



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MÉMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : *Chimie Macromoléculaire*

Par :

Mlle MERAD BOUDIA Sanaa

Sur le thème

Préparation de composites Bentonite/P4VP -Application à l'adsorption de colorants

Soutenu publiquement le 25 juin 2018 à Tlemcen devant le jury composé de :

M ^{me} BELKAID Soraya	Maître de Conférences B	ESSA- Tlemcen	Présidente
M ^f BENABADJI K. Ismet	Maître de Conférences A	Université de Tlemcen	Encadreur
M ^f MANSRI Ali	Professeur	Université de Tlemcen	Examinateur
M ^{me} BENHACHIM Fatima	Maître de Conférences B	C.U- Relizane	Examinatrice

*Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO)
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

Remerciements

Louange à Dieu, Le tout puissant de la force et la patience offerte m'ont permis d'aboutir à cet accomplissement.

Ce travail a été réalisé au laboratoire d'application des électrolytes et polyélectrolytes Organiques (LAEPO) de l'Université ABOU BAKR-BELKAID Tlemcen, Algérie. Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers son Directeur, Monsieur le Professeur ALI MANSRI qui a fait preuve de sa parfaite maîtrise de la filière, de sa compétence, de sa disponibilité constante, de ses connaissances polyvalentes et de sa conscience professionnelle. Ces qualités ont donné le résultat d'une bonne formation et d'une promotion motivée

J'adresse une attention particulière à Monsieur Benabadji Kamel Ismet, Maître de Conférence A à l'Université de Tlemcen qui a été mon guide à travers ce travail . Ces conseils et sa disponibilité entière ont permis à cette recherche de prendre forme.

Mes remerciements s'adressent également à M^{lle} Belkaid Soraya Maître de conférences B à l'Ecole Supérieure en Sciences Appliquées de Tlemcen pour avoir accepté d'être la présidente de jury et de juger les investigations de ma recherche .

J'adresse un sincère remerciement à Monsieur le professeur Mansri Ali et M^{lle} Behachem Fatima maître de conférences B pour l'honneur d'être des membres examinateurs pour évaluer le contenu du mémoire.

Je tiens à présenter un " Merci " sincère a Messieurs Tenouga Lahcène, Bouras Brahèm, Medjahed Kouider en qualité d'enseignants pour leurs soutiens, leurs engagements, leurs patiences, leurs consciences et leurs savoir tout au long de mes études en Master qui vient de s'écouler.

Mes remerciements s'adressent également aux doctorants en particulier Baouch Zakarya, Benali Ahmed à l'ingénieur de labo Bouayad Souhila, à mes collègues et à tous mes amis ayant montré une amabilité, une forte compréhensibilité, un bon souvenir et une agréable expérience durant toute la période de ma formation et enfin je remercie sans oublier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour la réalisation de ce mémoire.

Dédicaces

Du profond du mon cœur, je dédie ce travail pour tous ceux qui me sont chers,

A mon cher père

En signe d'amour, de reconnaissance de gratitude pour tous les soutiens et les sacrifices dont il a fait preuve à mon égard pour tes motivations et les progrès qui m'ont toujours poussé d'avancer plus dans mes études.

A ma chère mère

Rien ne me permet d'exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être. Je vous remercie pour tous les soutiens et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne pour toujours.

A mon frère Djawed et ma chère Sœur Sara

Aucun mot, ni aucun signe ne pourront décrire votre implication dans mon épanouissement, Votre soutien moral et vos conseils précieux tout au long de mes études.

A tous mes amis

Vous m'avez apporté votre aide et votre support dans les moments difficiles, en témoignage de l'amitié sincère et du soutien inébranlable.

Sanaa ^.^

Alx



Sommaire

CHAPITRE I: Partie bibliographique

Partie A : Etude bibliographique sur les colorants	4
1-Historique.....	4
2-Définition	4
3- Classification des colorants.....	5
a) Classification chimique	5
b) Classification tinctoriale des colorants	7
4- Toxicité	8
a) Impact des rejets de colorants	9
b) Les symptômes	9
5- Traitement des colorants	10
Partie B : Etude bibliographique de composite (terre décolorante /P4VP)	11
1- Les argiles	11
a) Définition	11
b) Bentonites	12
c) Bentonite activé ou terre décolorante :.....	13
d) Application de la terre décolorante :	13
2- Les poly(4-vinylpyridine)(s) (P4VP)(s).....	13
a) Polymérisation radicalaire.....	14
b) Polymérisation anionique ou par coordination	14
c) Application des poly(4-vinylpyridine)(s).....	14
3- Les composites.....	15
Partie C : Théorie sur l'adsorption	16
1- Introduction :.....	16
2- Types d'adsorption.....	16
a) Adsorption physique	16
b) Adsorption chimique.....	16
3- Mécanisme d'adsorption.....	16
4- Calcul des quantités adsorbées	17
5- Calcul de taux d'adsorption	17
6- Modèles cinétiques d'adsorption	17

7- Thermodynamique d'adsorption	18
8- Energie d'activation	18
9- Isothermes et classification	19
a) Isotherme de Freundlich	21
b) Isotherme de Langmuir	21
c) Isotherme de Dubinin-Radushkevich	21
10- Paramètres influençant l'adsorption	22
Références	23

Chapitre II :Matériels et Méthodes

Partie A : Méthodes d'analyses utilisées	25
1- Spectrophotométrie UV visible.....	25
2- Spectrometrie Infrarouge	26
3- Analyse thermogravimétrie (ATG).....	27
Partie B – Synthèse des adsorbants utilisés	28
1- Activation acide de la bentonite pour l'obtention de la terre décolorante	28
2- Processus d'adsorption du P4VP sur les argiles	28
Partie C : Colorant utilisé	29
1- L'orange de méthyle	29
2- Spectre du colorant a des différents pH	30
3- Courbe d'étalonnage :	30
Partie D : Procédé expérimentale	32
1- Produits et solutions utilisées :	32
2- Préparation des solutions de colorant :	32
3- Etude de système batch	32
Partie E –Etude de l'influence des paramètres expérimentaux sur l'adsorption	33
1- pH de point de charge nulle (pH_{PZC}) :	33
2- Effet du pH sur la capacité d'adsorption.....	33
3- Cinétique d'absorption du colorant l'orange de méthyle	33
4- Effet de la masse d'adsorbant	33
5- Effet de la concentration initiale en colorant	33
6- Effet de sel ou de la force ionique	34
7- Effet de la température.....	34
8- Régénération	34

Références.....	35
-----------------	----

Chapitre III: Résultats et discussions

I- Caractérisation des adsorbants	36
1 – Spectroscopie Infrarouge des adsorbants	36
a) Terre Décolorante	36
b) Composites.....	37
2 – Analyse Thermogravimétrique	42
II-Etude de l’adsorption du colorant l’orange de méthyle	39
1-Analyse spectrale	39
2-Effet de pH.....	40
4-Effet du pH sur la capacité d’adsorption.....	41
5-Cinétique d’absorption du colorant l’orange de méthyle:.....	43
6-Effet de la masse d’adsorbant sur l’adsorption :	48
7-Effet de la concentration initiale en colorant sur l’adsorption:.....	49
a) Isothermes de Freundlich	51
b) Isothermes de Langmuir	51
c) Isothermes de Dubinin–Radushkevich	51
8-Effet de sel (KCl) ou de la force ionique	53
9-Effet de la température.....	54
10-Régénération	58
11-Comparaison avec d'autres adsorbants.....	59
Références.....	60
Conclusion générale	60

Liste des symboles

TD : terre décolorante (argile activée par l'acide)

P4VP : Poly (4-vinylpyridine)

OM : Orange de méthyle

HCl : acide chlorhydrique

NaCl : Chlorure de sodium

NaOH : hydroxyde de sodium

UV : Ultra-violet- Visible

IR : Infrarouge

pH_{PZC} : pH de point de charge nulle

A : Absorbance

λ : longueur d'onde (nm)

ε : Constante d'extinction molaire ($L.cm^{-1}.mol^{-1}$)

q_t et les quantités de colorant adsorbé aux temps t (mg/g)

q_e : les quantités de colorant adsorbé à l'équilibre (mg/g)

C_0 : concentration de la solution du colorant initiale ($mg.L^{-1}$)

C_e : concentrations de la solution du colorant à l'équilibre ($mg.L^{-1}$)

C_t : Concentration de la solution du colorant après fixation au temps t . ($mg.L^{-1}$)

R^2 : coefficient de corrélation

K_1 : constante de vitesse d'adsorption pour le modèle de pseudo premier ordre (min^{-1})

K_2 : constante de vitesse d'adsorption pour le modèle de pseudo deuxième ordre ($g.min/mg$)

k_{id1} et k_{id2} : constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($mg/g.mn^{1/2}$).

K_d : constante d'équilibre

T : Température (K)

ΔH : variation de l'Enthalpie (Joule/mol)

ΔS : variation de l'Entropie (Joule/mole K)

ΔG : variation de l'enthalpie libre (Joule/mole)

E_a : Energie d'activation (kj/mol).

A : Le facteur d'Arrhenius

R : constante des gaz parfaits (8,314 Joule/mole K)

K : constante de Langmuir

K_f : constate de Freundlich

R_L : paramètre d'équilibre

Listes de figures

Figure I 1 : Interactions lumière /matière

Figure I 2 : Structure des minéraux argileux

Figure I 3 : Mécanisme réactionnel de la polymérisation radicalaire

Figure I 4 : Différents type de composite

Figure I 5 : Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain

Figure I 6 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al

Figure II 1 : Schéma représentatif de l'UV visible

Figure II 2 : Spectromètre utilisés dans nôtres étude FTIR/NIR Agilent Carry 600 Séries FTIR

Figure II 3 : Représentation schématique d'une ATG

Figure II 4 : La forme Acide et basique du colorant l'orange de méthyle

Figure II 5 : Spectre visible du colorant l'orange de méthyle a différents pH ($C = 20 \text{ mg/L}$)

Figure II 6 : Spectre visible du colorant l'orange de méthyle à différentes concentrations et à $\text{pH} = 3$ et la courbe d'étalonnage à $\lambda_{\text{max}} = 505 \text{ nm}$

Figure II 7 : Spectre visible du colorant l'orange de méthyle à différentes concentrations et à $\text{pH} = 10$ et la courbe d'étalonnage à $\lambda_{\text{max}} = 465 \text{ nm}$

Figure II 8 : Courbe d'étalonnage du colorant l'orange de méthyle à $\lambda_{\text{max}} = 505 \text{ nm}$ ($\text{pH} = 3$)

Figure II 9 : Courbe d'étalonnage du colorant l'orange de méthyle à $\lambda_{\text{max}} = 465 \text{ nm}$ ($\text{pH} = 10$)

Figure III 1 : Spectre Infra-rouge de la terre décolorante (TD)

Figure III 2 : Spectres infra-rouge du P4VP, du support TD5-2.5 et des mélanges physiques TD/P4VP 7%, TD/P4VP 15% et TD/P4VP 40%.

Figure III 3 : Thermogramme du P4VP

Figure III 4 : Thermogrammes de la TD et du composite TD55

Figure III 5 : Spectres UV-vis OM avant adsorption, après adsorption sur TD et sur TD 55, $[\text{OM}] = 20 \text{ mg/L}$, $m_{\text{adsorbant}} = 0,01 \text{ g}$, $V = 40 \text{ mL}$, $\text{pH} = 3$, $t = 17 \text{ h}$, $T = 288 \text{ K}$.

Figure III 6: Détermination du pH_{PCZ} pour la TD (●) et TD55 (■) : ($[\text{NaCl}] = 0,1 \text{ N}$, $V = 50 \text{ mL}$) ; $m_{\text{TD,TD55}} = 30 \text{ mg/L}$).

Figure III 7 : Variation de la quantité retenue (■) et du pourcentage d'adsorption (●) du colorant en fonction du pH. (Adsorbant : TD, $[\text{OM}] = 50 \text{ mg/L}$, $m = 0,03 \text{ g}$, $V = 40 \text{ mL}$, $t = 17 \text{ h}$, $T = 288 \text{ K}$).

Figure III 8 : Variation de la quantité retenue (\blacktriangle) et du pourcentage d'adsorption (\bullet) du colorant en fonction du pH (Adsorbant : TD55, $[OM] = 50\text{mg/L}$, $m = 0,03\text{g}$, $V = 40\text{mL}$, $t = 17\text{h}$, $T = 288\text{K}$).

Figure III 9 : Variation des pourcentages d'adsorption du colorant (OM) en fonction du pH de la solution pour la TD et TD55 ($[OM] = 50\text{mg/L}$, $m = 0,03\text{g}$, $V = 40\text{mL}$, $T = 288\text{K}$).

Figure III 10 : Spectre visible de la Cinétiques d'adsorption de OM sur la TD (à droite) et sur le composite TD55 (à gauche) en solution à $\text{pH} = 5$, $V = 40\text{mL}$, $m = 0,01\text{g}$ $[OM] = 50\text{ mg/L}$, $T = 291\text{K}$

Figure III 11: Cinétiques d'adsorption de l'orange de méthyle sur la TD (\blacksquare) et du composite TD55 (\blacktriangle) en solution à $\text{pH} = 3$, $V = 40\text{mL}$, $m = 0,03\text{g}$ $[OM] = 50\text{ mg/L}$, $T = 291\text{K}$.

Figure III 12 : Cinétiques de l'adsorption de OM sur la TD (\blacksquare), et du composite TD55 (\blacktriangle) en solution à $\text{pH} = 5$, $V = 40\text{mL}$, $m = 0,01\text{g}$, $[OM] = 50\text{ mg/L}$, $T = 291\text{K}$.

Figure III 13 : Détermination des constantes de vitesse du pseudo premier ordre de l'adsorption du OM sur la TD (\blacksquare) et sur la TD55 (\blacktriangle) $m_{\text{adsorbant}} = 0,01\text{g}$, $V = 40\text{mL}$, $[OM]_0 = 50\text{mg/L}$ à $\text{pH} = 5$, $T = 291\text{K}$.

Figure III 14 : Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption de OM sur la TD (\blacksquare) et sur la TD55 (\blacktriangle) $m_{\text{adsorbant}} = 0,01\text{g}$, $V = 40\text{mL}$, $[OM]_0 = 50\text{mg/L}$ à $\text{pH} = 5$, $T = 291\text{K}$.

Figure III 15 : Application du modèle de diffusion intra-particulaire a l'adsorption du colorant OM sur la TD (\blacksquare) et sur la TD 55, (\blacktriangle) $m_{\text{adsorbant}} = 0,01\text{g}$, $V = 40\text{mL}$, $[OM] = 50\text{mg/L}$ à $\text{pH} = 5$, $T = 291\text{K}$).

Figure III 16 : Effet de la masse de la TD (\blacksquare), et de la TD55 (\blacktriangle) sur la quantité adsorbée du colorant OM et pourcentage d'adsorption (\bullet) OM ($V = 40\text{mL}$, $[OM] = 50\text{mg/L}$ à $\text{pH} = 3$, $t = 60\text{min}$, $T = 288\text{K}$).

Figure III 17 : Isothermes d'adsorption de OM sur la TD (\blacksquare) et sur la TD55 (\blacktriangle) ($V = 40\text{mL}$, $m_{\text{adsorbant}} = 0,01\text{g}$ à $\text{pH} = 5$, $t = 60\text{min}$, $T = 292\text{K}$).

Figure III 18 : Linéarisation de l'isotherme d'adsorption du colorant OM sur la TD (\blacksquare), TD55 (\blacktriangle) selon Freundlich ($V = 40\text{mL}$, $m_{\text{adsorbant}} = 0,01\text{ g}$ à $\text{pH} = 5$, $t = 60\text{min}$, $T = 292\text{K}$).

Figure III 19 : Linéarisation de l'isotherme d'adsorption du colorant OM sur la TD (\blacksquare), TD55 (\blacktriangle) selon Langmuir ($V = 40\text{mL}$, $m_{\text{adsorbant}} = 0,01\text{g}$ à $\text{pH} = 5$, $t = 60\text{min}$, $T = 292\text{K}$)

Figure III 20: Linéarisation de l'isotherme d'adsorption du colorant l'orange de méthyle sur la TD (■) et sur la TD55 (▲) selon Dubinin–Radushkevich ($V=40\text{mL}$, $m_{\text{adsorbant}} = 0,01\text{g}$ à $\text{pH} = 5$, $t = 60\text{min}$, $T = 292\text{K}$)

Figure III 21: Variation de la constante de Langmuir R_L en fonction de la concentration initiale en OM ($V = 40\text{mL}$, $m_{\text{adsorbant}} = 0,01\text{g}$ à $\text{pH} = 5$, $t = 60\text{min}$, $T = 292\text{K}$)

Figure III 22 : Effet de la concentration en force ionique sur la quantité adsorbée du colorant OM par TD et sur la TD55 ($V = 40\text{mL}$, $m_{\text{adsorbant}} = 0,01\text{g}$ TD = 10 mg à $\text{pH} = 5$, $t = 60\text{min}$, $T = 288\text{K}$)

Figure III 23 : Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du colorant OM sur la TD (■) et sur la TD55 (▲) ($V = 40\text{mL}$, $[\text{OM}] = 50\text{mg/L}$, $m_{\text{adsorbant}} = 0,01\text{g}$ $\text{pH} = 5$, $t = 60\text{min}$).

Figure III 24 : Cinétiques d'adsorption de l'orange de méthyle sur la TD a différente température (■) $T = 291\text{K}$, (■) $T = 308\text{K}$, (■) $T = 318\text{K}$ en solution ($\text{pH} = 5$, $V = 40\text{mL}$ $m_{\text{adsorbant}} = 0,01\text{g}$ $[\text{OM}] = 50\text{ mg/L}$).

Figure III 25 : Cinétiques d'adsorption de l'orange de méthyle sur la TD a différente température (▲) $T = 291\text{K}$, (▲) $T = 308\text{K}$, (▲) $T = 318\text{K}$ en solution ($\text{pH} = 5$, $V = 40\text{mL}$, $m_{\text{adsorbant}} = 0,01\text{g}$, $[\text{OM}] = 50\text{ mg/L}$).

Figure III 26 : Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption de OM sur la TD a différentes température 291K(■),308K(■),318 (■) et le composite TD55 (▲)291K, (▲)308K, (▲)318 K($m_{\text{adsorbant}} = 0,01\text{g}$, $V = 40\text{mL}$, $[\text{OM}] = 50\text{mg/L}$ à $\text{pH} = 5$, $T = 308\text{K}$).

Figure III 27 : Courbe de l'équation d'Arrhenius pour l'adsorption de OM sur la TD (■) et sur la TD55 (▲), $m_{\text{adsorbant}} = 0,01\text{g}$, $V = 40\text{mL}$, $[\text{OM}] = 50\text{mg/L}$ à $\text{pH} = 5$).

Figure III 28 : Régénération de la TD et de la TD 55 en solution de colorant OM à $\text{pH} = 5$ ($V = 100\text{mL}$, $m_{\text{adsorbant}} = 0,2\text{g}$), $[\text{OM}] = 50\text{mg/L}$, $t = 120\text{min}$, lavage (100mL HCl 0,5N suivi de 100mL eau bidistillée) (60min / 60min), $T = 288\text{K}$)

Liste de tableaux

Tableau I 1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.

Tableau I 2 : Estimation des degrés de fixation de différents colorants aux fibres de textile.

Tableau I 3 : Classement des groupements minéraux de l'argile.

Tableau II 1 : Caractérisation physico-chimique du colorant azoïque Méthyl Orange.

Tableau III 1 : Bandes d'absorption infrarouge de la terre décolorante et caractéristique.

Tableau III 2 : Pourcentage en poids de P4VP adsorbé sur la terre décolorante (5g) en fonction de la masse initiale de P4VP (masse de P4VP initiale dans 57mL de méthanol, temps de contact = 24h).

Tableau III 3 : Variation du pH après adsorption du colorant. $[OM] = 50\text{mg/L}$, $m_{\text{adsorbant}} = 0,01\text{g}$, $V = 40\text{mL}$, $t = 60\text{min}$, $T = 293\text{K}$

Tableau III 4 : Valeurs de pH_{PZC} , $[\text{NaCl}] = 0,1\text{ N}$, $V = 50\text{mL}$; $m_{\text{TD},\text{TD55}} = 30\text{mg}$ pour 100mL.

Tableau III 5 : Paramètres du pseudo premier ordre et pseudo second ordre de l'adsorption de ($m_{\text{adsorbant}} = 0,01\text{g}$, $V = 40\text{mL}$, $[OM] = 50\text{mg/L}$ à $\text{pH} = 5$, $T = 291\text{K}$).

Tableau III 6 : Constantes du modèle cinétique de la diffusion intra-particulaire de l'adsorption de ($m_{\text{adsorbant}} = 0,01\text{g}$, volume de la solution = 40mL, $[OM] = 50\text{mg/L}$ à $\text{pH} = 5$, $T = 291\text{K}$)

Tableau III 7 : Coefficients de Freundlich et de Langmuir pour l'adsorption du colorant OM de ($V = 40\text{mL}$, $m_{\text{adsorbant}} = 0,01\text{g}$ à $\text{pH} = 5$, $t = 60\text{min}$, $T = 292\text{K}$)

Tableau III 8 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant OM sur la TD et sur TD55 ($V = 40\text{mL}$, $[OM] = 50\text{mg/L}$, $m_{\text{adsorbant}} = 0,01\text{g}$ à $\text{pH} = 5$, $t = 60\text{min}$)

Tableau III 9 : Constantes du pseudo premier ordre et pseudo second ordre de l'adsorption de ($m_{\text{adsorbant}} = 0,01\text{g}$, $V = 40\text{mL}$, $[OM] = 50\text{mg/L}$ à $\text{pH} = 5$, $T = 291\text{K}$)

Tableau III 10 : Les capacités d'adsorption d'OM par divers adsorbants.

INTRODUCTION GENERALE

De tout temps, l'être humain a été fasciné par la couleur, notion indispensable dans les domaines de l'art, de la décoration et de l'artisanat mais pouvant également devenir signe de reconnaissance ou moyen d'expression de sentiments.

Ces colorants sont de plus en plus des teintures synthétiques que naturels qui représentent un large groupe de composants chimiques essentiellement de molécules organiques en raison de la facilité synthétique des colorants, de leur rapidité de production et de leur grande variété de couleur. Les colorants de synthèse sont devenus de nos jours une véritable industrie et un capital de la chimie moderne [1].

Tout genre de fibres textiles utilisées dans la fabrication de nos vêtements a été coloré par des différentes teintures qui les rendent dissemblables.

Cette excellente utilisation nous permet de constater que cette fabrication engendre une pollution de plus en plus dangereuse. L'accumulation de ces colorants constituée de produits chimiques, comme azoïques cancérigènes, peu biodégradables engendre une pollution des eaux de surface et des nappes qui a des conséquences graves sur l'écosystème et sur la santé publique [1].

La production mondiale de ces colorants de synthèse a été évaluée à 800 000 t/an. La fabrication et la coloration des tissus rejettent les déchets en moyenne 140 000 t/an de colorants qui représentent 17% du montant suscité (déclaration des chercheurs BENMANSOUR et al, 2009) [1].

