2	Synthèse de Magadiite-Na : .....	55
III.2.1	Réactifs utilisés : .....	55
III.3	Protocole de synthèse de la Magadiite-Na : .....	56
III.3.1	Préparation de la solution de synthèse : .....	56
III.3.2	Mûrissement de l'hydrogel : .....	56
III.3.3	Cristallisation hydrothermale : .....	56
III.3.4	Récupération du produit final : .....	57
III.3.5	Intercalation et pontage .....	57
III.3.6	Profil de calcination .....	58
III.3.7	Intercalation par la molécule organique : .....	59
III.4	Structure et propriétés de la molécule organique : .....	60
III.5	Préparation de la solution « adsorbat » : .....	61
III.6	La loi de Beer Lambert : .....	61
III.7	Rendement : .....	62
III.8	Protocole expérimentale d'élimination de vert de malachite : .....	62
III.8.1	Les expériences d'adsorption : .....	62
III.8.2	Etablissement la courbe d'étalonnage : .....	63
III.8.3	Détermination la masse optimale de matériaux : .....	64
III.8.4	Détermination du temps de contact optimale d'élimination de vert de malachite : 64	
III.8.5	L'influence de la concentration initiale vert de malachite : .....	65
III.8.6	L'influence de pH du milieu : .....	65
III.9	Conclusion : .....	65
<b>IV.</b>	<b>Chapitre :Résultats et discussion .....</b>	<b>66</b>
IV.1	Introduction : .....	67
IV.2	Résultats d'élimination d'oxalate de vert de malachite : .....	67
IV.2.1	Masse optimale : .....	67
IV.2.2	Temps de contact : .....	68

IV.2.3	Concentration initiale : .....	70
IV.2.4	pH : .....	72
IV.3	Etude cinétique : .....	73
IV.3.1	Modèle de pseudo – première- ordre (ppo) : .....	73
IV.3.2	Modèle du pseudo –second- ordre (PSO) : .....	74
IV.4	Etude de l'isotherme d'adsorption : .....	75
IV.4.1	Isotherme Langmuir : .....	75
IV.4.2	Isotherme Freundlich: .....	76
IV.4.3	Isotherme Dubinin-Radushkevich: .....	77
IV.5	Résultats d'élimination du vert de malachite par Magadiite intercalé par molécule organique : .....	78
IV.5.1	Concentration : .....	78
IV.5.2	Etude cinétique : .....	79
IV.6	Etude de l'isotherme d'adsorption : .....	82
IV.6.1	Isotherme de Langmuir : .....	82
IV.6.2	Modèle de Freundlich : .....	83
IV.6.3	Modèle de Dubinin–Radushkevich : .....	84
IV.7	Conclusion.....	85
<b>V.</b>	<b>Conclusion générale : .....</b>	<b>86</b>
	<b>Perspectives .....</b>	<b>88</b>
	<b>Références .....</b>	<b>90</b>
	<b>Annexes .....</b>	<b>98</b>



# *Introduction Générale*

## Introduction générale

---

La pollution de l'eau constitue aujourd'hui l'un des enjeux environnementaux majeurs à l'échelle mondiale, représentant une menace sérieuse pour les écosystèmes aquatiques ainsi que pour la santé humaine (Leveque1996). Ce phénomène est fortement aggravé par l'industrialisation massive et le rejet continu de substances polluantes dans le milieu naturel (Owa014). Parmi ces polluants, les composés organiques (Moulai, Boukhari et al. 2024) notamment les colorants synthétiques (Amirat 2016), figurent parmi les plus persistants et dangereux en raison de leur résistance à la dégradation biologique. Ces substances sont largement utilisées dans de nombreuses industries telles que le textile (Institut Français de la 2024) , la papeterie (Global Market 2024), la cosmétique(Sophim 2024), la tannerie (Global Market 2024), l'industrie pharmaceutique et les établissements hospitaliers (Hachemaoui 2021; Davidova-Gerzova, Dolejska et al. 2023), et sont souvent déversées dans les eaux usées sans traitement préalable (Desjardins 1997), entraînant des conséquences écologiques et sanitaires préoccupantes (Constant 2023).

Le vert de malachite, l'un des colorants les plus utilisés dans l'industrie textile pour la teinture du soie , du cuivre ... .est connu pour ses effets toxiques potentiels : il peut provoquer des brûlures oculaires, des troubles respiratoires lors de son inhalation et, en cas d'ingestion, des symptômes sévères tels que nausées, vomissements, sueurs abondantes et sensation de brûlure. Face à ces risques, le traitement des effluents contenant des colorants est devenu une nécessité (Culp and Beland 1996; Khan, Dahiya et al. 2021). Parmi les différentes techniques existantes, l'adsorption s'impose comme une méthode efficace, simple à mettre en œuvre et économiquement avantageuse (Ghoul 2023). Dans cette optique, notre travail de recherche porte sur l'étude de l'élimination de l'oxalate de vert de malachite en solution aqueuse par adsorption sur un matériau microporeux synthétique, la magadiite-Na, intercalée par une molécule organique N-(1-naphthyl) éthane-1,2-diamine dihydrochloride.

Dans quelle mesure l'intercalation organique de la magadiite permet-elle d'optimiser l'adsorption du vert de malachite oxalate ? Et comment cette modification structurelle influence-t-elle la capacité et la cinétique d'adsorption du matériau ?

# Introduction générale

---

Ce mémoire s'articule autour de quatre chapitres abordant respectivement :

## Chapitre I : Généralités sur les phyllosilicates

Ce chapitre présente les différents types de structures des phyllosilicates ainsi que leurs principales applications dans divers domaines.

## Chapitre II : Eau et environnement

Il aborde la problématique de la pollution des eaux, met l'accent sur les colorants industriels et analyse leur impact sur l'environnement.

## Chapitre III : Matériels et méthodes d'analyses

Ce chapitre décrit les différentes méthodes de préparation des matériaux utilisés pour l'adsorption de polluant l'oxalate de vert de malachite.

## Chapitre IV : Analyse et discussion des résultats obtenus

Les résultats expérimentaux sont présentés, interprétés et discutés en lien avec les objectifs de l'étude et les données de la littérature.

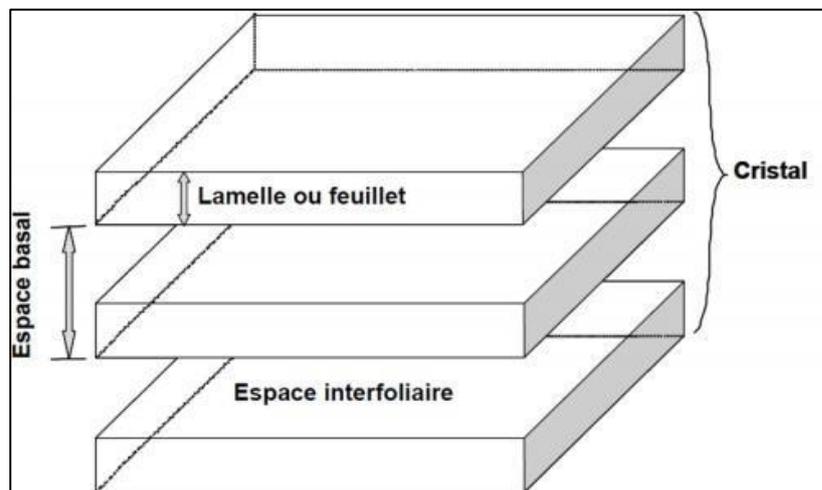
# **CHAPITRE : Généralités sur les phyllosilicates**

### ***1.1 Introduction :***

Les polysilicates lamellaires naturels forment une famille minéralogique actuellement constituée de six membres : la kenyaïte, la magadiïte, la makatite, la kanémitte, l'ilérite (également appelée octosilicate) et la sihydrite, cette dernière correspondant à la forme naturelle acidifiée de la magadiïte. Il s'agit de composés siliceux présents à l'état naturel, bien que leur occurrence soit relativement rare en raison des conditions alcalines particulières nécessaires à leur formation. Toutefois, ces minéraux peuvent être synthétisés en laboratoire, ce qui en facilite l'étude et permet leur valorisation (Ouali, 2001). Ce chapitre sera consacré à la définition, aux applications, à la structure et à la réactivité de ces composés.

### ***1.2 Structure des phyllosilicates :***

Les cristallites de phyllosilicates sont constituées d'un empilement parallèle de feuillets élémentaires, dont l'ossature est principalement formée d'ions oxygène et hydroxyle. Les cations, de taille significativement plus réduite, s'insèrent quant à eux dans les cavités de ce réseau structural (Bensaha 2018).



***Figure 0-1: Structure générale des phyllosilicates (Khelifi, Mehrez et al. 2018)***

#### ***1.2.1 Couche octaédrique :***

La couche octaédrique, désignée par l'abréviation *Oc*, est disposée parallèlement à la couche tétraédrique et se compose d'un agencement régulier d'octaèdres formant une couche plane. L'aluminium ( $Al^{3+}$ ) y occupe généralement la position cationique la plus fréquente, bien que le magnésium ( $Mg^{2+}$ ) puisse également s'y trouver. Cette

couche est structurée autour de deux plans anioniques, constitués d'ions hydroxyle ( $OH^-$ ) ou oxyde ( $O^{2-}$ ), encadrant un plan cationique central. L'ensemble est stabilisé par la mise en commun des ions  $OH^-$  et  $O^{2-}$  entre les octaèdres et les tétraèdres, assurant une liaison forte via les oxygènes apicaux (Bensaha 2018).

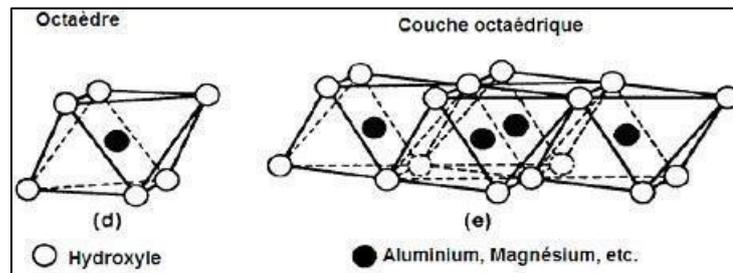
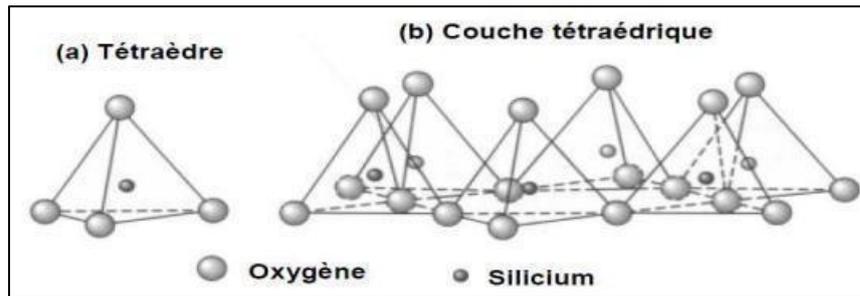


Figure 0-2: Couche octaédrique (Bensaha 2018).

### 1.2.2 Couche tétraédrique :

Dans chaque couche tétraédrique, un atome de silicium occupe la position centrale d'un tétraèdre, entouré de manière équidistante par quatre atomes d'oxygène ou d'hydroxyle. Ces tétraèdres de silice s'organisent selon un réseau hexagonal qui se prolonge indéfiniment, formant ainsi une feuille de composition  $4Si(OH)$ . La diversité des minéraux argileux résulte des différentes combinaisons possibles entre la feuille octaédrique d'alumine et la feuille tétraédrique de silice, ainsi que des modifications apportées à cette structure de base, générant une large gamme de minéraux aux propriétés distinctes (Khelifi, Mehrez et al. 2018).



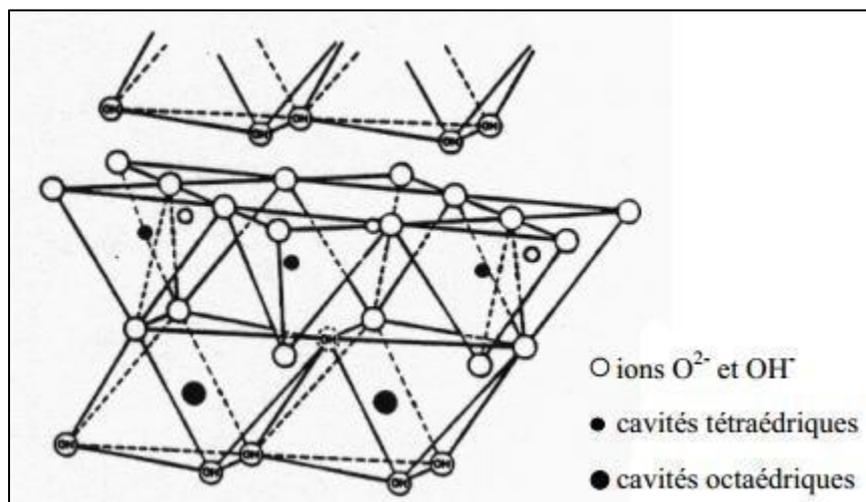
*Figure 0-3 : Représentation d'un tétraèdre de silicium (a) et (b) agencement de tétraèdres en couche tétraédrique (Assaad 2014)*

### ***I.3 Types structuraux des phyllosilicates :***

Les phyllosilicates se déclinent en plusieurs types, dont les plus couramment utilisés présentent soit une structure de type T.O. (tétraèdre–octaèdre), soit une structure de type T.O.T. (tétraèdre–octaèdre–tétraèdre). La couche octaédrique résulte de l'empilement de deux plans compacts, tandis que la couche tétraédrique se forme par l'agencement d'un plan hexagonal sur un plan compact (Assaad 2014)

#### ***I.3.1 Phyllosilicate de type T.O. ou 1:1 :***

Le feuillet est formé par l'empilement d'une couche octaédrique et d'une couche tétraédrique, partageant un plan compact d'ions oxyde ( $O^{2-}$ ) et hydroxyle ( $OH^-$ ). (voir Figure I.4). L'épaisseur de ce type de feuillet est de l'ordre de 7 Å. (Khalfaoui 2012)



*Figure 0-4: Feuillet de type T.O. ou 1: 1. (Khalfaoui 2012)*

### I.3.2 Phyllosilicates de type T.O.T.ou 2 :1

Dans ce type de structure, le feuillet résulte de l'intercalation d'une couche octaédrique entre deux couches tétraédriques. L'empilement est assuré par la mise en commun de deux plans compacts constitués d'ions oxyde ( $O^{2-}$ ) et hydroxyle ( $OH^-$ ). (Figure I.5) L'épaisseur de ce type de feuillet est de l'ordre de 9,5 Å. (Khalifaoui 2012)

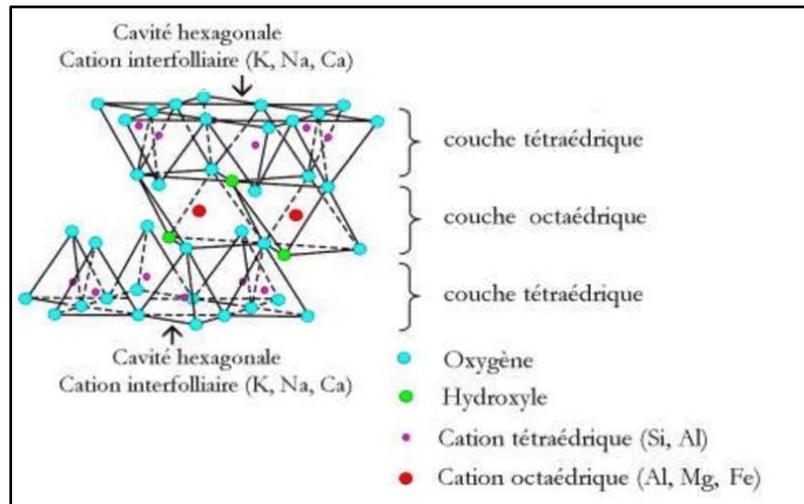


Figure 0-5: feuillet de type T.O.T.ou 2 :1. (Khalifaoui 2012)

### I.4 Formule chimique des phyllosilicates lamellaires :

La série des phyllosilicates lamellaires hydratés de sodium, communément appelés silicates en feuillets, est caractérisée par une formule chimique générale de type :  $Na_2O \cdot (4-22)SiO_2 \cdot (5-10)H_2O$ . (Brindley 1981; Renou 2006; Khalifaoui 2012; Moussaoui 2014; Madejová and Komadel 2020).

**Tableau 0-1 : formule chimique des phyllosilicates (Brindley 1981; Madejová and Komadel 2020)**

<i>Phyllosilicates lamellaires</i>	<i>Formule chimique</i>	<i>Espacements basal (Å)</i>
<i>Kanemite</i>	$NaHSi_2O_5 \cdot 3H_2O$	10.2
<i>Makatite</i>	$Na_2Si_4O_{10} \cdot 5H_2O$	9.0
<i>Octosilicate</i>	$Na_2Si_8O_{17} \cdot 11H_2O$	11
<i>Magadiite- Na</i>	$Na_2Si_{14}O_{29} \cdot 11H_2O$	15.6
<i>Sihydrite</i>	$3 SiO_2 \cdot H_2O$	14.5
<i>Kenyaite</i>	$Na_2Si_{22}O_{45} \cdot 10H_2O$	19.7

### ***1.5 Classification des phyllosilicates lamellaires :***

#### ***1.5.1 Classification des phyllosilicates lamellaires dans le système de Liebau :***

Liebau a proposé une classification structurale des silicates en feuillets en les situant par rapport aux autres matériaux siliciques et aluminosiliciques. Cette classification, présentée dans le Tableau I.2, place les silicates en feuillets dans la catégorie des phyllosilicates, caractérisés par une organisation bidimensionnelle. Ces composés se distinguent les uns des autres par la structure de leur complexe anionique — c'est-à-dire l'unité structurale répétitive au sein du réseau cristallin — ainsi que par le nombre d'atomes d'oxygène impliqués dans les liaisons pontantes (Liebau 1985)

**Tableau 0-2 : classification des structures cristallines des phyllosilicates lamellaires selon Liebau(Liebau 1985)(Krüger, Kampf et al. 2024)**

Dimension de la structure	Structure de silicates	Rapporte O/Si	Complexe anionique	N° oxygène pontant
0	Nésosilicate	4.0	[SiO <sub>4</sub> ] <sup>4-</sup>	0
	Double tétrasilicates	3.5	[Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sup>6-</sup>	1
	Cycle à 3 tétraèdres (S3R)	3.0	[Si <sub>3</sub> O <sub>9</sub> ] <sup>6-</sup>	2
1	Mono chaîne silicate	3.0	[SiO <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup>	2
	Double chaînes silicates	2.75	[Si <sub>4</sub> O <sub>11</sub> ] <sup>6-</sup>	2
2	Kanemite	2.5	[Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ] <sup>4-</sup>	3
	Octosilicate	2.25	[Si <sub>8</sub> O <sub>18</sub> ] <sup>4-</sup>	3.5
	Magadiite	2.17	[Si <sub>12</sub> O <sub>26</sub> ] <sup>4-</sup>	3.67
	Kenyaite	2.1	[Si <sub>20</sub> O <sub>42</sub> ] <sup>4-</sup>	3.8
3	Structures Silicique	2.0	[SiO <sub>2</sub> ]	4

### ***1.5.2 Classification des phyllosilicates lamellaires selon le type de feuillet :***

Les silicates lamellaires peuvent être classés en deux grandes catégories : les silicates lamellaires simples et ceux à couches multiples. Ces derniers se distinguent principalement des premiers par une épaisseur de feuillet silicaté plus importante (Garvie, Groy et al. 1999; Marler, Gies et al. 2021).

La classification est donnée dans le tableau I -3.

**Tableau 0-3: Classification des phyllosilicates lamellaires selon le type de feuillet.**  
(Garvie, Groy et al. 1999; Marler, Gies et al. 2021)

<i>Type de silicates en feuillet</i>	<i>Nom</i>	<i>Composition</i>	<i>Structure</i>
<b>Simple</b>	<i>Kanemite</i>	$NaHSi_2O_5,$	6-MR
	<i>Makatite</i>	$3H_2O$	6-MR
	<i>Salinait</i>	$Na_2H_2Si_4O_{10},$	6-MR
	$KHSi_2O_5$	$4H_2O NaLiSi_2O_5,$	6-MR
	$Li_2Si_2O_5$	$2H_2O KHSi_2O_5 Li_2Si_2O_5$	6-MR
	$Rb_2Si_2O_5$	$Rb_2Si_2O_5$	4-, 6-, 12-
	$K_{1.33}Na_{0.67}Si_2O_5$	$K_{1.33}Na_{0.67}Si_2O_5$	4-, 6-, 8-MR
	$CsHSi_3O_7$	$CsHSi_3O_7$	4-, 6-MR
<b>Multiple</b>	<i>Octosilicate</i>	$Na_8Si_32O_{68}, 36H_2O$	4-, 5-, 8-MR
	<i>Magadiite</i>	$Na_2Si_{14}O_{29}, 11H_2O$ $Na_2Si_{22}O_{45}, 10H_2O$	5-, 6-MR 5-, 6-MR
	<i>Kenyaite HLS</i>	$(NMe_4)_2Na_2[Si_{10}O_{20}(OH)_4]$ $, 5.53H_2O$	4-MR
	<i>AMH-3</i>	$Na_8Sr_8Si_{32}O_{76}, 16H_2O$	4-, 8-MR

Celui-ci montre que la magadiite est constituée de feuillets silicate à couches multiples. (Sassi 2005) Ces derniers sont formés par l'agencement dans l'espace de cycles à 5 (5-MR) et à 6 (6-MR) tétraèdres. (Sassi, Gramlich et al. 2003)

## ***1.6 Propriétés des phyllosilicates :***

### ***1.6.1 Adsorption :***

Les phyllosilicates présentent une capacité remarquable à former des complexes lamellaires par insertion de molécules d'eau ou de composés organiques dans l'espace interfoliaire. Ce phénomène, connu sous le nom de gonflement, se traduit par une augmentation du paramètre  $c$  de la maille cristalline. Il dépend de plusieurs facteurs : la charge portée par le feuillet, sa localisation ainsi que la nature des cations interfoliaires utilisés pour la compensation de charge (Tian, Luo et al. 2024).

Les cations divalents tels que  $Mg^{2+}$  ou  $Ca^{2+}$  facilitent l'adsorption d'eau dans les interlamelles en formant des macro-cations hydratés. Ce processus peut entraîner une augmentation du paramètre  $c$  pouvant atteindre environ 16 Å. L'introduction de molécules organiques dans les interfolies confère, quant à elle, un caractère hydrophobe aux phyllosilicates, et peut porter le paramètre  $c$  jusqu'à environ 19 Å. Les phyllosilicates présentant de telles capacités de gonflement appartiennent à la famille des smectites (Dwivedi and Prasad 2023).

### ***1.6.2 . Échange ionique :***

Les phyllosilicates lamellaires, tels que la magadiite, présentent une aptitude particulière à l'échange ionique au niveau des cations interfoliaires. Ce processus permet de substituer les ions sodium présents entre les feuillets par divers types de cations, notamment des protons, des cations organiques de type alkylammonium, ainsi que des cations inorganiques tels que ceux des métaux alcalins, alcalino-terreux (magnésium, calcium, potassium) et certains métaux de transition ou terres rares (platine, cobalt, europium, argent) (Bolt 1976).

L'un des premiers exemples étudiés d'échange ionique sur les polysilicates lamellaires concerne le remplacement des ions sodium de la magadiite par des protons, conduisant à la formation de l'acide silicique correspondant. Par ailleurs, divers cations organiques, notamment les alkylammoniums, triméthylalkylammoniums, diméthylalkylammoniums et dérivés d'alkylpyridinium, ont également été insérés dans l'espace interfoliaire de la magadiite par le biais de cette même réaction d'échange cationique (Mateti, Malgras et al. 2023).

### ***1.6.3 Acidité :***

L'acidité d'un phyllosilicate est liée à la substitution des ions silicium de la couche tétraédrique par des ions aluminium. Deux types d'acidité existent dans les phyllosilicates. La première acidité, dite de Bronsted, provient soit de la présence de protons dans l'espace interfoliaire pour compenser la charge du feuillet, soit de la dissociation des molécules d'eau entourant les cations de compensation. L'acidité est d'autant plus forte que les molécules d'eau sont plus proches des cations et par conséquent plus polarisées, c'est-à-dire que les cations de compensation sont plus petits et plus chargés. (Liu and Zhang 2013) La seconde acidité, dite de Lewis, est moins répandue dans les phyllosilicates. Celle-ci provient d'un aluminium en coordination trigonale, dont l'existence est due à des défauts des lignes de rupture de la structure du feuillet. Un tel ion aluminium est un accepteur doublet électronique. (Tournassat, Lanson et al. 2022)

### ***1.6.4 Catalyse :***

La catalyse hétérogène joue un rôle central dans de nombreux procédés de l'industrie chimique. Les catalyseurs solides les plus couramment employés sont constitués d'aluminosilicates ou d'oxydes métalliques. Les phyllosilicates lamellaires, bien que moins répandus dans ce domaine, représentent une classe intéressante de solides poreux pour des applications catalytiques spécifiques.

En particulier, les phyllosilicates acidifiés, tels que la magadiite-H et la kenyaite-H, ont démontré leur efficacité dans les réactions de transformation des hydrocarbures. Leur utilisation en tant que catalyseurs « pontés » est notable, car elle met en valeur leurs propriétés acides marquées ainsi qu'une sélectivité accrue, attribuables à leur structure poreuse et à la nature spécifique de leurs surfaces (Lagaly, Beneke et al. 1975; Lyoubi 2020).