En Algérie, le ministère de l'environnement enregistre chaque année plus de 100 millions de m³ d'eaux usées colorées rejetés par le nombre important des complexes textiles implantés sur le territoire [2].

L'évaluation des risques liés à ces molécules colorantes ne permet pas de situer avec exactitude la nature des toxicités induites. Plusieurs études ont été proposées pour éliminer et limiter cette pollution.

Les procédures utilisées généralement pour l'élimination du colorant à partir du rejet industriel ont été basées sur des traitements chimiques et classiques tel que la décantation, la coagulation/floculation et la Filtration sur membrane etc....[1] Les eaux induites de ces traitements continuent toujours à contenir des colorants. Pour cela, il est nécessaire de trouver des méthodes plus efficaces et moins coûteuses.

Le charbon actif était l'absorbant le plus répandu pour le traitement mais seulement l'investissement de cette technique devient coûteux [1].

Face à tous ces problèmes, la recherche s'est orientée vers une technique d'épuration, moins coûteuse et plus simple à gérer.

Ces dernières années, l'utilisation des composites a donné naissance à un large champ d'application grâce à de nouvelles propriétés de composite provenant des deux constituants de base (Argile et polymère). V d

L'étude choisie a porté sur terre décolorante / poly (4-vinylpyridine) utilisé dans le domaine de rétention de colorants selon les critères suivants :

- Les minéraux argileux ont des propriétés bien particulières dues à leur structure en feuillets et à leur charge négative résultant de la bonne adsorption principalement des colorants cationiques.
- Le poly (4-vinylpyridine) présente de très grands intérêts dans le domaine d'application mécanique et filmogène. Du point de vue chimique, ce polymère complexant, présente un caractère basique qui lui permet d'avoir des propriétés variables en fonction de l'acidité du milieu.

La combinaison de ces 2 constituants (Terre décolorante et P4VP) élargie l'apparition d'une interface organique et inorganique, modifie les propriétés chimiques et thermiques et améliore le pouvoir adsorbant envers les colorants anioniques grâce aux charges positives des poly(vinylpyridiniums) formés en milieu acide.

Medjahed et al [3] ont utilisé des copolymères à base de poly(4-vinylpyridine) de différentes tailles quaternisés par le bromodécane pour la rétention du colorant bleu basique textile. Le taux d'interaction du colorant a atteint le maximum pour un rapport (colorant / polymère) égal à $7,16 \times 10^{-4}$ M et pour un temps de contact de 06 heures.

Bouras et al [4] ont utilisé un composite à base de copolymère poly(acrylamide-co-4-vinylpyridine) et le charbon actif pour la rétention du colorant bleu d'aniline. Le taux de rétention composite/colorant était de 69,31mg/g après 50minutes de contact pour une masse de composite de 2,34 g dans un volume de 2600 ml de solution décolorant de concentration 70mg/L et à un pH de 6,71.

Bouderga [5] a étudié l'adsorption de vert malachite sur l'argile activée (terre décolorante) et sur le composite alginate / argile 2%. Les quantités adsorbées obtenue après 45 min sont de 130 mg / g et 312 mg / g pour l'argile activée et le composite (alginate / argile 2%) respectivement.

S.Belkaid et al [6] ont utilisé deux sortes de polymère poly(4-vinylpyridine) alkylbromé pour l'adsorption du colorant Orange Têlon.

Les quantités adsorbées après 15min de contact étaient de 36mg/g et de 32mg/g pour le P4VP-C8Br et le P4VP-C12Br respectivement.

Cette étude suit le même chemin de la de rétention des colorants en utilisant un composite bentonite/P4VP.

L'étude a porté principalement sur trois chapitres :

- Le premier chapitre traite trois parties :
 - La première aborde quelques généralités sur les colorants, leurs classifications, leurs applications et leurs toxicités.
 - La deuxième présente une description théorique des matériaux à base d'argile et de poly(4-vinylpyridine).
 - La troisième décrit la théorie sur l'adsorption
- Le deuxième chapitre présente les modes opératoires suivis lors de ce travail.
- Le troisième chapitre donne une présentation des différents résultats expérimentaux obtenus.

CHAPITRE I :
PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

Partie A : Etude bibliographique sur les colorants

1-Historique :

Le colorant était découvert en 1500 avant JC par les égyptiens dont ils réalisaient les teintures avec le safran (jaune), le pastel (bleu) et la garance (rouge) jusqu'à la fin du XIX^e siècle, la majorité de ces colorants utilisés étaient d'origine végétale (extraits des plantes, des arbres, ou des lichens) ou bien d'origine animale ou des pigments minéraux (oxydes de fer pour les jaunes, les ocres et les rouges, oxydes de manganèse pour les bruns etc...). Le nombre de ces colorants naturels n'a jamais dépassé quelques dizaines par contre les colorants synthétiques comptent plus de sept mille exemplaires.

Le premier colorant synthétique qui a été découvert par hasard par William Henry Perkin en 1856 a permis à la recherche de s'orienter vers la fabrication de très nombreuses familles de colorants et de créer l'industrie des colorants synthétiques [1].

2-Définition :

Le colorant est une substance utilisée pour pénétrer et apporter une couleur à un objet, à la différence d'un pigment qui recouvre seulement l'objet. Le colorant teint d'une façon permanente une ou plusieurs structures.

La coloration est due à la réflexion ou l'absorbance de la lumière blanche par la molécule colorante à une longueur d'onde bien définie. Un quantum de lumière absorbé se traduit à une transition électronique, l'électron passe d'un niveau énergétique fondamentale à un niveau supérieur. Cette transition est suivie par émission de lumière colorée. L'absorption sélective d'énergie se fait par certains groupes d'atomes appelés chromophores et auxochrome [1].

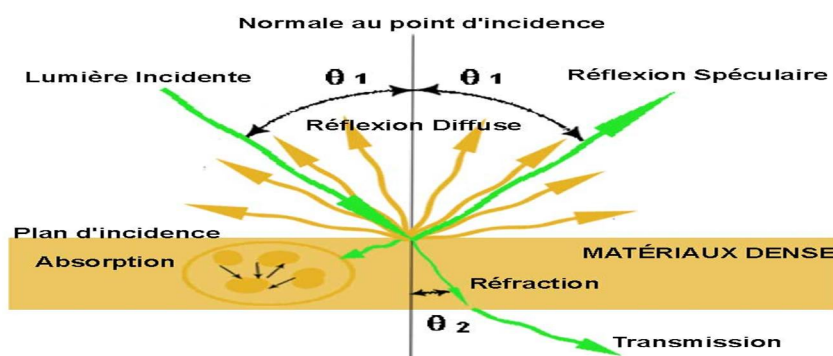


Figure I 1 : interactions lumière /matière

Les chromophores proviennent des groupes aromatiques qui contiennent des doublets électroniques libres ou des complexes de métaux de transition servant à la coloration.

Les auxochromes est un groupement d'atomes ionisables pouvant changer la fréquence d'absorption d'un chromophore.

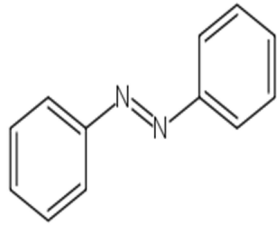
Ces groupes se trouvant sur un système aromatique conjugués joignent la conjugaison par leurs doublets et absorbent sur la grande longueur d'onde en donnant une couleur plus intense [7].

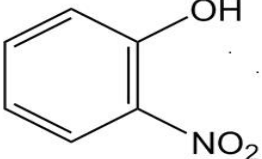
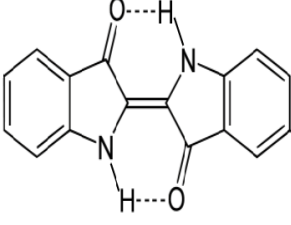
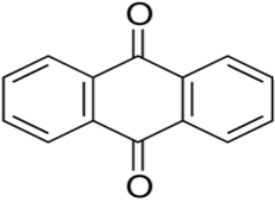
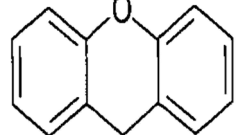
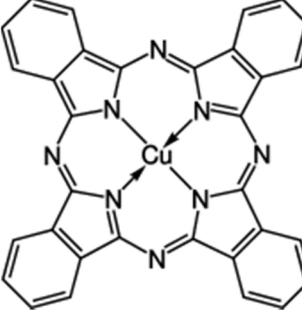
Table II. Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante [8].

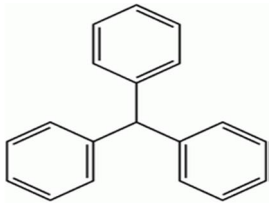
Groupes Chromophores	Groupes Auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NH ₂)
Nitroso (-N=O)	Amine secondaire (-NHR)
Carbonyl (=C=O)	Amine tertiaire (-NR ₂)
Vinyl (-CH=CH-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO ₂)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

3- Classification des colorants

a) Classification chimique [1] :

Groupe	Exemple de Structure	Définition	Application
Les colorants azoïques		sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non, on retrouve les monoazoïques, les bisazoïques et les polyazoïques et il contient plusieurs catégories acides, soluble dans l'eau.	permet d'obtenir une teinture soluble dans la fibre cellulosique. Lors de sa production ils génèrent 10-15% de la quantité initiale dans les effluents.

<p>Les colorants nitrés et nitrosés</p>		<p>Sont caractérisés par la présence de groupe nitro en position ortho d'un groupe électrodonneur (-OH ou -NR₃)</p>	<p>Utilisé pour la teinture de la soie, la laine et généralement en savonnerie</p>
<p>Les colorants au soufre</p>		<p>Colorant à haut poids moléculaire, insoluble dans l'eau sauf si on lui additionne le soufre de sodium, résistant à la lumière et à l'eau.</p>	<p>Utilisé pour la teinture des cotons</p>
<p>Les colorants indigoïdes</p>		<p>Sont les dérivés de la couleur indigo</p>	<p>Utilisé comme colorant textile, additif en produit pharmaceutique ainsi dans les diagnostique médecine [12].</p>
<p>Les colorants anthraquinoniques</p>		<p>Dérivé de l'anthracène il contient un noyau quinonique (chromophore) sur lequel les groupe hydroxyle ou amio peuvent s'attacher</p>	<p>Utilisé pour la coloration des fibre polyester, acétate et tri acétate de cellulose</p>
<p>Les colorants xanthènes</p>		<p>Constituent les dérivés de la fluorescéine</p>	<p>Utilisé comme colorant alimentaire, cosmétique, textile, impression</p>
<p>Les colorants phtalocyanines</p>		<p>Structure complexe basé sur l'atome central (Cu, Ni, Co, Pt) obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique.</p>	<p>Leurs applications concernent le domaine des pigments</p>

Colorant triphénylméthane		Sa structure possède trois cycles phényle liés à un carbone central	utilisés dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton, marqueurs biologiques.
---------------------------	---	---	--

b) Classification tinctoriale des colorants [1] :

Les colorants acides ou anioniques	<p>Contient des groupements sulfonâtes ou carboxylates (-SO₃H,-COOH)</p> <p>Présente une grande affinité grâce à les liaisons ioniques formées entre colorant (groupements sulfonâtes) et les fibres (groupement amino) et les liaisons secondaire telle que les forces van der waals...</p>	Pour la teinture de la laine, la soie et les fibres polyamide et polyamide et poly acrylonitrile et des colorant de cuir et de bois.
Les colorants basiques (cationiques)	<p>Contient des groupements aminé quaternaire ou parfois un atome oxygène ou soufre.</p> <p>Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres.</p>	Utilisé dans la teinture de la laine et de la soie donne des es nuances très vives et résistantes sur les fibres acryliques
Les colorants directs	<p>Contient des groupes de solubilisation telle que des groupes acides sulfoniques ou des groupes carboxyliques ionisés en solution aqueuse.</p> <p>Contient une longue structure moléculaire plane qui s'aligne facilement avec la macromolécule cellulosique par des liaisons hydrogènes et des forces van der waals en lui donnant une grande affinité.</p> <p>Soluble dans l'eau sauf si on introduit des sels neutres de métaux alcalins.</p>	Utilisés à la teinture des tissus de doublures, les fils de laine, des tapis....
Les colorants réactifs	Formation de liaisons chimiques solide stables et covalente avec les fonctions hydroxyle de cellulose et les font NH ₂ et NH de polyamide difficile a les cassés.	Utilisés pour les teintures de fibre cellulosique (coton et viscosé...) et pour la laine et le polyamide.

Les colorants dispersés	L'affinité entre colorant/fibre est traduit par la formation de trois types d'interactions : liaisons hydrogène, forces van der waals , interaction dipôle/dipôle. Solubles dans l'eau et solubles dans la phase organique dépourvus de groupement acide et basique.	Utilisés pour la teinture de fibre synthétique (polyester), fibre cellulosique et les fibres polyamides et d'acrylique.
Les colorants à mordants	Appliqué sur un mordant (sel métallique) parce qu'il Contient un ligand fonctionnel qui peut réagir avec les sels d'aluminiums, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou du fer en formant des complexes colorés avec textile Ce procédé est appelé mordantage.	Appliqué sur coton on parle de colorants d'Alizarine. Appliqué sur laine on parle de colorants au chrome utilisés en teinturerie pour la teinture des fibres animales.
Colorant a cuve	Résistent à la lumière et au lavage insoluble dans l'eau mais il peut être soluble après réduction en milieu alcalin	Utilisé pour la teinture de mélange polyamide et polyester et l'impression du coton et les fibres cellulosiques

4- Toxicité

Les colorants existent en quasi-totalité dans les produits utilisés et surtout dans le domaine textile, une partie est fixée à la fibre et le reste est rejeté dans l'environnement, incitant pour cette raison la communauté et les chercheurs à développer plusieurs travaux sur la recherche de toxicité de ces colorants.

Tableau I 2: Estimation des degrés de fixation de différents colorants aux fibres de textile [9].

Classe de colorant	Fibre utilisée	Degré de fixation (%)	Pertes dans l'effluent (%)
Acide	Polyamide	80 – 95	5 – 20
Basique	Acrylique	95 - 100	0 – 5
De cuve	Cellulose	80 - 95	5 – 20
Direct	Cellulose	70 - 95	5 – 30
Dispersé	Synthétique	90 - 100	0 - 10
Réactif	Cellulose	50 - 90	10 - 50
Soufré	Cellulose	60 - 90	10 - 40
Métallifère	Laine	90 - 98	2 - 10

a) Impact des rejets de colorants**• Eutrophisation :**

Les colorants dégagent généralement une grande quantité de nitrates et des phosphates dans la nature, ces derniers sont liés à un apport excessif de substance nutritive qui augmente la production des algues et des plantes aquatiques conduisant à l'appauvrissement en oxygène et à la dégradation des milieux aquatiques.

• Sous-oxygénation

La matière organique dispersée dans la nature due aux colorants a besoin d'une grande quantité d'oxygène pour la dégradation en présence de micro-organismes. De ce fait, les processus naturels ne peuvent plus compenser cette consommation en oxygène.

• Couleur, turbidité, odeur

L'accumulation de ces colorants dans la nature donne une coloration anormale. Cette substance peut être visible à une concentration de $5 \cdot 10^{-6}$ g/L et induit aussi une odeur lamentable et un mauvais goût.

• La persistance

Les colorants synthétiques de nature organique ne se dégradent pas naturellement à cause de la persistance de plusieurs paramètres tels que la saturation, l'aromaticité, les substituants halogènes, ect [10].

• Sous-produits de chloration (SPC):

Les SPC sont à l'origine de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme. Ils sont dus à l'interaction entre le chlore utilisé pour tuer les microorganismes pathogènes et la matière organique formant des trihalométhanes (THM) [11].

• Cancer

Si les molécules colorantes ne sont pas nécessairement toxiques à l'origine, leurs dérivés issus des processus de biodégradation pourraient l'être comme les amines cancérigènes (dérivé d'azoïques) [12].

b) Les symptômes :

- Les groupes aminés provoquent des irritations de la peau, des réactions allergiques et asthmes dermatites.
- La série du triphénylméthane engendre la production d'eczéma et d'ulcération.
- Les colorants aminés azoïques, anthraquinoniques et certains colorants naphthalènes produisent des réactions allergiques, asthme et surtout des dermatites eczémateuses.

- Les colorants à base d'amines entraînent dangereusement des risques cancérigènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie.
- La Tartrazine génère le prurit, l'œdème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite chez certains individus
- Les colorants métallifères causent des risques prononcés sur la santé des hommes [13-14].
- Les colorants à base d'arsenic provoquent la digestion pénible, nausées, diarrhée, irritations de peau, des muqueuses oculaires et pulmonaires et essentiellement du cancer.

La liste des dangers causée par les colorants est encore très longue. Elle est nocive pour la santé humaine et détruit totalement la vie aquatique en augmentant la DBO₅ et DCO, en diminuant la capacité d'aération des cours d'eau, en retardant l'activité de photosynthèse et en causant même la mort de certains poissons [15].

5-Procédure de Traitement des colorants

Plusieurs techniques ont été développées pour limiter et éliminer les dommages de cette pollution. En citant certaines [16] :

- Le traitement physique tel que : l'adsorption, les technologies membranaires et les procédés de séparation solide-liquide: précipitation, coagulation, floculation et décantation
- Le traitement chimique tel que : résine échangeuse d'ions, oxydation par: oxygène, ozone, oxydants (NaOCl, H₂O₂) et réduction (Na₂S₂O₄)
- Le traitement biologique tel que traitement aérobie et anaérobie.

Partie B : Etude bibliographique sur les composite (terre décolorante /P4VP)

1-L'argile

a) Définition

L'argile est une famille de phyllosilicates (silicates en feuillets), elle se cristallise de dimension ultrafin inférieur a 4 micromètre, elle se caractérise par la superposition de couche tétraédrique $Al(OH)_6$ et octaédrique SiO_4 reliée par les atomes O et OH mis en commun et séparée par une distance réticulaire remplie de différents cations comme K, Ca, Na.....Sa structure est déterminée par l'analyse de diffraction des rayon X [17].

L'argile se trouve généralement dans les sols, roches sédimentaires et les formations superficielles car elle est issue de l'altération par l'eau et d'autre silicate (sauf quartz).

Il comporte plusieurs caractéristiques telles que gonflement, la plasticité et les propriétés d'adsorption.

Selon la structure de feuille argileuse, on distingue [17] :

- Les argiles 1/1 (1 couche tétraédrique+1 couche octaédrique)
- les argiles 2/1 (2 tétra. pour 1 octaédrique)

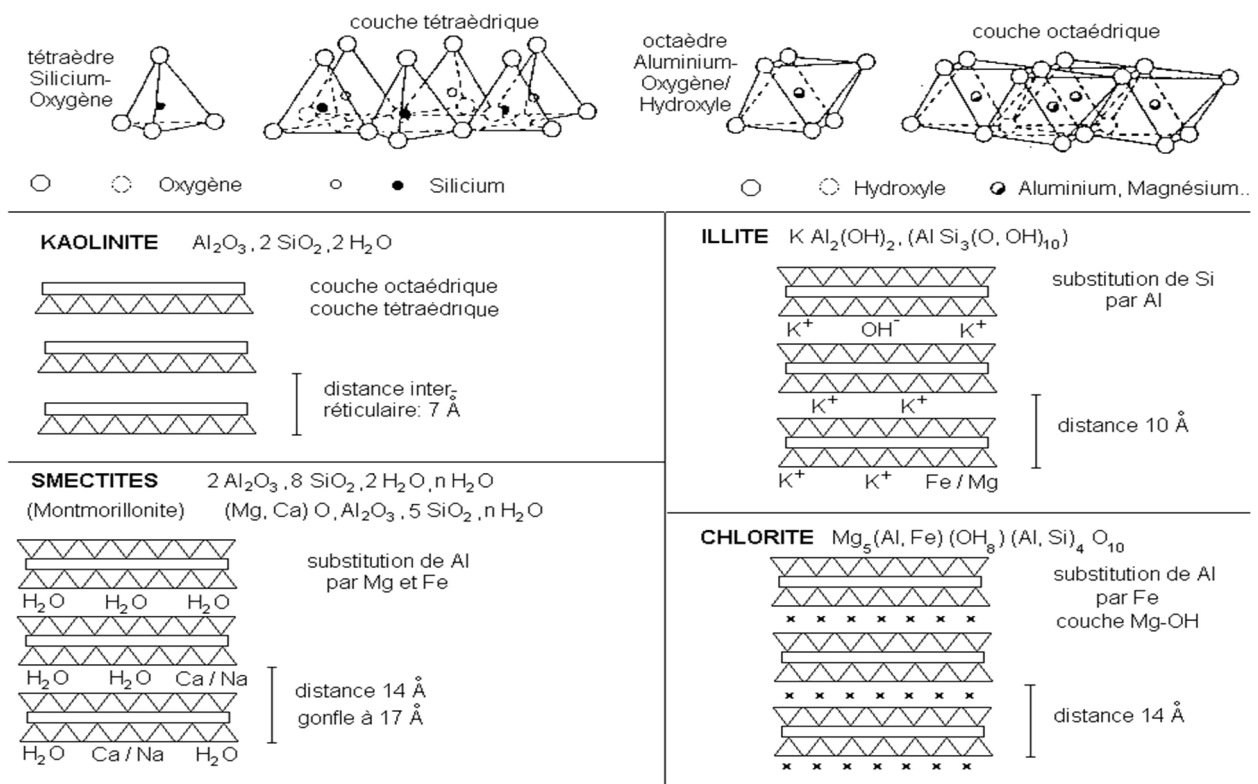


Figure I 2: structure des minéraux argileux [17].

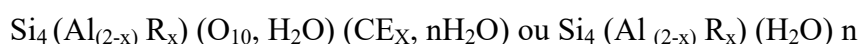
Tableau I 3 : Classement des groupements minéraux de l'argile [17]

la Kaolinite (1/1, d = 7Å°).	se forme dans les sols bien drainés, par pH acide, Ses cristaux sont souvent grand (jusqu'à 15 µm), Pas de substitution dans les couches.
les Illites (2/1, d = 10Å°)	Association d'une CO (alumineuse) et deux CT (siliceuses), Mais il peut y avoir des substitutions (remplacement de Si par Al), absorbe des cation k ⁺ dans la partie interfoliaire pour équilibrer les charges .
les Smectites (2/1, d = 14 Å°)	L'empilement des feuillets est désordonné qui facilite l'écartement et l'adsorption des molécules variée, sont généralement calciques
la Glauconie	minéral vert ferrifère proche de l'illite
les Chlorites (2/1, d = 14 Å°)	L'espace interfoliaire est garni par une couche composée de Mg et OH. L'Al est remplacé localement par le Fe, existent dans les roches magmatiques
la Vermiculite (2/1, d = 12 Å°)	La couche octaédrique contient du Fe et du Mg, existent dans les sols de la zone tempérée
Les argiles fibreuses	Les feuillets sont discontinus et forment des rubans. Les principaux types sont la sépiolite et l'attapulгите ou paligorskite

b) La Bentonite

La bentonite est une argile d'origine volcanique découverte en 1888 provient de la dévitrification des couches volcaniques sous l'influence des eaux à réaction alcaline ou acide. Celle-ci étant des silicates d'alumine hydratés contient plus de 75 % de montmorillonite et le reste réparti entre des minéraux argileux (kaolinite, illite,...) et quelque impureté sous forme de gypses, de carbonates, etc.... [18].