## ***1.7 Magadiite :***

### ***1.7.1 Historique de la magadiite :***

La magadiite est un silicate naturel rare, découvert en 1967 par Eugster dans le lit du lac Magadi au Kenya, en même temps que la kenyaite (McAtee, House et al. 1968).

Des gisements supplémentaires ont par la suite été identifiés dans l'Oregon et en Californie .

La magadiite sodique (magadiite-Na) appartient à la famille des polysilicates hydratés, tout comme la makatite (également isolée dans le lac Magadi ), la kanemite, l'octosilicate et la kenyaite(Mekatel, Nouali et al. 2011).

Ces matériaux présentent une structure typique composée de feuillets silicatés séparés par des cations sodium hydratés. Ces derniers assurent la neutralité de la charpente anionique silicatée et sont facilement échangeables en solution, conférant à ces solides des propriétés remarquables en matière d'échange ionique et d'interactions moléculaires. Chaque membre de cette famille se distingue par une composition chimique propre ainsi qu'une distance interréticulaire spécifique ( $d_{001}$ ), généralement comprise entre 0,9 et 2 nm, comme le montre le Tableau I.1.

Parmi ces composés, seule la structure cristalline de la makatite a été déterminée de manière précise par diffraction des rayons X sur monocristal, un travail réalisé par Annehed et collaborateurs en 1980 (Annehed and Falth 1980; Annehed, Falth et al. 1982).

Depuis, l'avènement de techniques analytiques avancées, telles que la résonance magnétique nucléaire du solide à haute résolution avec rotation à l'angle magique (RMN MAS), a permis de proposer des modèles structuraux pour d'autres membres de la série (Almond, Harris et al. 1997; Dos Santos, de Assis et al. 2022).

Par ailleurs, l'application de la méthode de Rietveld à des diffractogrammes de rayons X sur poudre a conduit à la résolution des structures de la kanemite et du matériau RUB-18 (également appelé octosilicate ou ilerite) (El-Desouky and El-Bindary 2024).

### ***1.7.2 Modèles structuraux de la magadiite-Na :***

Plusieurs modèles structuraux ont été proposés pour décrire la magadiite-Na, chacun fondé sur des résultats expérimentaux spécifiques, principalement issus de la résonance magnétique nucléaire du  $^{29}\text{Si}$  (RMN  $^{29}\text{Si}$ ) du solide, et sur des analogies structurales avec des composés apparentés.

Le modèle de Schwieger, basé sur l'analyse RMN  $^{29}\text{Si}$  et sur la structure cristalline de la makatite [40], postule que le feuillet silicaté de la magadiite est constitué d'un

empilement de trois feuillets de makatite liés entre eux, formant ainsi une superstructure lamellaire. Ce modèle prédit un espacement interfoliaire de 19,14 Å, supérieur à la valeur expérimentale observée pour la magadiite-Na, qui est de 15,6 Å. Cette divergence remet en question la validité du modèle pour représenter fidèlement la structure réelle du matériau (Chitour 1981).

Le modèle de Pinnavaia, également fondé sur des données de RMN  $^{29}\text{Si}$ , propose une architecture constituée de couches contenant des feuillets doubles de tétraèdres de silice de type  $\text{Si}(\text{OSi})_4$ , dont environ 25 % sont inversés pour former des unités  $\text{HOSi}(\text{OSi})_3$  (Pinnavaia, Johnson et al. 1986).

Ce modèle offre une meilleure concordance avec les données expérimentales disponibles à ce jour.

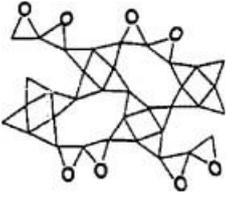
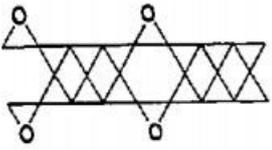
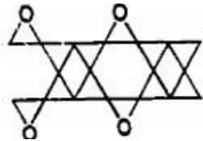
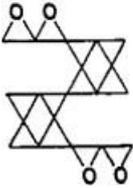
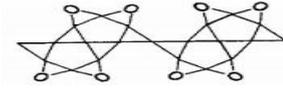
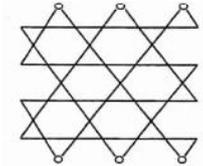
Un modèle similaire a été avancé par Rojo et collaborateurs (Rojo, Guardiola et al. 1986), avec pour principale différence l'origine du matériau étudié : Rojo utilise une magadiite naturelle, tandis que Pinnavaia s'appuie sur un échantillon synthétique.

Le modèle de Rojo est par ailleurs dérivé de celui de Schwieger, suggérant également une superposition de trois feuillets de makatite. Toutefois, tout comme dans le modèle de Schwieger, l'espacement basal estimé théoriquement demeure supérieur à la valeur mesurée expérimentalement (Rojo, Guardiola et al. 1986).

Parmi les six modèles proposés à ce jour (voir Tableau I.4), celui de Pinnavaia semble être le plus en accord avec les données expérimentales actuelles. Néanmoins, les informations disponibles restent insuffisantes pour permettre une détermination structurale définitive.

La structure de la magadiite-Na repose donc encore sur des hypothèses, en attente de validation expérimentale plus poussée

Tableau 0-4: Modèles de structure proposés pour la magadiite-Na.

	<p>Modèle de Schweiger (1985) (Schwieger, Heideman et al. 1985)</p>
	<p>Modèle de Pinnavaia (1986) (Pinnavaia, Johnson et al. 1986; Brandt, Schwieger et al. 1987)<sup>o</sup></p>
	<p>Modèle de Rojo (1986) (Rojo, Guardiola et al. 1986)</p>
	<p>Modèle de Brandt (1987) (Brandt, Schwieger et al. 1987)</p>
	<p>Modèle de Garcés (1988) (Garcés, Rocke et al. 1988)</p>
	<p>Modèle d'Almond (1997) (Almond, Harris et al. 1997)</p>

### ***I.7.3 Caractérisations de la magadiïte-Na :***

#### ***I.7.3.1 Diffraction de rayons X :***

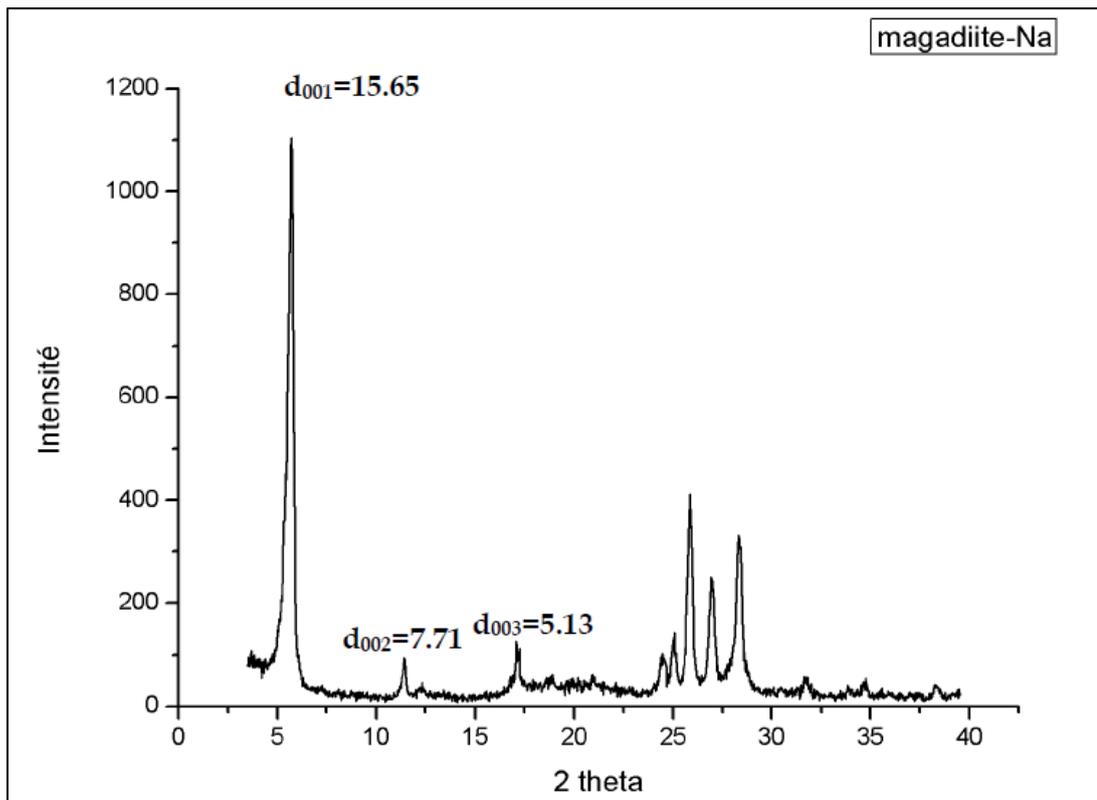
Le diffractogramme de rayons X sur poudre de la magadiïte a été indexé pour la première fois par Eugster (Eugster 1967) dans un système cristallin hexagonal, avec des paramètres de maille  $a = b = 12,62 \text{ \AA}$  et  $c = 15,573 \text{ \AA}$  [5].

L'année suivante, Mc-Attee (McAttee, House et al. 1968) ont révisé ces paramètres à partir de données obtenues par diffraction électronique, proposant un système monoclinique, caractérisé par :  $a = 7,22 \text{ \AA}$ ,  $b = 15,70 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,91 \text{ \AA}$  et  $\beta = 95,27^\circ$ .

Un réexamen de ces données par Brindley (Brindley 1969) a conduit à une réévaluation des paramètres cristallins, confirmant également la symétrie monoclinique, avec  $a = b = 7,25 \text{ \AA}$ ,  $c = 15,69 \text{ \AA}$  et  $\beta = 96,8^\circ$ . La distance interréticulaire ( $d_{001}$ ) mesurée était de  $15,58 \text{ \AA}$ . Brindley a également observé que la structure de la magadiïte-Na se déstabilise sous vide, donnant lieu à une phase dérivée appelée H-magadiïte, dont la structure est notablement moins ordonnée. Cette dernière présente une distance interfoliaire réduite à  $d_{001} = 13,5 \text{ \AA}$ , et a été indexée dans le système monoclinique avec  $a = b = 7,3 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,73 \text{ \AA}$  et  $\beta = 100,5^\circ$ .

Un exemple typique du diffractogramme de rayons X de la magadiïte-Na est présenté à la figure I.6 (Ozawa and et al. 2007).

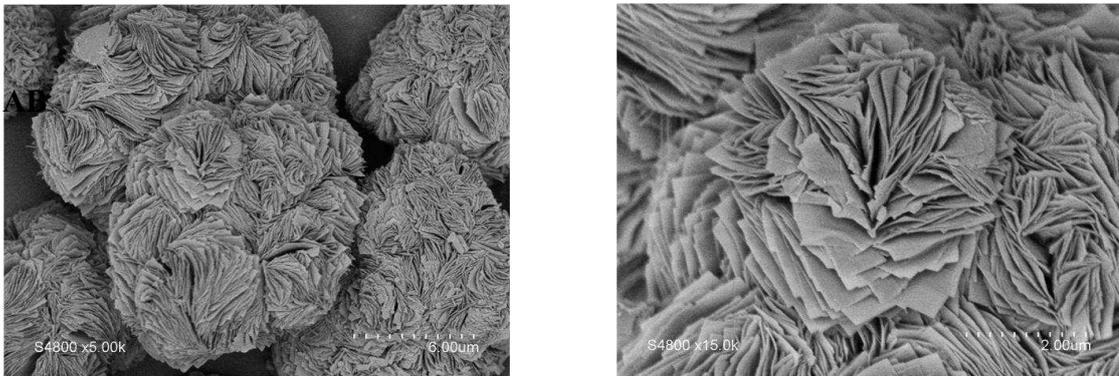
Par ailleurs, la calcination de la magadiïte-Na à  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  entraîne une déstructuration progressive du matériau, se traduisant par une réduction de la distance interréticulaire à environ  $10,77 \text{ \AA}$ . Lorsque la température atteint  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , la magadiïte se transforme complètement en quartz.



**Figure 0-6: Diffractogramme des rayons X de la magadiite-Na. (Mokhtar, Abdelkrim et al. 2020)**

### ***1.7.3.2 Microscopie électronique à balayage :***

La magadiite-Na cristallise sous forme d'agrégats sphériques compacts, souvent décrits comme ayant une morphologie analogue à celle de "choux". Ces agrégats présentent une distribution de taille hétérogène, variant généralement entre 3,8 et 16,9  $\mu\text{m}$  (Delmotte 1985). En raison des faibles dimensions des cristallites individuels, la résolution complète de la structure cristalline par diffraction des rayons X classique n'a pas été possible.



**Figure 0-7: Morphologies de magadiite-Na par Microscopie électronique à balayage. (Mokhtar, Abdelkrim et al. 2020)**

### I.7.3.3 Spectroscopie infrarouge :

Outre les vibrations internes et externes caractéristiques des tétraèdres  $\text{SiO}_4$ , communes à l'ensemble des polysilicates de cette famille, la magadiite-Na se distingue par la présence de trois bandes vibrationnelles spécifiques localisées à 620, 580 et 540  $\text{cm}^{-1}$ , attribuées aux vibrations des cycles doubles composés de six tétraèdres (Liebau 1985).

Le spectre infrarouge de la magadiite-Na, présenté à la Figure I.8, révèle un signal net à 3663  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant aux vibrations des groupements OH libres associés aux unités Si-OH. Une large bande centrée à 3473  $\text{cm}^{-1}$  est observée, généralement attribuée aux groupements OH impliqués dans des liaisons hydrogène ou aux molécules d'eau inter lamellaires.

Par ailleurs, un signal à environ 1630  $\text{cm}^{-1}$  témoigne de la présence d'eau physisorbée, caractérisée par la fréquence de cisaillement des molécules d'eau.

Enfin, une série de bandes d'absorption comprises entre 400 et 1200  $\text{cm}^{-1}$  est associée aux modes d'étirement et de cisaillement des liaisons Si-O au sein des couches structurales de la magadiite-Na.

Les bandes situées aux environs de 785  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées à l'étirement symétrique des liaisons Si-O, tandis que celles localisées autour de 463  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux modes de cisaillement de ces mêmes liaisons (Mokhtar, Abdelkrim et al. 2020).

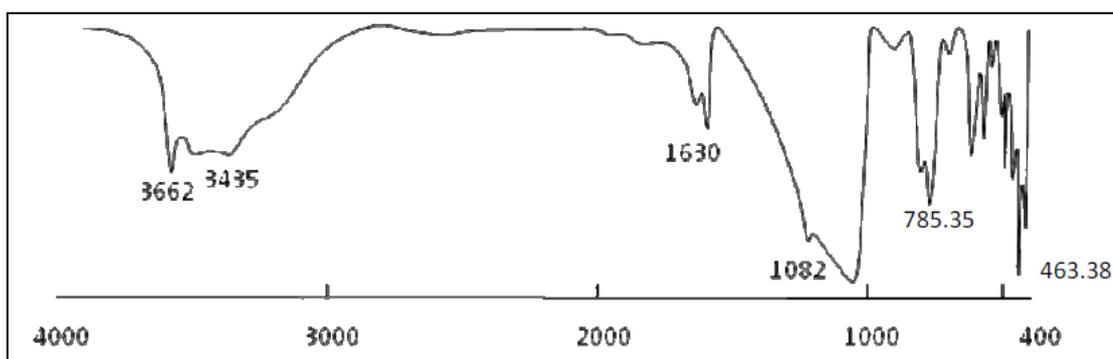


Figure 0-8: Spectre infrarouge de la magadiite-Na. (Mokhtar, Abdelkrim et al. 2020)

***1.8 Application des phyllosilicates lamellaires :***

La synthèse des phyllosilicates lamellaires conduit à la production d'une large gamme de matériaux aux applications variées. Ces composés présentent un intérêt particulier dans des domaines tels que la protection de l'environnement, en tant qu'adsorbants de polluants, ou encore dans le secteur de la catalyse, notamment pour le craquage catalytique dans l'industrie pétrolière — un procédé clé dans la transformation des hydrocarbures lors du raffinage et d'autres opérations de la pétrochimie. En outre, leur capacité d'adsorption les rend utiles dans divers autres secteurs, notamment la pharmacie, la céramique, la formulation de peintures, les polymères, en tant que supports de catalyseurs, ainsi que dans les procédés de séparation des gaz (Liebau 1985).

***1.8.1 Application environnementale :***

Au cours des dernières décennies, l'environnement a été fortement affecté par diverses formes de pollution, résultant notamment d'essais ou d'accidents nucléaires (tel que l'accident de Tchernobyl), de conflits armés, ainsi que du rejet incontrôlé de déchets industriels. Cette contamination touche l'ensemble des compartiments environnementaux, à savoir les eaux, l'air, les sols et les sédiments. Parmi les facteurs majeurs de cette dégradation figurent la présence de métaux lourds et de déchets nucléaires. Face à cette problématique, de nombreux matériaux organiques-inorganiques hybrides, élaborés à partir de matériaux lamellaires tels que les argiles et les silicates, ont été développés. Ces matériaux se sont révélés efficaces dans la remédiation de divers polluants environnementaux, notamment les métaux lourds (Benkhatou 2007), les dioxines ; les composés aromatiques (Brenn, Schwieger et al.) et molécule organique (Moulai, Boukhari et al. 2024).

Autres application :

Des études récentes ont mis en évidence les propriétés optiques remarquables de matériaux hybrides associant le sélénure de cadmium à la magadiïte-Na (Poosimma, Ontam et al. 2018), ainsi que les propriétés magnétiques de la magadiïte-Na modifiée par des oxydes de vanadium, matériaux présentant également un potentiel catalytique élevé (Wang, Wang et al. 2006).

Par ailleurs, l'activité biologique de la magadiïte-Na échangée avec des ions cuivre et

zinc, à différentes proportions, a été étudiée par Mokhtar et collaborateurs, révélant une efficacité antibactérienne contre plusieurs souches fongiques et bactériennes d'intérêt phytopathologique, notamment *Escherichia coli*, *Rhizobium* et *Staphylococcus* (Mokhtar, Abdelkrim et al. 2020).

Ces auteurs ont également examiné les propriétés antimicrobiennes et antibiotiques de la magadiite-Na fonctionnalisée avec des molécules de pénicilline ) (Mokhtar, Djelad et al. 2018)

### ***1.9 Conclusion :***

La magadiite-Na est un matériau particulièrement intéressant en raison de sa structure en feuillets et de sa capacité à absorber différentes molécules. Cette structure lui permet de gonfler lorsqu'elle intercale de l'eau ou des composés organiques entre ses couches, ce qui augmente son volume et facilite l'adsorption. Elle peut aussi être modifiée par échange d'ions, ce qui permet d'adapter ses propriétés selon les besoins, que ce soit pour piéger des métaux lourds, des molécules organiques ou des polluants spécifiques. Grâce à ces caractéristiques, la magadiite-Na se révèle très prometteuse pour des applications liées à la dépollution de l'eau, au traitement des déchets industriels ou encore au développement de nouveaux matériaux pour l'environnement.

## **CHAPITRE : Eau et environnement**

### ***1.10 Introduction :***

L'eau est un élément fondamental à la vie, représentant une part essentielle de la composition de tous les êtres vivants. Sans cette substance à la fois simple et complexe, la vie sur Terre n'aurait jamais vu le jour. C'est pourquoi elle est considérée comme une ressource précieuse qu'il est impératif de préserver pour les générations futures. Grâce aux avancées technologiques, il est désormais possible de concevoir des stations de traitement des eaux de surface afin de faire face aux problèmes de pollution qui menacent la potabilité de l'eau, pourtant préservée durant des siècles (Moussaoui 2014).

### ***1.11 pollution des eaux :***

Parmi les différentes techniques utilisées pour le traitement des eaux usées industrielles contenant des composés organiques, l'**adsorption** se distingue comme l'une des plus efficaces. Elle présente de nombreux avantages : simplicité de mise en œuvre, faible coût, et respect de l'environnement. L'adsorption est aujourd'hui l'une des méthodes les plus répandues pour l'élimination des substances organiques, principaux polluants des eaux, et constitue une solution efficace pour leur purification (Lyoubi 2020).

#### ***1.11.1 Classification géographique de la pollution de l'eau :***

##### ***1.11.1.1 Pollution ponctuelle :***

La pollution ponctuelle est issue d'une source localisée et identifiable, comme les rejets industriels, les fuites de réservoirs, ou encore les accidents de transport de substances dangereuses. Bien que circonscrite à un point précis, cette pollution peut impliquer des concentrations très élevées de polluants (parfois de l'ordre du gramme par litre), ce qui la rend particulièrement nocive pour les milieux aquatiques (Olivier 2005).

##### ***1.11.1.2 Pollution diffuse :***

La pollution diffuse, en revanche, résulte de multiples sources disséminées dans le temps et l'espace. Elle provient notamment de l'usage excessif de produits chimiques en agriculture, tels que les engrais et les pesticides, qui s'infiltreront lentement dans les sols et les nappes phréatiques ou ruissellent vers les rivières. Ce type de pollution est difficile à repérer géographiquement, rendant l'identification des responsables et la mise en œuvre de mesures correctives plus complexes (Nguyen, Toumbou et al.

2018).

### ***1.11.2 Classification selon l'origine de la pollution :***

#### ***1.11.2.1 Pollution domestique :***

Les eaux usées domestiques proviennent principalement des activités ménagères.

Elles se divisent en deux catégories :

- Les eaux grises, issues des cuisines et des salles de bain, qui contiennent des détergents, des graisses et des solvants ;
- Les eaux vannes, issues des toilettes, riches en matières organiques azotées.

Ces eaux contiennent une forte charge organique susceptible de dégrader rapidement les milieux aquatiques si elles ne sont pas traitées (Guergour 2014; Bensaha 2018) .

#### ***1.11.2.2 Pollution industrielle :***

Les effluents industriels sont très diversifiés selon le type d'activité. Ils peuvent contenir :

- Des matières organiques (abattoirs, industries agroalimentaires) ;
- Des hydrocarbures (industries pétrolières, transports) ;
- Des métaux lourds (cuivre, plomb, mercure, etc.) ;
- Des substances chimiques toxiques (acides, solvants, produits de tannerie) ;
- Des eaux à haute température (centrales thermiques) ;
- Des déchets radioactifs (installations nucléaires, laboratoires médicaux).

Cette diversité rend leur traitement complexe et leur impact sur l'environnement particulièrement préoccupant (Assaad 2014; Khelifi, Mehrez et al. 2018).

#### ***1.11.2.3 Pollution agricole :***

La pollution agricole est principalement liée à l'emploi massif de fertilisants chimiques (nitrates, phosphates) et de pesticides. Ces substances peuvent être entraînées par les eaux de pluie vers les nappes phréatiques ou les cours d'eau, provoquant une pollution diffuse et chronique. Par ailleurs, l'intensification de l'élevage produit une grande quantité de déjections animales, qui peuvent aussi contaminer les ressources en eau et entraîner une pollution microbiologique (Khalifaoui 2012).

### ***1.11.3 Principaux polluants de l'eau :***

Un polluant est défini comme toute substance, naturelle ou d'origine anthropique, dont la présence excessive dans un milieu entraîne un déséquilibre ou des effets néfastes sur les organismes vivants.

***Tableau 0-1: Types de pollution des eaux continentales, nature des polluants et sources d'origine (Leveque 1996)***

<b>Type de pollution</b>	<b>Nature des polluants</b>	<b>Source principale</b>
<b>Physique</b>	Eau chaude, radio-isotopes	Centrales thermiques, installations nucléaires
<b>Organique</b>	Glucides, lipides, protides, ammoniac, nitrates	Rejets domestiques, agricoles, industries agroalimentaires
<b>Chimique</b>	Métaux lourds (Hg, Pb, Cd...), phosphates, nitrates, pesticides, hydrocarbures, détergents, colorants synthétiques	Agriculture, industrie, transports
<b>Microbiologique</b>	Bactéries, virus, champignons	Rejets urbains, élevages

### ***1.11.4 Traitement des eaux usées***

Le traitement des eaux usées vise à éliminer ou réduire les polluants avant leur rejet dans le milieu naturel. Il se divise généralement en trois grandes étapes (Renou 2006):

#### ***1.11.4.1 Prétraitements :***

Le prétraitement a pour but d'éliminer les éléments les plus grossiers susceptibles d'endommager les installations en aval. Il comprend :

- Le dégrillage, pour retirer les déchets solides ;
- Le dessablage, pour éliminer les particules minérales lourdes (sables) ;
- Le déshuilage, pour séparer les graisses et huiles flottantes (Moussaoui 2014).

### **I.11.4.2 Traitement primaire :**

Cette étape repose sur un procédé de décantation permettant la séparation des matières solides en suspension. Elle permet d'éliminer environ :

- 60 % des matières en suspension (MES),
- 30 % de la demande biologique en oxygène (DBO),
- 30 % de la demande chimique en oxygène (DCO).

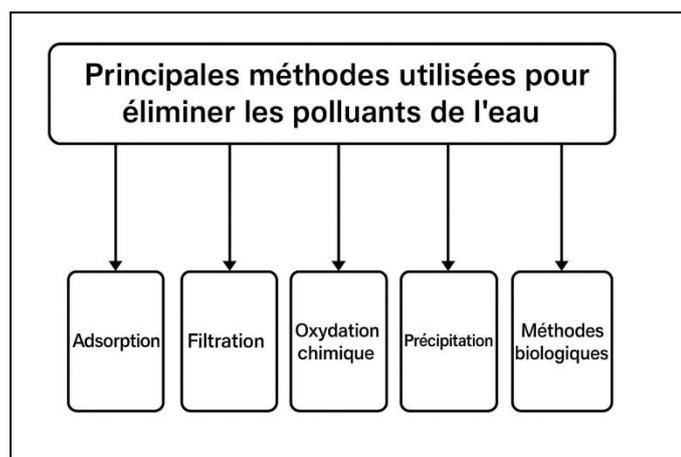
Les résidus récupérés, appelés *boues primaires*, sont ensuite traités séparément (Bourgeois-Gavardin 1985).

### **I.11.4.3 II.2.5.3 Traitement secondaire :**

Ce traitement, généralement de nature biologique, permet d'éliminer les matières dissoutes non retenues dans les étapes précédentes. Il comprend :

- La dégradation biologique des matières organiques ;
- La nitrification (oxydation de l'ammonium en nitrates) ;
- La dénitrification (réduction des nitrates en azote gazeux) ;
- La déphosphatation (élimination des phosphates) par voie chimique ou biologique.

Le traitement secondaire améliore fortement la qualité de l'eau épurée et permet d'atteindre les normes environnementales exigées (Alkanej 2017).



**Figure 0-1 Principales méthodes utilisées pour éliminer les polluants de l'eau (Kaykhaii, Sasani et al. 2018).**

## ***1.12 Les colorants :***

### ***1.12.1 Historique des colorants :***

Depuis les débuts de l'humanité, les colorants ont toujours fait partie intégrante de notre quotidien. Ils étaient utilisés pour la peinture, la teinture du papier, de la peau, des vêtements, et bien d'autres applications. Jusqu'à la moitié du XIX<sup>e</sup> siècle, tous les colorants provenaient de sources naturelles. On utilisait des pigments inorganiques comme l'oxyde de manganèse, l'hématite ou encore l'encre naturelle. En parallèle, l'industrie textile employait principalement des colorants organiques naturels, issus des plantes, tels que l'alizarine et l'indigo — tous deux des composés aromatiques(Singh and Bharati 2015).

Un tournant majeur s'est produit en 1856, lorsque le chimiste anglais William Henry Perkin, en tentant de synthétiser de la quinine pour traiter la malaria, a accidentellement découvert le premier colorant synthétique : la "mauvéine", un colorant à base d'aniline. Il a rapidement breveté son invention et lancé une production industrielle, ouvrant ainsi la voie à l'émergence d'une nouvelle industrie. Cette dynamique a été renforcée par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé, facilitant la conception de nouvelles molécules colorées(Ladhari 2017).

Dès le début du XX<sup>e</sup> siècle, les colorants synthétiques avaient pratiquement remplacé les colorants naturels (Welham 2000) . En 1991, la production mondiale de colorants synthétiques était estimée à environ 700 000 tonnes par an (Zollinger 1991). Concernant la Tunisie, la consommation de colorants et de pigments dans l'industrie textile s'élève à environ 2 646 tonnes par an, tandis que celle des produits chimiques auxiliaires atteint 1 622 tonnes par an. En termes de consommation d'eau, les activités d'ennoblissement textile utilisent en moyenne 11 418 m<sup>3</sup> par jour, contre 10 029 m<sup>3</sup>/jour pour le lavage des jeans(Zollinger 2003).

On recense en 2017 environ 8 000 colorants synthétiques différents sur le plan chimique. Ces colorants sont répertoriés dans le *Colour Index (Ladhari 2017)*, une base de données de référence qui regroupe près de 40 000 noms commerciaux. Chaque colorant y est identifié par un code spécifique qui précise sa classe, sa teinte, ainsi qu'un numéro d'ordre unique(Zollinger 2003).

### ***1.12.2 Classification des colorants :***

Depuis la découverte de la mauvéine par Perkin en 1856, suivie de la fuchsine par Verguin en 1858, un grand nombre de colorants ont été développés. On en compte aujourd'hui plus de 10 000 utilisés à l'échelle industrielle, ce qui a rendu indispensable la mise en place d'un système de classification (Delamare and Guineau 2000).

Certains chercheurs classent les colorants selon leur structure chimique, en se basant sur la nature des groupements chromophores présents dans leur molécule, tels que les groupements azoïques, anthraquinoniques, triarylméthanes ou encore phtalocyanines (Seyewetz and Sisley 1896) . D'autres préfèrent une classification fondée sur les méthodes d'application, distinguant par exemple les colorants anioniques (acides, à mordant-acide, directs, réactifs, de cuve, au soufre) des colorants cationiques (basiques) (Bartram and Ballance 1996).

Dans l'industrie, les colorants sont généralement désignés par leur nom commercial, qui fait souvent référence à leur nom générique issu du Colour Index (C.I.). Ce système de classification attribue à chaque colorant un numéro de référence unique et fournit des informations détaillées sur ses principales caractéristiques : formule chimique, teinte, résistance à la lumière, à la chaleur, aux solvants et aux agents chimiques, ainsi que ses domaines d'utilisation (Sani and Banerjee 1999).

En résumé, les colorants peuvent être classés selon plusieurs critères : leur utilisation (réactifs, dispersés, mordants, etc.), leur structure chimique (azoïques, anthraquinoniques, etc.) ou encore leurs propriétés, notamment la nuance de couleur qu'ils produisent.

Tous les composés aromatiques ont la capacité d'absorber l'énergie électromagnétique. Toutefois, seuls ceux capables d'absorber les rayonnements situés dans le spectre visible (entre 380 et 750 nm) sont perçus comme colorés.

Les colorants sont composés de trois éléments clés :

- Des groupes chromophores, généralement des systèmes aromatiques conjugués (liaisons  $\pi$ ) contenant parfois des électrons non liants (électrons  $n$ ) ou formant des complexes avec des métaux de transition ;

- Des auxochromes, qui sont des groupes fonctionnels modifiant l'intensité et la teinte de la couleur ;
- Des structures aromatiques conjuguées comme les noyaux benzéniques, l'anthracène, ou le pérylène .

Lorsque le nombre de cycles aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'étend, ce qui élargit le système conjugué. Cela entraîne une diminution de l'énergie des liaisons  $\pi$  et une augmentation de l'activité des électrons  $\pi$  ou  $n$ , provoquant ainsi un déplacement de l'absorption vers les grandes longueurs d'onde.

De plus, l'introduction d'un groupe auxochrome donneur d'électrons (comme les groupes amino, hydroxy ou alkoxy) dans le système conjugué renforce la délocalisation électronique. Cela intensifie l'absorption dans les grandes longueurs d'onde, ce qui se traduit visuellement par des couleurs plus foncées (Delamare and Guineau 2000).

Les principaux chromophores et auxochromes sont présentés dans le tableau II-2 (Guivarch 2004).

**Tableau 0-2 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.**

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

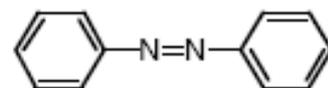
La classification des colorants peut se faire selon différents critères. Elle peut être basée sur leur structure chimique (par exemple : colorants azoïques, anthraquinoniques, indigoïdes, etc.) ou bien selon leur domaine d'application, en fonction du type de matériau à teindre ou des méthodes d'application utilisées.

### ***1.12.3 Classification selon la constitution chimique :***

La classification des colorants selon leur structure chimique repose principalement sur la nature du groupe chromophore (Guivarch, 2004).

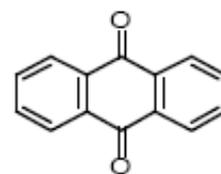
#### ***1.12.3.1 Colorants azoïques :***

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence d'un groupe fonctionnel azo (-N=N-), qui relie deux groupements alkyles ou aryles (identiques ou différents). Ces molécules, souvent dérivées de l'azobenzène, forment des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques associés au groupe chromophore azo. Ce sont les colorants les plus utilisés dans l'industrie.



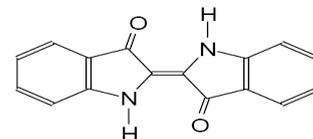
#### ***1.12.3.2 Colorants anthraquinoniques :***

Deuxième groupe le plus utilisé après les colorants azoïques, les colorants anthraquinoniques sont dérivés de l'anthracène. Leur chromophore principal est un noyau quinonique, auquel peuvent être fixés des groupes hydroxyles ou amines, modifiant ainsi leurs propriétés colorantes.



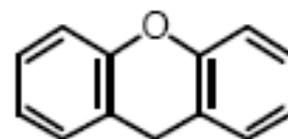
#### ***1.12.3.3 Colorants indigoïdes :***

Ces colorants tirent leur nom de l'indigo, dont ils sont dérivés. Leurs homologues soufrés, oxygénés ou séléniés induisent des effets hypsochromes (déplacement vers les courtes longueurs d'onde), donnant des teintes variées allant de l'orange au turquoise.



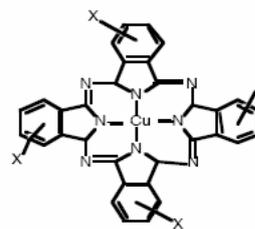
#### ***1.12.3.4 Colorants xanthènes :***

Caractérisés par une fluorescence intense, les colorants xanthènes, tels que la fluorescéine, sont peu utilisés pour la teinture. En revanche, ils sont largement employés comme traceurs dans des domaines tels que l'hydrographie ou la sécurité maritime.

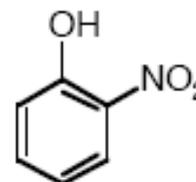


**I.12.3.5 Les phthalocyanines :**

Ces colorants ont une structure complexe centrée autour d'un atome métallique (souvent le cuivre). Ils sont produits par la réaction du dicyanobenzène avec des halogénures métalliques (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).

**I.12.3.6 Colorants nitrés et nitrosés :**

Il s'agit d'une classe ancienne et peu nombreuse, encore utilisée aujourd'hui en raison de leur faible coût. Leur structure simple comprend un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électrodonneur comme un hydroxyle ou une amine.

**I.12.4 Classification tinctoriale :**

Ce type de classification lui permet d'obtenir des informations pratiques telles que :

- La solubilité du colorant dans le bain de teinture,
- Son affinité pour différents types de fibres,
- Ainsi que la nature de la fixation sur le support textile.

La fixation du colorant sur la fibre peut se faire avec des intensités variables, selon la nature de la liaison chimique formée. Elle peut être :

- Ionique,
- Par liaison hydrogène,
- Par forces de Van der Waals,
- Ou covalente.

Dans ce cadre, on distingue différentes catégories tinctoriales, définies cette fois-ci par la nature des auxochromes, qui influencent fortement les propriétés d'application du colorant.

**I.12.4.1 Colorants acides ou anioniques :**

Ces colorants, solubles dans l'eau grâce à la présence de groupements sulfonates ou carboxylates, sont appelés colorants acides car ils permettent la teinture des fibres d'origine animale (comme la laine et la soie), ainsi que de certaines fibres

synthétiques modifiées (telles que le nylon et le polyamide), dans un bain légèrement acide.

L'affinité entre le colorant et la fibre résulte principalement de liaisons ioniques établies entre le groupe sulfonique ( $-\text{SO}_3^-$ ) du colorant et les groupements amine ( $-\text{NH}_2$ ) présents dans la structure des fibres textiles.

#### ***1.12.4.2 Colorants basiques ou cationiques :***

Les colorants basiques, également appelés colorants cationiques, sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Leur fixation sur la fibre s'effectue par liaisons électrostatiques entre les sites cationiques du colorant et les sites anioniques présents sur la fibre.

Autrefois en déclin dans la teinture de fibres naturelles comme la laine et la soie, ces colorants ont connu un renouveau avec le développement des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent d'obtenir des teintes particulièrement vives et durables.

#### ***1.12.4.3 Colorants développés ou azoïques insolubles :***

Les colorants développés, également appelés colorants azoïques insolubles, sont formés directement sur la fibre textile. Ce procédé se déroule en deux étapes principales :

Dans un premier temps, le tissu est imprégné d'une solution de naphthol, appelé copulant. Ensuite, on applique une solution de sel de diazonium ; ce dernier réagit avec le naphthol par réaction de copulation, entraînant ainsi la formation in situ du colorant azoïque.

Ce mécanisme repose sur la capacité des précurseurs colorés, de petite taille moléculaire, à diffuser à l'intérieur des pores et des fibres du textile, garantissant ainsi une bonne fixation du colorant.

#### ***1.12.4.4 Colorants réactifs :***

Les colorants réactifs sont caractérisés par la présence de groupes chromophores issus principalement des familles azoïques, anthraquinoniques ou phtalocyanines. Leur spécificité réside dans la présence d'un groupement chimique réactif, tel que le

triazinique ou le vinylsulfone, capable de former une liaison covalente solide avec les fibres textiles.

Grâce à leur bonne solubilité dans l'eau, ces colorants sont largement utilisés pour la teinture du coton. Ils peuvent également être appliqués, dans une moindre mesure, sur la laine et certains polyamides, en fonction des conditions de teinture.

#### ***1.12.4.5 Colorants directs :***

Les colorants directs possèdent ou peuvent générer des charges électrostatiques (positives ou négatives) qui interagissent avec les charges opposées des fibres textiles. Leur particularité réside dans leur forte affinité pour les fibres cellulosiques, comme le coton, sans nécessiter l'utilisation d'un mordant.

Cette affinité est principalement due à la structure plane de leurs molécules, qui facilite l'alignement et l'interaction avec les chaînes polymères des fibres, assurant ainsi une bonne fixation (Ladhari 2017).

#### ***1.12.4.6 Colorants à mordants :***

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de former des complexes stables avec certains sels métalliques tels que ceux de l'aluminium, du chrome, du cobalt, du cuivre, du nickel ou du fer. Ces complexes colorés se fixent sur les textiles, assurant une bonne tenue et une intensité colorimétrique durable (Ladhari 2017)

#### ***1.12.4.7 colorants dispersés :(Ladhari 2017) :***

Les colorants dispersés présentent une faible solubilité dans l'eau. Pour être appliqués, ils sont dispersés sous forme de poudre très fine dans le bain de teinture. À haute température, ces colorants sont capables de diffuser au sein des fibres synthétiques, telles que le polyester, et d'y adhérer durablement (Amirat 2016).

#### ***1.12.5 Propriétés physico – chimiques de colorant étudié :***

Le vert malachite est un colorant basique appartenant à la famille des triarylméthanés. Il se présente sous la forme d'un solide cristallin vert foncé, très soluble dans l'eau. Sa formule chimique correspond généralement au chlorure de triphénylméthane ( $C_{23}H_{25}ClN_2$ ), où la teinte verte est due au cation coloré associé à l'ion chlorure (Culp and Beland 1996).

Ce colorant peut exister sous différentes formes chimiques en fonction de son environnement : Le sel d'oxalate (forme chromatique), Le carbinol (forme neutre et incolore), La forme leuco (réduite et non colorée).

Il est également connu sous plusieurs noms commerciaux, notamment : Vert basique 4 (selon l'indice de couleur CI), Vert acrylique brillant, Vert de diamant B, Vert de Chine, Et d'autres appellations industrielles (Garg, Kumar et al. 2004).

À pH neutre, le vert malachite se présente sous deux formes : La forme ionique colorée (sel chlorure), Et la forme neutre lipophile (base carbinol).

L'équilibre entre ces deux espèces est très lent à s'établir. Ce dernier est influencé par le pH du milieu : À pH acide ( $\leq 4,0$ ), l'ionisation est complète, et le vert malachite est entièrement sous forme de sel chlorure soluble dans l'eau, responsable de la coloration intense. Et à pH basique ( $\geq 10,1$ ), l'équilibre se déplace vers la base carbinol, une forme incolore, lipophile et peu soluble dans l'eau, avec une masse volumique d'environ 500 pg/L (Garg, Kumar et al. 2004).

Cette variation d'état selon le pH influe directement sur les propriétés physico-chimiques du colorant, notamment sa solubilité, sa coloration et sa réactivité dans les milieux aqueux.

**Tableau 0-3 :les propriétés physico-chimiques de Vert Malachite (Srivastava, Sinha et al. 2004)**

Propriétés physico-chimiques de VM		
Nom UIPAC	4- {[4-(Diméthylamino)phényl](phényl)méthylidène- <i>N,N</i> -diméthylcyclohexa-2,5-dien-1-iminium chloride	
Formule moléculaire	C <sub>23</sub> H <sub>25</sub> ClN <sub>2</sub>	
Masse moléculaire (g/mol)	364.911 g/mol	
Solubilité dans l'eau (25°C)	66.6 g/l	
Longueur d'onde (nm)	617 nm	
Densité	1 g/ml	
Point d'ébullition (C°)	520.91C°	
Point de fusion (C°)	164 C°	
Pka <sub>1</sub>	1.3	
Pka <sub>2</sub>	12.8	

### I.12.6 Utilisations du vert malachite

Le vert malachite est un colorant aux applications multiples (Culp and Beland 1996) :

- Pigment, réactif chimique et additif alimentaire : Il est utilisé dans diverses industries, notamment en tant que colorant dans les peintures et comme réactif en laboratoire.
- Agent antimicrobien : Le vert malachite s'est révélé être l'un des fongicides les plus efficaces parmi 49 composés testés, aussi bien en prévention (prophylaxie) qu'en traitement post-infectieux. Il est utilisé pour traiter :
  - Les infections fongiques et bactériennes externes chez les poissons,
  - Les infections protozoaires, comme :
    - *Ichthyophthirius* chez le poisson-chat (*Ictalurus punctatus*),
    - *Trichodina* chez l'anguille,

- *Trichodinellaepizootica* sur les filaments branchiaux de la carpe herbivore.
- Traitement de maladies parasitaires chez les poissons : Il est également employé contre divers helminthes et affections parasitaires, notamment :
  - *Dactylo gyrus vastator*,
  - La cichliodogyriasis,
  - La maladie rénale proliférative (PKD),
  - La nécrose cutanée ulcéreuse chez le saumon.

#### I.12.7 Toxicité et impact environnemental des colorants(Garg, Kumar et al. 2004).

##### **I.12.7.1 Cancer :**

Bien que la majorité des colorants ne présentent pas de danger immédiat, certains sous-produits issus de leur dégradation peuvent être *toxiques*. En particulier, les amines aromatiques libérées par les colorants azoïques peuvent être *cancérogènes*, *mutagènes* ou *tératogènes*, représentant un risque sérieux pour la santé humaine.

##### **I.12.7.2 Eutrophisation :**

Sous l'action des micro-organismes, certains colorants peuvent libérer des *nitrates* et *phosphates* dans l'environnement aquatique. Ces ions minéraux, en excès, provoquent une prolifération excessive de végétation aquatique, ce qui perturbe l'*équilibre écologique*. Cette prolifération entraîne une consommation massive d'oxygène et inhibe la photosynthèse dans les profondeurs, menaçant la faune aquatique et la *qualité de l'eau potable*.

##### **I.12.7.3 Sous-oxygénation**

Le *rejet régulier de grandes quantités de matières organiques* dans les milieux aquatiques dépasse souvent la capacité d'*autoépuration naturelle* de ces milieux. Cela entraîne une *consommation excessive de l'oxygène dissous* par les micro-organismes. Selon le professeur *Stanley E. Manahan*, spécialiste en chimie de l'environnement à

l'Université du Missouri, la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes peut suffire à consommer *tout l'oxygène contenu dans un litre d'eau* (Culp and Beland 1996).

### ***1.13 Adsorption :***

Ces dernières années, la biosorption a gagné en importance en tant que technique efficace, polyvalente et prometteuse pour le traitement des eaux usées. Elle constitue une variante des méthodes de sorption et repose sur la théorie macroscopique de l'adsorption. Ce processus, considéré comme passif, simple, économe en énergie et respectueux de l'environnement, offre une alternative intéressante aux technologies conventionnelles pour l'élimination et le recyclage des polluants, notamment les colorants toxiques (Ayob, Othman et al. 2021).

La adsorption est un phénomène physico-chimique par lequel les molécules de la substance à éliminer (adsorbat) se concentrent à la surface d'un autre matériau (adsorbant), générant ainsi des interactions à l'interface sorbant-sorbat. Le terme "biosorbant" désigne spécifiquement des solides d'origine biologique, comme les biopolymères ou la biomasse (Lyoubi 2020).

Le mot "sorption" englobe à la fois les phénomènes d'absorption et d'adsorption. L'absorption désigne l'incorporation d'une substance dans le volume ou la masse d'un autre matériau, tandis que l'adsorption correspond à une fixation en surface, où le sorbat interagit avec le sorbant via une interface spécifique.

On distingue plusieurs mécanismes d'adsorption dans la littérature, permettant de différencier la physisorption, caractérisée par des interactions de faible énergie, de la chimisorption, où les interactions sont plus fortes et impliquent des liaisons chimiques (Boulahoual 2023).

#### ***1.13.1 Types d'adsorption:***

Une distinction entre deux catégories de forces attractives doit cependant être faite, ce qui permet de définir deux types d'adsorption :

##### ***1.13.1.1 Adsorption physique ( ou physisorption) :***

La physisorption est un phénomène basé exclusivement sur des interactions physiques de surface entre l'adsorbant et l'adsorbat. Ces interactions, de nature faible, incluent principalement les forces de Van der Waals, les liaisons hydrogène, les effets de polarité, ainsi que les interactions dipôle-dipôle et  $\pi$ - $\pi$ . En raison de leur faible

intensité, ces forces peuvent être facilement perturbées. L'énergie associée à ce type d'adsorption est généralement de l'ordre de 20 kJ/mol (Ahmaruzzaman 2022).

La physisorption présente un grand intérêt scientifique, notamment pour l'analyse des propriétés texturales des solides. Elle permet en effet d'estimer la surface spécifique de l'adsorbant ainsi que la taille moyenne de ses pores.

Ce processus présente plusieurs caractéristiques distinctives : (Ahmaruzzaman 2022)

- Il est rapide et réversible, sans nécessité d'énergie d'activation, ce qui permet aux molécules adsorbées de se désorber aisément avec une augmentation de température ou une diminution de pression.
- Le processus est exothermique, accompagné d'une diminution de l'énergie libre et de l'entropie du système.
- Contrairement à la chimisorption, la physisorption permet la formation de plusieurs couches moléculaires à la surface de l'adsorbant.

#### ***1.13.1.2 Adsorption chimique :***

L'interaction entre les molécules adsorbées et la surface du biosorbant est assurée par la formation de liaisons chimiques impliquant des forces de valence. Ce type d'adsorption est caractérisé par une énergie d'adsorption élevée, généralement de l'ordre de 200 kJ/mol, ce qui témoigne de la nature chimique de l'interaction, pouvant impliquer la formation de liaisons ioniques ou covalentes (Zollinger 2003).

La chimisorption joue un rôle essentiel dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes, et elle est considérée comme achevée lorsque l'ensemble des sites actifs de la surface ont réagi avec les molécules de l'adsorbat.

Parmi ses principales caractéristiques, on peut citer (Ahmaruzzaman 2022):

- Elle se produit à des distances très courtes (environ 0,1 à 0,2 nm), nécessitant généralement une énergie d'activation ;
- Elle est de nature irréversible, et l'adsorption s'effectue exclusivement sous forme de monocouche ;
- Elle implique un partage d'électrons entre les atomes de la surface solide et les molécules adsorbées, favorisant ainsi leur activation chimique.

### ***I.13.2 Paramètres influençant l'adsorption :***

Le processus d'adsorption est influencé par plusieurs paramètres physico-chimiques, aussi bien liés à la nature de l'adsorbant qu'aux conditions du milieu dans lequel se déroule l'adsorption.

#### ***I.13.2.1 Caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbant :***

Les performances d'un adsorbant dépendent fortement de ses propriétés intrinsèques.

Un bon adsorbant doit présenter :

- Une sélectivité élevée vis-à-vis du polluant ciblé.
- Une capacité d'adsorption élevée.
- Une bonne stabilité chimique et mécanique.
- Un faible coût et une disponibilité suffisante.

Par ailleurs, plusieurs caractéristiques spécifiques influencent directement son efficacité :

- La porosité.
- La structure cellulaire.
- La surface spécifique active.
- La présence de groupes fonctionnels (hydroxyles, carboxyles, etc.).
- La distribution des pores.

Ces facteurs déterminent la quantité de sites actifs disponibles pour l'interaction avec les molécules d'adsorbat, et donc l'efficacité globale du processus d'adsorption (Ayob, Othman et al. 2021).

#### ***I.13.2.2 Paramètres physico-chimiques du milieu :***

Certains paramètres liés à la solution d'adsorbat ont également un effet important sur le rendement de l'adsorption (Ahmaruzzaman 2022):

- **pH de la solution** : il influence la charge des groupes fonctionnels présents sur l'adsorbant ainsi que la spéciation chimique de l'adsorbat. Il peut modifier l'interaction entre l'adsorbant et le polluant en renforçant ou en inhibant l'attraction électrostatique.
- **Concentration initiale en polluant** : une concentration plus élevée peut favoriser le transfert de masse vers les sites actifs. Cependant, au-delà d'un

certain seuil, les sites disponibles peuvent devenir saturés, ce qui limite la capacité d'adsorption.

- **Temps de contact** : ce paramètre est crucial pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Un temps suffisant est nécessaire pour permettre aux molécules d'adsorbat de diffuser jusqu'aux sites actifs. L'équilibre est atteint lorsque tous les sites disponibles sont occupés.