Formule brute est suivante :

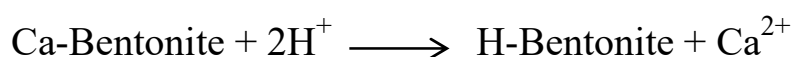


Avec : - R = Mg, Fe, Mn, Zn, Ni et CE_x : Cations échangeables dans l'espace inter-foliaire.

En Algérie, les gisements de bentonite se trouvent généralement dans l'oranie (ouest algérien). En particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara)[18].

c) Bentonite activé ou la terre décolorante :

Les bentonites activées qui résultent soit par la nature comme les terres à foulon soit par un traitement thermique comme la bauxite activée par la chaleur ou un traitement chimique comme la terre activée par des acides minéraux, possèdent la capacité d'adsorber les matières colorantes des huiles. Cette opération consiste à remplacer les cations entre les couches de cristal montmorillonite par les protons de l'acide (H^+) pour faire augmenter la surface spécifique et diminuer la distance interfoliaire entre les feuillets en raison que les protons (H^+) sont moins volumineux que les cations échangeables [19].

**d) Application de la terre décolorante :**

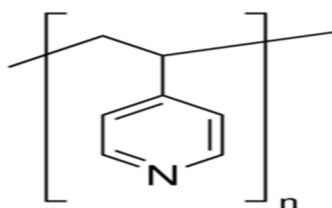
L'utilisation des bentonites offre un large champ d'applications scientifiques et industrielles. Une des applications les plus importantes est la décoloration des huiles.

La bentonite activée consiste à éliminer les matières colorantes, elle absorbe aussi une quantité considérable d'ingrédients qui interfèrent les étapes successivement de raffinage de phospholipides, des traces de métal et de savons.

La décoloration consiste à décomposer les hydroperoxydes présents dans l'huile qui augmente sa durée de conservation et améliore la qualité du produit [20].

2-les poly(4-vinylpyridine)(s) (P4VP)

Ce sont des polymères de très grande importance du domaine d'application grâce à des propriétés mécaniques ou chimiques dues principalement au caractère basique de pyridinium qui lui donne une variété d'application selon le pH du milieu.



Structure de poly4vinylpyridines (P4VP)

Sa synthèse se fait par une polymérisation radicalaire ou anionique du 4-vinylpyridine contrôlée par la présence de l'azote qui interdit par son caractère basique la polymérisation cationique.

a) Polymérisation radicalaire

Ce type de polymérisation se fait en présence d'un amorceur A qui génère des radicaux libres. Ces radicaux attaquent la double liaison (C = C) des monomères vinyliques pour former de nouvel radical, et de suite la propagation de la chaîne se déroule jusqu'à la disparition du centre réactif radicalaire.

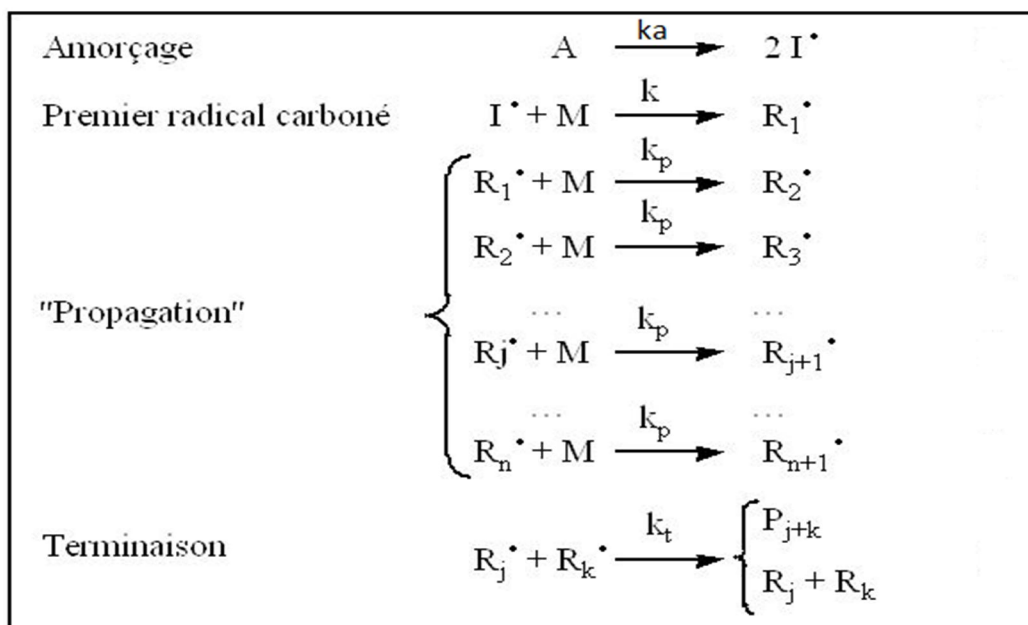


Figure I 3 : Mécanisme réactionnel de la polymérisation radicalaire

b) Polymérisation anionique ou par coordination

La polymérisation de vinylpyridine se fait par voie anionique qui gère le centre actif. La polymérisation se fait aussi par coordination mais cette technique est influencée principalement par la position de l'azote. Dans la 2VP la polymérisation par coordination est favorisée en présence de métaux tels que le magnésium, le béryllium et le lithium. Par contre dans la 4VP la polymérisation est difficile car l'atome d'azote se trouve dans une position où la coordination devient faible [21].

c) Application des poly(4-vinylpyridine)(s)

Le poly(4-vinylpyridine) est connu dans un domaine d'application très vaste grâce à sa stabilité thermique et mécanique et sa bonne conductivité. Les polyélectrolytes à base des vinylpyridines sont utilisés comme échangeurs d'ions, flocculants ou émulsifiants [22], il a été utilisé pour support dans des réactions catalytiques d'oxydation et de réduction ou pour les membranes [23], il a été aussi greffé et copolymérisé avec d'autres polymères pour des utilisations dans les produits synthétiques, dans les caoutchoucs et dans la teinture des fibres acryliques [22].

3- Composite

Un composite assemble principalement deux ou plusieurs composants non miscible dont leurs propriétés diffèrent pour donner un nouveau matériau avec de nouvelles propriétés.

Un composite se compose essentiellement d'une matrice et d'un renfort.

Selon la nature des composants (silicate et matrice polymère), la méthode de préparation et la force des interactions interfaciales entre la matrice polymère et le silicate (modifié ou non) on peut obtenir trois différents types de composite comme illustré à la figure I 4 :

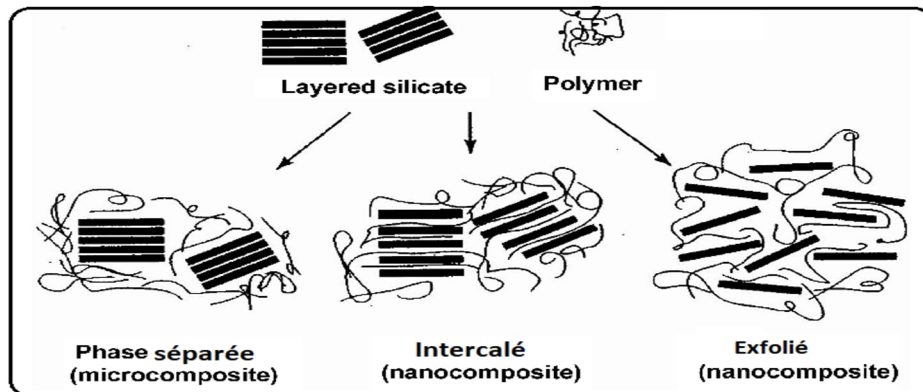


Figure I 4 : différents types de composite

Lorsque le polymère est incapable d'intercaler entre les feuilles de silicate, on obtient un composite de phase séparée (figure I 4) dont les propriétés restent dans la même gamme que celles des microcomposites traditionnels. C'est le cas de notre étude.

Le composite préparé est la terre décolorante/P4VP dont le renfort utilisé adsorbe la macromolécule (P4VP) sur sa surface.

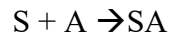
La P4VP qui est dissoute dans le méthanol pour former un sel pyridinium a un caractère cationique favorisant l'interaction électrostatique avec les espèces anioniques présentes sur les colorants anioniques.

Les propriétés des composites sont améliorées par rapport à celles des polymères ou des argiles seules. Ces améliorations se traduisent par des modules élevés, par une augmentation de la résistance mécanique et thermique, par une diminution de la perméabilité aux gaz et enfin par une biodégradabilité facile.

Partie C : Théorie d'adsorption :

1-Introduction :

L'adsorption est un phénomène physico-chimique caractérisé par la fixation des espèces absorbantes dissoutes dans l'eau (absorbât A) sur les surfaces solide des adsorbants(S). Son rôle est très important dans le comportement des polluants.



2-Type d'adsorption

a) Adsorption physique

Un phénomène réversible résulte des forces d'attraction van der Waals entre les molécules du solide et celles de la substance adsorbée (inter-moléculaires)[24].

b) Adsorption chimique

Un phénomène irréversible résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbât. Cette adsorption se détermine par une haute température et une enthalpie de transformation élevée.

3-Mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit généralement en trois étapes [25] :

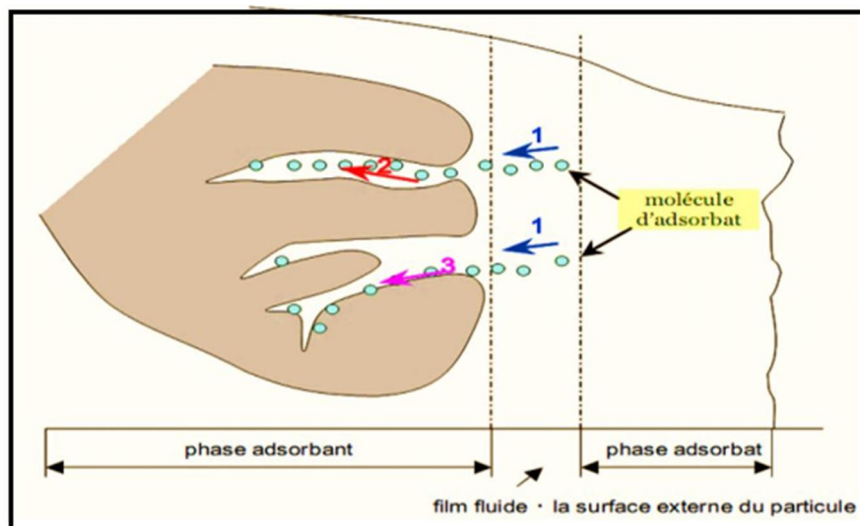


Figure I 5 : Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbât au sein d'un grain

1-diffusion externe (correspond au transfert du soluté)

2-diffusion interne (dans les pores)

3-diffusion de surface

4- Calcul des quantités adsorbées :

Ce calcul nous permet de connaître la quantité de polluant fixé sur la surface solide, il est donné par la relation suivante :

$$q = (C_0 - C_e) \cdot V/m$$

Avec : q : quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant (mg. g⁻¹)

C₀ : concentration initiale (mg. L⁻¹)

C_e : concentrations à l'équilibre (mg. L⁻¹)

V : volume de l'adsorbat (L)

m : masse de l'adsorbant (g)

Cette loi nous permet de tracer la courbe isotherme d'adsorption $q_e=f(C_e)$ [26].

5- Calcul de taux d'adsorption :

$$P\% = (C_0 - C_t) \cdot 100/C_0$$

P% : Le taux de fixation du colorant sur le matériau.

C₀ : Concentration initiale.

C_t : Concentration de colorant après fixation au temps t.

6-Modèles cinétiques d'adsorption :

Le phénomène d'adsorption contrôlé par la diffusion des molécules se détermine par le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant. L'équation exprime le flux d'adsorption proportionnellement à l'écart entre la quantité adsorbée q à l'instant t et la quantité adsorbée à l'équilibre q_e. Plusieurs modèles ont été abordés pour l'étude de mécanisme d'adsorption en se limitant à utiliser les lois cinétiques de la diffusion intra-particulaire, du modèle de pseudo premier ordre et du pseudo second ordre. Ces deux derniers modèles donnent une forme linéaire exprimée par les équations suivantes :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_1 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

q_e et q_t représentent les quantités de colorant adsorbé à l'équilibre et aux temps t

k₁ : La constante de vitesse d'adsorption pour le modèle de premier ordre (min⁻¹)

k₂ : La constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre (g .mg⁻¹ .min⁻¹)

Par la seconde loi de Fick, Weber et Morris [27], l'adsorption est influencée par la diffusion intra-particulaire, en plus la rétention d'un adsorbât (q_t) varie linéairement avec $t^{1/2}$, selon l'équation :

$$q_t = (K_{id} * t^{1/2}) + C$$

Avec :

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

C : constante (mg/g).

7-Thermodynamique d'adsorption :

Phénomène d'adsorption doit être suivi par une transformation thermique soit endothermique soit exothermique [28]. La chaleur d'adsorption (ΔH) est donnée par la relation de Van't Hoff :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$

Avec :

$$K_d = q_e / C_e$$

- K_d : constante de distribution (L/g)
- ΔH : Variation de l'Enthalpie (KJ/mole)
- ΔS : variation de l'Entropie (J/mole K)
- C_0 : concentration initiale de l'adsorbât (mg/L)
- C_e : concentration de l'adsorbât à l'équilibre (mg/L)
- T : température absolue (K).

8-Energie d'activation

L'étude quantitative de la variation de la constante de vitesse de pseudo-deuxième ordre K_2 avec la température T a permis à Svante Arrhenius de proposer en 1889 une l'équation qui porte son nom [29]:

$$K = A. \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

On transforme l'équation en prenant le logarithme de chaque membre :

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Avec : k_2 (g / mg min) : la constante de pseudo-deuxième ordre à température T (K)

A : Le facteur d'Arrhenius

E_a (J / mol) : L'énergie d'activation

R : Constante de gaz (8,314 J / (mol K))

9-Isothermes et classification :

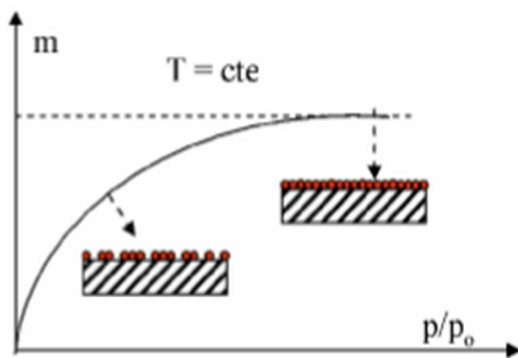
L'étude de l'adsorption d'un adsorbât par un solide est utilisée pour avoir des informations sur la surface spécifique et sur la structure poreuse du solide. La présentation isotherme (Température constante) donne la quantité d'adsorbât adsorbée par le solide en fonction de la concentration d'équilibre d'adsorbât, les isothermes peuvent être classées en cinq types suivant leur allure [30]:

$$x = P / P_o$$

P : pression à l'équilibre

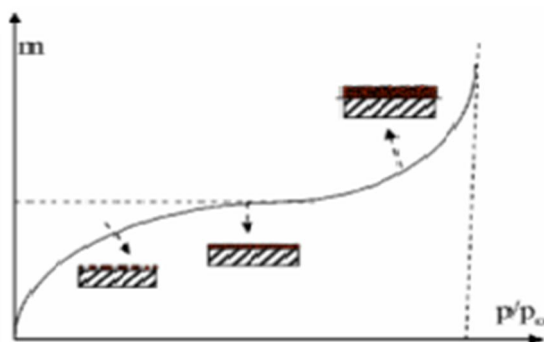
P_o : pression de vapeur saturante

m : masse de produit adsorbé par unité de matériau sortant.



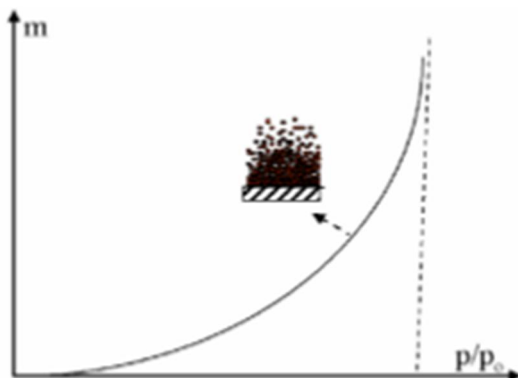
Isotherme de type I :

Présentée par une isotherme de Langmuir, correspond aux remplissages de micropores. Plateau horizontal rempli en totalité $P/P_o=1$ à faibles pressions relatives présente de fortes interactions, c'est une isotherme réversible.



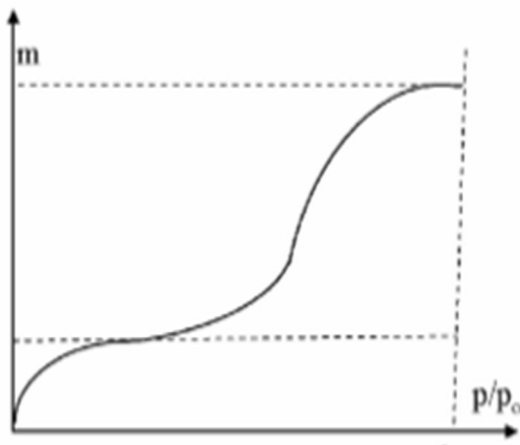
Isotherme de type II :

Correspond à une adsorption multicouche sur des surfaces non microporeuses, une montée continue de la quantité adsorbée (superposition monocouche et multicouche) conduit à une hétérogénéité énergétique des interactions adsorbât/adsorbant.



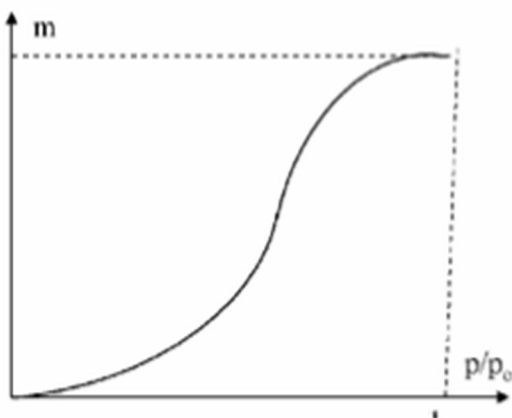
Isotherme de type III :

Correspondant à la formation des couches poly moléculaires sur des solides non poreux ou macroporeux, un manque d'affinité est constaté entre l'adsorbât et l'adsorbant, par contre des interactions adsorbât-adsorbât sont relativement fortes



Isotherme de type IV :

Une adsorption forte mais limitée correspond à un remplissage de mésopores et condensation capillaire dans les pores, l'existence de hystérésis H1 (type IVa) dont les branches d'adsorption et de désorption sont quasiment parallèles H2 (type IVb) dont la branche de désorption présente une plus grande pente que la branche d'adsorption. Le type IVc, peu fréquent, ne présente pas d'hystérèse et est complètement réversible.



Isotherme de type V

Elle ressemble au **type IV**, Remplissage de mésopores et condensation capillaire dans les pores donnent une forte interaction entre les adsorbats

La 1ere relation décrivant une courbe d'adsorption est proposée par Freundlich en 1907 Puis les études théoriques d'interprétation sont succédé avec Zsigmondy (1911), Polanyi (1914), Langmuir (1916).

Types ou groupes principaux β	Groupes \Rightarrow				
	1	2	3	4	Max
S					
L					
H					
C				—	—

Figure I 6 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al

a) Isotherme de Freundlich :

Ce modèle [31] s'adapte généralement à une adsorption de type physique, il se manifeste lorsque les différents sites interviennent dans l'adsorption avec des énergies différentes, l'entropie restant constante. Ces sites obéissent à une distribution exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption selon la formule suivante :

$$q_e = K_F * C_e^{1/n}$$

Tel que

K_F : constante de Freundlich associée à la capacité d'adsorption.

n : paramètre énergétique de Freundlich (l'affinité du soluté vers de l'adsorbant)

- Lorsque $n=1$, l'adsorption est linéaire, les sites deviennent homogènes sans interaction entre les espèces adsorbées.
- Lorsque $n > 1$, l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente avec de nouveaux sites d'adsorption.
- Et enfin lorsque $n < 1$, l'adsorption n'est pas favorable, les liaisons d'adsorption deviennent faibles avec la diminution de la capacité d'adsorption.

La linéarisation est obtenue par la représentation logarithmiques de la formule selon :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

b) Isotherme de Langmuir

Ce modèle [32] s'adopte à des hypothèses bien précises, la molécule adsorbée doit être située sur un site bien défini du matériau adsorbant. Chaque site doit être susceptible pour fixer une seule molécule. L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins.

Elle est basée sur l'hypothèse que les molécules d'adsorbant forment une monocouche à la surface de l'adsorbant.

La linéarisation de Langmuir se détermine par la relation suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m * K_L} + \frac{C_e}{q_m}$$

Tel que :

q_m : la capacité maximale d'adsorption.

K_L : constante d'équilibre, égale au rapport des vitesses d'adsorption et de désorption

Par ailleurs, le paramètre d'équilibre R_L , définit comme suit :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L * C_0}$$

Tel que :

C_0 : la concentration à q_e .

- Si $R_L = 0$ l'isotherme est irréversible
- Si $(0 < R_L < 1)$ l'adsorption elle est favorable
- Si $(R_L = 1)$ l'adsorption est linéaire
- Si $(R_L > 1)$ l'adsorption est défavorable

C) Isotherme de Dubinin–Radushkevich

Dubinin-Radushkevich isotherme est généralement appliquée pour exprimer le mécanisme d'adsorption avec une distribution d'énergie gaussienne sur une surface hétérogène [33]. L'isotherme D-R a été décrite par l'équation suivante :

$$q_e = q_m \cdot \exp(-\beta \varepsilon^2)$$

La forme linéaire de l'équation est donnée comme suite :

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

Avec :

β : est une constante liée à l'énergie d'adsorption

q_m : capacité de saturation (mg/g)

ε : Constante d'isotherme de Dubinin-Radushkevich estimer comme suite :

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right)$$

L'énergie d'activation peut être calculée selon l'équation suivante :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}}$$

10-Paramètres influençant l'adsorption :

Lorsqu'une solution est mise en contact avec un solide, une compétition se manifeste entre le solvant et le soluté pour s'adsorber en surface du solide ce qui crée une concurrence entre ces deux adsorptions et cela dépendra de plusieurs facteurs comme la température,

La nature de l'adsorbant, nature de l'adsorbat, orientation des molécules, surface spécifique et caractérisation du milieu (acide ou basique, agitation, pression...) [34].