### ***1.13.3 Mécanismes d'adsorption :***

Le processus d'adsorption se déroule généralement en plusieurs étapes, allant du contact initial à la fixation des molécules d'adsorbat sur l'adsorbant.

La nature de la surface de l'adsorbant influence la distribution des énergies d'interaction :

#### ***1.13.3.1 Adsorption localisée :***

la surface est considérée comme homogène, avec des sites d'adsorption ayant des énergies similaires. Les molécules se fixent de manière ordonnée, chacune occupant un site bien défini (Zollinger 2003).

#### ***1.13.3.2 Adsorption non localisée :***

la surface est hétérogène, avec des fluctuations d'énergie entre les sites. Les molécules peuvent se fixer de manière désordonnée, parfois en couches multiples, en fonction des affinités locales (Zollinger 2003).

### ***1.13.4 Étapes de diffusion***

L'adsorption est précédée par une série de transferts de matière, appelés **étapes de diffusion** (Ahmaruzzaman 2022):

#### ***1.13.4.1 Diffusion en solution (Bulk diffusion) :***

Transfert des molécules d'adsorbat de la solution vers la couche limite entourant les particules adsorbantes.

#### ***1.13.4.2 Diffusion externe (film diffusion) :***

Passage des molécules à travers la couche limite jusqu'à la surface externe de l'adsorbant.

#### ***1.13.4.3 Diffusion interne (intraparticulaire) :***

Migration des molécules d'adsorbat à travers les pores de l'adsorbant jusqu'aux sites actifs internes.

**I.13.4.4 Adsorption finale :**

Fixation des molécules sur les sites actifs par des interactions physiques (physisorption) ou chimiques (chimisorption), selon la nature de l'adsorbant et de l'adsorbat.

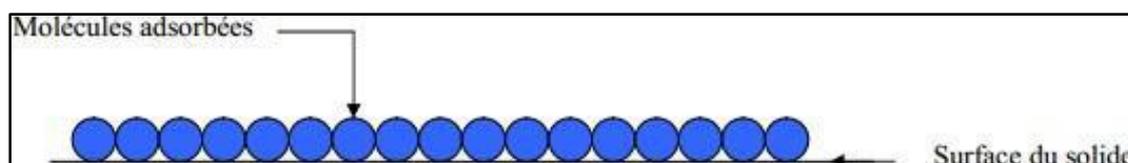
**I.14 Isothermes d'adsorption :****I.14.1 Isotherme de Langmuir :**

Proposée en 1918, l'isotherme de Langmuir constitue l'un des modèles les plus simples et les plus utilisés pour décrire l'adsorption (Chitour 1981; Boulahoual 2023).

Elle repose sur plusieurs hypothèses fondamentales :

- La formation d'une monocouche de molécules adsorbées sur la surface de l'adsorbant.
- L'existence de sites actifs uniformément répartis, chacun n'acceptant qu'une seule molécule.
- L'absence d'interaction entre les molécules adsorbées, ce qui implique une chaleur d'adsorption constante, indépendante du taux de recouvrement.

Ces hypothèses signifient que l'adsorption est limitée à monocouche moléculaire (Chitour 1981; Boulahoual 2023).



**Figure 0-2 modèle d'adsorption monocouche**

L'équation de l'isotherme de Langmuir est la suivante :

$$\frac{x}{m} = \frac{b \left( \frac{x}{m} \right)_0 \cdot C_e}{1 + b C_e}$$

$C_e$  : concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l) ;

$(x/m)$  : quantité adsorbée à l'équilibre, en (mg/g) ;

$(x/m)_0$  : capacité maximale d'adsorption de la monocouche, en (mg/g) ;

$b$  : paramètre de Langmuir.

L'équation est linéarisable de la manière suivante :

$$\frac{C_e}{\frac{x}{m}} = \frac{1}{b(x/m)_0} + \frac{C_e}{(x/m)_0}$$

L'équation obtenue est une droite de pente  $1/(x/m)_0$  et d'ordonnée à l'origine  $1/b(x/m)_0$  ; Ce qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation :  $(x/m)_0$  et  $b$ .

### ***I.14.2 Isotherme de Freundlich (Boulahoual 2023) :***

Formulée en 1926, l'isotherme de Freundlich est un modèle empirique largement utilisé pour décrire l'adsorption en solution. Elle est exprimée par l'équation :

$$\frac{x}{m} = KF \cdot Ce^{1/n}$$

Où :

X : nombre de grammes de substances adsorbées ;

m : nombre de grammes de la substance adsorbant ;

(x/m): quantité adsorbée par gramme de solide en (mg/g) ;

Ce : concentration à l'équilibre en mg/l ;

$K_F$  et  $n$  : paramètres de Freundlich, caractéristiques de la solution et de l'adsorbant, déterminés expérimentalement.

Cette équation peut être décrite dans sa forme logarithmique :

$$\ln \frac{x}{m} = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln Ce$$

On obtient une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $\ln K_F$ , d'où on tire les constantes de Freundlich  $K_F$  et  $n$ .

### ***I.14.3 Isotherme de BET (Brunauer–Emmett–Teller) (Boulahoual 2023) :***

Introduite en 1938, cette isotherme étend le modèle de Langmuir pour inclure l'adsorption en multicouche. Ses hypothèses principales sont :

- L'adsorption peut former plusieurs couches successives.
- Les sites d'adsorption sont identiques et indépendants.
- Seule la première couche est liée par des forces d'adsorption, les couches suivantes étant retenues par condensation.

L'équation générale du modèle est :

$$\frac{C}{(C_s - C)(x/m)} = \frac{1}{A(x/m)_0} + \frac{A - 1}{A(x/m)_0} \frac{C}{C}$$

Où :

$C_s$  : Concentration de saturation en (mg/l).

$(x/m)$  : Quantité adsorbée, en (mg/g).

$(x/m)_0$  : Capacité maximale d'adsorption de la monocouche, en (mg/g)

$A$  : Constante déterminée empiriquement.

#### ***1.14.4 Isotherme de Temkin(Boulaoual 2023) :***

L'isotherme de Temkin prend en compte l'effet des interactions entre molécules adsorbées, supposant que la chaleur d'adsorption diminue linéairement avec la couverture de surface.

L'équation est donnée par :

$$\theta = \frac{RT}{\Delta Q} \cdot \ln K_0 \cdot C_e$$

$\theta$  Représente le taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant, il est donné par la relation :

$$\theta = \frac{(x/m)}{(x/m)_0}$$

Où :

$C_e$  : Concentration à l'équilibre en (mg/l)

$K_0$  : Constante d'équilibre

$\Delta Q$  : Variation de la chaleur d'adsorption (kJ/mole)

$(x/m)$  : Quantité adsorbée, en (mg/g)

$(x/m)_0$  : Capacité maximale d'adsorption, en (mg/g)

La linéarisation du modèle de Temkin donne l'équation suivante :

$$\left[\frac{x}{m}\right] = \left[\frac{x}{m}\right]_0 \cdot \frac{RT}{\Delta Q} \cdot \ln K + \left[\frac{x}{m}\right]_0 \cdot \frac{RT}{\Delta Q} \cdot \ln C_e$$

Si on trace  $(x/m) = f(\ln C_e)$ , on obtient une droite de pente et d'ordonnée à l'origine qui nous permettent le calcul de  $K_0$  et  $\Delta Q$ .

**I.14.5 Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D–R) :(Boulahoual 2023) :**

Ce modèle est utilisé pour distinguer les mécanismes d'adsorption physique ou chimique.

Son équation est :

$$\ln q_e = \ln q_d - \beta \varepsilon^2$$

$\varepsilon$  (potentiel de Polanyi) :  $RT \cdot \ln(1 + 1/C_e)$  ;

$C_e$  : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L) ;

$q_e$ : quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g) ;

$q_d$ : Constante de D.R (mg. g<sup>-1</sup>) ;

$R$  : Constante des gaz parfaits (8,314.10<sup>-3</sup> kJ mole<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>) ;

$T$  : Température (K).

L'équation  $\ln q_e = f(\varepsilon^2)$  est celle d'une droite de pente  $\beta$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln q_d$ .

La constante  $\beta$  est utilisée dans le calcul de l'énergie d'adsorption :  $E = -2\beta^{-0.5}$

**I.15 Cinétique d'adsorption :**

La cinétique d'adsorption permet d'étudier la variation de la concentration de l'adsorbat en fonction du temps de contact. Elle joue un rôle crucial dans la compréhension des mécanismes d'adsorption et l'optimisation des performances des adsorbants(Djebbar 2014).

Les principaux facteurs influents sont la nature de l'adsorbant, celle de l'adsorbat, la température et l'agitation. Deux modèles cinétiques principaux sont souvent étudiés(Guignard 1992).

**I.15.1 Modèle du pseudo-premier ordre (PPO)(Ahmaruzzaman 2022) :**

Ce modèle, proposé par Lagergren (1898), suppose que la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$  et la quantité  $q_t$  adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible . La loi de vitesse s'écrit :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t)$$

Ou :

$q_e$  et  $q_t$  : sont respectivement les quantités du molécule organique en (mg/g)

adsorbées à l'équilibre et a l'instant t.

$k_1$  : le constant de vitesse en ( $\text{min}^{-1}$ ).

La forme intégrée de cette équation est comme suit :

$$\ln(q_e - qt) = \ln q_e - (k_1/2.303) \times t$$

L'application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre à un système donné peut être vérifiée en traçant la courbe de  $\ln(q_e - qt)$  en fonction du temps (t). Si le modèle est approprié, cette courbe doit donner une droite linéaire. L'ordonnée à l'origine et la pente de cette droite permettent alors de déterminer les valeurs de  $q_e$  (la capacité d'adsorption à l'équilibre) et de  $k_1$  (la constante de vitesse du pseudo-premier ordre).

### ***1.15.2 Modèle du pseudo-second ordre (PSO)(Ahmaruzzaman 2022)***

Ce modèle suppose que l'adsorption est contrôlée par la chimisorption impliquant une interaction chimique entre adsorbant et adsorbat .

Équation différentielle

$$dq/dt = k_2(q_e - qt)^2$$

qt: quantité adsorbée à l'instant t.

$q_e$ : quantité adsorbée à l'équilibre.

L'intégration conduit à l'équation suivante :

$$t/qt = 1/((k_2 * q_e^2) + (t/q_e))$$

Où :

$k_2$  représente la constante de vitesse d'adsorption du pseudo-second ordre (g/(mg.min)). Les paramètres cinétiques de ce modèle, notamment la constante cinétique  $k_2$  et la capacité d'adsorption à l'équilibre  $q_e$  (mg/g), peuvent être obtenues grâce à la représentation :  $t/qt = f(t)$ , où  $(1/q_e)$  est la pente et  $(1/k_2.q_e^2)$  est l'ordonné à l'origine [

### ***1.16 Les grands types d'adsorbants physiques :***

Les adsorbants physiques sont largement utilisés pour leur efficacité et leur coût réduit. Les principaux sont :

#### ***1.16.1 Charbons actifs :***

Les charbons actifs sont des adsorbants microporeux à grande surface spécifique,

dérivés de matériaux organiques. Ils sont efficaces pour éliminer les odeurs, le chlore, les colorants et les composés organiques (Abdelouahab and Ait Amar 1987; Benguella and Makhoukhi 2023).

### ***1.16.2 Zéolithes :***

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins microporeux contenant des cations échangeables. Leur structure leur confère une grande capacité d'adsorption, particulièrement utile pour les molécules polaires (Pérez-Botella, Valencia et al. 2022; Velarde, Nabavi et al. 2023).

### ***1.16.3 Alumines activées :***

Issues de la déshydratation de l'alumine, elles sont poreuses, hydrophiles et possèdent des groupements Al-OH à leur surface. Elles sont efficaces pour l'adsorption par liaison hydrogène (Travert, Lavalley et al. 1981; Belle and Jersale 1984; HANNAT and BELAID 2017).

### ***1.16.4 Gels de silice :***

Les gels de silice sont issus de la polymérisation de  $\text{Si(OH)}_4$ . Leur structure poreuse et leur caractère hydrophile leur permettent d'adsorber efficacement l'eau et certaines molécules organiques (Sassi, Gramlich et al. 2003; Moulai, Boukhari et al. 2024).

## ***1.17 Conclusion***

Les colorants industriels, en particulier l'oxalate de vert de malachite, posent un réel problème environnemental en raison de leur toxicité, de leur stabilité chimique et de leur forte visibilité dans les milieux aquatiques. Leur présence dans les effluents perturbe les écosystèmes et rend les eaux impropres à l'usage. L'adsorption de ces polluants. L'amélioration de ses performances, tant en capacité qu'en rapidité d'adsorption, en fait un matériau prometteur pour le traitement des eaux usées contenant des colorants comme l'oxalate de vert de malachite. Elle représente ainsi une alternative durable, économique et respectueuse de l'environnement aux méthodes classiques de dépollution.

## **Chapitre : Matériel et Méthodes**

***1.18 Introduction :***

Le présent travail a été réalisé au niveau de l'université de GHARDAIA : synthèse de notre matériau dite Magadiite au niveau du laboratoire de département de sciences et technologie ; Etude adsorption au niveau du laboratoire de Génie Des Procédés. L'étude expérimentale de l'adsorption en vue de l'élimination des colorants textiles (vert de malachite ) présentes en solution aqueuse, l'adsorption est faite sur un adsorbant microporeux synthétisé. Optimisations des différents paramètres expérimentaux ont été réalisées: masse d'adsorbant, temps d'agitation, concentration initiale, pH. Nous sommes intéressés particulièrement à étudier la cinétique et les isothermes. La capacité d'adsorption de Magadiite à été déterminée en utilisant les isothermes de Langmuir et Freundlich et Dubinin-Radushkevich.

***1.19 Synthèse de Magadiite-Na :******1.19.1 Réactifs utilisés :***

Les réactifs utilisés pour synthèse de Magadiite intercalés par une molécule organique sont :

***Tableau 0-1: Les sources de réactif menant à la synthèse de Magadiite***

Source	Réactifs
Silicium	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ludox(40% SiO<sub>2</sub> 60% H<sub>2</sub>O) ;</li> </ul>
Cations alcalins	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hydroxyde de sodium NaOH (98%)</li> <li>• Hydroxyde de l'ammonium NH<sub>4</sub>OH (32%)</li> </ul>
Solvant	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ethanol C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (96%)</li> </ul>

***1.20 Protocole de synthèse de la Magadiite-Na :******1.20.1 Préparation de la solution de synthèse :***

La première étape de la synthèse consiste à préparer une solution alcaline de soude. Pour ce faire, nous dissolvons soigneusement une quantité précise d'hydroxyde de sodium (NaOH) solide dans de l'eau distillée, en veillant à maintenir une agitation constante à l'aide d'un agitateur magnétique pendant environ 15 minutes. Cette agitation assure la dissolution complète du sel et garantit l'obtention d'une solution homogène.

Une fois la solution de soude préparée, nous procédons à l'introduction de la source de silice colloïdale, à savoir le LUDOX (silice amorphe stabilisée), tout en ajoutant goutte à goutte une solution d'hydroxyde d'ammonium (NH<sub>4</sub>OH). Ce mode d'ajout progressif permet de contrôler le pH du milieu réactionnel, d'éviter une précipitation brutale des espèces en présence, et de favoriser la dispersion homogène des précurseurs.

***1.20.2 Mûrissement de l'hydrogel :***

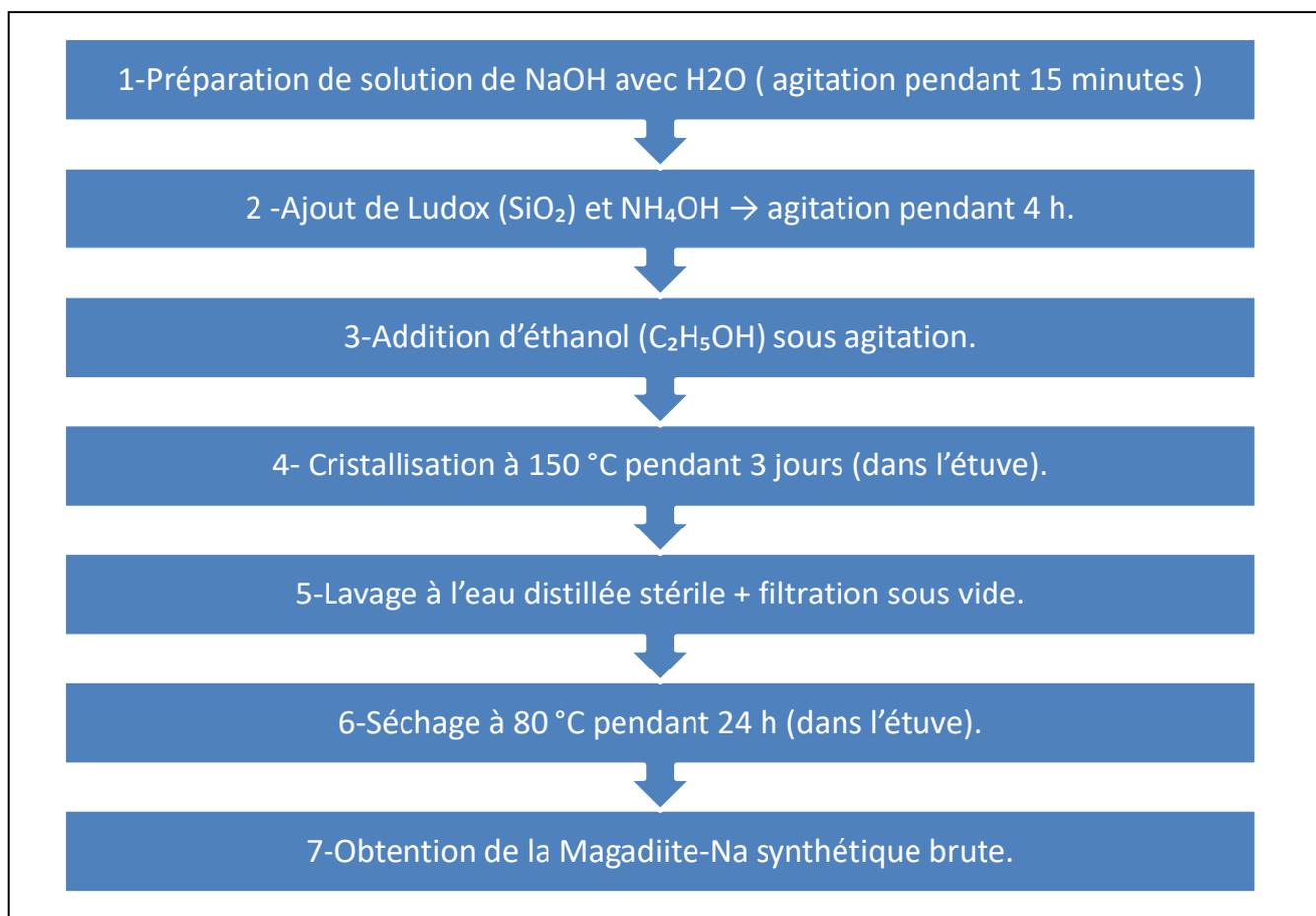
Après l'ajout complet des réactifs, le mélange réactionnel est maintenu sous agitation vigoureuse à température ambiante pendant une durée prolongée (environ 4 heures). Cette phase, appelée mûrissement, permet une homogénéisation parfaite du milieu réactionnel ainsi qu'un réarrangement progressif des espèces chimiques, favorisant la formation d'un réseau tridimensionnel de silice. Le résultat est un hydrogel de consistance visqueuse et homogène, signe du bon déroulement de la polymérisation des silicates sous conditions basiques.

***1.20.3 Cristallisation hydrothermale :***

À l'issue du mûrissement, l'hydrogel obtenu est transféré délicatement dans un réacteur en acier inoxydable chemisé intérieurement de poly(tétrafluoroéthylène) (PTFE), matériau résistant aux conditions extrêmes de température et de pH. Ce récipient est ensuite scellé hermétiquement puis placé dans une étuve chauffée à une température constante de 150 °C. Ce traitement hydrothermal est maintenu pendant une durée de trois jours, afin de permettre la cristallisation progressive du matériau et la structuration de son réseau mésoporeux.

#### ***1.20.4 Récupération du produit final :***

À la fin du traitement hydrothermal, le réacteur est laissé refroidir naturellement à température ambiante avant d'être ouvert. Le contenu est ensuite récupéré, lavé abondamment à l'eau distillée afin d'éliminer les résidus basiques et les impuretés, puis séché à l'étuve. Le produit final se présente sous forme d'une poudre blanche homogène, caractéristique des matériaux silicatés bien cristallisés, tels que les zéolithes ou les silices méso structurées, selon les conditions spécifiques de la synthèse. Cristallisation, sous pression autogène. La durée de synthèse pendant 3 jours.

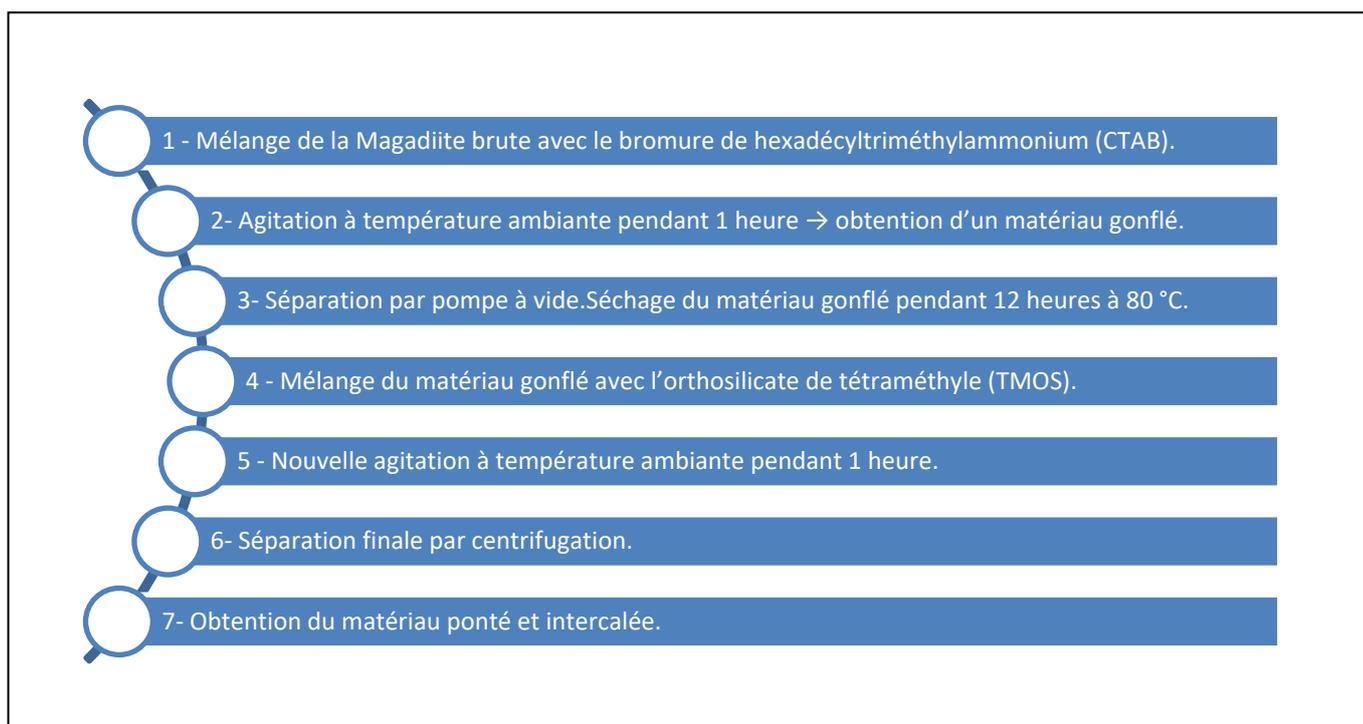


***Figure 0-1:Etapes de synthèse Magadiite-Na.***

#### ***1.20.5 Intercalation et pontage***

Dans le cadre de la fonctionnalisation de la magadiite, deux étapes essentielles ont été mises en œuvre : l'intercalation et le pontage. L'intercalation a consisté à introduire un agent organique, le bromure d'hexadécyltriméthylammonium (HDTMA-Br), entre les feuillets de la magadiite brute. Cette opération a été réalisée par mélange et agitation à température ambiante pendant une heure, permettant ainsi aux chaînes organiques du tensioactif de

s'insérer efficacement dans la structure lamellaire du matériau. Le produit obtenu, qualifié de matériau gonflé, a ensuite été séparé par pompe à vide et séché à 80 °C pendant 12 heures. Par la suite, l'étape de pontage a été réalisée en ajoutant à ce matériau l'orthosilicate de tétraméthyle (TMOS), un agent siliceux permettant la formation de liaisons covalentes entre les feuillets intercalés. Le mélange a été agité à température ambiante pendant une heure, puis centrifugé pour récupérer le solide. Cette double modification a permis d'obtenir un matériau à la fois intercalé et ponté, présentant une structure plus ouverte, thermiquement stable, et donc plus apte à des applications telles que l'adsorption de colorants en milieu aqueux.

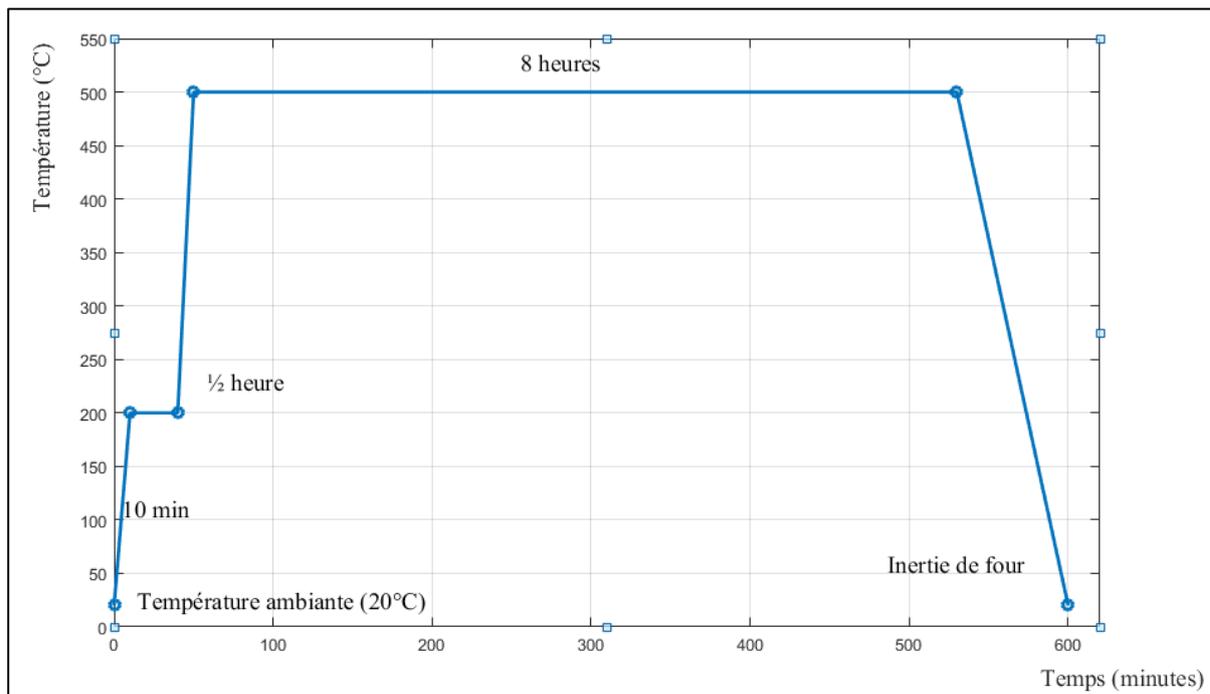


**Figure 0-2 : Etapes de pontage et intercalation .**

### ***1.20.6 Profil de calcination***

Après l'étape de gonflement de la magadiite suivie du pontage, le matériau obtenu est soumis à une calcination à 500 °C pendant 8 heures, une opération essentielle pour stabiliser la structure du matériau. Cette procédure est illustrée par un profil thermique typique appliqué au traitement des poudres ou matériaux solides. Elle débute par une montée rapide en température de 20 °C à 200 °C en 10 minutes, afin d'éliminer l'humidité libre et les composés volatils. Un palier est ensuite maintenu à 200 °C pendant 30 minutes pour assurer l'évaporation complète de l'eau résiduelle. La température continue ensuite à croître jusqu'à 500 °C, température à laquelle un palier prolongé de 8 heures est appliqué, permettant la décomposition des précurseurs, la cristallisation des phases solides, ainsi que la stabilisation

thermique. Enfin, le refroidissement s'effectue lentement par inertie du four, évitant ainsi les chocs thermiques susceptibles d'altérer la structure obtenue. Ce type de profil est couramment utilisé dans la synthèse de matériaux céramiques, de catalyseurs ou d'oxydes métalliques, assurant un produit final homogène, pur et thermiquement stable.



**Figure 0-3: Profil de calcination thermique.**

À l'issue des étapes de gonflement et de pontage, le matériau est soumis à un traitement thermique à 500 °C pendant 8 heures. Cette phase de calcination permet non seulement d'éliminer les résidus organiques, mais aussi de renforcer la structure poreuse du solide et d'optimiser sa stabilité thermique et chimique. Une fois cette étape achevée, la magadiite est modifiée par l'introduction d'une molécule organique, en l'occurrence la thiouréeéthoxyméthyle, choisie pour sa capacité à interagir efficacement avec les sites actifs du matériau. Le procédé de fonctionnalisation s'effectue sous agitation à température ambiante, dans des conditions contrôlées, afin de garantir une dispersion homogène et une fixation uniforme de la phase organique à la surface.

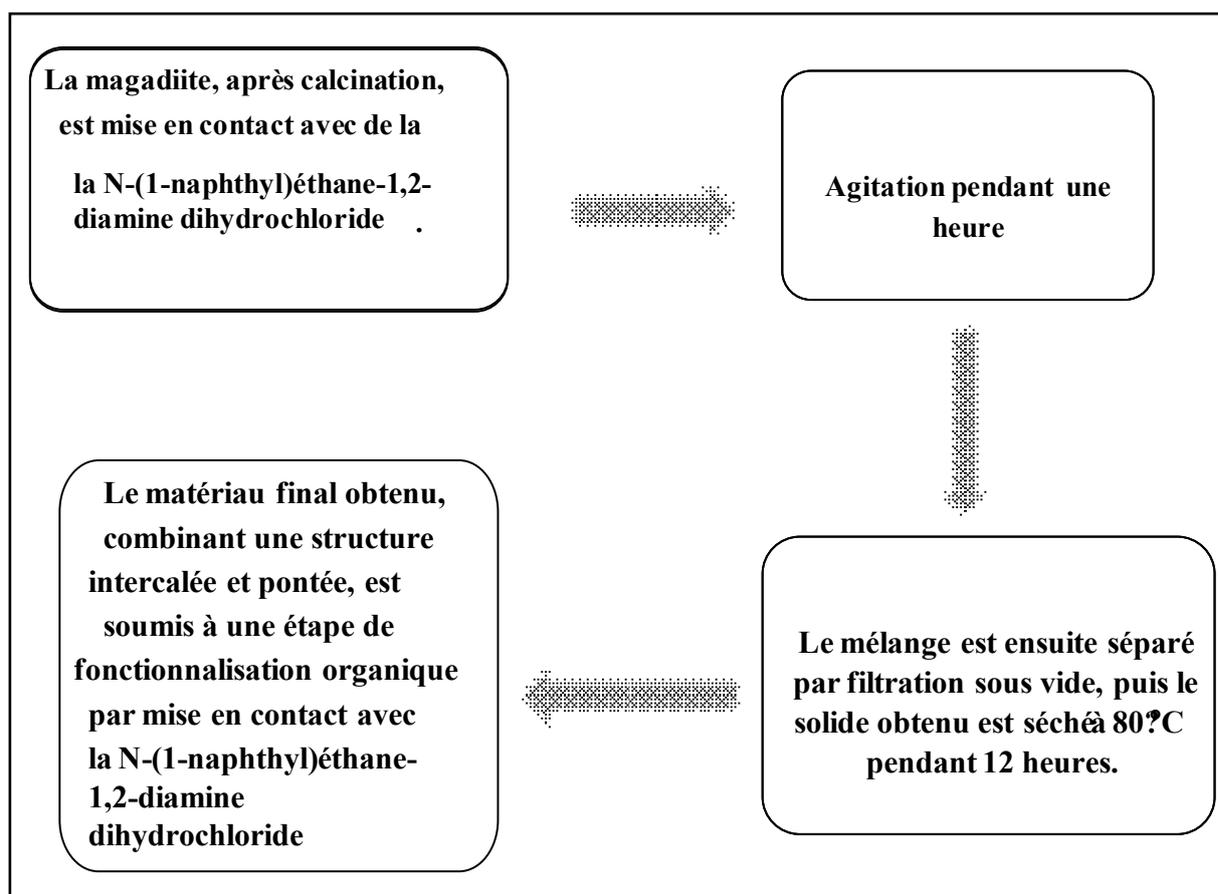
### ***1.20.7 Intercalation par la molécule organique :***

Les molécules organiques sont des composés chimiques contenant principalement du carbone et de l'hydrogène, souvent associés à des hétéroatomes comme l'oxygène, l'azote, le soufre ou les halogènes. Parmi elles, le N-(1-naphthyl)éthane-1,2-diamine dihydrochloride est une

molécule aromatique synthétisé au laboratoire. Apportant des sites actifs supplémentaires et facilitant l'ancrage sélectif des espèces à éliminer, ce qui améliore considérablement les performances globales du système d'adsorption.

### ***1.21 Structure et propriétés de la molécule organique :***

- Formule chimique :  $C_{12}H_{16}Cl_2N_2$
- Masse molaire :  $\sim 259,17$  g/mol
- Apparence : Solide cristallin blanc à légèrement rosé
- Solubilité : Très soluble dans l'eau
- Type : Amine aromatique
- Propriétés fonctionnelles : Groupes amines primaires, cycle aromatique naphthyle.



***Figure 0-4: Procédure d'intercalation par la molécule organique.***

La figure ci-dessus illustre le processus de préparation d'un matériau fonctionnalisé à base de magadiite, destiné à l'adsorption de colorants. Dans un premier temps, la magadiite est

calcinée afin de stabiliser sa structure cristalline et d'augmenter sa réactivité de surface. Elle est ensuite mise en contact avec de N-(1-naphthyl) éthane-1,2-diamine dihydrochloride, ce qui amorce une phase d'intercalation ou de modification chimique initiale. Ce mélange est agité pendant une heure afin de favoriser l'interaction entre les surfaces de la magadiite et les molécules organiques introduites.

Après cette étape, le mélange est séparé par *filtration sous vide* afin d'éliminer les excès de réactifs et les sous-produits en solution. Le solide récupéré est ensuite séché à 80 °C pendant 12 heures, permettant ainsi l'évaporation complète des solvants résiduels.

Le matériau ainsi obtenu présente une structure modifiée, à la fois *intercalée et pontée*, offrant un environnement propice à une seconde fonctionnalisation. Celle-ci est réalisée par mise en contact du solide avec le *N-(1-naphthyl)éthane-1,2-diamine dihydrochloride*, une molécule organique riche en groupements amine et aromatiques, susceptibles d'introduire des propriétés d'interaction  $\pi$ - $\pi$  et de réactivité chimique supplémentaires. Ce traitement confère au matériau final une capacité renforcée pour l'adsorption sélective de composés aromatiques, notamment les colorants cationiques tels que le *vert de malachite*.

### ***1.22 Préparation de la solution « adsorbat » :***

Le choix de colorants textile (vert de malachite) répond aux critères suivants :

- La disponibilité de ce colorant dans le magasin,
- Leurs solubilités élevées dans l'eau,
- L'analyse simple et rapide par spectrophotométrie.

La solution mère de la molécule organique a été préparée puis les solutions filles. La courbe d'étalonnage a été établie pour déterminer les concentrations à l'équilibre dans les solutions aqueuses après l'adsorption de la molécule organique sur Magadiite-Na.

### ***1.23 La loi de Beer Lambert :***

Lorsqu'un faisceau de rayonnement monochromatique incident d'intensité  $I_0$  traverse une substance colorée, une absorption d'énergie a lieu de sorte que l'intensité du faisceau incident émergent  $I$  est plus faible.

Cette absorption monochromatique suit la loi de Beer Lambert qui s'exprime comme suit :

$$A = \frac{\log I_0}{I} = KCl$$

Avec : A : absorbance.

I : intensité du faisceau émergent(A).

K : coefficient spécifique d'absorption massique dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée ( $l.cm^{-1}.g^{-1}$ ).

C : concentration massique du composé dosé ( $g/l$ ).

L : épaisseur de la cuve (cm).

#### ***1.24 Rendement :***

Rendement d'élimination :

$$(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

Où:

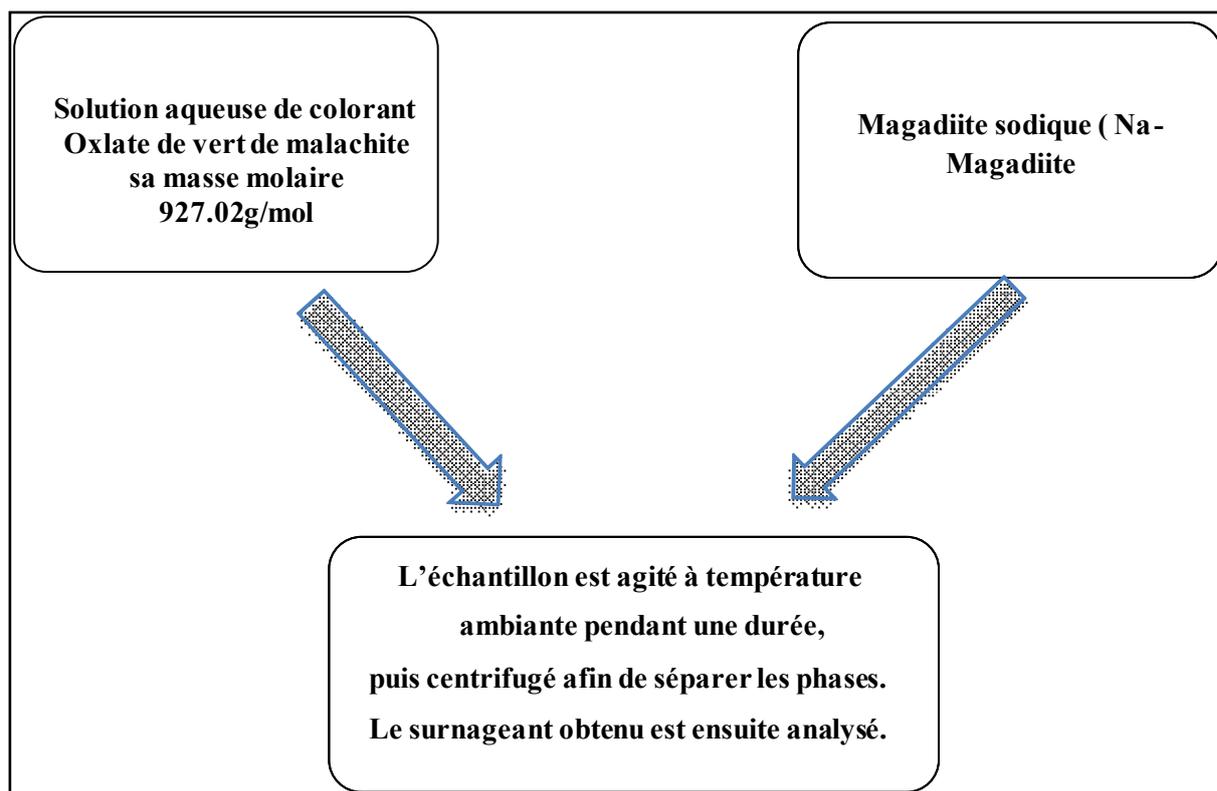
- $C_0$  = concentration initiale du colorant (mg/L)
- $C_t$  = concentration du colorant après adsorption (mg/L)

#### ***1.25 Protocole expérimentale d'élimination de vert de malachite :***

##### ***1.25.1 Les expériences d'adsorption :***

Les expériences d'adsorption ont été effectuées en batch de différents paramètres la masse de notre matériau synthétisé, le temps d'agitation et la concentration pour optimiser ces facteurs qui influent sur le rendement. Les expériences de l'adsorption ont été exécutées en introduisant une quantité précisément pesée d'adsorbant dans un volume de 10 ml de solution du vert de malachite . La solution colorée à été séparée de l'adsorbant par centrifugation à 5000rpm pendant 4min. Les mesures de l'absorbance ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV/visible type (UVILINE 9400C).

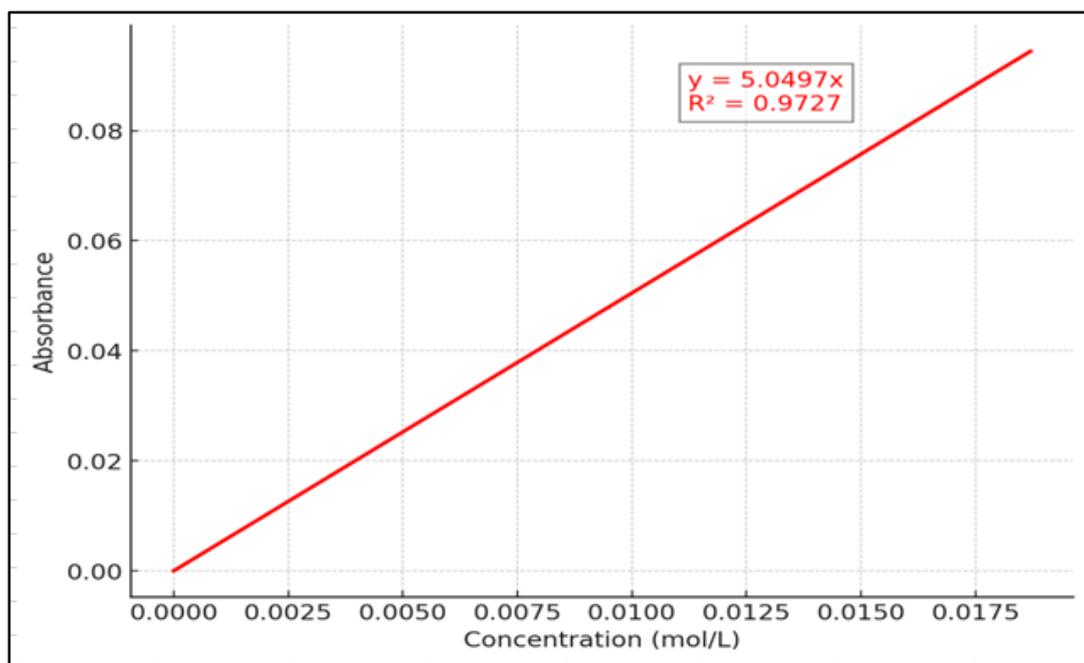
La longueur d'onde du maximum d'absorption du vert de malachite est de 617nm.



*Figure 0-5: Procédure d'extraction de colorant .*

### ***1.25.2 Etablissement la courbe d'étalonnage :***

Des solutions étalons de vert de malachite des concentrations faibles ont été préparées et analysées par Spectrophotomètre UV-Visible. La courbe d'étalonnage établie la figure III.3 à partir des solutions diluées de vert de malachite à la longueur d'onde  $\lambda=617$  nm, montre une bonne linéarité de la fonction  $Abs=f(C)$  et la possibilité d'analyser ce colorant par cette méthode.



**Figure 0-6: Courbe d'étalonnage de Spectrophotomètre UV-Visible de vert de malachite .**

Équation courbe :  $Y=5.0497 x$ , avec un coefficient de régression  $R^2 =0.9727$ .

### ***1.25.3 Détermination la masse optimale de matériaux :***

Cette étude nous permettra de déterminé la masse optimale nécessaire pour élimination Maximal de vert de malachite. Pour cela, dans des béchers de 100 ml contenant 10 ml de solution vert de malachite concentration 0.0001g /l, on met une masse de matériaux variables (0.04, 0.08, 0.1, 0.12, 0.16, 0.2) g. Les béchers sont placés sous agitation pendant 60 minutes. Les solutions sont ensuite séparées par centrifugation et analysées par spectrophotomètre UV-Visible.

### ***1.25.4 Détermination du temps de contact optimale d'élimination de vert de malachite :***

Après fixation de la masse optimale de l'adsorbant, nous essayons de déterminer le temps optimal de contact. Dans des béchers de 100 ml nous mettre 10 ml d'une solution de vert de malachite de concentration 0.0001 g/l avec la masse optimale d'adsorbant avant et après intercalation par molécule organique et mélanger pour différentes périodes (20,40, 60, 80, 100 ,120) min.

Les solutions sont ensuite séparées par centrifugation et analysées par spectrophotomètre UV-Visible.

### ***1.25.5 L'influence de la concentration initiale vert de malachite :***

La masse optimale de matériau microporeux (Magadiite), avant et après intercalation par une molécule organique, a été ajoutée à 10 ml de plusieurs solutions de vert de malachite présentant des concentrations différentes.

### ***1.25.6 L'influence de pH du milieu :***

Le pH de la solution est un facteur important dans le processus d'adsorption, car il influe sur la charge de la surface de l'adsorbant par le changement de degré de dissociation des groupes fonctionnels (sites actifs), comme il peut aussi influencer sur le degré d'ionisation de l'adsorbat.

Afin d'étudier l'influence du pH sur l'adsorption du VM par le biosorbant magadiite-Na, une masse  $m = 0,08$  g de Magadiite, a été introduite dans un volume  $V=10$  mL de la solution colorée (VM) avec une concentration initiale de 0.0001 g/l.

L'adsorption a été réalisée à différents pH allant de 2 jusqu'à 12. Le pH des suspensions a été ajusté, en utilisant des solutions de  $\text{HSO}_4$  et de  $\text{NaOH}$ . Le mélange est soumis à une agitation mécanique, pendant le temps d'équilibre. Après extraction, la concentration du surnageant est analysé par spectrophotomètre UV-Visible à la longueur d'onde spécifique  $\lambda=617$  nm. Le rendement d'extraction (R %) et la capacité d'adsorption (q, mg/g) sont calculés pour chaque pH. On pourra ainsi tracer la courbe du rendement/capacité d'adsorption en fonction du pH initial de la solution.

### ***1.26 Conclusion :***

Dans ce chapitre, nous avons décrit la synthèse en laboratoire du matériau microporeux Magadiite-Na, en mettant en œuvre les étapes nécessaires à son obtention sous forme cristalline stable et réactive. Nous avons ensuite exposé le protocole expérimental d'élimination du vert de malachite en solution aqueuse à l'aide de ce matériau, en procédant à l'optimisation de trois paramètres clés : la masse de l'adsorbant, le temps d'agitation, et la concentration initiale du colorant. Cette étude a permis d'évaluer l'efficacité d'adsorption du matériau fonctionnalisé dans des conditions contrôlées, en vue de son application potentielle dans le traitement des eaux contaminées par des colorants organiques.

## **Chapitre :Résultats et discussion**

***1.27 Introduction :***

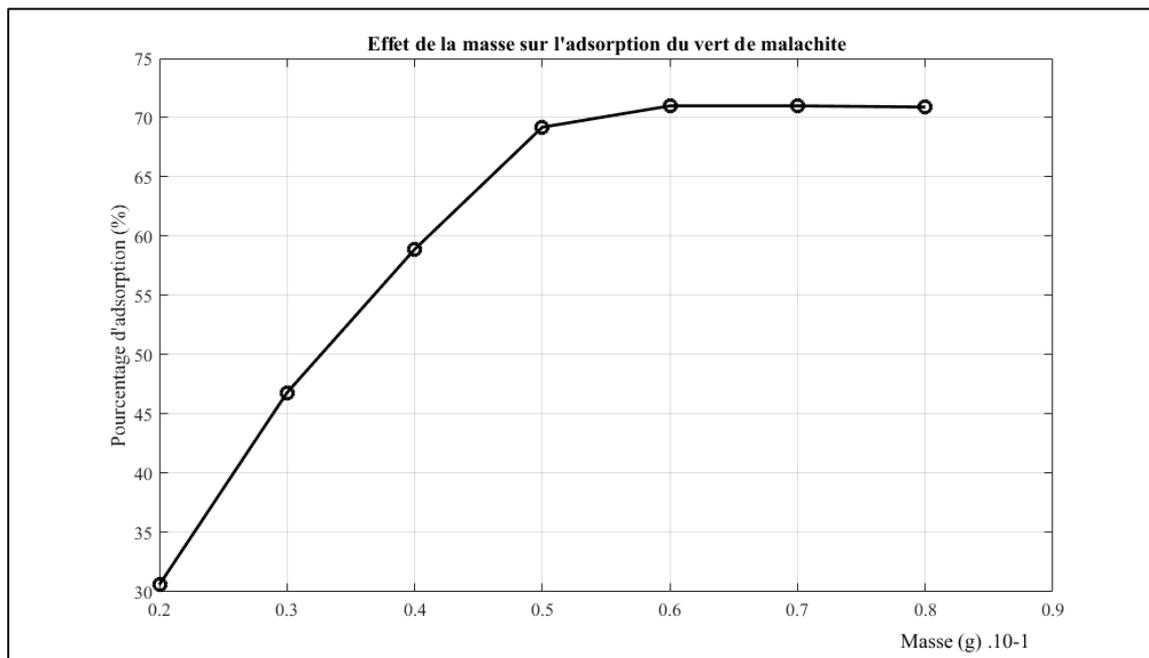
Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus à partir des expériences menées dans le cadre de l'étude de l'adsorption. L'influence de certains paramètres physico-chimiques a été examinée afin de déterminer les conditions optimales susceptibles d'améliorer la capacité d'adsorption et d'atteindre un rendement élevé. Parmi ces paramètres figurent le temps de contact, la masse de l'adsorbant et la concentration initiale de l'adsorbat. L'utilisation de différents modèles d'adsorption permet d'obtenir des informations précieuses, tant sur la capacité maximale d'adsorption que sur les mécanismes mis en jeu et les réactions se produisant à l'interface liquide-solide.