Référence:

- [1] Mansour, H., Boughzala, O., Dridi, d, Barillier, D., ChekirGhedira, L. & Mosrati, R, Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement, *Revue des sciences de l'eau*, V 24(3), 209–238, 2011.
- [2] Heddi djawhar, interaction des copolymères P4VP-alkylbromé avec le colorant textile orange de télon, Mémoire de master université de Tlemcen, 2014.
- [3] Medjahed K, Tennouga L, Mansri A, Chetouani A, Hammouti B, interaction between poly(4-vinylpyridine-graft-bromodecane) and textile blue basic dye by spectrophotometrie study, *Res Chem Intermed*, 39, 7, 3199-3208, 2012.
- [4] Bouras B nouveaux copolymè res poly(acrylamide-co-4-vinylpyridine) – proprietes et applications, thèse de doctorat, université de Tlemcen, 2013.
- [5] Benali A préparation des composites argile-chitosane , application à la rétention des colorants, mémoire de master, université de Tlemcen 2013.
- [6] Heddi D Interaction des copolymères P4VP-alkylbromé avec les colorants textiles, mémoire de master, université de Tlemcen, 2013.
- [7] E.Tsuchida, S.Irie, *J.polym.Sce, Polym.Chem.Ed*, 11,789, 1973.
- [8] INRS Dermatoses professionnelles aux colorants, Document pour le médecin de travail. N°100, 4ème trimestre ,565-576, 2004.
- [9] Rizwana Parvez S, Uma Maheswari Devi Palempalle Decolourisation and Detoxification of Reactive Azo Dyes by *Saccharothrix Aerocolonigenes* TE5, *Journal of Applied & Environmental Microbiology*,3(2),58-62, 2015.
- [10] K.I. Suzuki, in: *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, D.F. Ollis
- [11] R. Chapelon, B. Pouyet, J. Photochem J.P. Percherancier, *Photobiol.*141, 47-56, 1995.
- [12] H. Ahmad, M. Afzal, M. Saleem, S.M. Hassany, *Adsorp. Sci. Technol.* 12,139- 149,1995
- [13] A. Abouzaid, *Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile*, Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, 2001.
- [14] H. Desoille, R.Truhauter, *Précis de médecine du travail*. 5ème Edition Masson, J. Scherrer, 838-845,1987.
- [15] V.J.P. Poots, G. Mckay, J.J. Heal, Removal of acid dye from effluent natural an adsorbent II. *J. Water Wood Research.*10, 926-935, 1978.
- [16] Barclay S, Buckley C, Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production. The pollution research group, Water research Commission. 1,1-9, 2000.
- [17] MOREL R, Les sols cultivés, Lavoisier, Paris, 1996.

- [18] Makhoukhi B, Modification de la bentonite par divers sels organiques Applications à la décoloration des huiles et à l'adsorption des colorants textiles, thèse de doctorat Université de Tlemcen, 2008.
- [19] Benabadji I K, préparation des nouveaux matériaux P4VP-bentonite application à la rétention des métaux lourds, thèse doctorat, Université Tlemcen, 2009
- [20] TAHRAOUI sarah, Décoloration d'une huile végétale (huile de lin) par différentes bentonites activées, mémoire master, Université Tlemcen, 2014.
- [21] Tardi M. Rouge D, Sigwalt P. Eur Polym J; 3 : 85, 1967.
- [22] Shyluk WP. J Polym Sci; 7(A-2): 27, 1969
- [23] Frechet, J. Polym Prepr Am Chem Soc. Div Polym Chem, 24, 340, 1983.
- [24] H. Montacer, Contribution à l'étude du devenir de la Therbutylazine dans le sol et l'eau 1999.
- [25] Lauwerys R. Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles, 3e édition, Masson, Paris, 1990.
- [26] Ma, J Yu F, Zhou L, Jin L, Yang M X, Luan J S, Tang Y H, Fan H B, Yuan Z W, Chen J H. Appl. Mater. Interfaces 4, 5749-5760, 2012
- [27] W. J. Neber, J.C. Morris, Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution J-Sanitary Eng. Division 89, 31-60, 1963.
- [28] sharma Y.C., Weng C.R.H, Removal of chromium(VI) from water and wastewater by using riverbed sand : Kinetic and equilibrium studies. Journal of Hazardous Materials 142, 449-454, 2007.
- [29] Ponchami Sharma, Dipankar J. Borah, Pankaj Das & Manash R. Das , Cationic and anionic dye removal from aqueous solution using montmorillonite clay: evaluation of adsorption parameters and mechanism, Desalination and Water Treatment, 37-41, 2015.
- [30] Anselme C., Jacobs E.P., Water treatment membrane processes, New York, McGraw Hill Mallevalle, 9:2, 401-1087, 1996.
- [31] HMF. Freundlich , «Over the adsorption in solution», J. Physical. Chem. 57, 385- 471, 1906.
- [32] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, J. Am. Chem. Soc. 40, 1361-1403, 1918.
- [33] Dada, A.O, Olalekan, A.P, Olatunya, A.M, DADA, O, Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ onto Phosphoric Acid Modified Rice Husk, Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC), 3, 38-45, 2012
- [34] Abouzaid A, Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile, Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, 2001.

CHAPITRE II

MATERIELS ET METHODES

Partie A : Méthodes d'analyses utilisées

1- Spectrophotométrie UV visible :

L'appareil utilisé dans notre étude est le spectrophotomètre OPTIZEN 1412V

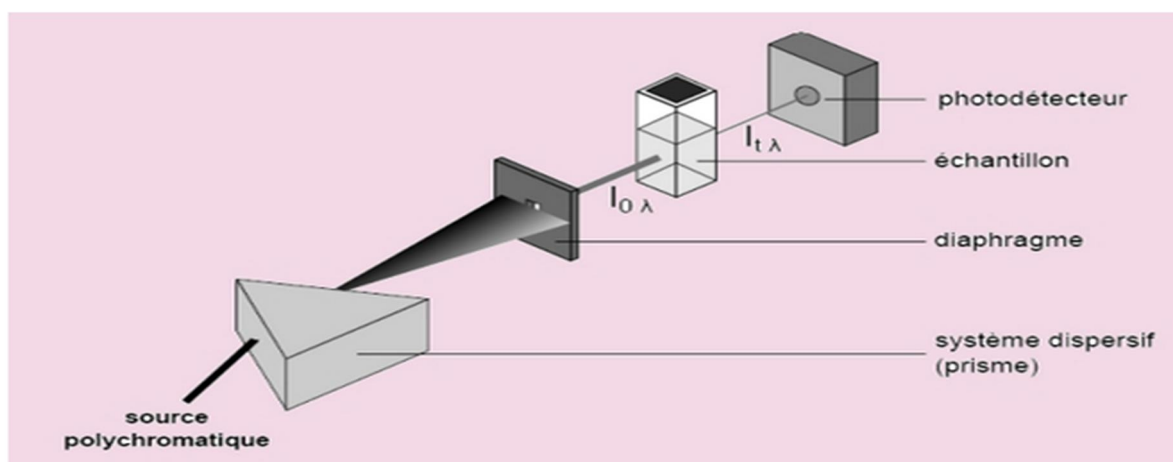


Figure II 1 : schéma représentatif de l'UV visible

Une source polychromatique donne un rayonnement décomposé par le système dispersif en orientant correctement le système diaphragme-échantillon-photodétecteur.

Le diaphragme composé d'une simple fente fine permet d'éclairer l'échantillon avec un faisceau de faible largeur de bonne qualité monochromatique oblige d'irradier la solution contenue dans la cuve.

le photodétecteur sert à mesurer l'intensité du rayonnement transmis par la solution échantillon, notée $I_{t,\lambda}$.

L'analyse d'un tel spectre mène à la détermination de la longueur d'onde maximum d'absorption λ_{\max} qui permet de déterminer l'absorbance A et la transmittance T.

La transmittance T est définie par : $T = \frac{I_{0,\lambda}}{I_{t,\lambda}}$ On l'exprime en pourcentage.

L'absorbance A se calcule par : $A = \log\left(\frac{I_{0,\lambda}}{I_{t,\lambda}}\right) = -\log T$ C'est une grandeur positive.

Cette technique d'analyse est souvent utilisée avec un mode quantitatif pour déterminer la concentration d'une entité chimique en solution en utilisant la Loi de **Beer-Lambert** :

$$A = \epsilon_{\lambda} \cdot l \cdot C$$

Avec : l : la largeur de la cuve contenant l'échantillon (donc la longueur du chemin optique)

C : la concentration molaire de l'échantillon

ϵ_{λ} : le coefficient d'extinction molaire ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$).

La spectroscopie UV-Visible donne des renseignements sur la nature des liaisons présentes au sein de l'échantillon (via l'ordre de grandeur de λ_{\max} et ϵ_{\max}), Elle détermine également la concentration d'espèces absorbant dans ce domaine .Cette spectroscopie est largement répandue en travaux pratiques chimiques ou biochimiques, on peut citer l'exemple de dosage des ions nitrates dans les eaux de piscine (après adjonction d'un additif formant un complexe coloré), la pureté de l'ADN et certaines protéines après leur extraction.

2- Spectrométrie infrarouge :



Figure II 2 : Spectromètre utilisés dans nôtres étude FTIR/NIR Agilent Carry 600 Série FTIR

Dans un spectromètre infrarouge classique, un rayon de lumière infrarouge produit deux faisceaux. L'un passe au travers l'échantillon et l'autre à travers une référence dont l'échantillon a été dissous. Les faisceaux sont ensuite réfléchis en passant par un séparateur et en entrant dans le détecteur. Ceux-ci découlent deux signaux comparatifs et aussi le spectre. L'utilisation d'une référence permet d'éviter les fluctuations de sortie de source qui peuvent affecter les données (comme le vieillissement) et d'éviter les effets de solvant (référence suscitée).

Dans les molécules, les liaisons vibrent à une fréquence bien déterminée dépendant des atomes et aussi de l'environnement. Pour une fréquence donnée, ces liaisons rentrant en résonance permettent la consommation de l'énergie et la diminution de la transmission [1].

Le graphe représente l'évolution de la transmission en fonction de la fréquence et chaque pic est caractéristique d'un certain type de liaison.

La spectroscopie d'infra-rouge permet de déterminer la présence de groupements fonctionnels dans les molécules organiques et les structures dans certaines molécules simples.

3- Analyse thermogravimétrie (ATG)

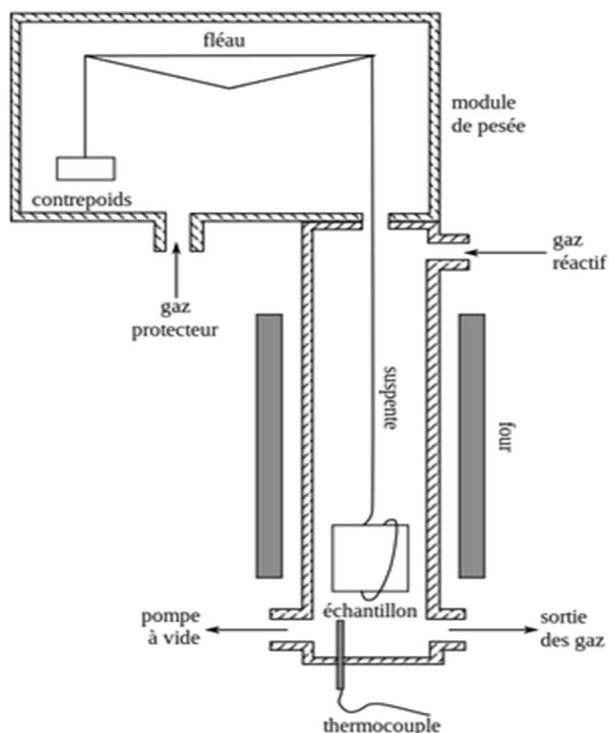


Figure 3: Représentation schématique d'une ATG

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse thermique qui consiste à mesurer la masse d'un échantillon lorsque celui-ci est soumis à des variations de température. L'appareil permettant de déterminer cette technique dispose d'une balance de grande précision, d'une canne de mesure portant un creuset où se place l'échantillon de quelques mg dans un four dans lequel circule un gaz de balayage (azote, argon, air, oxygène, etc.), d'un thermocouple pour mesurer la température et d'un ordinateur permettant de piloter et d'enregistrer les données.

L'ATG est souvent employée dans les essais pour déterminer les caractéristiques de matériaux tels que les polymères, les températures de dégradation, l'humidité absorbée par les matériaux, la quantité composée en organiques et inorganiques de matériaux, le point de décomposition d'un explosif et des résidus de solvants et pour estimer la cinétique d'oxydation en corrosion à haute température.

Partie B – Synthèse d'adsorbant utilisé**1- Activation acide de la bentonite pour l'obtention de la terre décolorante:**

L'activation de la bentonite se déroule selon le protocole suivant : Pour une température ambiante avec une agitation de 500tr/min, on met 5g de bentonite dans l'acide sulfurique 0,1N durant 4 heures.

Le produit est lavé , après filtration, quatre fois à l'eau distillée afin d'éliminer l'acide résiduaire , séché à une température de 105°C pendant 12heures et enfin broyé pour avoir des particules très fines. Dans la suite de l'étude la terre décolorante est nommée TD.

2- Processus d'adsorption du P4VP sur les argiles :

La préparation des supports argile/polymère est déterminée par le mode opératoire suivant :

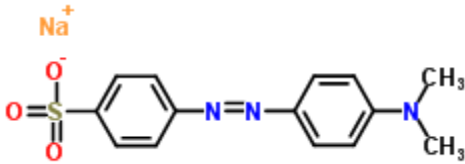
On introduit dans un ballon de 100mL sous flux d'azot , 5g de terre décolorante dans 50mL de méthanol distillé suivi d'une agitation magnétique à une température ambiante puis on ajoute goutte à goutte la solution découlant d'une masse de 0,5g de P4VP dissoute sous flux d'azote dans 7mL de méthanol en agitant pendant 24h puis précipité 3 fois dans l'éther, filtré et enfin séché à 75°C pendant 24h.

La nomenclature de ces supports est faite suivant la quantité de terre décolorante utilisée suivie d'une quantité de P4VP respectivement (exemple, TD 5-0,5 veut dire 5g de TD enrobée en présence de 0,5 g de P4VP).

Partie C : Colorant utilisé

1- L'orange de méthyle

Tableau1 : caractérisation physico-chimique du colorant azoïque méthyl orange

Nom IUPAC	sodium;4-[[4-(diméthylamino)phényl]diazényl]benzenesulfonate
Structure	
Nom chimique	L'orange de méthyle; 547-58-0; Orange III; Gold Orange; Eniamethyl Orange; Helianthine
Formule moléculaire	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S
Masse moléculaire	327,334 g/mol
Point de fusion	>300 °C
Etat physique	Solide (poudre orange-jaune ou balance cristalline)
Solubilité	Soluble dans l'eau et plus soluble dans l'eau chaude (200 mg/L at 25 °C), légèrement soluble dans la pyrimidine, insoluble dans l'éther et l'alcool.
λ_{\max}	A pH acide $\lambda_{\max} = 505 \text{ nm}$ A pH basique $\lambda_{\max} = 465 \text{ nm}$

L'orange de méthyle est un indicateur de pH fréquemment utilisé dans le titrage en raison de sa variance de couleur claire et distincte à différentes valeurs de pH. Le méthyle orange présente une couleur rouge en milieu acide et une couleur jaune en milieu basique.

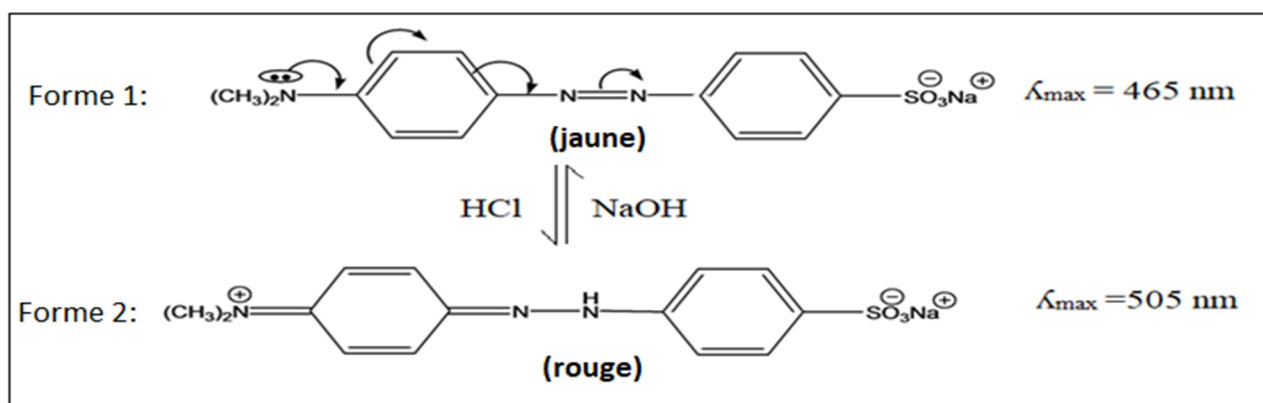


Figure II 4 : La forme Acide et basique du colorant l'orange de méthyle

2- Spectre du colorant a des différents pH

Une analyse spectrale d'UV visible établie sur une solution de colorant l'orange de méthyle de concentration 20 mg/L pour des valeurs de pH variant des solutions de (2,7 à 10,9) a montré les spectres suivants :

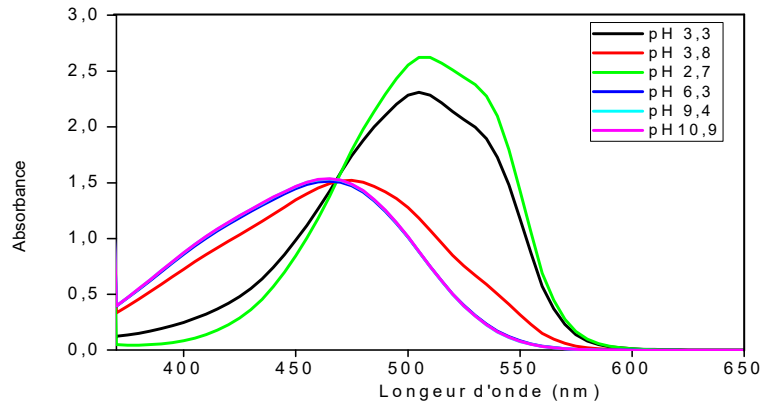


Figure II 5 : Spectre visible du colorant l'orange de méthyle a différents pH ($C = 20\text{mg/L}$)

Deux absorptions maximales ont été obtenues, l'une correspond à une longueur d'onde $\lambda_{\text{max}} = 465 \text{ nm}$ a pH basique qui représente la forme 1 figure II 4 et l'autre correspond à une longueur d'onde $\lambda_{\text{max}} = 505 \text{ nm}$ acide qui représente la forme 2 figure II 4.

3- Courbe d'étalonnage :

Afin de connaître les longueurs d'ondes maximales pour établir la courbe d'étalonnage et voir si la loi de **Beer-Lambert** est vérifiée, des solutions de colorant l'orange de méthyle de différentes concentrations ont été analysé par spectrophotométrie UV dans deux milieux différents de pH ($\text{pH} = 3$) et ($\text{pH} = 10$), les résultats sont présentés dans les figures II 6 et II 7.

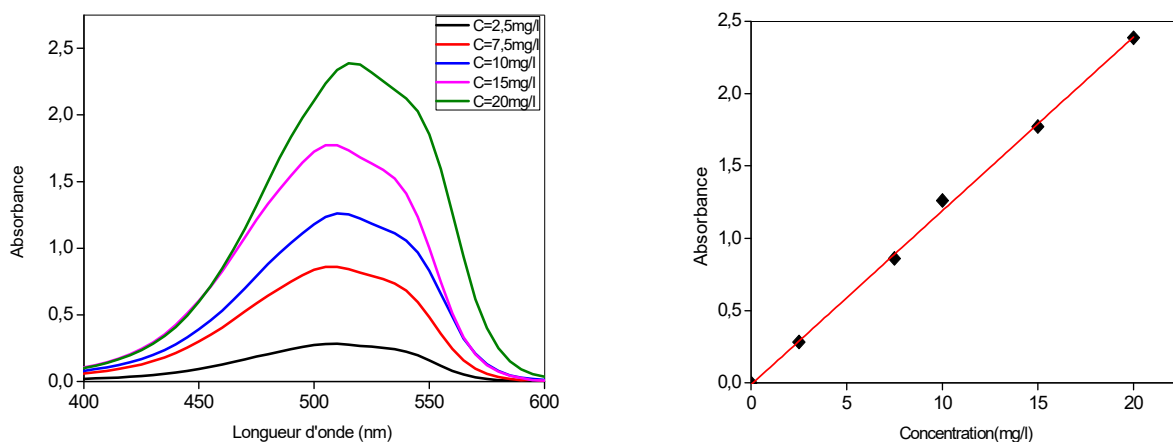


Figure II 6 : Spectre visible du colorant l'orange de méthyle à différentes concentrations et à $\text{pH} = 3$ Courbe d'étalonnage à $\lambda_{\text{max}} = 505 \text{ nm}$

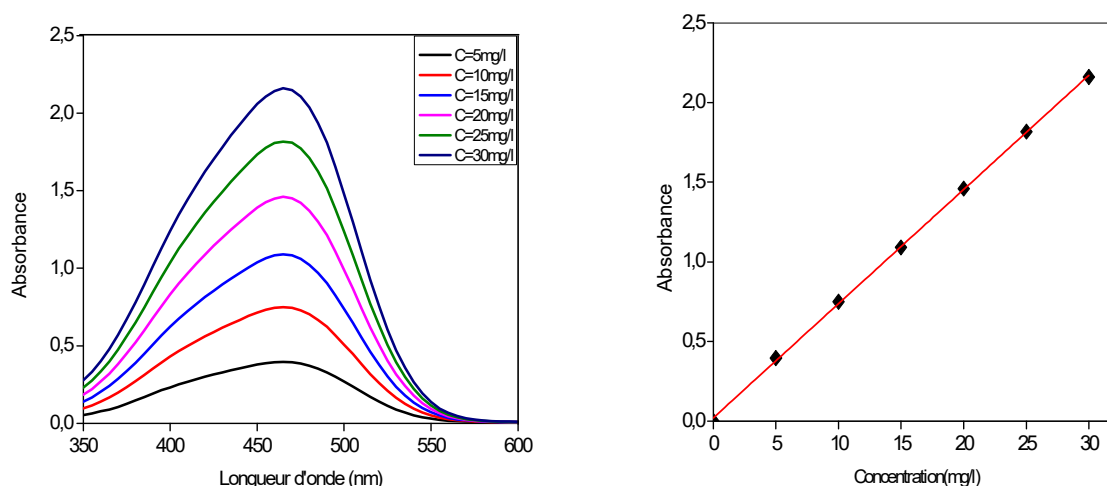


Figure II 7 : Spectre visible du colorant l’orange de méthyle à différentes concentrations et à pH =10 Courbe d’étalonnage à $\lambda_{max} = 465nm$

D’après les longueurs d’ondes maximales obtenues nous avons établi la courbe d’étalonnage en variant les concentrations de la solution de colorant l’orange de méthyle dans deux différents milieux

A pH acide (pH = 3) on a fait varier la concentration de (2,5 à 20 mg/L)

A pH basique (pH = 10) on a fait varier la concentration de (2,5 à 30 mg/L)

Ces séries de solutions ont été analysées en spectre visible

A partir des droites, les coefficients d’extinction molaire ont été calculés et la loi de Beer Lambert s’écrit comme suite :

Figure II 6 : $A = \epsilon l C$ tel que $\epsilon = 3,934 \cdot 10^4 \text{ L.cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$l = 1 \text{ cm}$$

$$R^2 = 0,999$$

Figure II 7 : $A = \epsilon l C$ tel que $\epsilon = 2,346 \cdot 10^4 \text{ L.cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$l = 1 \text{ cm}$$

$$R^2 = 0,999$$

Tableau I 2 : Comparaison entre le coefficient d’extinction obtenu dans ce travail et coefficient d’extinction trouvé dans la littérature.