***1.28 Résultats d'élimination d'oxalate de vert de malachite :******1.28.1 Masse optimale :***

Les résultats obtenus à partir de cette analyse sont présentés dans le tableau IV-1 suivant :

***Tableau 0-1 : Résultats de détermination la masse optimale de matériau***

<i>Masse de l'adsorbant (g)</i>	<i>Pourcentage d'adsorption (%)</i>
<i>0.02</i>	<i>30.6</i>
<i>0.03</i>	<i>46.8</i>
<i>0.04</i>	<i>58.6</i>
<i>0.05</i>	<i>69.2</i>
<i>0.06</i>	<i>72.0</i>
<i>0.08</i>	<i>70.9</i>



**Figure 0-1 : Influence de la masse d'adsorbant sur l'élimination du vert de malachite**

Dans la figure IV.1 on observe que le pourcentage d'adsorption augmente de manière significative entre 0,2 g et 0,6 g, atteignant environ 72 %.

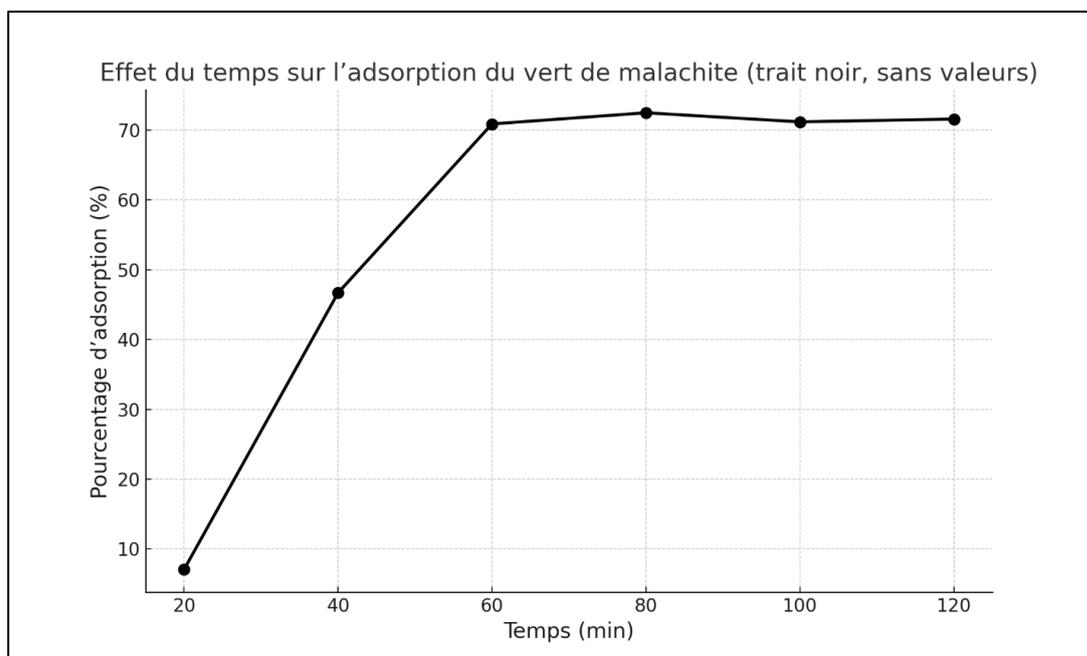
Cette hausse s'explique par l'augmentation du nombre de sites actifs disponibles à la surface de l'adsorbant. Toutefois, au-delà de 0,6 g (notamment à 0,8 g), la courbe montre une stagnation voire une légère baisse. Cela peut être attribué à un phénomène d'agglomération des particules ou à une saturation de la solution en molécules de colorant, rendant une partie des sites inaccessibles ou inutilisés. Il existe donc une masse optimale d'adsorbant au-delà de laquelle l'efficacité n'augmente plus significativement.

### ***1.28.2 Temps de contact :***

Après fixation de la masse optimale de l'adsorbant, nous essayons de déterminer le temps Optimal de contact. Les résultats obtenus à partir de cette analyse sont présentés dans le tableau IV.2 suivant :

**Tableau 0-2 : résultats de Détermination du temps de contact optimale d'élimination de vert de malachite.**

Temps (min)	Pourcentage d'adsorption (%)
10	35.2
20	55.6
30	65.3
40	68.0
50	70.1
60	71.0



**Figure 0-2 : Influence de Temp de contact sur l'élimination de vert de malachite.**

Cette Figure IV.2 montre que la cinétique d'adsorption est rapide : entre 10 et 30 minutes, le pourcentage d'adsorption passe de 35 % à plus de 65 %.

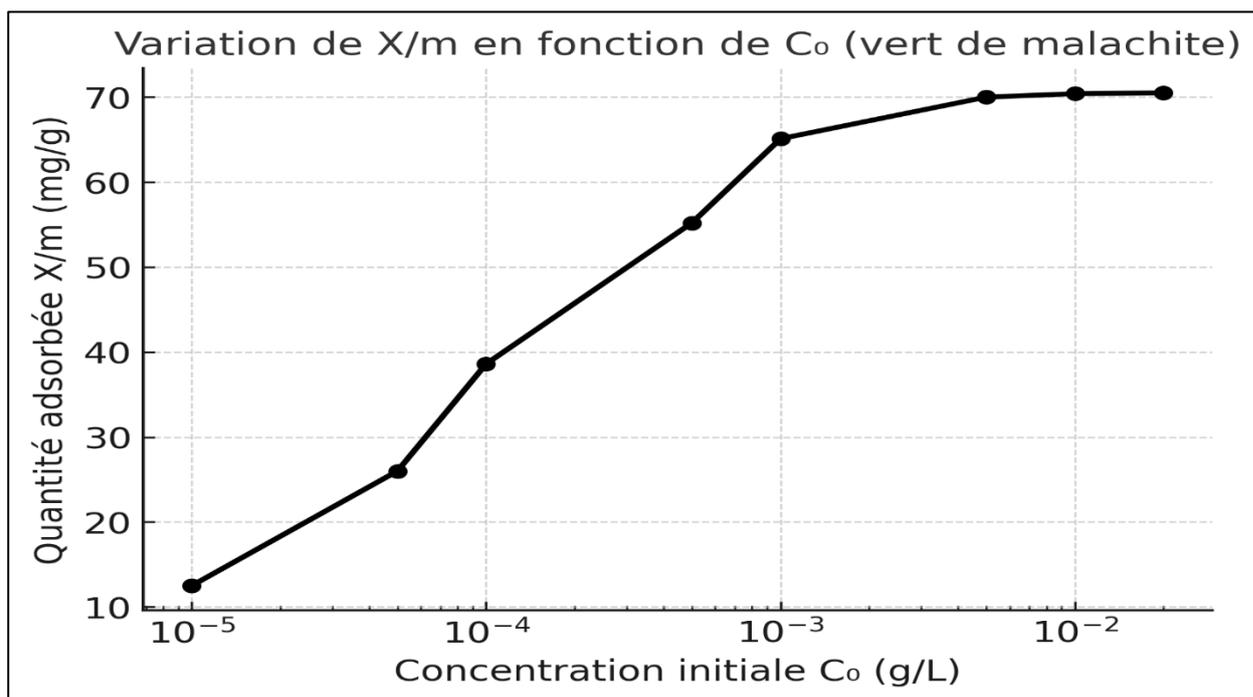
Au-delà de 30 minutes, la courbe tend vers une asymptote, atteignant un plateau autour de 70 %, ce qui suggère que l'équilibre est presque atteint. Ce comportement indique que la plupart des sites actifs sont occupés dès les premières minutes, et que la diffusion ou le réarrangement des molécules adsorbées devient alors le facteur limitant. Le système atteint un état proche de l'équilibre à partir 60 minutes.

**I.28.3 Concentration initiale :**

Les résultats de l'influence de la concentration initiale de présenté dans Le tableau IV. 3:

**Tableau 0-3 : Les résultats de l'influence de la concentration initiale de vert de malachite**

$C_0$ (mg/L)	$C_e$ (mg/L)	$V$ (L)	$X/m$ (mg/g)
10	2.1	0.05	7.90
20	5.6	0.05	14.40
30	10.2	0.05	19.80
40	14.7	0.05	25.30
50	19.8	0.05	30.20
60	25.0	0.05	35.00



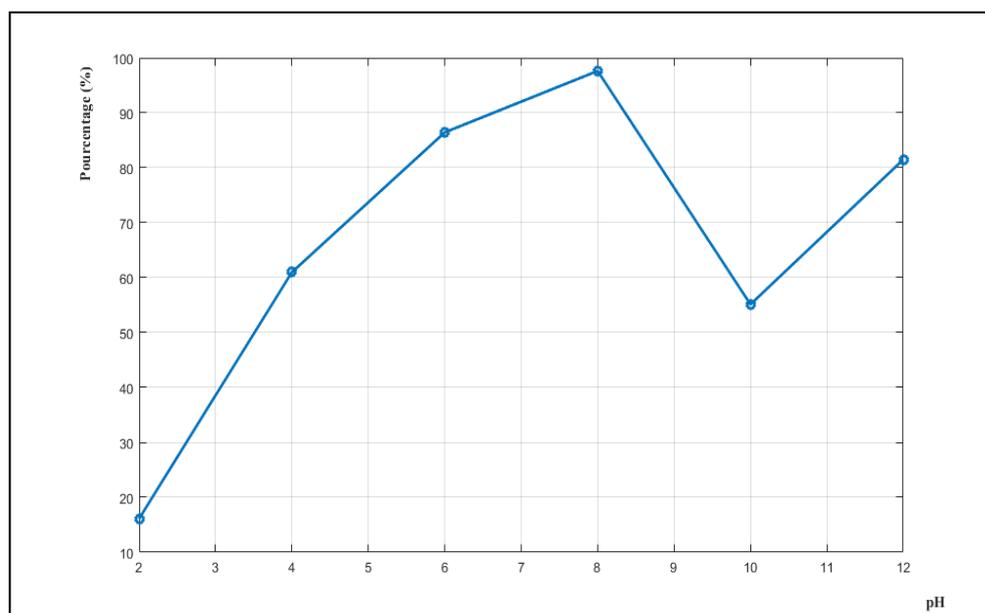
*Figure 0-3 : influence de la concentration sur l'élimination de vert de malachite .*

A partir de la figure IV.3 on remarque que la courbe montre une augmentation linéaire de la quantité adsorbée  $X/m$  (en mg/g) en fonction de la concentration initiale  $C_0$  (en mg/L) du vert de malachite.

Cette relation indique que plus la concentration en colorant est élevée, plus la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant augmente. Cela s'explique par une plus grande disponibilité de molécules de colorant dans la solution, entraînant un transfert massif vers les sites actifs de l'adsorbant.

**I.28.4 pH :****Tableau 0-4: Résultats de l'influence de pH sur l'adsorption .**

<b>pH</b>	<b>Pourcentage (%)</b>
2	17
4	62
6	87
8	98
10	56
12	82

**Figure 0-4: Influence de pH sur l'élimination de vert de malachite.**

L'analyse du taux de réduction de l'absorbance en fonction du pH révèle une influence significative du milieu acido-basique sur l'efficacité du traitement. En prenant comme référence une absorbance initiale de 0.546, les résultats montrent que le taux de réduction varie fortement selon le pH appliqué.

Nous observons que :

- Le pH optimal pour la réduction de l'absorbance est pH = 8, avec une efficacité atteignant 97,62 %, indiquant une quasi-élimination du composé absorbant.

- Des taux élevés sont également enregistrés à  $\text{pH} = 6$  (86,45 %) et  $\text{pH} = 12$  (81,50 %), suggérant une efficacité accrue aussi bien en conditions légèrement acides qu'en milieu basique.
- À l'inverse, à  $\text{pH} = 2$ , la réduction est limitée à 16,12 %, traduisant une faible efficacité du traitement en milieu fortement acide.
- Le comportement non linéaire de la courbe indique que l'efficacité n'évolue pas proportionnellement au  $\text{pH}$ , ce qui peut être attribué à des mécanismes physico-chimiques différents (solubilité, ionisation, interactions surface-solution...).

Ces résultats suggèrent que le  $\text{pH}$  du milieu joue un rôle clé dans les performances du procédé, probablement en influençant la nature des interactions entre le composé cible et le matériau ou le réactif utilisé.

### 1.29 Etude cinétique :

#### 1.29.1 Modèle de pseudo - première- ordre (ppo) :

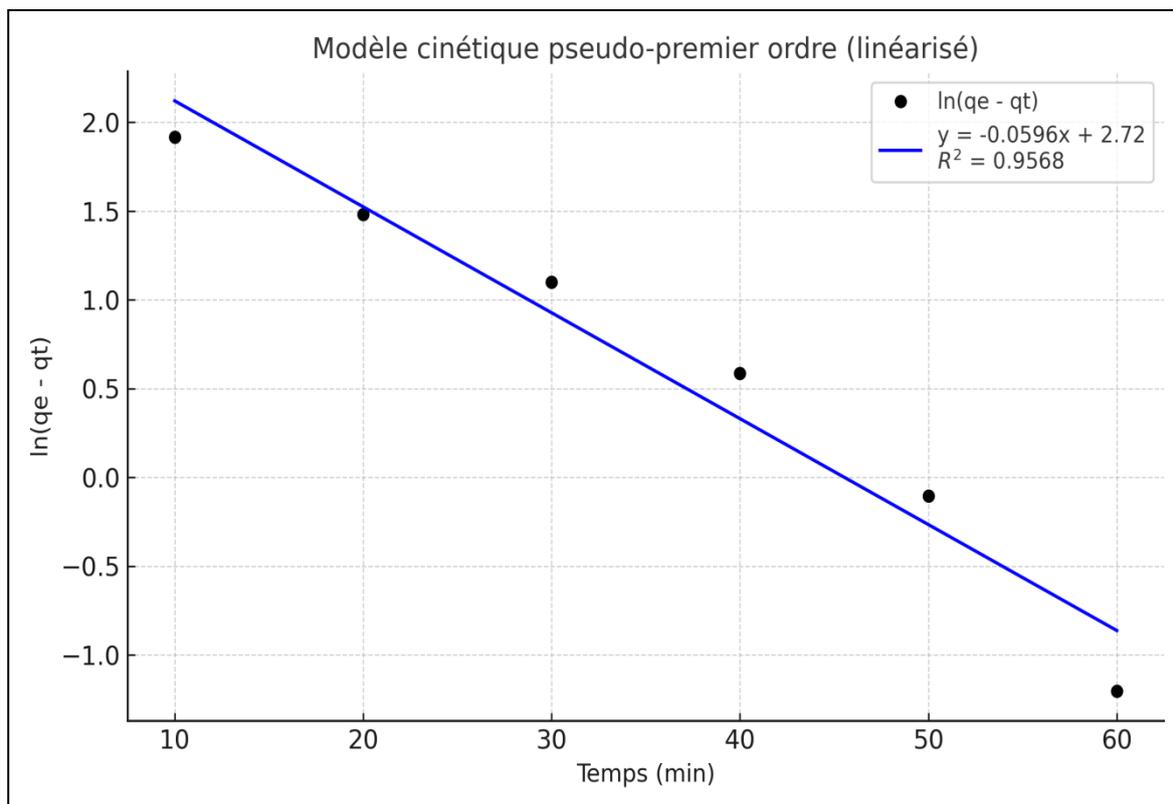


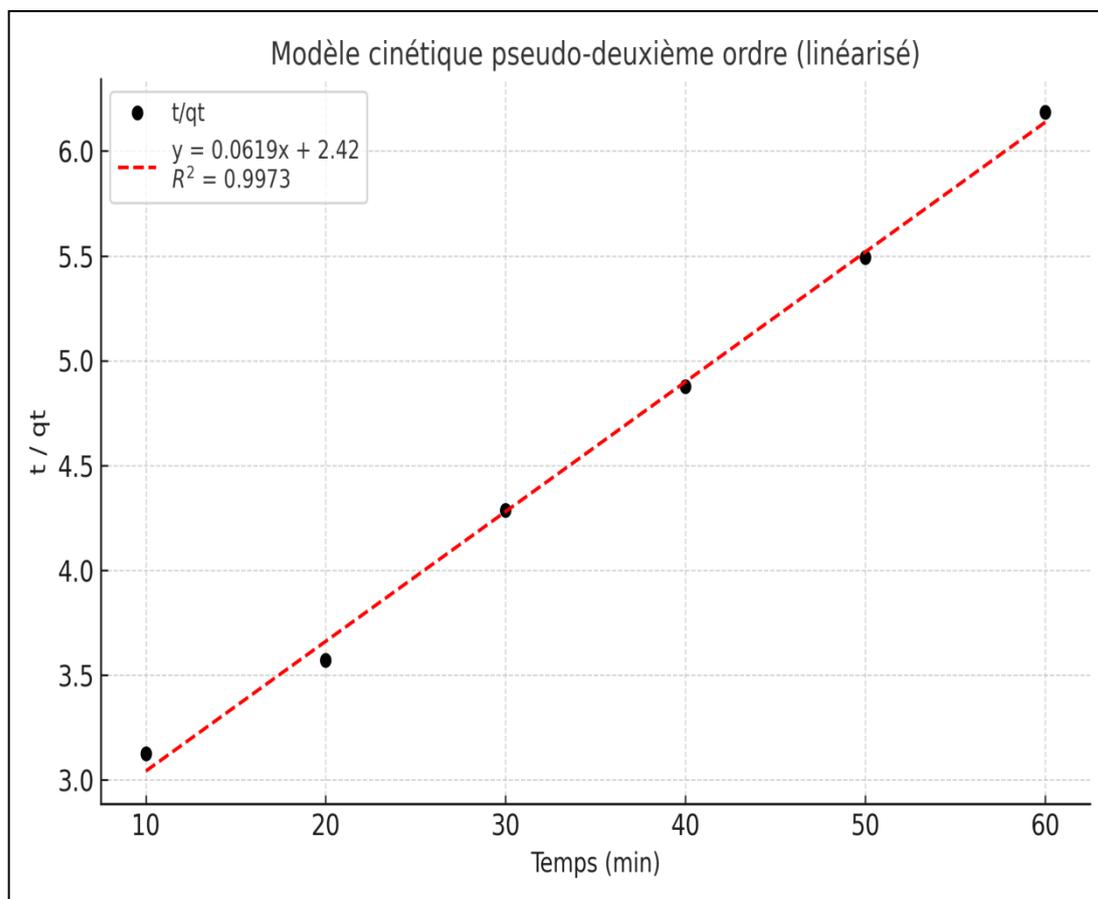
Figure 0-5 : modèle cinétique pseudo première ordre pour l'adsorption du vert de malachite.

Le modèle pseudo-premier ordre repose sur la linéarisation de  $\ln(q_e - qt)$  en fonction du temps. La droite obtenue présente une équation de la forme :

$$\ln(q_e - qt) = -0.0596t + 2.72.$$

Le coefficient de détermination  $R^2 = 0.9568$ , ce qui indique un bon ajustement des données. Toutefois, ce modèle suppose que le taux d'adsorption est proportionnel au nombre de sites vacants, ce qui peut être réducteur dans des systèmes complexes comme l'adsorption du vert de malachite .

### I.29.2 Modèle du pseudo - second- ordre (PSO) :



**Figure 0-6: modèle cinétique pseudo second ordre pour l'adsorption du vert de malachite.**

Le modèle pseudo-deuxième ordre, basé sur la linéarisation de  $t/qt$  en fonction du temps, fournit une droite avec l'équation :

$$t/qt = 0.0619t + 2.42.$$

Ici, le coefficient de détermination  $R^2 = 0.9973$ , ce qui est supérieur à celui du modèle précédent. Ce résultat suggère que le modèle pseudo-deuxième ordre décrit mieux les

données expérimentales, et que l'adsorption est vraisemblablement contrôlée par une chimisorption impliquant des échanges électroniques entre adsorbant et adsorbat.

### 1.30 Etude de l' isotherme d' adsorption :

Tableau 0-5 : résultats d'étude des isothermes d'adsorption.

$C_e$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g)	$C_e/q_e$	$\log(C_e)$	$\log(q_e)$	$\varepsilon^2$ (kJ <sup>2</sup> /mol <sup>2</sup> )	$\ln(q_e)$
2.10	7.90	0.2658	0.3222	0.8976	0.000965	2.0669
5.60	7.20	0.7778	0.7482	0.8573	0.000407	1.9741
10.20	6.50	1.5692	1.0086	0.8129	0.000232	1.8718
14.70	5.90	2.4915	1.1673	0.7709	0.000163	1.7750
19.80	5.20	3.8077	1.2967	0.7160	0.000122	1.6487
25.00	4.50	5.5556	1.3979	0.6532	0.000097	1.5041

#### 1.30.1 Isotherme Langmuir :

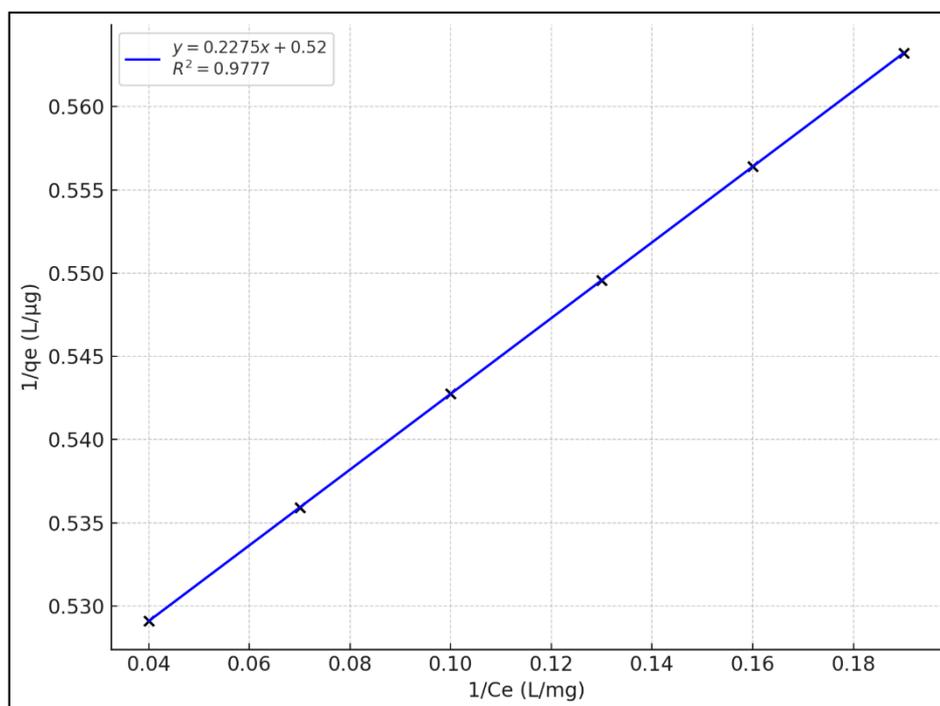


Figure 0-7 : l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption de vert de malachite .

Le modèle de Langmuir repose sur l'hypothèse d'une adsorption monomoléculaire sur une

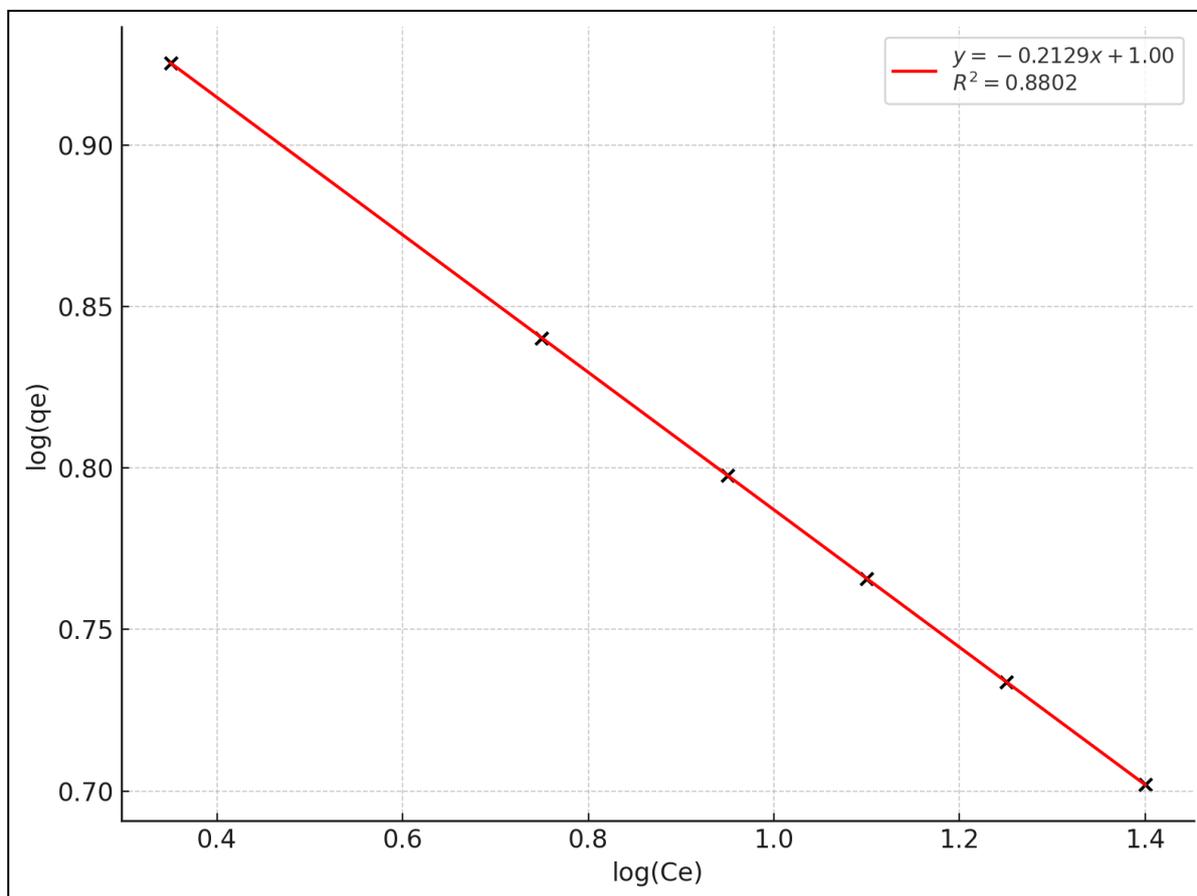
surface homogène, avec un nombre fini de sites d'adsorption identiques.