$\lambda_{Max}(nm)$	La présente étude	La littérature	
	$\epsilon (\text{L.cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\epsilon (\text{L.cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	
465	23469	27095	[2]
505	39345	38817	[3]

Les coefficients d’extinctions trouvées sont comparables à ceux trouvés dans la littérature.

Partie D : Procédé expérimentale**1- Produits et solutions utilisées :**

- 1- Acide chlorhydrique HCl
- 2- Hydroxyde de sodium (NaOH) (Riedel-de Haen)
- 3- La Terre décolorante (TD).
- 4- Le composite TD55.
- 5- colorant Méthyl orange.

2- Préparation des solutions de colorant :

Pour connaître les conditions préalables à la bonne rétention de colorant dans différents milieux réactionnelles, une solution mère de concentration 500mg/L a été préparée par la dissolution de 250mg de colorant l'orange de méthyle dans 500 mL d'eau distillée dans une fiole jaugée de 500 mL. Cette préparation a donnée plusieurs solutions filles de différentes concentrations déduites par une simple dilution.

3- Etude de système batch :**✓ Définition de système batch**

Les expériences ont été effectuées à l'aide d'une série d'erlenmeyers de 100 mL. Les volumes identiques de 40 mL de colorant l'orange de méthyle de différentes concentrations, avec des quantités d'adsorbant variable sont placés sous agitation magnétique 400tr/m à des intervalles de temps réguliers de 5 à 180 min. Les solutions sont centrifugées par la suite à 4000 tr/m pendant 10 min, l'analyse du surnageant se fait par spectrophotométrie UV-Visible pour déterminer la quantité de colorant l'orange de méthyle retenue.

Partie E –Etude de l'influence de paramètres expérimentaux sur l'adsorption

1- pH de point de charge nulle (pH_{PZC}) :

L'évaluation des charges portées par la surface des adsorbants permet de prévoir la nature des interactions adsorbant/adsorbat à différents pH. Pour suivre cette étude, le pH des solutions de chlorure de sodium (Concentration, Volume) (0,01 M ,100 mL) a été ajustée de 1 à 12 par l'ajout des solutions de HCl 0.1M ou de NaOH (0.1M). Ensuite, ces solutions ont été mélangées avec 30 mg d'adsorbants (TD ou TD55) pendant 60 minutes d'agitation. les valeurs de pH finaux ont été mesurées et la courbe $pH= f(pH_{final}-pH_{initial})$ est représentée dans le chapitre III.

2- Effet du pH sur la capacité d'adsorption

Les expériences de l'adsorption du colorant sur les adsorbants ont été réalisées a différents pH. Un volume de 40 mL de la solution de colorant de concentration 20 mg/L est mis en contact avec 30 mg d'adsorbant (TD ou TD55). Le pH des solutions a été varié entre 2 et 10 par l'ajout de solution de soude NaOH (0,1M) ou d'acide chlorhydrique HCl (0,1M).

3- Cinétique d'absorption du colorant l'orange de méthyle:

Le temps de contact nécessaire à l'équilibre entre le colorant l'orange de méthyle et les différents adsorbants (TD ou TD55) a été déterminé selon les conditions opératoires suivantes: Une solution de colorant l'orange de méthyle de volume 40mL, de concentration 50mg/L et de pH = 5 est mis en contact avec 10mg d'adsorbant pendant, 5min, 10min, 20min, 30min, 45min, 1h et 2h à une température de 292,15K.

4- Effet de la masse d'adsorbant:

L'effet de la masse sur la capacité d'absorption a été étudié en une solution de colorant l'orange de méthyle de volume 40mL, de concentration 50mg/L et à pH = 3 en contact avec différentes masses d'adsorbants (TD ou TD55) de 10mg 20mg 30mg 50mg 70mg et 100mg pendant 1 heure.

5- Effet de la concentration initiale en colorant :

Pour démontrer l'effet de la concentration en colorant sur la capacité d'adsorption des expériences ont été effectués à différentes concentrations en colorant comprises entre 10 et 300 mg/L avec un volume de 40 mL. Le pH de la solution a été ajusté à 5 et la masse d'adsorbant (TD ou TD55) a été de 10 mg.

6- Effet de sel ou de la force ionique

Des expériences d'adsorption ont été réalisées en mélangeant 0,1 g des adsorbants TD ou TD55 avec 50 mL de solution de méthylorange de concentration 40 mg/L. La concentration en solution de chlorure de potassium a été variée entre 0,1 et 1,5 M. Le temps des interactions a été fixé à 1 h.

7- Effet de la température

La température a des effets importants sur le processus d'adsorption. L'étude d'influence de la température sur la capacité d'adsorption nous permet de déterminer les chaleurs d'adsorption. L'effet de la température sur l'isotherme d'adsorption de méthyle orange sur la TD et sur le composite TD55 a été étudié à 290, 300, 310, 320 et 325 K en considérant des solutions de colorant méthyle orange de volume 40 mL, de concentration 50mg/L et de pH=5. La quantité d'adsorbant a été fixée à 10mg.

Les cinétiques d'adsorption ont été suivies à des températures de (291, 308 et 318 K). Cette étude nous permet de calculer l'énergie d'activation de l'adsorption selon l'équation d'Arrhénius. A cet effet, les solutions de colorant l'orange de méthyle de volume de 40mL et de 50mg/L en concentration et de pH = 5 sont mises en contact avec 10mg d'adsorbant pendant, 5min, 10min, 20min, 30min, 45min, 1h, 2h aux différentes températures suscitées.

8- Régénération

Les adsorbants préparés ont été réutilisés plusieurs fois. 200 mg d'adsorbant sont mélangés à 400 tr/mn avec 100 mL d'une solution de colorant méthyle orange de concentration de 50 mg/L pendant 1 heure. Après centrifugation, le surnageant est séparé et dosé et le solide est lavé en utilisant successivement 100 mL d'une solution d'acide chlorhydrique HCl 0,1N et 100 mL d'eau distillée pendant une heure. Après chaque expérience d'adsorption, les adsorbants sont séchés à l'étuve à 80°C pendant 24h. Cette opération est répétée jusqu'à épuisement des capacités d'adsorption.

Références :

- [1] Schor H.H.R et Teixeira E.L, The Fundamental Rotational-Vibrational Band of CO and NO - J. Chem. Ed., 71, 771-774, 1994.
- [2] Soory A. Daher, Determining Values of Some Optical Constants for Some Colorants, . Edu. & Sci, 25 (1) ,79-86,2012
- [3] Nour BOUANIMBA, modelisation et optimisation de la cinétique de dégradation photocatalytique de polluants organiques en solution aqueuse, thèse magister , université mentouri-constantine, 2009.

CHAPITRE III :
RESULTATS ET DISCUSSIONS

I- Caractérisation des adsorbants:

1 – Spectroscopie Infrarouge des adsorbants :

a- Terre Décolorante :

Le spectre obtenu est représenté ci-dessus :

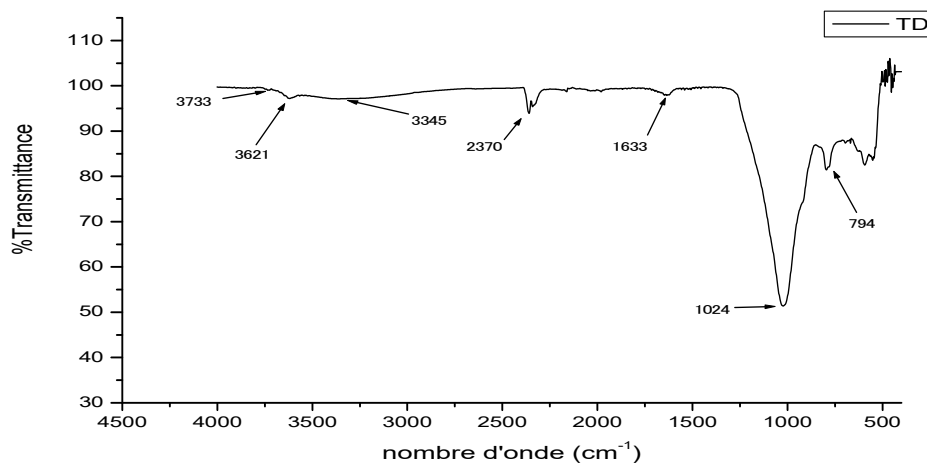


Figure III 1: Spectre Infra-rouge de la terre décolorante (TD)

Tableau III1 : bandes d'absorption infrarouge de la terre décolorante et caractéristique.

Bandes (cm ⁻¹)	Groupement	Caractéristiques
3200-3700	OH	Une bande large très caractéristique des Montmorillonites, correspond aux vibrations d'allongement de la liaison des groupements OH de la couche octaédrique, soit à un atome d'aluminium et un atome de magnésium (3621cm ⁻¹) soit à deux atomes d'aluminium (3345cm ⁻¹).
1633		une bande moyenne attribuée aux vibrations de valence (allongement) de la liaison O-H de l'eau de constitution.
2370		correspond aux vibrations de déformation des liaisons des molécules d'eau.

900-1200	Si-O	Une bande moyenne centrée vers 1024 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O.
794	Si-O-Al	Une très faible bande correspond aux vibrations des liaisons Si-O du quartz (des impuretés cristallines).

b- Composite TD 255 et le polymère P4VP

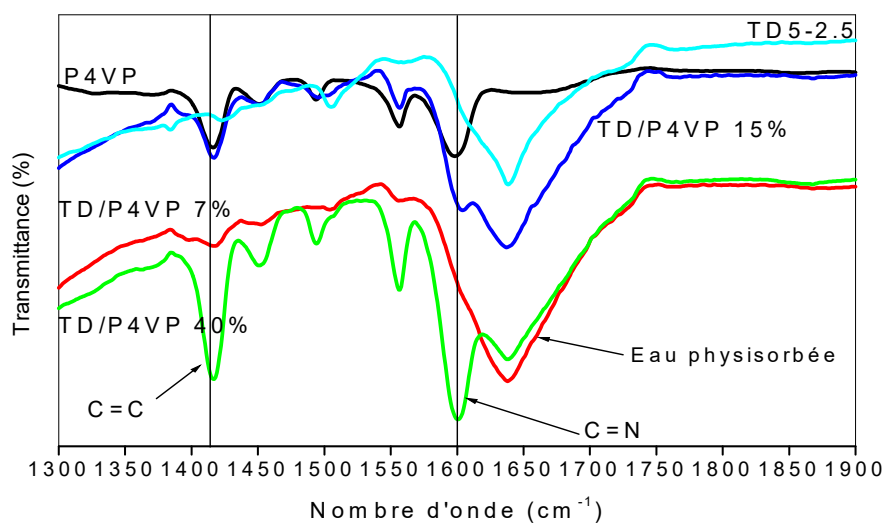


Figure III2 : Spectres infra-rouge du P4VP, du support TD5-2.5 et des mélanges physiques TD/P4VP 7%, TD/P4VP 15% et TD/P4VP 40%.

Le spectre infrarouge de la TD255 (contenant 8.2 % de P4VP) montre :

- ✓ un léger épaulement à 1600 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de la liaison C=N dans le noyau aromatique qui indique la présence de P4VP.
- ✓ un léger pic à 1420 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de la liaison C=C dans le noyau aromatique.

Les spectres des mélanges physiques terre décolorante et du P4VP à différents pourcentages montrent que le polymère n'est détectable par IR qu'au-delà d'un seuil d'environ 7 %.

2– Analyse Thermogravimétrique :

L'analyse thermogravimétrique (TGA) était effectuée pour évaluer la stabilité thermique et le contenu de polymère dans la terre décolorante.

La figure III 3 montre la décomposition de polymère à partir de la température 280°C bien que cette décomposition augmente vers 340°C en présence de l'argile (figure III 4) ce qui explique que l'argile donne une stabilité thermique au polymère.

La quantité de P4VP adsorbé est déterminée à partir de cette perte de masse.

Tableau III 2: Pourcentage en poids de P4VP adsorbé sur TD (5g) en fonction de la masse initiale de P4VP (masse de P4VP initiale dans 57mL de méthanol, temps de contact = 24h).

Echantillon	Masse initiale de P4VP (g)	Perte en masse (%)		
		entre 20 et 200°C (eau)	entre 300 et 800°C	
			P4VP	TD
P4VP			92,5	
TD		0,5		3,9
TD5-0.5	0,5	7,2	7,3	

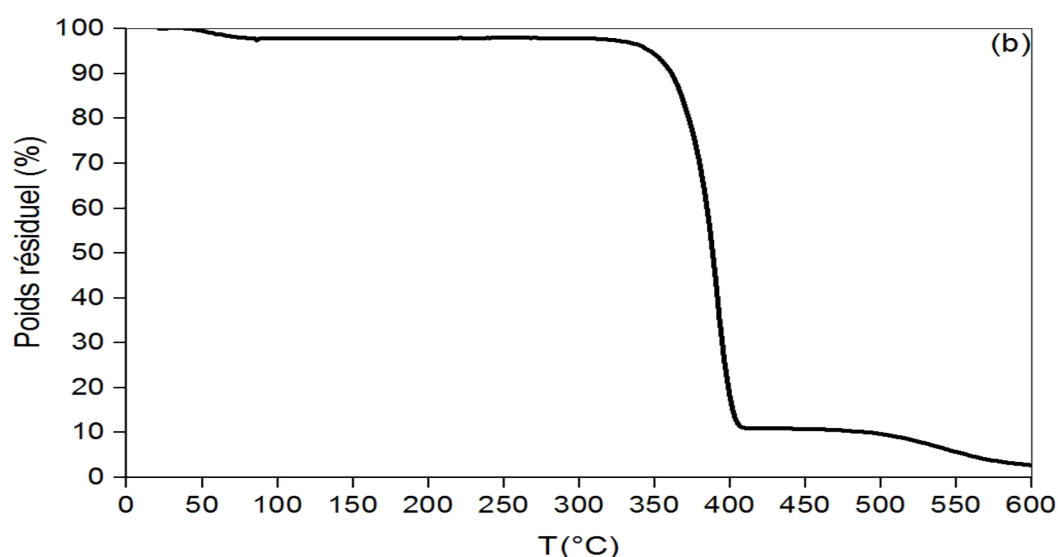


Figure III 3: Thermogramme du P4VP.

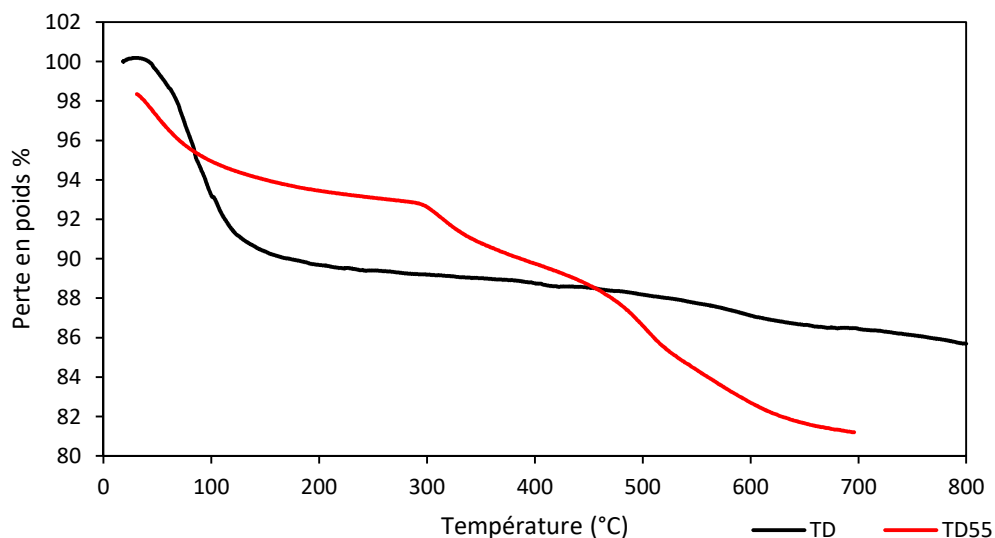


Figure III 4 : Thermogrammes de la TD et du composite TD55.

II-Etude de l'adsorption du colorant l'orange de méthyle

1- Analyse spectrale

Les spectres UV-vis de l'orange de méthyle avant adsorption et après adsorption sur la TD et le composite TD 55 sont représentés dans la figure suivante :

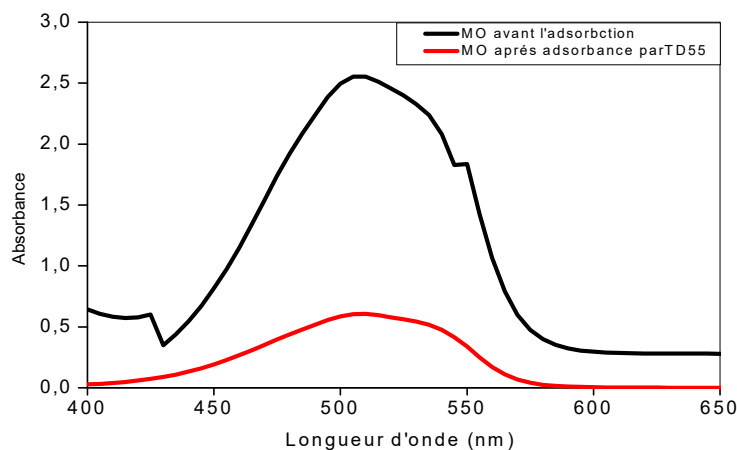


Figure III 5 : Spectres UV-vis du OM avant adsorption et après adsorption sur le composite TD55, $C_{[OM]} = 20\text{mg/L}$, $m_{TD55} = 30\text{mg}$, $V = 40\text{mL}$, $\text{pH} = 3$, $t = 17\text{h}$, $T = 288\text{K}$

Les résultats d'adsorption UV-vis ont montré que la bande maximale d'adsorption de l'orange de méthyle est diminuée après l'addition d'adsorbant TD55 et par conséquent de la concentration en colorant l'orange de méthyle dans la solution ce qui explique l'efficacité du composite TD55.

2- Effet de pH

Afin de connaître l'influence d'adsorbant TD et TD55 sur la variation du pH de la solution plusieurs mélanges adsorbants/colorant ont été effectués en mesurant la variation de pH avant et après l'ajout d'adsorbant.

La variation du pH de la solution de colorant l'orange de méthyle de volume 40mL, de concentration 50mg/L et avec une masse d'adsorbant 10mg est mesurée avant et après l'ajout d'adsorbant pendant 60 min. Les résultats de ces expériences sont représentés comme suite :

Tableau III 3 : Variation du pH après adsorption du colorant. Concentration initiale en colorant l'orange de méthyle = 50mg/L, $m_{\text{adsorbant}} = 0,01\text{g}$, $V = 40\text{mL}$, $t = 60\text{min}$, $T = 293\text{K}$

Absorbant	pH initiale	pH finale
TD	4,1	4,2
TD55	3,9	3,8

On remarque que les adsorbants n'ont pas d'effets notables sur la valeur du pH de la solution du colorant Méthyl Orange.

3- Le pH de point de charge nulle (pH_{PZC}) :

On définit le pH de charge nulle (PZC), Le pH pour lequel la charge nette de la surface des adsorbants est nulle [1].

La figure III 6 montre les courbes PZC $\text{pH}_{\text{initial}} = (\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{initial}})$ pour La TD seul et TD55. L'intersection de la courbe avec l'axe qui passe par le zéro donne le point isoélectrique ou le point de pH de charge nulle.

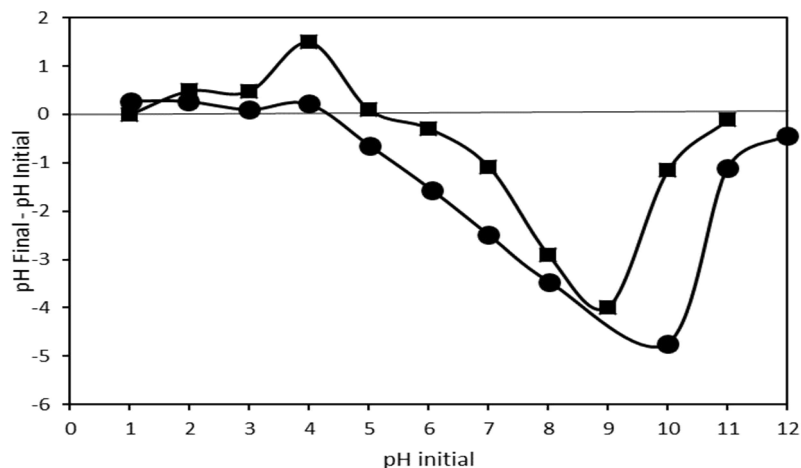


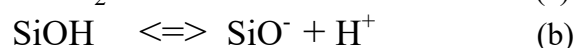
Figure III 6 : Détermination du pH_{PZC} pour la TD (●) et TD55 (■) : $[\text{NaCl}] = 0,1\text{ N}$, $V = 100\text{mL}$; $m_{\text{TD,TD55}} = 30\text{mg}$.

Tableau III 4: Valeurs de pH_{PZC} , $[NaCl] = 0,1 N$, $V = 100mL$; $m_{TD,TD55} = 30 mg$.

Adsorbant	pH_{pzc}
TD	4,3
TD55	5,1

Cela signifie que pour des pH inférieurs à PZC, la surface est chargée positivement et la silice devient un échangeur d'anions potentiel (a).

A pH supérieur au PZC, sa charge de surface négative autorise la fixation d'espèces positives(b) Ce phénomène est directement relié au caractère amphotère des groupements silanol [1].



La valeur du pH_{pzc} de 5,1 montre l'effet de l'ajout du poly(4-vinylpyridine) à la terre décolorante. En effet, son caractère basique fait varier la charge à la surface de composite.