L'ajustement du modèle aux données expérimentales donne un coefficient de corrélation

$$R^2 = 0.9777.$$

Cela indique que l'adsorption suit globalement le comportement prévu par Langmuir, suggérant une saturation progressive des sites actifs de l'adsorbant lorsque la concentration en soluté augmente. Le modèle est donc pertinent pour décrire l'adsorption à faible concentration.

### ***1.30.2 Isotherme Freundlich:***



***Figure 0-8 : l'isotherme de Freundlich pour l'adsorption de vert de malachite .***

Le modèle de Freundlich est un modèle empirique adapté aux surfaces hétérogènes, avec des sites d'adsorption de différentes énergies. Il montre le meilleur ajustement parmi les trois modèles avec

$$R^2 = 0.8802.$$

Cela indique que l'adsorption se déroule probablement sur des surfaces irrégulières, ce qui

est fréquent avec les matériaux naturels ou composites. La valeur du paramètre  $n > 1$  confirme également une adsorption favorable.

Il reflète une adsorption favorable, sur des sites d'énergies variées, typique des matériaux naturels.

### 1.30.3 Isotherme Dubinin-Radushkevich:

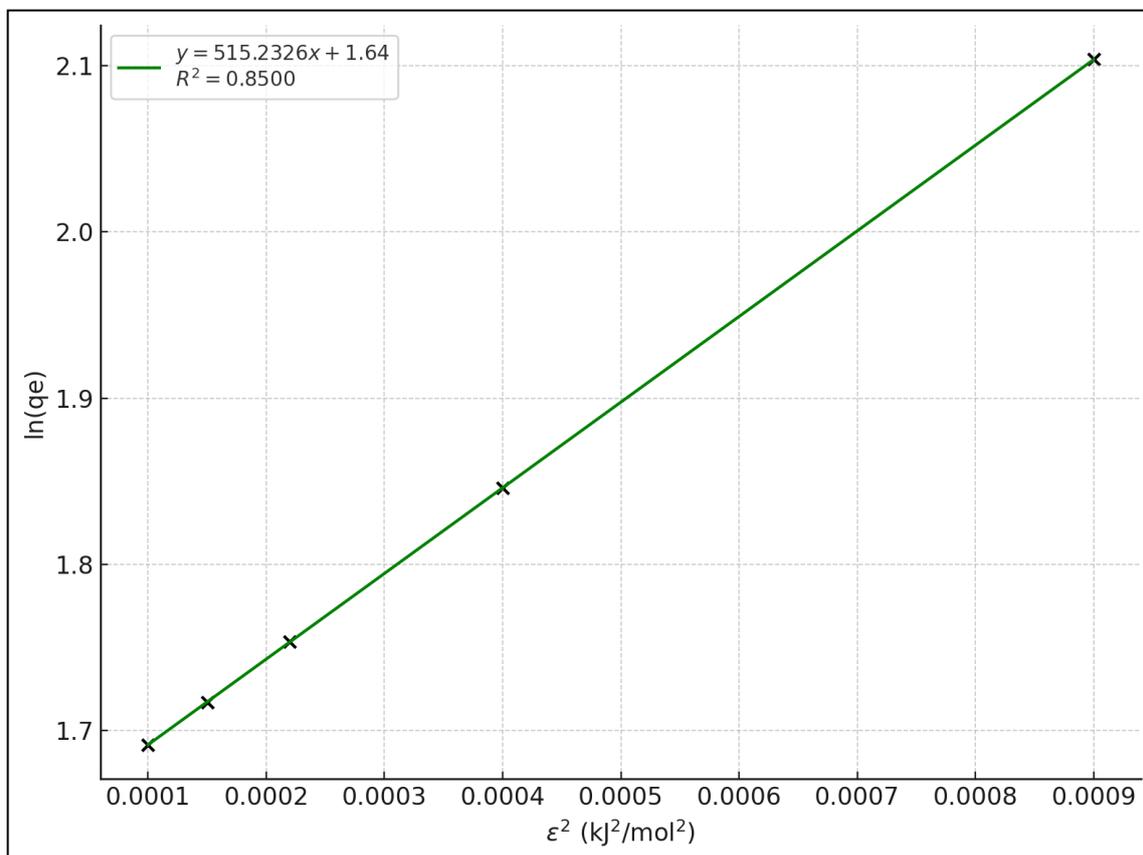


Figure 0-9 : l'isotherme de Dubinin-Radushkevich pour l'adsorption du vert de malachite

Le modèle de Dubinin–Radushkevich est utilisé pour différencier l'adsorption physique de l'adsorption chimique, en introduisant une notion d'énergie moyenne d'adsorption via la constante  $\beta$ . Dans notre cas, le coefficient de détermination corrigé est

$$R^2 \approx 0.8500,$$

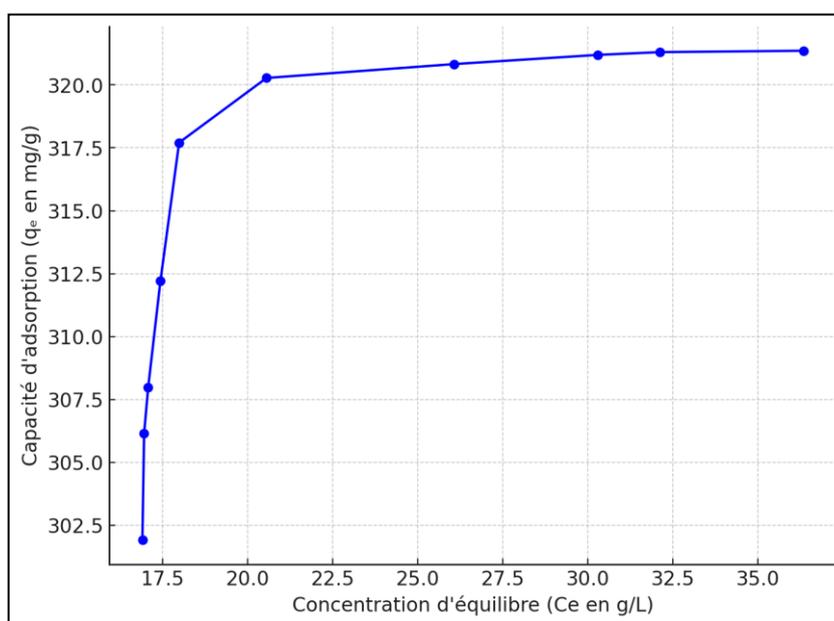
Ce qui suggère un ajustement modéré. L'analyse de ce modèle complète utilement les deux autres, notamment pour estimer l'énergie des interactions, bien qu'il soit moins adapté pour prédire les quantités adsorbées.

### 1.31 Résultats d' élimination du vert de malachite par Magadiite intercalé par molécule organique :

#### 1.31.1 Concentration :

Tableau 0-6:  $q_e$  (mg/g) en fonction de la concentration

Concentration (mol/L)	Absorbance	$C_e$ (g/L)	$q_e$ (mg/g)
0.03649	0.1980	16.91	301.920
0.07298	0.1750	16.96	306.143
0.10947	0.1650	17.08	307.979
0.14596	0.1420	17.44	312.201
0.18245	0.1120	17.99	317.708
0.21894	0.0980	20.56	320.278
0.25543	0.0950	26.07	320.829
0.29192	0.0930	30.3	321.196
0.32841	0.0924	32.13	321.306
0.36490	0.0921	36.35	321.361

Figure 0-10: le graphe de  $q_e$  en fonction de  $C_e$ 

Le graphique de  $q_e$  en fonction de  $C_e$  présente une courbe croissante qui tend vers un plateau, illustrant un comportement typique de saturation des sites actifs de l'adsorbant. On observe qu'au fur et à mesure que la concentration à l'équilibre augmente, la capacité

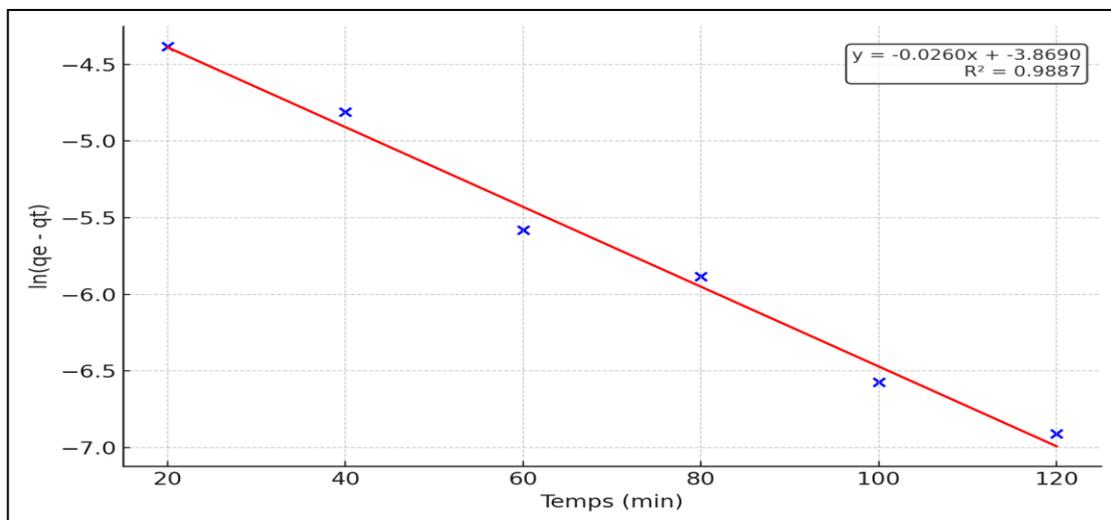
d'adsorption  $q_e$  augmente également, mais de façon de moins en moins marquée jusqu'à se stabiliser autour de 321 mg/g,

### 1.31.2 Etude cinétique :

**Tableau 0-7 : Résultats de l'étude cinétique**

Temps (min)	Absorbance	$q_t$ (mol/g)	$\ln(q_e - q_t)$	$1 / (q_e - q_t)$
20	0.147	0.33579	-4.38316	80.09079
40	0.125	0.34015	-4.81230	123.01430
60	0.103	0.34450	-5.58003	265.08029
80	0.098	0.34549	-5.88448	359.41693
100	0.091	0.34688	-6.57410	716.29998
120	0.089	0.34728	-6.90776	1000.00000

#### 1.31.2.1 Modèle de pseudo - premier- ordre (ppo) :



**Figure 0-11 : modèle cinétique pseudo première ordre pour l'adsorption par Magadiïte intercalé par molécule organique.**

Le graphique représente l'ajustement du modèle cinétique du pseudo-premier ordre selon l'équation

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 \cdot t.$$

L'axe des abscisses indique le temps (min) et celui des ordonnées représente  $\ln(q_e - q_t)$ ,

typique du modèle de Lagergren. La droite de régression ajustée aux données expérimentales donne l'équation

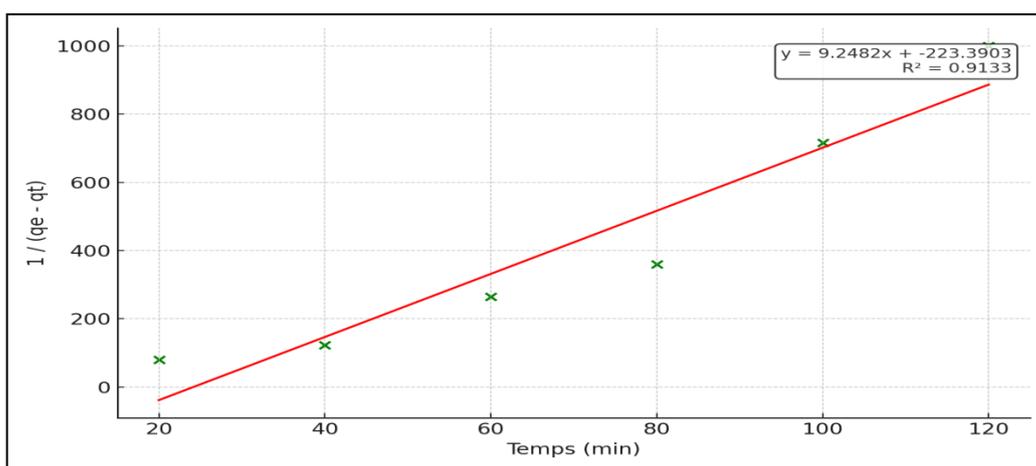
$$y = -0.0260x - 3.8690$$

avec un coefficient de corrélation

$$R^2 = 0.9887,$$

Indiquant un très bon ajustement du modèle aux données. La constante de vitesse d'adsorption est  $k_1 = 0.0260 \text{ min}^{-1}$  et la capacité d'adsorption à l'équilibre calculée est  $q_e \approx 0.0209$ . Ces résultats montrent que le modèle cinétique du pseudo-premier ordre décrit correctement le processus, suggérant un mécanisme dominé par un transfert de masse externe, caractéristique d'une adsorption chimique.

### 1.31.2.2 Modèle du pseudo - second- ordre (PSO) :



**Figure 0-12: modèle cinétique pseudo deuxième ordre pour l'adsorption par Magadiite intercalée par molécule organique .**

Le graphique illustre l'ajustement du modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre selon l'équation linéarisée

$$1 / (q_e - q_t) = 1 / q_e + k_2 \cdot t.$$

L'axe des abscisses représente le temps (min) et l'axe des ordonnées l'inverse de la quantité adsorbée restante, conformément à la forme linéaire du modèle. La droite rouge ajustée aux données expérimentales donne l'équation

$$y = 9.2482x - 223.3903$$

Avec un coefficient de détermination

$$R^2 = 0.9133,$$

Indiquant un ajustement correct, mais moins bon que celui du modèle du pseudo-premier ordre. La constante de vitesse  $k_2$  extraite de la pente reflète une cinétique supposée contrôlée par une adsorption chimique. Ainsi, malgré une valeur de  $R^2$  légèrement inférieure, ce modèle suggère que le mécanisme d'adsorption dominant est de nature chimique, impliquant probablement des interactions plus fortes entre l'adsorbat et l'adsorbant.

**Tableau 0-8: résultats modèle cinétique pseudo première ordre et second ordre.**

Modèle	Équation	Constante	$R^2$
Pseudo-premier ordre	$\ln(q_e - qt) = \ln(q_e) - k_1 \cdot t$	$k_1 = 0.0260 \text{ min}^{-1}$	0.9887
Pseudo-deuxième ordre	$1 / (q_e - qt) = 1 / q_e + k_2 \cdot t$	$k_2 = 0.00925 \text{ g/mg} \cdot \text{min}$	0.9133

Le modèle du pseudo-premier ordre, représenté par l'équation :

$$\ln(q_e - qt) = -0.0260 t - 3.8690$$

Avec un coefficient de corrélation :

$$R^2 = 0.9887,$$

Présente un excellent ajustement aux données expérimentales. Cela suggère que le processus d'adsorption suit une cinétique dominée par un transfert de masse externe, caractéristique d'une adsorption principalement chimique. En revanche, le modèle du pseudo-deuxième ordre, avec l'équation :

$$1/(q_e - qt) = 9.2482t - 223.3903$$

et un :

$$R^2 = 0.9133,$$

Offre un ajustement moins satisfaisant. Bien qu'il repose lui aussi sur l'hypothèse d'une adsorption chimique, sa performance inférieure en termes de corrélation indique qu'il ne décrit pas aussi fidèlement le comportement du système étudié. Ainsi, les résultats suggèrent que la cinétique d'adsorption est mieux décrite par le modèle du pseudo-premier ordre.

### I.32 Etude de l' isotherme d' adsorption :

#### I.32.1 Isotherme de Langmuir :

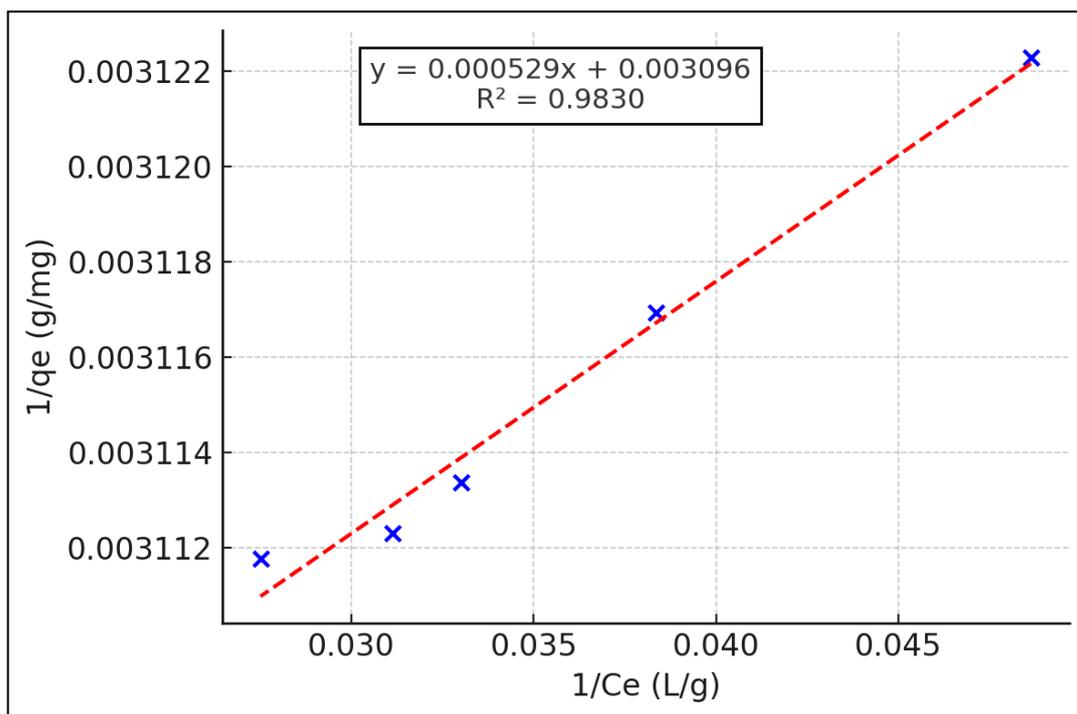


Figure 0-13 : l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption .

Le graphique obtenu représente la linéarisation du modèle de Langmuir à travers le tracé de  $1/q_e$  en fonction de  $1/C_e$ . L'équation de la droite obtenue est :

$$1/q_e = 0,000529 \times (1/C_e) + 0,003096,$$

avec un coefficient de détermination

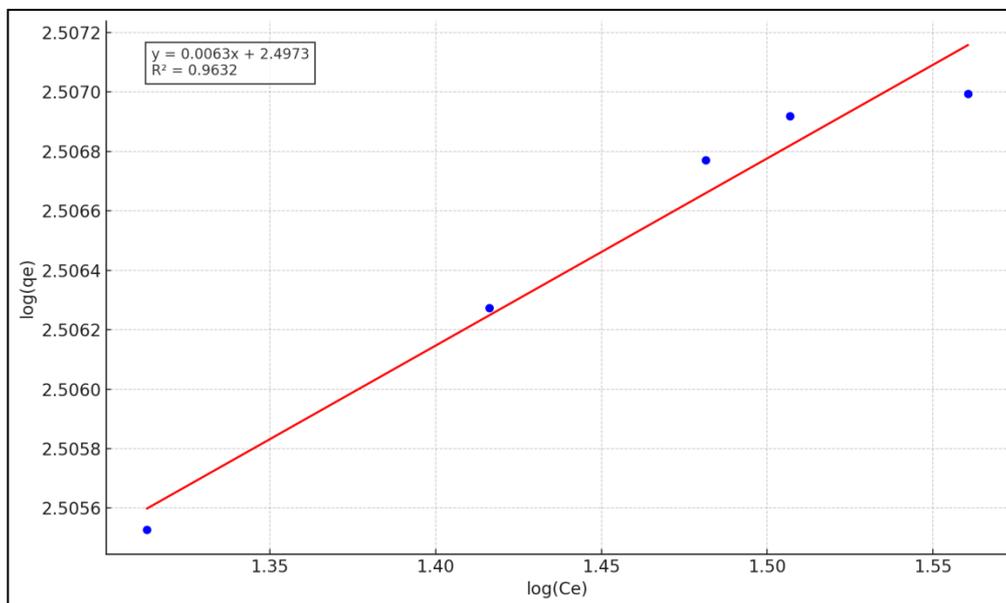
$$R^2 = 0,9830.$$

Ce très bon ajustement montre que le modèle de Langmuir est bien adapté aux données dans la zone de faible concentration, avant saturation de l'adsorbant. L'analyse des coefficients permet d'estimer les constantes caractéristiques du modèle :  $q_{\max} \approx 323$  mg/g (capacité maximale d'adsorption) et  $K_L \approx 5,87$  L/g (constante de l'affinité d'adsorption). Ces résultats confirment la validité du modèle dans les conditions expérimentales utilisées.

- Les constantes suivantes ont été déduites à partir de la régression linéaire du modèle de Langmuir, effectuée sur les données expérimentales dans la zone de faible concentration :

$q_{max}$	$KL$	$R^2$
323 mg/g	5,87 L/g	0,9830

**1.32.2 Modèle de Freundlich :**



**Figure 0-14:l'isotherme de Freundlich pour l'adsorption.**

La courbe obtenue selon le modèle de Freundlich, représentant  $\log(q_e)$  en fonction de  $\log(C_e)$ , révèle une excellente linéarité avec une équation de droite :

$$y = 0,0063x + 2,4973$$

Et un coefficient de détermination :

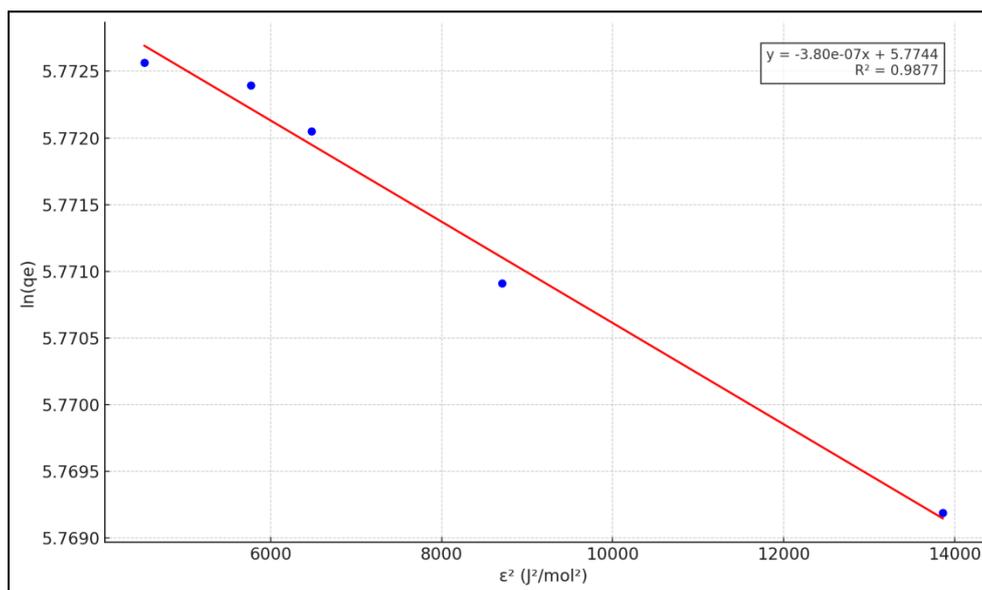
$$R^2 = 0,9632.$$

Ces résultats suggèrent une très bonne adéquation du modèle à la phase d'adsorption étudiée, caractérisée par des concentrations élevées. Le faible coefficient  $1/n$  ( $\approx 0,0063$ ) indique une isotherme proche de la linéarité, traduisant une adsorption quasiment constante quelle que soit la concentration en solution. La constante  $KF$ , estimée à environ 314,3  $(\text{mg/g})(\text{L/g})^{1/n}$ , reflète la capacité d'adsorption élevée du matériau. Ainsi, le modèle de Freundlich s'avère pertinent pour décrire le comportement d'adsorption dans ces conditions expérimentales.

- Les constantes suivantes ont été calculées à partir de la régression linéaire du modèle de Freundlich :

$KF$	$1/n$	$n$	$R^2$
314.3	0.0063	158.8	0.9632

### I.32.3 Modèle de Dubinin–Radushkevich :



**Figure 0-15: l'isotherme de Dubinin-Radushkevich pour l'adsorption**

Le modèle de Dubinin–Radushkevich (D–R) a été appliqué aux données expérimentales pour analyser le mécanisme d'adsorption. La représentation linéaire de  $\ln(q_e)$  en fonction de  $\varepsilon^2$  a donné une excellente corrélation :

$$R^2 = 0,988$$

Montrant une très bonne adéquation du modèle à la zone étudiée. À partir de cette modélisation, les constantes calculées sont : une capacité maximale d'adsorption  $q_m \approx 321,95$  mg/g, une constante énergétique  $\beta \approx 3,80 \times 10^{-7}$  mol<sup>2</sup>/J<sup>2</sup>. Ces résultats permettent de mieux comprendre les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat, et confirment l'efficacité du modèle de Dubinin–Radushkevich pour décrire le comportement d'adsorption dans les conditions expérimentales étudiées.