4- Effet du pH sur la capacité d'adsorption

L'étude de l'influence du pH sur la capacité d'adsorption et le comportement des adsorbant (TD et TD55) sur l'élimination du colorant l'orange de méthyle à une concentration de 50 mg / L et a pH initial variable entre 2,7 et 10,9 montre deux effets importants selon les Figures III 7 et III 8 :

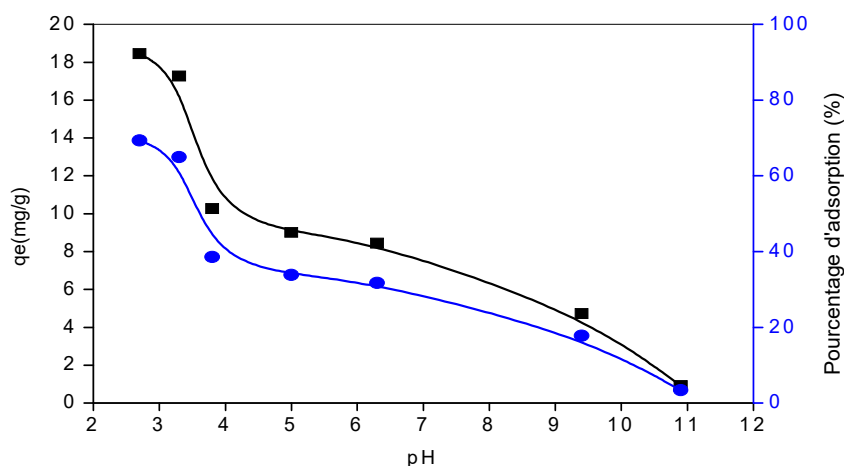


Figure III 7: Variation de la quantité retenue (■) et du pourcentage d'adsorption (●) du colorant en fonction du pH. (Adsorbant : TD, $[OM] = 50mg/L$, $m_{TD} = 0,03g$, $V = 40mL$, $t = 17h$, $T = 288K$)

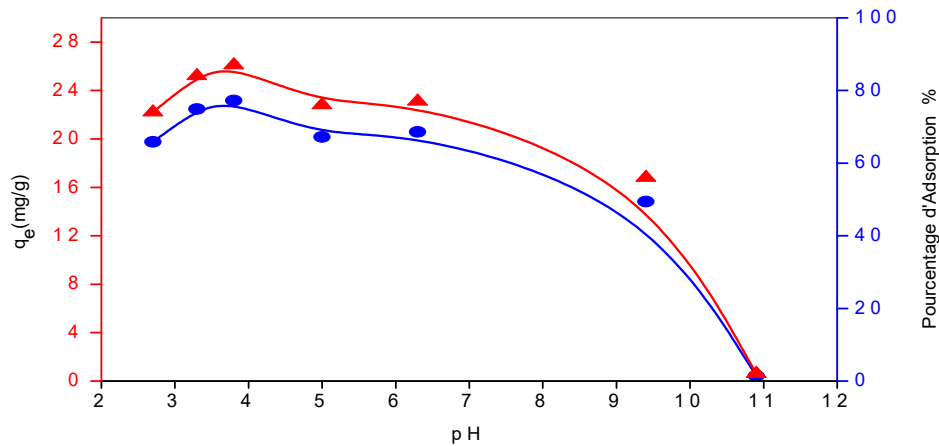


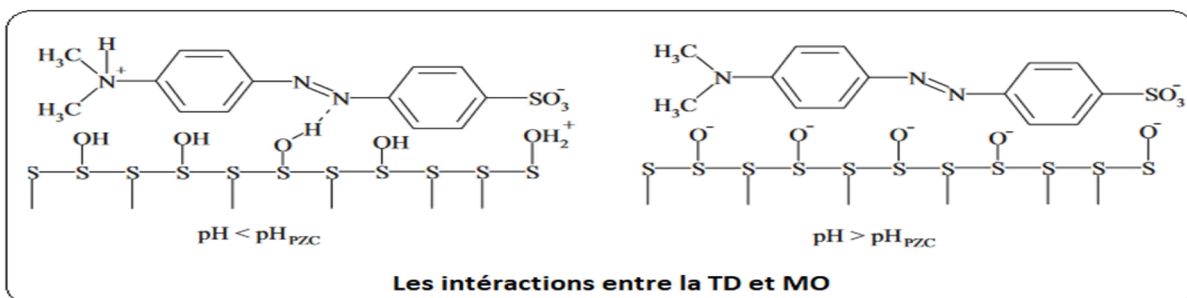
Figure III 8 : Variation de la quantité retenue (▲) et du pourcentage d’adsorption (●) du colorant en fonction du pH. (Adsorbant : TD55, [OM] = 50mg/L, $m_{TD} = 0,03g$, $V = 40mL$, $t = 17h$, $T = 288K$)

- ✓ Dans toute la gamme de pH, l'élimination du colorant l'orange de méthyle par la terre décolorante (TD) pure apparaît faible par rapport à celles observées avec la terre décolorante modifiées par P4VP(TD55)
- ✓ La variation de la capacité d'adsorption à différents pH, montre clairement une bonne adsorption a pH acide et elle diminue jusqu'à ce qu'elle devient presque négligeable a pH 10,9 pour les deux (TD) et (TD55).

On a observé que l'adsorption est fortement dépendante du pH de la solution qui affecte la charge de la surface d'adsorbant et le degré d'ionisation on suppose que :

À un pH plus bas (pH = 3), les protons seront plus disponibles et les sites d'adsorption seront chargés positivement ce qui augmente les attractions électrostatiques avec la charge négative des groupements (SO_3^-) et la formation des ponts d'hydrogènes en provoquant une augmentation de l'adsorption du colorant.

Lorsque le pH de la solution augmente la charge positive sur la surface diminue et le nombre de sites chargés négativement augmente ce qui défavorise l'adsorption du colorant ceci est dû à la répulsion électrostatique [2].



Pour le composite (TD55) une élimination importante de colorant est observé aux plus basses valeurs de pH. Le P4VP présente un caractère alcalin faible. En milieu acide, le groupe pyridine existe sous la forme ammonium protoné ($-NH^+$) qui provoque l'attraction électrostatique entre l'ion ammonium et les ions (SO_3^-) et la formation des liaisons hydrogènes.

Avec une augmentation du pH, le caractère pyridinium disparaît et le polymère est de moins en moins protoné et trouve encore une fois sa neutralité et par conséquent l'adsorption diminue [3].

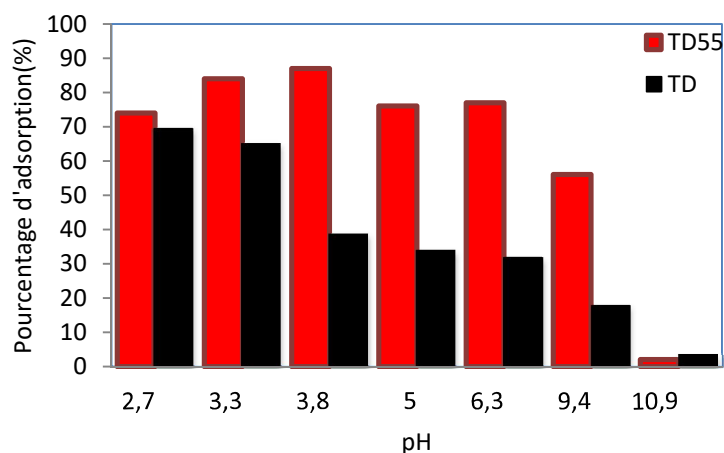
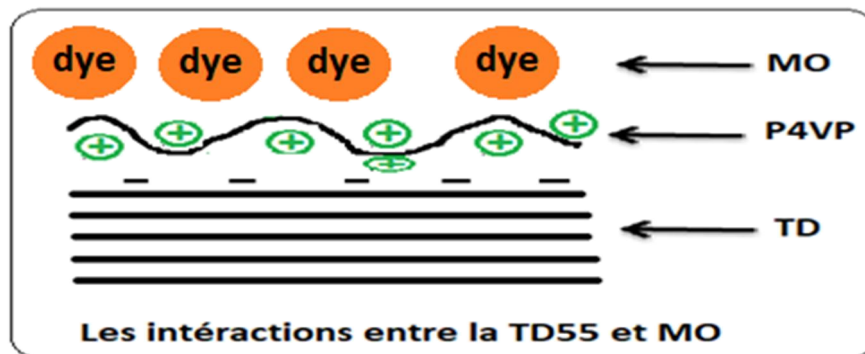


Figure III 9: Variation des pourcentages d'adsorption du colorant OM en fonction du pH de la solution pour la TD et TD55 ($[OM] = 50\text{mg/L}$, $m = 0,03\text{g}$, $V = 40\text{mL}$, $T = 288\text{K}$).

5- Cinétique d'absorption du colorant l'orange de méthyle :

Des expériences d'adsorption ont été réalisées de 5 min à 3 h pour trouver le temps d'équilibre

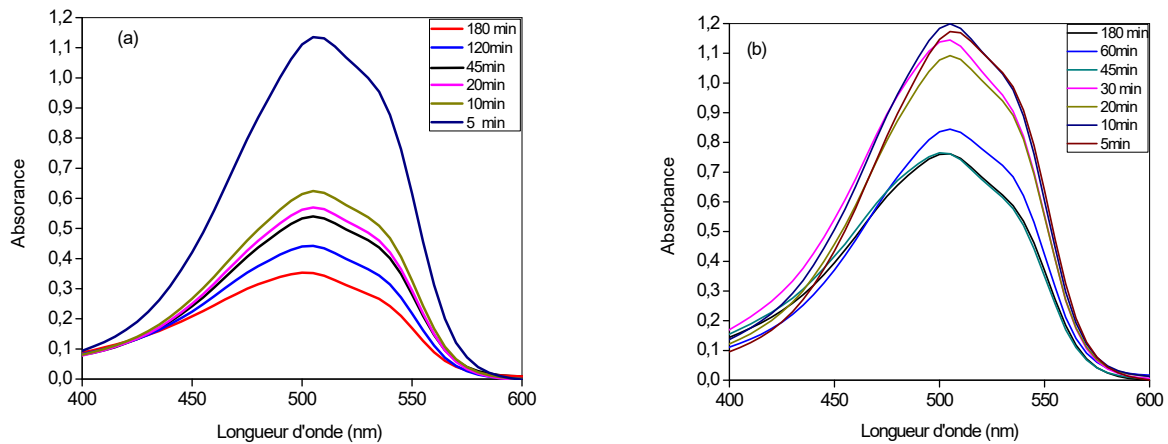


Figure III 10 : Spectre visible de la Cinétiques d'adsorption de OM sur la TD (b) et sur le composite TD55 (a) en solution à pH = 3, V = 40mL, m = 0,03g [OM] = 50 mg/L, T = 291K

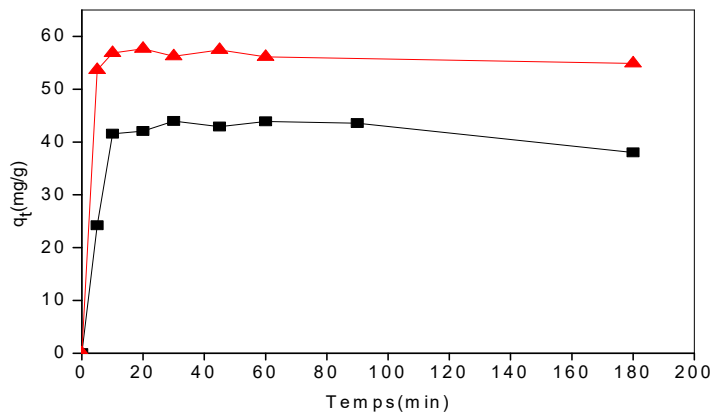


Figure III 11: Cinétiques d'adsorption de l'orange de méthyle sur la TD (■) et du composite TD55 (▲) en solution à pH = 3, V = 40mL, m = 0,03g [OM] = 50 mg/L, T = 291K

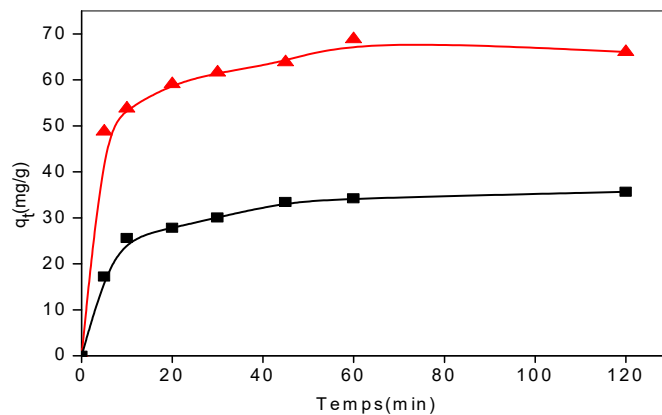


Figure III 12: Cinétiques d'adsorption de l'orange de méthyle sur la TD (■) et du composite TD55 (▲) en solution à pH = 5, V = 40mL, m = 0,01g [OM] = 50 mg/L, T = 291K

On a choisi de réaliser les expériences à pH=5. En effet, on a observé qu'à pH=3 et pour des concentrations supérieures ou égales à 70mg/L un précipité de la solution de colorant. Ce phénomène n'est pas présent à pH=5 et même pour de fortes concentrations en colorant. La précipitation du colorant l'orange de méthyle pour des concentrations supérieures à 65mg/L a été démontrée dans d'autres études [4].

Les figures III11 et III12 représentent la variation de la quantité retenue en fonction du temps. On constate que la cinétique d'adsorption de l'orange de méthyle à pH = 3 et à pH = 5 à 15 ° C montre que l'équilibre a été atteint après environ 60 minutes et qu'il n'y a pas de changement significatif de la concentration d'équilibre après 60 min jusqu'à 3 h.

L'adsorption de l'orange de méthyle par TD55 est meilleure par rapport à la terre décolorante seule.

✓ Détermination des constantes de vitesse :

Le comportement de l'adsorption de l'orange de méthyle est analysé en utilisant le modèle cinétique de pseudo premier ordre, pseudo second ordre et celui de la diffusion intraparticule .

la constante de vitesse de l'adsorption de premier ordre K_1 sera déterminé en traçant le graphe $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps et la constante de vitesse du pseudo adsorption de second ordre K_2 Sera déterminé en traçant le graphe t/q_t en fonction du temps.

Le graphe q_t en fonction de $t^{1/2}$ nous permet à déterminer K_{id1} et K_{id2} .

Les figures III 13 et III 14 représentent les modèles cinétiques étudiés et le tableau III 5 résume les paramètres du modèle pseudo-premier et celui du second ordre.

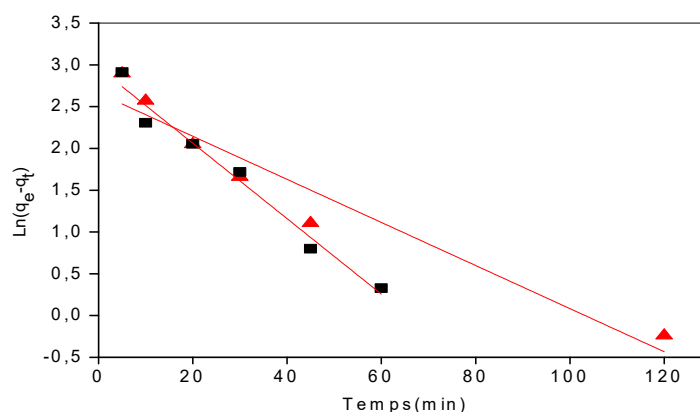


Figure III13: Détermination des constantes de vitesse du pseudo premier ordre de l'adsorption de OM sur la TD (■) et sur la TD55 (▲) $m_{\text{adsorbant}} = 0.01\text{g}$, $V=40\text{mL}$, $[\text{OM}] = 50\text{mg/L}$ à pH = 5, $T = 291\text{K}$)

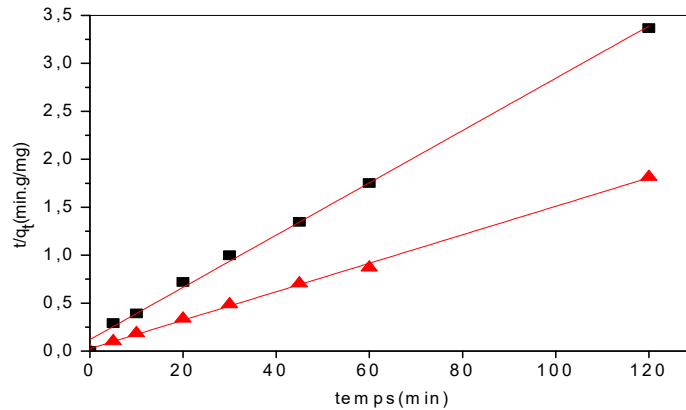


Figure III 14: Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption de OM sur la TD (■) et sur la TD55 (▲) ($m_{\text{adsorbant}} = 0,01\text{g}$, $V=40\text{mL}$, $[\text{OM}]=50\text{mg/L}$ à $\text{pH}= 5$, $T=291\text{K}$)

Tableau III 5: Paramètres du pseudo premier ordre et pseudo second ordre de l'adsorption de ($m_{\text{adsorbant}} = 0,01\text{g}$, $V = 40\text{mL}$, $[\text{OM}] = 50\text{mg/L}$ à $\text{pH} = 5$, $T = 291\text{K}$)

Adsorbant	q_{exp}	Pseudo 1 er ordre			Pseudo 2 ème ordre		
		$K_1 \cdot 10^2 (\text{min}^{-1})$	$q_{\text{cal}}(\text{mg/g})$	R^2	$K_2 \cdot 10^2 (\text{g/mg} \cdot \text{min})$	$q_{\text{cal}}(\text{mg/g})$	R^2
TD	35,64	4,5	19,39	0,976	0,44	37,45	0,997
TD55	68,84	2,58	14,31	0,835	0,81	66,66	0,998

Il ressort des tableaux III 5 que le modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre décrit bien les résultats expérimentaux de l'adsorption d'OM par TD et TD55 grâce à ses coefficients de corrélation R^2 qui sont proches à 1.

Les valeurs des grandeurs adsorbées théoriques calculées (38,75 et 55,24mg / g) sont très proches des quantités adsorbées obtenues expérimentalement (43,94 et 57,67mg / g).

Le mécanisme d'adsorption d'OM est donc fait selon l'hypothèse du modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre en deux étapes :

- La première est la fixation rapide des molécules d'OM sur les sites les plus réactifs.
- La seconde est la fixation lente sur les sites d'énergie faibles.

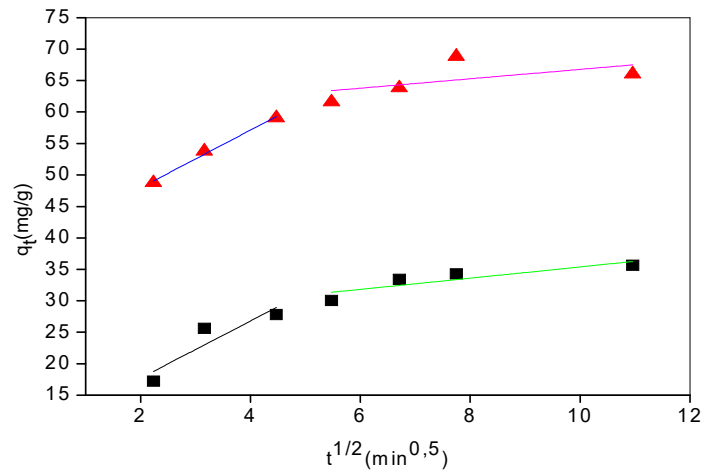


Figure III 15: Application du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption du colorant OM sur la TD (■) et de la TD 55 (▲) ($m_{\text{adsorbant}} = 0,01\text{g}$, $V = 40\text{mL}$, $[\text{OM}] = 50\text{mg/L}$ à $\text{pH} = 5$, $T = 291\text{K}$)

Tableau III 6: Constantes du modèle cinétique de la diffusion intra-particulaire de l'adsorption de ($m_{\text{adsorbant}} = 0,01\text{g}$ d'adsorbant, $V = 40\text{mL}$, $[\text{OM}] = 50\text{mg/L}$ à $\text{pH} = 5$, $T = 291\text{K}$)

Adsorbant	Diffusion intra-particulaire			
	$K_{id1} (\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2})$	$K_{id2} (\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2})$	C (mg/g)	R^2
TD	4,538		8,627	0,830
		0,892	26,452	0,780
TD55	4,577		38,810	0,9931
		0,747	59,305	0,319

La première pente des deux courbes (TD et TD55) de la figure III 15 représente l'étape la plus courte dans laquelle l'adsorption est instantanée qui se fait sur la surface externe de l'adsorbant et la seconde représente la diffusion intraparticulaire qui limite le mécanisme d'adsorption. Le tableau 6 présente les constantes de diffusion intraparticulaires (K_{id1} , K_{id2}). Comme prévu, la constante de vitesse de diffusion (K_{id1}) dans la première étape est plus élevée que dans la seconde étape (K_{id2}). Le colorant OM est d'abord adsorbé sur la surface externe de sorte que la vitesse d'adsorption est très élevée. Une fois que la surface externe est complètement saturée, les molécules du colorant diffusent dans les pores internes au sein des particules et sont finalement adsorbées sur la surface interne de l'adsorbant.

Lorsque les molécules de colorant diffusent à travers les pores internes ou le long de la paroi de surface des pores dans les particules, la résistance à la diffusion augmente, ce qui entraîne une diminution de la vitesse de diffusion [5].

6- Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption :

Pour déterminer la quantité d'adsorbant optimale et maximiser les interactions d'adsorption de colorant, on a fait varier les quantités d'adsorbant utilisées TD et TD55 de 10 à 100 mg.

Lorsque la dose d'adsorbant varie de 10 mg à 100 mg, le pourcentage de sorption est passé de 32 à 80% et de 69 à 92% pour TD et TD55 respectivement. Ceci est attribué à la disponibilité de plus de sites de sorption en raison d'une quantité plus élevée de l'adsorbant. Les capacités d'adsorptions maximales de colorant méthyle orange étaient de 64,45 et de 138 mg/g en utilisant des quantités de 10 mg d'adsorbants. La figure III 16 montre que l'élimination de colorant est plus élevée pour une faible quantité d'adsorbant. Cette augmentation de l'aire superficielle libre des grains est due à la diminution de la concentration de la suspension d'adsorbant ce qui entraîne la dispersion des grains dans la phase aqueuse et donc la surface sera plus disponible ce qui facilite l'adsorption [6].

La capacité et le pourcentage d'adsorption de colorant l'orange de méthyle sont donnés sur la figure III 16 en fonction de la quantité d'adsorbant (TD et TD55).

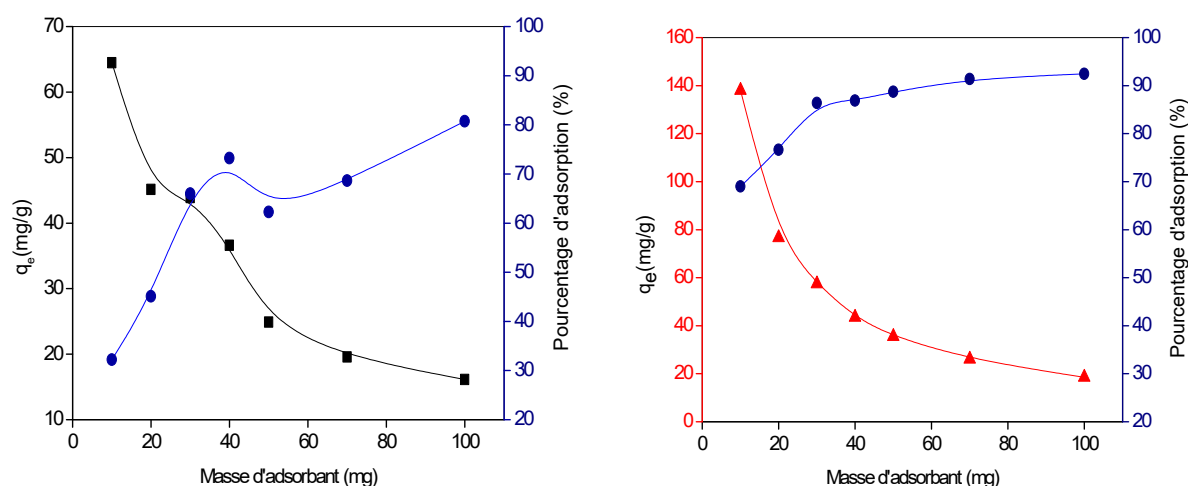


Figure III 16 : Effet de la masse de TD (■) et de la TD55 (▲) sur la quantité adsorbée du colorant et pourcentage d'adsorption (●) OM ($V = 40\text{mL}$, $[\text{OM}] = 50\text{mg/L}$ à $\text{pH} = 3$, $t = 60\text{min}$, $T = 288\text{K}$)

A partir de cette étude, la masse utilisée d'adsorbant pour la suite des expériences sera égale 10 mg

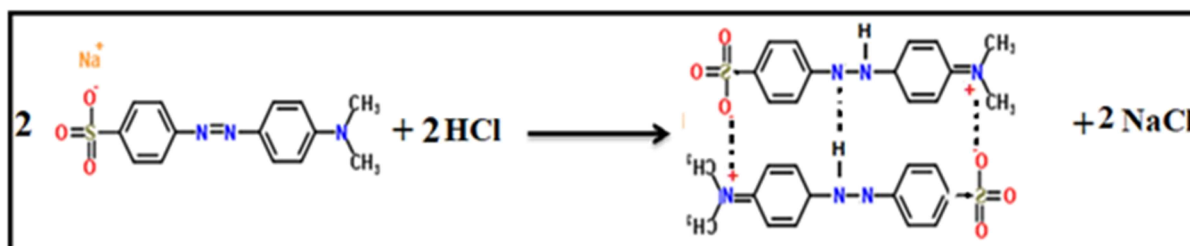
7- Effet de la concentration initiale en colorant sur l'adsorption:

Le méthyle orange a une valeur de concentration d'agrégation critique (CAC). Quand la concentration de colorant dépasse cette valeur, les molécules de méthylorange existeront sous la forme d'association moléculaire (oligomère) Selon Kendrick et al [4].

Un certain nombre de forces intermoléculaires ont été suggérées pour expliquer cette agrégation, ces forces comprennent: les forces van der Waals; les forces de l'ion dipôle et les forces dipôle-dipôle qui se produisent entre les molécules des colorants en solution [6].

En augmentant la taille moléculaire ou la concentration des molécules de solutés apolaires, le nombre de molécules d'eau n'est pas suffisant pour former une couche d'hydratation complète. Cela conduit à la destruction de la coquille d'hydratation et fait augmenter la fréquence du contact des molécules de colorant.

Les calculs ont montré que la molécule du colorant OM n'est pas plane et occupe au moins trois plans différents, de sorte qu'un processus d'empilement efficace peut être exclu. En formation de dimère, les forces répulsives mutuelles sont réduites par l'inclusion d'ions chargés positivement ainsi que par l'addition de sels [7].



Lorsque la concentration de la solution de méthyle orange est comprise entre 0,2 et 1,0 mM (c'est-à-dire, 65,5 et 327 mg.L⁻¹), toutes les molécules de colorant dans le système forment des dimères [4]. De ce fait l'expérience c'est déroulé dans une gamme de concentrations en colorant variable entre (10 – 300mg. L⁻¹), on note aussi qu' à pH = 5 dont l'agrégation n'a pas été observée.

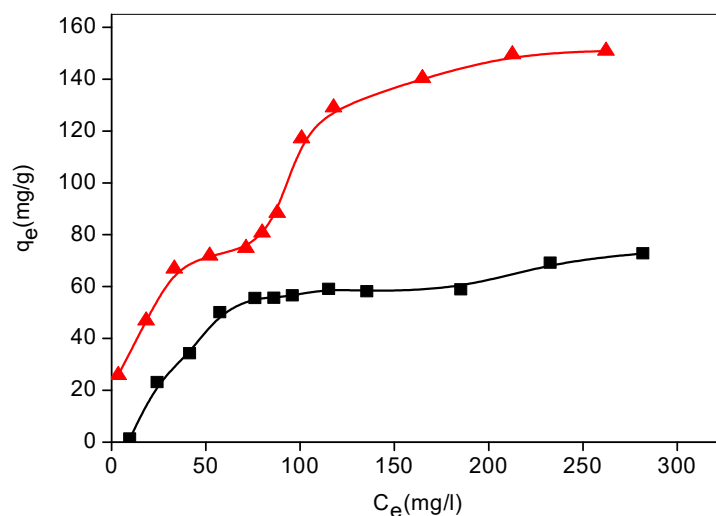


Figure III 17: Isothermes d'adsorption de l'orange de méthyle sur TD (■) et sur la TD55 (▲)
($V = 40\text{mL}$, $m_{\text{adsorbant}} = 0,01\text{g}$ à $\text{pH} = 5$, $t = 60\text{min}$, $T = 292\text{K}$)

Les formes isothermes d'adsorption de l'orange de méthyle sont de type Sin Giles. La courbe en S est généralement le résultat d'une «adsorption coopérative», Les molécules de soluté ont tendance à être adsorbées en rangées ou en grappes. Ce type d'isotherme apparaît lorsque l'énergie de liaison de la première couche est inférieure à l'énergie de liaison entre les molécules d'eau. Ceci est dû au fait que le l'orange de méthyle est une molécule anionique qui a la même charge de surface d'argile TD. Par conséquent, une faible affinité d'adsorption est observée [8].

Par ailleurs une meilleure adsorption sur le composite TD55 est due à l'insertion des charges positives du polymère P4VP qui améliore les interactions avec les charges négatives du colorant méthyl orange.

Des modèles isothermes de Langmuir, de Freundlich et de Dubinin–Radushkevich, ont été utilisés pour décrire l'interaction entre le soluté et l'adsorbant. Les paramètres des isothermes de Langmuir, de Freundlich et de Dubinin–Radushkevich et leurs coefficients de corrélation (R^2) sont présentés dans le tableau III7. Les courbes représentant les trois modèles sont donnés dans les figures III 18, III 19 et III 20.

a- Isothermes de Freundlich :

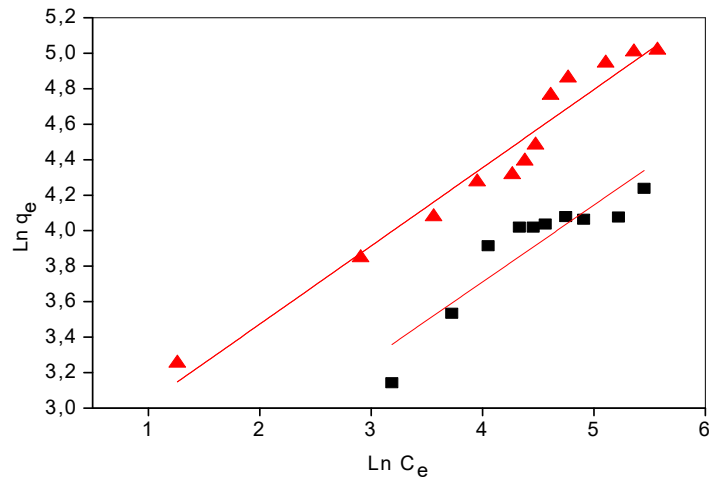


Figure III 18: Linéarisation de l'isotherme d'adsorption du colorant OM sur la TD (■), TD55 (▲) selon Freundlich ($V = 40\text{mL}$, $m_{\text{adsorbant}} = 0,01\text{g}$ à $\text{pH} = 5$, $t = 60\text{min}$, $T = 292\text{K}$)

b- Isothermes de Langmuir :

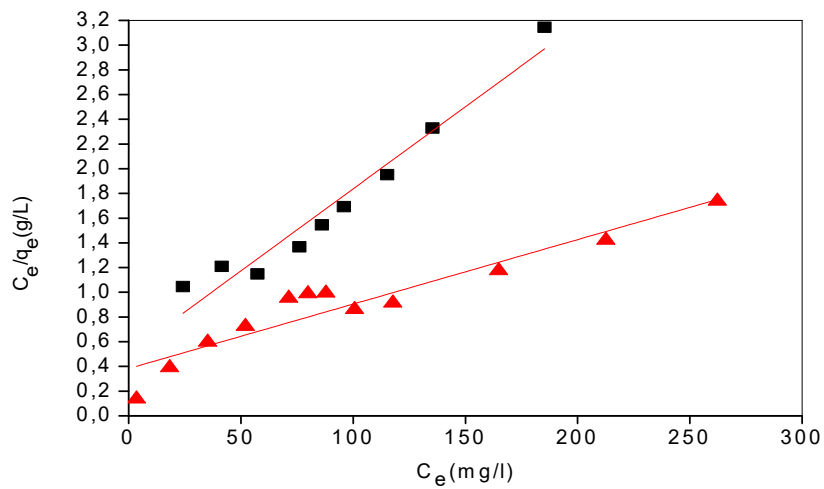


Figure III 19: Linéarisation de l'isotherme d'adsorption du colorant OM sur la TD (■), TD55 (▲) selon Langmuir ($V = 40\text{mL}$, $m_{\text{adsorbant}} = 0,01\text{g}$ à $\text{pH} = 5$, $t = 60\text{min}$, $T = 292\text{K}$)

c- Isothermes de Dubinin–Radushkevich :

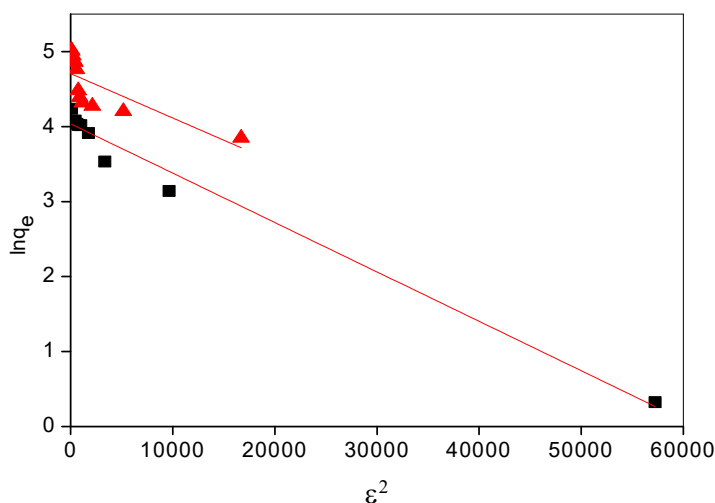


Figure III 20: Linéarisation de l'isotherme d'adsorption du colorant OM sur la TD (■), TD55 (▲) selon Dubinin–Radushkevich ($V = 40\text{mL}$, $m_{\text{adsorbant}} = 0,01\text{g}$ à $\text{pH} = 5$, $t = 60\text{min}$, $T = 292\text{K}$)

Tableau III7: Coefficients de Freundlich, de Langmuir et de Dubinin–Radushkevich pour l'adsorption du colorant OM de ($V = 40\text{mL}$, $m_{\text{adsorbant}} = 0,01\text{g}$ à $\text{pH} = 5$, $t = 60\text{min}$, $T = 292\text{K}$)

Adsorbant	Langmuir				Freundlich			Dubinin–Radushkevich			
	q_m (mg/g)	$K_L \cdot 10^2$ (l/mg)	R_L	R^2	K_f (L/g)	n	R^2	q_m (mg/g)	β (mol ² /kj ²)	E (kj/mol)	R^2
TD	80,64	2,02	0,198	0,964	7,229	2,309	0,822	56,70	70	0,091	0,959
TD55	192,30	1,36	0,227	0,903	13,329	2,268	0,953	110,71	60	0,084	0,565

Dans le cas de l'adsorption OM sur le composite TD55, le coefficient de corrélation (R^2) pour les isothermes d'adsorption de Langmuir, Freundlich et Dubinin–Radushkevich étaient 0,903, 0,953 et 0,565 respectivement, indiquant que les données obtenues conviennent mieux au modèle d'adsorption de Freundlich. L'OM est donc adsorbé sur la surface de TD55 par des forces de Van der Waals et des liaisons hydrogène à faible pH.

Freundlich exposant « n » est supérieur à 1 ce qui indique que l'adsorption est favorable.

Dans le cas de l'adsorption de l'orange de méthyle par TD R^2 pour les isothermes d'adsorption de Langmuir, Freundlich et Dubinin–Radushkevich étaient 0,964, 0,822 et 0,959 respectivement, indiquant que les données obtenues conviennent mieux au modèle d'adsorption de Langmuir. Cela implique que la couche adsorbée est une couverture monocouche et que le Méthyle Orange est adsorbé sur la surface de TD [9].

Les valeurs d'énergie calculée à partir de l'isotherme de Dubinin-Radushkevich pour la TD et la TD55 sont de 0,091 et 0,084 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ respectivement.

L'adsorption du colorant l'orange de méthyle sur les matériaux TD et TD55 est probablement dû physisorption [10]. En effet, et selon la littérature, une variation de l'énergie due à la chimisorption est supérieure à 8 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($E > 8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

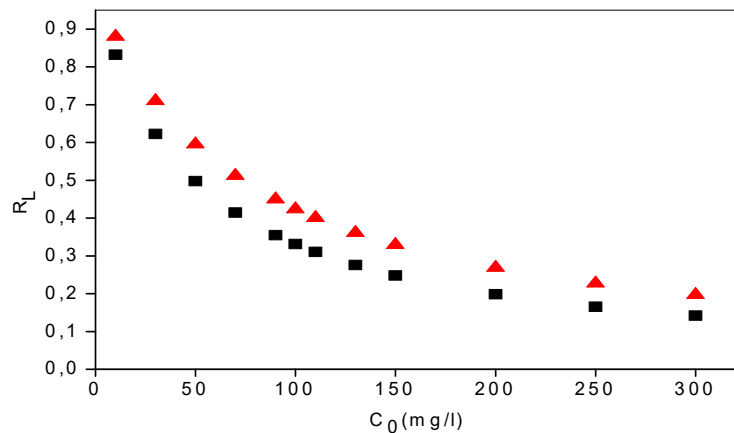


Figure III 21 : Variation de la constante de Langmuir R_L en fonction de la concentration initiale en OM pour la TD (■) et la TD55 (▲) ($V = 40\text{mL}$, $m_{\text{adsorbant}} = 0,01\text{g}$ à $\text{pH} = 5$, $t = 60\text{min}$, $T = 292\text{K}$)

La valeur de R_L comprise entre 0 et 1 ($0 < R_L < 1$) indique que le type de l'isotherme est favorable

8- Effet de sel (KCl) ou de la force ionique:

La figure22 montre l'influence de la force ionique sur l'adsorption de l'orange de méthyle par la TD et TD55. Il a été testé par l'addition de chlorure de potassium à la solution de Méthyl Orange.

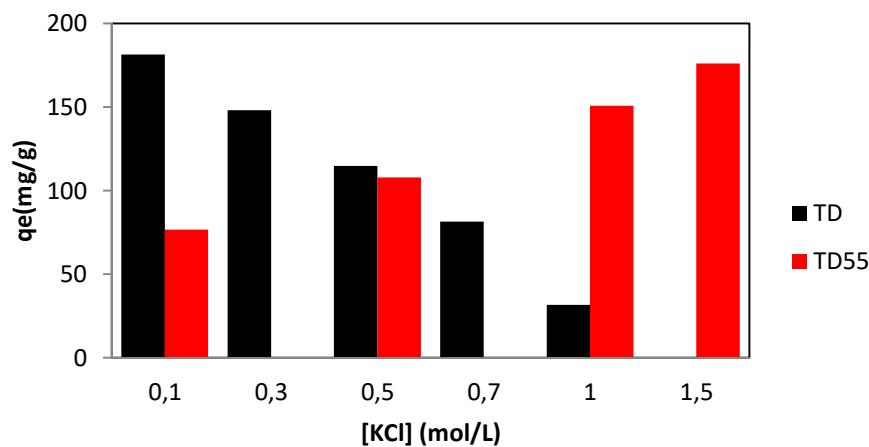


Figure III 22: Effet de la force ionique sur la quantité adsorbée du colorant OM sur la TD et sur la TD55 ($V = 40\text{mL}$, $m_{\text{adsorbant}} = 0,01\text{g}$ à $\text{pH} = 5$, temps = 60min, $T = 288\text{K}$)

Pour la terre décolorante (TD) l'augmentation de la concentration en KCl entre 0,1 et 1 mg/L a fait diminuer la capacité d'adsorption qui est passé de 181 à 31 mg.g⁻¹. Cela peut être dû à deux raisons probables :

I - L'attraction électrostatique représente le mécanisme le plus favorable comme il est montré sur la figure III 22, l'augmentation de la concentration en KCl et par conséquent celle de la force ionique provoque l'écrantage des charges de la terre décolorante, ce qui limite l'approche des molécules de colorant des sites actifs d'adsorption [6].

II- le deuxième facteur pouvant expliquer ce phénomène est la compétition entre les ions sodium (Na⁺) et la molécule de colorant envers les sites actifs de la terre décolorante [6].

Pour le composite TD55, L'addition de KCl a conduit à l'augmentation de la capacité d'adsorption du colorant qui varie de 76 à 175 mg.g⁻¹. L'ajout de sel favorise le processus de rapprochement des particules du TD55, donc la formation d'une nouvelle porosité et de nouveaux sites de surface où les molécules et les agrégats des colorants seraient piégés. En conséquence, l'augmentation de la capacité d'adsorption des molécules de OM dans ces conditions peut être attribuée à l'agrégation des molécules de colorant OM par l'action des ions KCl qui vont réduire les forces répulsives mutuelles et forment des dimères [7].

9- Effet de la température

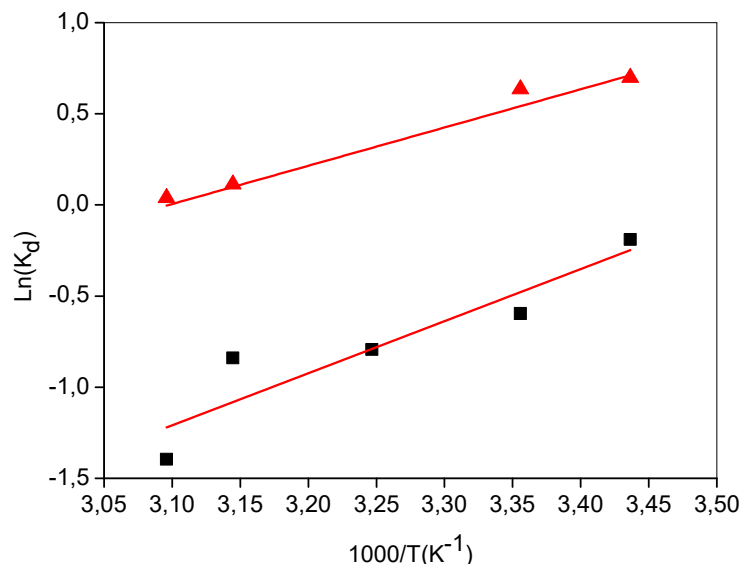


Figure III 23 : Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du OM orange sur la TD (■), TD55 (▲) (V = 40mL, [OM] = 50mg/L, m_{adsorbant} = 0.01g à pH = 5, t = 60min)

Les résultats ont révélé que la capacité d'adsorption a diminué avec une augmentation de la température, Cette diminution indique que le processus est exothermique et elle est due à l'affaiblissement des forces de sorption entre les sites actifs de la TD et du composite TD55 et les molécules du méthyle orange.

Les changements d'enthalpie et d'entropie sont respectivement déterminés à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la courbe $\ln K_0$ en fonction de $(1000 / T)$ figure III 23.

Les paramètres thermodynamiques pour l'adsorption de l'orange de méthyle sur la TD et sur le composite TD55 sont donnés dans le tableau III 8:

Tableau III 8 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant OM sur la TD et sur la TD55 de l'adsorption de ($V = 40\text{mL}$, $[\text{OM}] = 50\text{mg/L}$, $m_{\text{adsorbant}} = 0,01\text{g}$ à $\text{pH} = 5$, $t = 60\text{min}$).

Adsorbant	Température (K)	ΔG (KJ/mol)	ΔH (KJ/mol)	ΔS (J/K.mol)
TD	291	0,46056313	-23,74	-83,66
	298	1,47697047		
	308	2,03320256		
	318	2,22275775		
	323	3,74836102		
TD55	291	-1,68911962	-17,28	-53,24
	298	-1,57283458		
	318	-0,29868021		
	323	-0,10183792		

Les valeurs de ΔH et ΔS sont de $(-23,74)$ kJ / mole et de $(-83,66)$ J / mole.K respectivement sur la TD et de $(-29,95)$ kJ / mole et de $(-95,94)$ J / mole.K sur le composite TD55.

- L'enthalpie implique que le processus d'adsorption est exothermique et que l'adsorption est facile à une basse température. Le changement d'enthalpie due à la chimisorption est compris entre 40 et 120 KJ / mole, ce qui est supérieur à la physisorption. Par conséquent, l'adsorption du colorant l'orange de méthyle sur la TD et sur la TD55 est probablement due à une physisorption [11].

- La valeur négative de ΔS suggère une diminution du caractère aléatoire à l'interface solide / liquide au cours de l'adsorption du l'orange de méthyle sur la TD et TD55 dans la solution aqueuse [11].

-Les valeurs négatives de ΔG ($\Delta G < 0$) pour le composite TD55 confirment la faisabilité de processus et la nature spontanée et directe de l'adsorption [6].

Par contre pour la TD, les réactions ont un enthalpie libre positif ($\Delta G > 0$) ou plus proche de zéro qui indiquent que le processus d'adsorption conduit à une augmentation de l'énergie libre de Gibbs et à la non-spontanéité du processus d'adsorption qui pourraient être réversibles. De faibles valeurs de ΔG sont propices pour étudier les possibilités de régénération de la TD pour d'autres recherches [12].

10- Energie d'activation :

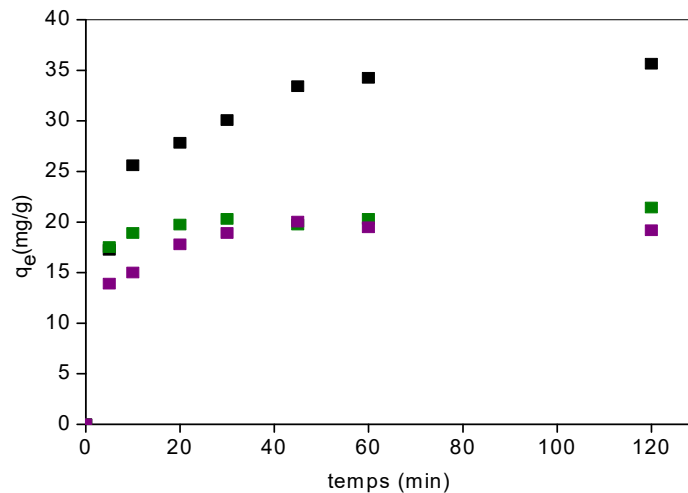


Figure III 24 : Cinétiques d'adsorption de OM sur la TD à différentes températures (■) $T=291\text{K}$, (■) $T=308\text{K}$, (■) $T=318\text{K}$ en solution ($\text{pH} = 5$, $V = 40\text{mL}$, $m_{\text{adsorbant}} = 0,01\text{g}$, $[\text{OM}] = 50\text{ mg/L}$)

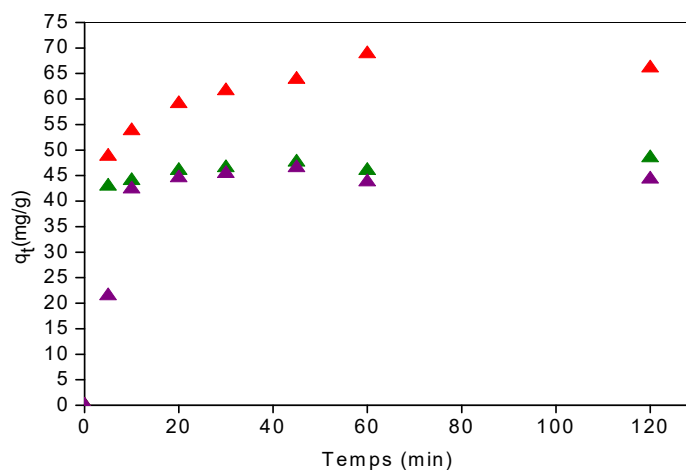


Figure III 25 : Cinétiques d'adsorption de OM sur la TD à différentes températures (▲) $T= 291\text{K}$, (▲) $T=308\text{K}$, (▲) $T= 318\text{K}$ en solution ($\text{pH} = 5$, $V=40\text{mL}$, $m_{\text{adsorbant}} = 0,01\text{g}$, $[\text{OM}] = 50\text{ mg/L}$).