- Tableau des constantes du modèle de Dubinin–Radushkevich :

Constante	$q_m$ (mg/g)	$\beta$ (mol <sup>2</sup> /J <sup>2</sup> )	$R^2$
	321,95	$3,80 \times 10^{-7}$	0,988

### I.33 Conclusion

La comparaison des deux modèles montre que le modèle pseudo-deuxième ordre présente un meilleur ajustement ( $R^2$  plus élevé), ce qui en fait le modèle le plus approprié pour décrire la cinétique d'adsorption du vert de malachite sur ce matériau. Cela suggère un

mécanisme d'adsorption de type chimique, impliquant des interactions plus fortes qu'une simple adsorption physique.

Parmi les trois modèles étudiés, le modèle de Freundlich montre le meilleur ajustement aux données expérimentales, indiquant un mécanisme d'adsorption favorable sur surface hétérogène. Le modèle de Langmuir reste utile pour estimer la capacité maximale théorique. Le modèle de Dubinin–Radushkevich, quant à lui, apporte un éclairage complémentaire sur la nature physique ou chimique du phénomène d'adsorption.

### Conclusion générale :

Les colorants synthétiques, notamment le vert de malachite (forme oxalate), sont largement utilisés dans divers secteurs industriels, en particulier dans la teinture du coton, du bois et de la soie. En raison de leur toxicité et de leur persistance dans l'environnement, leur élimination des effluents industriels constitue une priorité. Ce travail s'est inscrit dans cette problématique, en explorant l'adsorption pour le traitement des eaux usées contaminées par les colorants.

A consisté en la synthèse d'un matériau microporeux intercalé par une molécule organique, à partir de magadiite préparée par synthèse hydrothermale. La magadiite a été successivement modifiée par intercalation avec du cetyltriméthyl ammonium de bromide (CTABr), puis pontage avec du tétra éthyle ortho silicate (TEOS), suivi d'une calcination. Enfin, intercalée par une molécule organique N-(1-naphthyl) éthane-1,2-diamine dihydrochloride.

Le matériau final obtenu a montré des capacités intéressantes d'adsorption le vert de malachite (forme oxalate) . Les résultats expérimentaux ont mis en évidence l'influence de divers paramètres (pH, temps d'agitation, concentration initiale en colorant et masse d'adsorbant) sur l'efficacité du processus. Les conditions optimales ont été déterminées comme suit : masse d'adsorbant de 0,01 g, temps d'agitation de 80 minutes et pH optimal de 8.

L'analyse des modèles cinétiques appliqués à l'adsorption du vert de malachite (oxalate) sur la magadiite, avant et après intercalation organique, met en évidence une évolution significative du mécanisme d'adsorption.

Avant modification, les résultats indiquent un meilleur ajustement au modèle cinétique du pseudo-premier ordre ( $R^2 = 0.9887$ ), traduisant une adsorption de type chimique, dominée par des interactions faibles de surface.

Après intercalation par une molécule organique, on observe un changement net de mécanisme : le modèle du pseudo-deuxième ordre présente un coefficient de corrélation très élevé ( $R^2 = 0.9973$ ), révélant une adsorption de type chimique (chimisorption), mise en évidence par des interactions fortes entre les groupes fonctionnels organiques intercalés et les molécules de colorant. Cette amélioration démontre l'efficacité de l'intercalation organique pour optimiser

## Conclusion générale

---

les propriétés adsorbantes de la magadiite, en augmentant sa sélectivité et sa capacité à fixer durablement le colorant.

L'analyse comparative des constantes issues des modèles d'isothermes (Freundlich, Langmuir, Dubinin) met en évidence une nette amélioration de la capacité et de l'efficacité d'adsorption du vert de malachite après intercalation de la magadiite par une molécule organique.

Avant intercalation, les paramètres du modèle de Freundlich montrent une faible affinité adsorbante ( $K_F = 9,8961$  ;  $1/n = 0,2129$  ;  $R^2 = 0,8802$ ), indiquant une adsorption hétérogène peu marquée. Le modèle de Langmuir révèle une capacité maximale  $X_{max}$  de seulement 4,40 mg/g avec un bon coefficient de corrélation ( $R^2 = 0,9777$ ), et Dubinin confirme une adsorption limitée avec  $Q_m = 5,6144$  mg/g.

Après intercalation, on observe une forte augmentation de tous les paramètres :  $K_F$  passe à 314,3,  $1/n$  diminue à 0,0063 (ce qui traduit une surface très favorable), et  $X_{max}$  atteint 323 mg/g selon Langmuir. De plus, le modèle de Dubinin indique une capacité maximale  $Q_m$  de 321,95 mg/g, avec un excellent  $R^2$  de 0,988.

Ces résultats démontrent que l'intercalation organique améliore significativement les propriétés de la magadiite, tant en termes de capacité d'adsorption que de spécificité, grâce à une meilleure affinité avec le colorant cible et à une modification structurale favorisant la chimisorption.

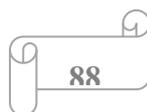
Ainsi, l'étude menée démontre la faisabilité et l'efficacité de solutions durables et accessibles pour contribuer à la dépollution des milieux aquatiques contaminés par les colorants synthétiques.

## Perspectives

À la lumière des résultats obtenus, plusieurs perspectives de recherche peuvent être envisagées pour approfondir et élargir l'exploitation de la magadiite intercalée dans le traitement des eaux contaminées :

1. Étudier l'efficacité de la magadiite intercalée vis-à-vis d'autres types de colorants organiques ou de polluants émergents (antibiotiques, pesticides).
2. Explorer différents types de molécules intercalantes (amines, surfactants, polymères naturels) pour optimiser les performances d'adsorption.
3. Mener des tests en conditions réelles (eaux usées industrielles) afin de valider l'applicabilité à grande échelle.
4. Évaluer la régénération du matériau et son efficacité après plusieurs cycles d'adsorption/désorption.

Ces pistes pourraient contribuer à une meilleure gestion des ressources en eau et au développement de solutions durables de dépollution à base de matériaux naturels modifiés.



# Références

### Références

- 1) Abdelouahab, C. and H. Ait Amar (1987). "Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques dans les eaux résiduaires." Revue Internationale des Sciences de l'Eau**3**: 33-40.
- 2) Ahmaruzzaman, M. (2022). Adsorption : Théorie et Pratique, Editions Universitaires Européennes.
- 3) Alkanej, Y. (2017). Recherche sur les méthodes et techniques appliquées au séchage des boues des STEP, Université Badji Mokhtar – Annaba.
- 4) Almond, G. G., R. K. Harris, et al. (1997). "A structural consideration of kanemite, octosilicate, magadiite and kenyaite." Journal of Materials Chemistry**7**(4): 681–687.
- 5) Amirat, I. (2016). Élimination du colorant cationique (BM) par membrane liquide émulsionnée : application des plans d'expériences, Université de Annaba, Département du génie des procédés.
- 6) Annehed, H. and L. Falth (1980). [Titre de la communication manquant]. 5th International Conference on Zeolites, Napoli, Giannini-Napoli.
- 7) Annehed, H., L. Falth, et al. (1982). "[Titre de l'article manquant]." Zeitschrift für Kristallographie**159**: 203.
- 8) Assaad, A. (2014). Pollution anthropique de cours d'eau : caractérisation spatio-temporelle et estimation des flux, Université de Lorraine.
- 9) Ayob, S., N. Othman, et al. (2021). "A Review on Adsorption of Heavy Metals from Wood-Industrial Wastewater by Oil Palm Waste." Journal of Ecological Engineering**22**(3): 249-265.
- 10) Bartram, J. and R. Ballance (1996). Water quality monitoring: a practical guide to the design and implementation of freshwater quality studies and monitoring programmes, CRC press.
- 11) Belhadj, M. Z. (2017). Qualité des eaux de surface et leur impact sur l'environnement dans la Wilaya de Skikda, Université Mohamed Khider Biskra.
- 12) Belle, J. P. and C. Jersale (1984). "Élimination des fluorures par adsorption sur alumina active." TC. A.S.M.: 87-93.
- 13) Benguella, B. and B. Makhoukhi (2023). "Valorisation des argiles Algériennes: Application à l'adsorption des colorants textiles en solution." Water Sciences and Environment Technologies: 40.

## Références

---

- 14) Benkhatou, S. (2007). Extraction des métaux lourds par des silicates en feuillets intercalés par des molécules complexantes, Laboratoire des sciences et techniques de l'eau.
- 15) Bensaha, S. (2018). Les procédés de traitement et d'épuration des eaux usées par le chitosane, Université Abou-Bekr Belkaid – Tlemcen.
- 16) Bolt, G. H. (1976). Cation exchange. Soil Chemistry, Springer: 123–145.
- 17) Boulahoual, A. (2023). Procédés d'adsorption, Editions Universitaires Européennes.
- 18) Bourgeois-Gavardin, J. (1985). Les boues de Paris sous l'Ancien Régime. Contribution à l'histoire du nettoyage urbain au XVIIe et XVIIIe siècles. Paris, EHESS. 2.
- 19) Brandt, A., W. Schwieger, et al. (1987). "A new model structure of sheet sodium (Na) silicate hydrates (Na-SH) – theoretical view." Clays and Clay Minerals40(3): 369–377.
- 20) Brenn, U., W. Schwieger, et al. [Titre manquant]. Proceedings of the 12th International Zeolite Conference.
- 21) Brindley, G. (1969). "Unit cell of magadiite in air, in vacuo, and under other conditions." American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials54(11-12): 1583-1591.
- 22) Brindley, G. W. (1981). Phyllosilicates. Encyclopedia of Earth Science. R. W. Fairbridge. Boston, MA, Springer: 369–376.
- 23) Chitour, C. E. (1981). Chimie des surfaces, introduction à la catalyse, Alger.
- 24) Constant, F. (2023). "Des problèmes environnementaux aux scandales sanitaires." Géopolitique de... 125-137.
- 25) Culp, S. J. and F. A. Beland (1996). "Malachite Green: A Toxicological Review." Journal of the American College of Toxicology15(3): 219-238.
- 26) Davidova-Gerzova, L., M. Dolejska, et al. (2023). "Hospital and community wastewater as a source of multidrug-resistant ESBL-producing Escherichia coli." Frontiers in Cellular and Infection Microbiology.
- 27) Delamare, F. and B. Guineau (2000). Colors: The Story of Dyes and Pigments, Harry N. Abrams.
- 28) Delmotte, L. (1985). Thèse de doctorat d'état, Université de Mulhouse.
- 29) Desjardins, R. (1997). Le traitement des eaux, Presses inter Polytechnique.
- 30) Djebbar, M. (2014). Argile de Maghnia, purification et adsorption de polluants, Université d'Oran, Algérie.

## Références

---

- 31) Dos Santos, T. G., G. C. de Assis, et al. (2022). "Progress in Development of Magadiite to Produce Multifunctional Lamellar Materials." ACS Applied Materials & Interfaces**14**(4): 5241–5256.
- 32) Dwivedi, S. and S. Prasad (2023). "The Structure of Ordered Mesoporous Materials Synthesized from Aluminum Phyllosilicate Clay (Bentonite)." Molecules**28**(6): 2561.
- 33) El-Desouky, M. and A. El-Bindary (2024). "Magnetic metal-organic framework (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ ZIF-8) nanocomposites for adsorption of anionic dyes from wastewater." Inorganic and Nano-Metal Chemistry**54**(1): 81-95.
- 34) Eugster, H. P. (1967). "Title Not Specified." science**157**: 1177.
- 35) Garcés, J. M., S. C. Rocke, et al. (1988). "Hypothetical structures of magadiite and sodium octosilicate and structural relationships between the layered alkali metal silicates and the mordenite- and pentasil-group zeolites." Clays and Clay Minerals**36**(5): 409–418.
- 36) Garg, V. K., R. Kumar, et al. (2004). "Removal of Malachite Green Dye from Aqueous Solution by Adsorption Using Agro-Industry Waste: A Case Study of Prosopis Cineraria." Journal of Dyes and Pigments**62**(1): 1-10.
- 37) Garvie, L. A. J., T. L. Groy, et al. (1999). "Crystal structure of kanemite, NaHSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·3H<sub>2</sub>O, from the Aris phonolite, Namibia." American Mineralogist**84**(7-8): 1170–1175.
- 38) Ghoul, M. (2023). Procédés d'adsorption et séparations membranaires – Chapitre III : Dynamique d'adsorption. Techniques de l'Ingénieur.
- 39) Global Market, I. (2024). "Part de marché des produits de papeterie."
- 40) Global Market, I. (2024). "Rapport sur la taille et la part du marché de la maroquinerie, 2024."
- 41) Guergour, S. (2014). Elimination des polluants organiques contenus dans les eaux usées par Electro-Fenton, Université Ferhat Abbas-Setif-1.
- 42) Guignard, D. (1992). L'essentiel de la cinétique et de la thermodynamique chimique: à travers les problèmes de concours.
- 43) Guivarch, E. (2004). Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton », Université de Marne-la-Vallée.
- 44) Hachemaoui, F. (2021). "Industrie pharmaceutique et diversification économique en Algérie." Revue des Sciences Humaines et Sociales de l'Université de Ghardaïa.

## Références

---

- 45) HANNAT, K. and D. BELAID (2017). "Adsorption du Chrome VI par les microsphères à base de polyether sulfone modifiées par l'Aliquat-336." Mémoire de Master, Université de Bejaia.
- 46) Institut Français de la, M. (2024). "Consommation d'articles d'habillement et textile en décembre 2024."
- 47) Kaykhaii, M., M. Sasani, et al. (2018). "Removal of Dyes from the Environment by Adsorption Process." Chemical and Materials Engineering6(2): 31-35.
- 48) Khalfaoui, M. (2012). Étude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels : application aux peaux d'orange et de banane, Université Mentouri, Constantine.
- 49) Khan, T. A., S. Dahiya, et al. (2021). "Adsorption Phenomena: Definition, Mechanisms, and Adsorption Types - A Short Review." ResearchGate Preprint.
- 50) Khelifi, O., I. Mehrez, et al. (2018). "Adsorption du méthylorange sur un biosorbant à base de noyaux de mangue." Larhyss Journal36: 145-156.
- 51) Krüger, H., A. R. Kampf, et al. (2024). "Innsbruckite,  $Mn_{33}(Si_2O_5)_{14}(OH)_{38}$  – a new mineral from the Tyrol, Austria." European Journal of Mineralogy36(1): 59–70.
- 52) Ladhari, N. (2017). Les colorants textiles, Noor Publishing.
- 53) Lagaly, G., K. Beneke, et al. (1975). "Magadiite and H-magadiite: I. Sodium magadiite and some of its derivatives." American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials60(7-8): 642-649.
- 54) Leveque, C. (1996). Écosystèmes aquatiques. Paris, Hachette.
- 55) Liebau, F. (1985). Structural Chemistry of Silicates: Structure, Bonding, and Classification. Berlin, Springer-Verlag.
- 56) Lim, A., J. J. Chew, et al. (2020). "Oil Palm Trunk-Derived Activated Carbon for Tannin Removal from Aqueous Solution." ACS Omega5(44): 28673-28683.
- 57) Liu, X. and G. Zhang (2013). "Acidity of edge surface sites of montmorillonite and kaolinite." Geochimica et Cosmochimica Acta117: 180–190.
- 58) Lyoubi, M. (2020). L'adsorption et ses applications : Lot, isothermes et études, Editions Universitaires Européennes.
- 59) Madejová, J. and P. Komadel (2020). "Phyllosilicates and clay minerals: Structures, properties, and analytical methods." Applied Clay Science185: 105383.
- 60) Marler, B., H. Gies, et al. (2021). "The Elusive Structure of Magadiite, Solved by 3D Electron Diffraction." Chemistry of Materials33(12): 4753–4761.

## Références

---

- 61) Mateti, S., V. Malgras, et al. (2023). "Physical-Chemical Properties of Nano-Sized Phyllosilicates." Crystalline**3**(4): 103.
- 62) McAtee, J. L., R. House, et al. (1968). "Title Not Specified." American Mineralogist**53**: 2061.
- 63) Mekatel, H., H. Nouali, et al. (2011). "Na-magadiite prepared in a water/alcohol medium: Synthesis, characterization and use as a host material to prepare alkyltrimethylammonium- and Si-pillared derivatives." Microporous and mesoporous materials**146**: 242–250.
- 64) Mokhtar, A., S. Abdelkrim, et al. (2020). "Adsorption behavior of cationic and anionic dyes on magadiite-chitosan composite beads." Carbohydrate polymers**229**: 115399.
- 65) Mokhtar, A., S. Abdelkrim, et al. (2020). "Improved stability of starch@ layered-materials composite films for methylene blue dye adsorption in aqueous solution." Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**30**(9): 3826-3831.
- 66) Mokhtar, A., A. Djelad, et al. (2018). "Intercalation of hydrophilic antibiotic into the interlayer space of the layered silicate magadiite." Journal of Molecular Structure**1171**: 190–195.
- 67) Moulai, K., H. Boukhari, et al. (2024). "Elimination of organic compounds by a material (Magadiite-NA)." South Florida Journal of Development**5**(12): e4908-e4908.
- 68) Moussaoui, Y. (2014). Cours de chimie de l'environnement. Alger, Ouargla.
- 69) Nguyen, P. D., B. Toumbou, et al. (2018). "Évaluation de l'impact de la pollution diffuse sur la qualité de l'eau en rivière avec données restreintes : cas d'application du bassin versant de la rivière Cau." Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science**31**(3): 293–312.
- 70) Olivier, A. (2005). Chimie et pollution des eaux souterraines. Paris.
- 71) Ouali, M. S. (2001). Cours de universitaires biologiques et traitement des eaux. Ben-Aknoun, Alger.
- 72) Owa, F. W. (2014). "Water pollution: sources, effects, control and management." International Letters of Natural Sciences**3**: 1-6.
- 73) Ozawa, K. and et al. (2007). "Preparation and characterization of magadiite-Ag nanocomposites." Journal of the European Ceramic Society**27**(7): 2665-2669.
- 74) Pérez-Botella, E., S. Valencia, et al. (2022). "Zeolites in adsorption processes: State of the art and future prospects." Chemical reviews**122**(24): 17647-17695.

## Références

---

- 75) Pinnavaia, T. J., I. D. Johnson, et al. (1986). "A  $^{29}\text{Si}$  MAS study of tetrahedral site distributions in the layered silicic acid  $\text{H}^+$ -magadiite and in  $\text{Na}^+$ -magadiite." Journal of Solid State Chemistry**63**(1): 118-121.
- 76) Poosimma, P., A. Ontam, et al. (2018). "Control of the optical properties of cadmium selenide nanoparticles using magadiite." Dalton Transactions**47**: 807–813.
- 77) Renou, S. (2006). Analyse de cycle de vie appliquée aux systèmes de traitement des eaux usées, Institut National Polytechnique de Lorraine.
- 78) Rojo, V., J. Guardiola, et al. (1986). "A capacitor model to interpret the electric behaviour of fluidized beds. Influence of apparatus geometry." Chemical Engineering Science**41**(8): 2171-2181.
- 79) Ruthven, D. M. (1984). Principles of adsorption and adsorption processes, John Wiley & Sons.
- 80) Sani, R. K. and U. C. Banerjee (1999). "Decolorization of triphenylmethane dyes and textile and dye-stuff effluent by *Kurthia* sp." Enzyme and Microbial Technology**24**(7): 433-437.
- 81) Sassi, M. (2005). "Structural and textural characterization of Na-magadiite and its modified forms." Microporous and mesoporous materials[À compléter]([Numéro]): [À compléter].
- 82) Sassi, M., V. Gramlich, et al. (2003). "Synthesis and characterization of a new one-dimensional sodium silicate named Mu-29." Microporous and mesoporous materials**64**(1-3): 51-61.
- 83) Schwieger, W., D. Heideman, et al. (1985). "Title Not Specified." Revue de Chimie Minérale**22**: 639.
- 84) Seyewetz, A. and P. Sisley (1896). Chimie des matières colorantes artificielles. Paris, Masson et Cie.
- 85) Singh, H. B. and K. A. Bharati (2015). Handbook of Natural Dyes and Pigments, Woodhead Publishing.
- 86) Sophim (2024). "Tendances cosmétiques 2024 : attentes et enjeux."
- 87) Srivastava, S., R. Sinha, et al. (2004). "Toxicological Effects of Malachite Green." Journal of Aquatic Toxicology**66**(3): 319-329.
- 88) Tian, Y., D. Luo, et al. (2024). "Comparative study of phyllosilicate surface and sub-surface interlamellar water adsorption through crystal truncation rod measurements." Applied Surface Science**641**: 158480.

## Références

---

- 89) Tournassat, C., B. Lanson, et al. (2022). "Acid–Base Properties of Cis-Vacant Montmorillonite Edge Surfaces." Environmental science & technology**56**(3): 1869–1878.
- 90) Travert, J., J.-C. Lavalley, et al. (1981). "Etude infrarouge de l'adsorption des alcools sur alumine: I—Adsorption irréversible des trihalogéno-2, 2, 2 éthanols et de l'alcool propargylique." Journal de Chimie Physique**78**: 27-33.
- 91) Velarde, L., M. S. Nabavi, et al. (2023). "Adsorption of heavy metals on natural zeolites: A review." Chemosphere**328**: 138508.
- 92) Wang, Y.-R., S.-F. Wang, et al. (2006). "Hydrothermal synthesis of magadiite." Applied Clay Science**33**(1): 73-77.
- 93) Welham, A. (2000). "The theory of dyeing (and the secret of life)." J. Soc. Dyers Colour.**116**: 140-143.
- 94) Zollinger, H. (1991). Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments, VCH.
- 95) Zollinger, H. (2003). Color Chemistry: Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments, Wiley-VCH.
- 96) Guivarch E. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de doctorat de l'université de Marne-la-Vallée, 2004.

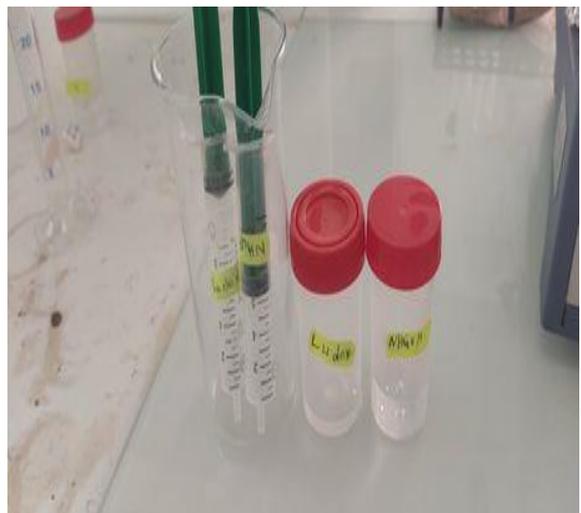
# Annexes

**Annexes**



**Photo 1: pompe à vide.**

**Photo2 : préparation d'hydrogel.**



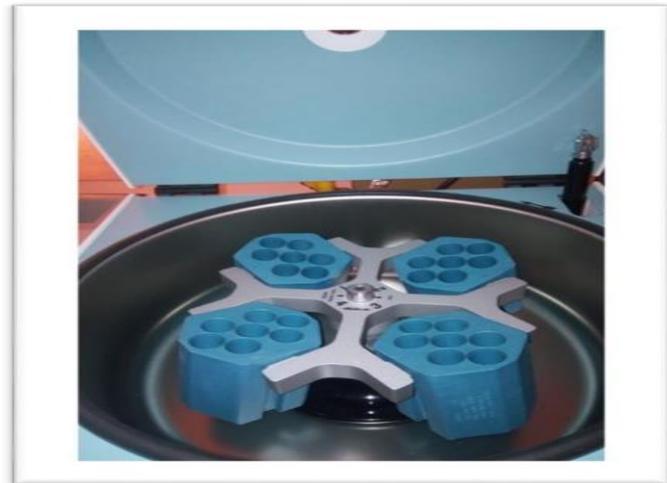
**Photo 3: balance électrique**

## Annexes

---



**Photo 5 : UV/visible type UVILINE 9400C) 32A REF (1206).**



**Photo 6 : centrifugeuse. ROTOFIX**



**Photo 6 : Magadiite-Na brut.**

**Photo 7 : Réacteur de synthèse.**



## Annexes

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur Et de La Recherche Scientifique  
كلية العلوم والتكنولوجيا  
قسم هندسة الطرائق  
جامعة غرداية  
Faculté des sciences et  
Technologie  
Département génie  
Des procédés  
Université de Ghardaïa

### Autorisation d'impression finale d'un mémoire de master

	Nom et prénom	Signature
Examineur 1	BENCHEIKH Salah Eddine	Dr: BENCHEIKH Salaheddine
Examineur 2	AGOUN Mohamed Salah	Agoun
Encadrant	MOULAI Kerroumia	

Soussigne Dr : BOUAMER kheira

Président de jury des étudiant (s)

- LAOUAR Abir
- OULAD KOUIDER Chaima Leila

Filière : Génie des procédés ; Spécialité : Génie chimique

Thème

Élimination d'un colorant textile (vert de malachite forme oxalate) par un matériau (MAGADIITE-Na)

Autorise-le (s) étudiant (s) mentionné (s) ci-dessus à imprimer et déposer leur (s) manuscrit final au niveau du département.

Le président de jury



Ghardaïa le: 2025... 10 جويلية

Le chef de département

بوعامر كريمة