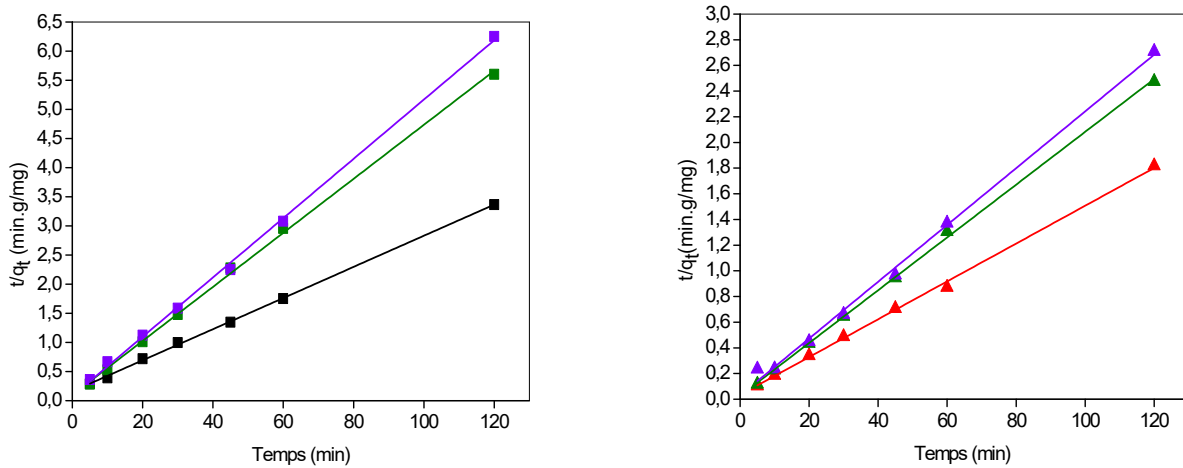


Figure III 26: Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption de OM sur la TD à différentes températures 291K(■),308K(■),318 (■) et le composite TD55 (▲)291K, (▲)308K, (▲)318 K ($m_{\text{adsorbant}} = 0,01\text{g}$, $V=40\text{mL}$, $[\text{OM}] = 50\text{mg/L}$ à $\text{pH} = 5$, $T = 308\text{K}$)

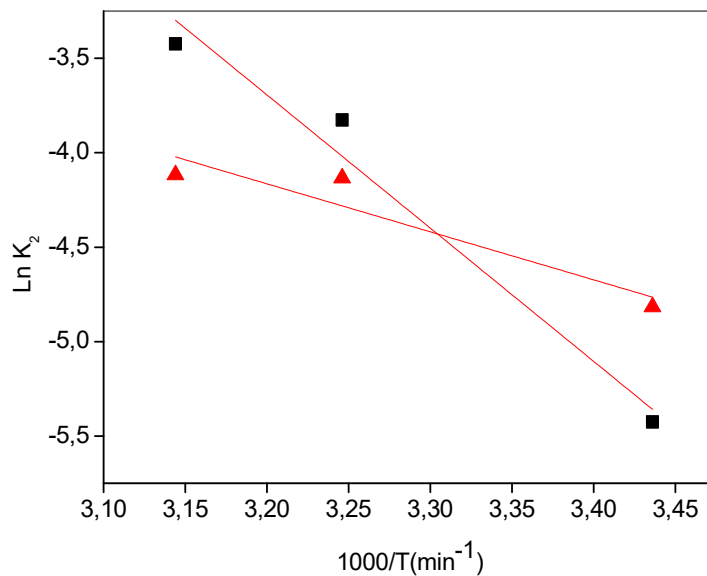


Figure III 27: Courbe de l'équation d'Arrhenius pour l'adsorption de OM sur la TD (■) et sur la TD55 (▲) ($m_{\text{adsorbant}} = 0,01\text{g}$, $V = 40\text{mL}$, $[\text{OM}] = 50\text{mg/L}$ à $\text{pH} = 5$)

Tableau III 9 : Constantes du pseudo second ordre a différentes températures de l'adsorption de ($m_{\text{adsorbant}} = 10\text{mg}$, $V = 40\text{mL}$, $[\text{OM}] = 50\text{mg/L}$ à $\text{pH} = 5$, $T = 291\text{K}$)

	Pseudo 2 ème ordre							
	TD				TD55			
	q_{exp} (mg/g)	$K_2 \cdot 10^2$ (g/ mg.min)	q_{calc} (mg/g)	R^2	q_{exp} (mg/g)	$K_2 \cdot 10^2$ (g/mg.min)	q_{calc} (mg/g)	R^2
18°C	35,64	0,440	37,45	0,997	68,84	0,810	66,66	0,998
35°C	21,55	2,179	21,55	0,998	48,54	1,601	48,54	0,999
45°C	19,64	3,258	19,64	0,998	46,94	1,628	44,44	0,996
$E_a(\text{kJ/mol})$	58,70				21,15			
A	$1,621,10^8$				53,41			

Le processus d'adsorption a été aussi étudié en déterminant l'énergie d'activation (E_a) en utilisant l'équation d'Arrhenius (voir chapitre I).

Les énergies d'activation calculée à partir de la pente d'Arrhenius sont de 58,70 et 21,15 kJ / mol pour l'adsorption sur la TD et TD55 respectivement. Ces valeurs suggèrent que l'adsorption est réagi par le processus de la physisorption ce qui montre que des attractions électrostatiques du méthyle orange sur la surface de la TD et celle du composite TD55 sont favorisées [13].

11- Régénération

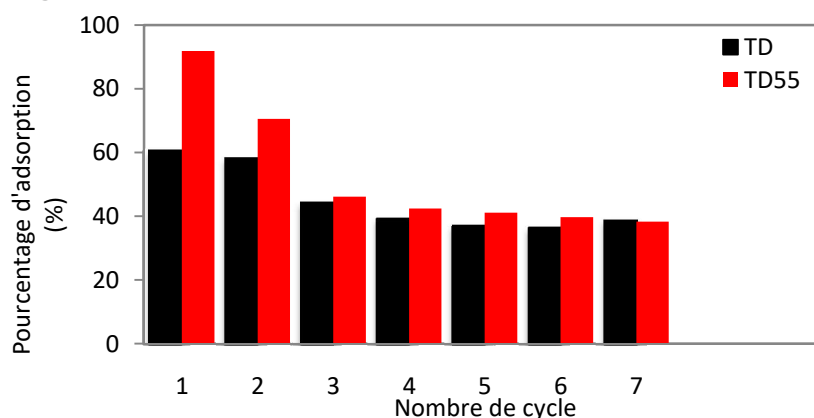


Figure III 28 : Régénération de la TD et du composite TD 55 en solution de colorant OM à $\text{pH} = 5$ ($V = 100\text{mL}$, $m_{\text{adsorbant}} = 0,2\text{g}$, $[\text{OM}] = 50\text{mg/L}$, $t = 120\text{min}$, lavage (100mL HCl 0,5N suivi de 100mL eau bidistillée) (60min / 60min), $T = 288\text{K}$)

Afin d'étudier la réutilisabilité du composite TD55 et de la TD, Des tests d'adsorption-régénération cyclique ont été réalisés.

La Figure III 28 montre, les capacités d'adsorption sur les deux supports TD et TD55 pendant plusieurs cycles d'adsorption-régénération. Les capacités d'élimination ont nettement diminué les deux premiers cycles. On observe par la suite une stabilité relative de la capacité d'adsorption. Après sept cycles, les capacités d'adsorption de OM pour la TD et le composite TD55 étaient maintenues entre (39 et 38 mg/g) et entre (42 et 38 mg /g), respectivement. Ces résultats par la suite peuvent être expliqués par la bonne stabilité chimique du polymère sur la surface de l'argile

12- Comparaison avec d'autres adsorbants

Une comparaison de la capacité d'adsorption de l'orange de méthyle sur le composite TD55 et d'autres adsorbants est indiquée dans le tableau III 10. Le résultat indique que la capacité d'adsorption maximale obtenue dans cette étude est remarquable en comparant à celles obtenues pour d'autres adsorbants.

Tableau III10 : Les capacités d'adsorption d'OM par divers adsorbants

Absorbant	Qe(mg/g)	Référence
CCM	102,4	[14]
CS/kaolin/ γ -Fe ₂ O ₃ nanocomposites	37	[15]
Acid modified carbon coated monolith	147,06	[16]
Calcium alginate/multi-walled carbon	14,13	[17]
Modified silkworm exuviae	87,03	[18]
Maghemite/CS nanocomposite films	29,41	[19]
CDS	250,63	[20]
TD	72	La présente étude
TD55	150,96	La présente étude

Référence:

- [1] Christelle DESPAS, Analyse des propriétés de sorption de la silice vis-à-vis des bases et des espèces cationiques par les méthodes diélectriques et électrochimiques, thèse doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy 1998.
- [2] Jerry H. Meldon, Characterization of anion–cationic surfactants modified montmorillonite and its application for the removal of methyl orange, *Chemical Engineering Journal* 171,1150– 1158, 2011
- [3] A. Mansri, K.I. Benabadji, J. Desbrières, J. François, Chromium removal using modified poly(4-vinylpyridinium) bentonite salts 245 ,95–107, 2009.
- [4] Hao Chen,Aiguo Zhong, Junyong Wu, Jie Zhao, and Hua Yan, Adsorption Behaviors and Mechanisms of Methyl Orange on HeatTreated Palygorskite Clays, School of Pharmaceutical and Chemical Engineering, Taizhou University China,2012.
- [5] Constant TCHEKA, Massaï HAROUNA, S. Symphorien FADEUNE GAINEUNBO, and Mohamed Mbarki, Kinetic and Equilibrium Studies on Adsorption of Methylene Blue and Methyl orange in Aqueous Solution onto Activated Carbon by H3PO4: Activation from the Hulls of Vitexdoniana, *international Journal of Innovation and Applied Studies* , 10. 1, 101-108,2015.
- [6] Dhafir T. Ajeel Al-heetimi, A. H. Dawood, Q. Z. Khalaf and T. A. Himdan, Removal of Methyl Orange From Aqueous Solution By Iraqi Bentonite Adsorbent, *Ibn Al-Haitham Journal for Pure and Applied Science* ,25(1), 2012.
- [7] Gaetano Alberghina, Roberto Bianchini, Maria Fichera, Salvatore Fisichella, Dimerization of Cibacron Blue F3GA and other dyes: influence of salts and temperature,*journal elsevier Dyes and Pigments* 46,129-137,2000
- [8] R. Elmoubarki , F.Z. Mahjoubi, H. Tounsadi, J. Moustadraf ,M. Abdennouria, A. Zouhri, A. El Albani, N. Barka ,Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: Kinetics, equilibrium and thermodynamics, *journal elsevier Water Resources and Industry*, 2212-3717,2014
- [9] Zhuannian LIU, Anning ZHOU, Guirong WANG, Xiaoguang ZHAO, Adsorption Behavior of Methyl Orange onto Modified Ultrafine Coal Powder, *Journal of Chemical Engineering*, 17(6), 942-948 ,2009.
- [10] Itodo A.U.and Itodo H.U, Sorption Energies Estimation Using Dubinin-Radushkevich and Temkin Adsorption Isotherms, *Life Science Journal*, 7:4, 31-39, 2010.

- [11] K. A. Hernández-Hernández&M. Solache-Ríos&M. C. Díaz-Nava, Removal of Brilliant Blue FCF from Aqueous Solutions Using an Unmodified and Iron-Modified Bentonite and the Thermodynamic Parameters of the Process, *Water Air Soil Pollut* ,224-1562,2013.
- [12] Kheira Chinoune, Kahina Bentaleb, Zohra Bouberka, Abdelouahab Nadim ,UlrichMaschke, Adsorption of reactive dyes from aqueous solution by dirty bentonite, *journal elsevier Applied Clay Science* 123, 64–75,2016.
- [13] Siming Wang, Zenghe Li, Chao Lu, Polyethyleneimine as a novel desorbent for anionic organic dyes on layered double hydroxide surface, *Journal elsevier of Colloid and Interface Science* 458,315–322,2015.
- [14] S. Hosseini, M.A. Khan, M.R. Malekbala, W. Cheah, T.S.Y. Choong, Carbon coated monolith, a mesoporous material for the removal of methyl orange from aqueous phase: Adsorption and desorption studies, *Chem.Eng. J.* 171 , 1124–1131,2011.
- [15] R. Jiang, H. Zhu, Y. Fu, Equilibrium and kinetic studies on adsorption of methyl orange from aqueous solution on chitosan/kaolin/ γ -Fe₂O₃ nanocomposite, in: *International Conference on Remote Sensing, Environment Transport, Nanjing*, 24 , 7565-7568,2011.
- [16] W. Cheah, S. Hosseini, M.A. Khan, T.G. Chuah, T.S.Y. Choong, Acid modified carbon coated monolith for methyl orange adsorption, *Chem. Eng. J.* 215–216 , 747–754,2013.
- [17] Y. Li, K. Sui, R. Liu, X. Zhao, Y. Zhang, H. Liang, Y. Xia, Removal of methyl orange from aqueous solution by calcium alginate/multi-walled carbon nanotubes composite fibers, *Eng. Proc.* 16 , 863–868,2012.
- [18] H. Chen, J. Zhao, J. Wu, G. Dai, Isotherm, thermodynamic, kinetics and adsorption mechanism studies of methyl orange by surfactant modified silkworm exuviae, *J. Hazard. Mater.* 192 , 246–254,2011.
- [19]R. Jiang, Y.-Q. Fu, H.-Y. Zhu, J. Yao, L. Xiao, Removal of methyl orange from aqueous solutions by magnetic maghemite/chitosan nanocomposite films: Adsorption kinetics and equilibrium, *J. Appl. Polym*,125 ,540–549,2012.
- [20] Peng Zhao, Meihua Xin, Mingchun Li & Jun Deng (2015): Adsorption of methyl orange from aqueous solution using chitosan microspheres modified by β -cyclodextrin, *Desalination and Water Treatment* , 09:1,37-41,2015.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce travail, consistait à utiliser des composites à base de terre décolorante et de poly(4-vinylpyridine) préparés et caractérisés au laboratoire LAEPO dans le cadre d'un précédent travail.

L'analyse du composite TD55 par analyse infrarouge et par thermogravimétrie a montré que le polymère P4VP s'est bien adsorbé sur la terre décolorante. Ceci a été démontré en comparant le spectre de la terre décolorante seule et avec celui du composite. Les spectres ont montré l'apparition de certaines bandes caractéristiques.

Dans un précédent travail, il a été établi que l'adsorption de colorant anionique par la terre décolorante se faisait principalement par liaisons de type par pont d'hydrogène. En fait, La TD interagit avec le colorant en formant principalement des liaisons d'hydrogène, puisque sa charge est négative pour un $\text{pH} > 4,3$ et ne permet que des interactions ioniques limitées avec les groupes SO_3^- présents sur la structure du colorant. Pour des $\text{pH} < 4,3$, la terre décolorante serait chargée positivement et manifeste une meilleure adsorption.

Le composite TD55 est chargé positivement en milieu acide à cause de la présence des groupes polyvinylpyridiniums. Ces charges forment des forces électrostatiques attractives envers les ions SO_3^- présents sur les molécules de colorant. En milieu basique, l'adsorption est moins importante du fait de la disparition de ces charges positives au profit d'une structure moins chargée.

- L'influence de différents paramètres comme le pH de la solution de colorant, le temps, la concentration initiale en colorant, la masse d'adsorbant, l'effet de la force ionique et l'effet de la température a été étudiée.
- Les cinétiques d'adsorption du colorant l'orange de méthyle sur les différents adsorbants TD et TD55 ont montré que :
- Les matériaux préparés sont de très bons adsorbants pour le colorant méthyl orange
- Le taux d'adsorption évolue rapidement dès les premiers temps de contact entre l'adsorbant et le colorant.
- Le composite TD55 a une meilleure capacité adsorption par rapport à la terre décolorante seule.
- 60 minutes sont nécessaires pour atteindre les temps d'équilibre pour l'adsorption du colorant orange l'orange de méthyle sur les différents adsorbants TD et TD55.
- Toutes les cinétiques d'adsorption suivent le modèle de pseudo second ordre.
- La masse de 10mg d'adsorbants était efficace pour une meilleure adsorption sur les deux types d'adsorbants.

- Les isothermes d'adsorption ont été établies pour des concentrations initiales en colorant allant de 10 à 300 mg/L. Ils nous ont permis de calculer la quantité maximale de colorant retenu et le type d'isotherme pour chacun des deux adsorbants.
- Les linéarisations suivant les modèles de Freundlich, de Langmuir et de Dubinin-Radushkevich ont été réalisées. Le modèle de Langmuir reste le plus adapté dans le cas de l'adsorption du colorant l'orange de méthyle sur la TD.
- Le modèle de Freundlich est la plus adapté dans le cas l'adsorption du colorant l'orange de méthyle sur le composite TD55.
- Des capacités maximales de 72 et 150 mg/g ont été obtenues pour les systèmes TD, et TD55 respectivement.
- L'effet de l'augmentation de la force ionique a montré que l'adsorption était défavorable dans le cas de l'adsorption du colorant l'orange de méthyle sur la TD.
- L'effet de l'augmentation de la force ionique a montré que l'adsorption était favorable dans le cas de l'adsorption du colorant l'orange de méthyle sur Le composite TD55.
- La variation des températures nous a permis de voir une diminution de la quantité retenue par les deux types d'adsorbants lorsque la température augmente. L'adsorption est exothermique et les valeurs de l'enthalpie (ΔH) étaient inférieures à 40KJoule/mol ont confirmé le caractère d'une adsorption physique. On a aussi noté que l'adsorption était spontanée dans le cas de l'adsorption du colorant sur le composite TD55 et que la désorption était spontanée dans le cas de la TD.
- Selon l'équation d'Arrhenius, les valeurs calculées de l'énergie d'activation ont confirmé que l'adsorption était de type physisorption.
- Les expériences de régénérations de nos adsorbants ont été réalisées. D'après les résultats obtenus, la capacité d'adsorption du composite TD55 est remarquable avec une petite diminution au cours de la régénération. En effet, le P4VP reste adsorbé et est efficace même après 7 cycles de régénération.
- A partir de tous ces résultats, nous pouvons dire que l'adsorbant utilisé à base de P4VP est un très bon candidat à l'adsorption du l'orange de méthyle en particulier, et les colorants anioniques en général.

ملخص

الاعمال المنجزة تصف امتزاز صبغة النسيج ميثيل البرتقالي باستعمال مواد، TD، TD55، محضرة من الطين وبوليمر P4VP. النتائج أظهرت أن الروافد المكونة من P4VP والطين في المركب TD55 تمتص عدد اكبر من الجزيئات صبغة ميثيل برتقالي، مقارنة مع الطين في غياب البوليمر .

زمن توازن الامتزاز لصبغة الميثيل البرتقالي على الطين TD والرافد TD55 هو 60 دقيقة. حركية الامتزاز تخضع لنموذج Freundlich و Langmuir بالنسبة لكل من TD55 و TD على الترتيب. الكميات القصوى للامتزاز بالنسبة ل TD و TD55 تحت درجة حرارة 295K و درجة حموضة (5) هي 72, 150 مغ/غ على التوالي.

دراسة تأثير درجة الحرارة على الامتزاز أظهرت أن التفاعل محرار للحرارة مع عدم ترتيب في الوسط. قيمة الطاقة الحرة أظهرت أن نوعية الامتزاز هي فيزيائية.

إعادة تدوير الروافد باستعمال حامض الكلور يدريك (HCl 0,5 N) لأكثر من سبعة مرات يُبين القيمة الاقتصادية لهذه المواد كمنتجات.

الكلمات المفتاحية: طين، P4VP، امتزاز، صبغة ميثيل برتقالي.

Résumé

Le présent travail décrit l'adsorption d'un colorant textile le l'orange de méthyle sur deux matériaux (TD-TD55) préparés à base de la terre décolorante (TD) et de polymère poly(4-vinylpyridine) (P4VP). Les résultats montrent que le composite qui combine l'argile et le polymère dans le matériel (TD55) fixe plus de molécules de colorant l'orange de méthyle que la terre décolorante en absence de polymère. Le temps d'équilibre de l'adsorption de l'orange de méthyle sur la terre décolorante et sur le composite est de 60 minutes.

La cinétique d'adsorption du colorant suit le modèle de pseudo second ordre et l'isotherme d'adsorption est très bien décrite par le modèle de Langmuir et Freundlich pour les adsorbants TD et TD55 respectivement.

Les capacités d'adsorption de la TD et de composite TD55 à 295K et à pH=5 étaient de 72 et 150 mg/g respectivement. L'étude de l'effet de la température sur le taux d'adsorption indique que la réaction est exothermique avec un désordre du milieu. Les valeurs de l'énergie libre montrent que la nature de l'adsorption est de type physisorption.

La réutilisation des matériaux pour plus de sept cycles indique l'importance économique de ces matériaux comme adsorbants.

Mots clés: Matériaux, terre décolorante, Poly(4-vinylpyridine) (P4VP), adsorption, colorant l'orange de méthyle

Abstract

The present work describe the adsorption of textile dye Méthyl Orange on two materials (TD-TD55) based on bleaching earth (TD) and poly (4-vinyl pyridine) (P4VP). The results show that the composites which combine the clay and the polymer in the material (TD55) fixed more Méthyl Orange dye molecules than the bleaching earth when the polymer is not present. The Méthyl Orange dye adsorption equilibrium time on bleaching earth and the two composites is 60 minutes.

The kinetics of dye adsorption follows the pseudo second order model and the adsorption isotherm is very well described by the Langmuir and Freundlich models for all adsorbents TD and TD 55 respectively.

The adsorption capacities of TD, TD55 composite at 295 K and pH = 5 were 72 and 150 mg/g respectively. The study of the effect of temperature on the adsorption rate indicates that the reaction is exothermic with medium disorder. The values of the free energy show that the nature of the adsorption is physisorption. The reusability of the composites using 0.5N HCl for over seven cycles indicates the economic significance of these materials as adsorbents.

Keys words: Materials, bleaching earth, Poly(4-vinylpyridine) (P4VP), adsorption, colorant Methyl Orange dye.