



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

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCCEN**

# THÈSE LMD

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**DOCTORAT**

Spécialité: Matériaux Macromoléculaires et Leurs Applications

Par :

**M<sup>me</sup> HEDDI Djawhar**

Sur le thème

---

## **Elaboration de composites à base de bentonites et de polymères. Interactions avec les colorants**

---

Soutenue publiquement le

à Tlemcen devant le jury composé de :

M <sup>me</sup> Bedjaoui Lamia	Professeur	Université de Tlemcen	Présidente
M <sup>me</sup> Choukchou-Braham Esma	Professeur	Université de Tlemcen	Directrice de thèse
Mr Boussaid Abd Elhak	Professeur	Université de Tlemcen	Co-directeur de thèse
Mr Makhoukhi Benamar	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur
M <sup>me</sup> Elbahri Zeyneb	Professeur	Université SBA	Examinatrice
M <sup>f</sup> Boukoussa Bouhadjar	Professeur	Université d'Oran Es-Sénia	Examineur

## *Dédicaces*

*A mes parents qui m'ont soutenue tout au long de mes études*

*A mon cher époux pour ces encouragements durant la  
réalisation de ce travail*

*A mon fils Mohammed El Amine pour son amour*

*A mes chères sœurs et mon cher frère*

*A toutes ma famille*

*A toutes ma belle-famille*

*A tous ceux et celles qui me sont chers*

*A tous ceux qui m'ont aidé, de près ou de loin, même avec un mot  
d'encouragement et de gentillesse*

## Sommaire

### Liste des Abréviations

### Liste des symboles

### Liste de tableaux

### Liste des figures

### Introduction Générale..... 1

#### *Chapitre I : Etude Bibliographique*

### I.1. les colorants..... 4

### I.2. Les argiles..... 6

### I.3. Polymères..... 11

### I.4. Les matériaux composites ..... 12

### I.5. Processus d'adsorption..... 15

### I.6. Adsorption des colorants sur les argiles..... 22

### I.7. Adsorption des colorants sur les composites polymères/bentonite..... 23

### I.8. conclusion..... 24

#### *Chapitre II : Méthodologie des expériences*

### II.1. Introduction..... 26

### II.2. Les adsorbats utilisés..... 26

### II.3. Spectrophotométrie UV-Visible des colorants..... 28

### II.4. Méthodologies des expériences..... 31

#### II.4.1. Expériences de type « batch »..... 31

#### II.4.2. Effet du temps de contact..... 31

#### II.4.3. Effet du pH..... 32

#### II.4.5. Effet de la concentration initiale de la solution..... 32

#### II.4.6. Effet de la température..... 32

#### II.4.7. Effet de la quantité initiale du composite..... 32

#### II.4.8. Effet de la vitesse d'agitation..... 32

### II.5. Détermination des propriétés physiques de la bentonite..... 33

#### II.5.1. Détermination de la CEC..... 33

#### II.5.2. Taux d'humidité..... 34

#### II.5.3. Etude de gonflement..... 34

#### II.5.4. Détermination de la charge nulle..... 34

### II.6. Les polymères utilisés..... 34

#### II.6.1. Le PVP..... 35

##### II.6.1.1. Synthèse du poly (N-vinylpyrrolidone)..... 35

##### II.6.1.2. Caractérisation du poly (N-vinylpyrrolidone) synthétisé..... 36

##### a. Analyse par spectroscopie IR..... 36

##### b. Analyse par résonance magnétique nucléaire du proton..... 38

##### c. Analyse par chromatographie d'exclusion stérique..... 39

#### II.6.2. Le PVA..... 40

#### II.6.3. Le PAM..... 41

### II.6. Conclusion..... 42

#### *Chapitre III : Préparation et caractérisation du composite PVP/Bt.*

##### *Application à la rétention des colorants*

#### *Partie III.A : Caractérisation de la bentonite gisement(1) et préparation du composite PVP/Bt*

### III.A.1. Introduction..... 44

### III.A.2. la bentonite gisement(1)..... 44

### III.A.3. Etudes des propriétés physicochimiques de la Bt..... 45

#### III.A.3.1. Détermination de la CEC..... 45

#### III.A.3.2. Détermination du taux d'humidité..... 45

#### III.A.3.3. Détermination de l'indice de gonflement..... 46

#### III.A.3.4. Mesure de pH..... 46

III.A.3.5. Détermination de la charge nulle.....	47
III.A.3.6. Caractérisation Infrarouge.....	48
III.A.3.7. Caractérisation Diffraction des Rayons X.....	49
III.A.3.8. Caractérisation par analyse thermogravimétrique.....	50
III.A.3.9. Caractérisation texturale par Brunauer Emmett Teller.....	51
III.A.3.10. Mesure de potentiel zeta...	52
<b>III.A.4. Préparation des composites PVP/Bt.....</b>	<b>52</b>
<b>III.A.5. Caractérisation du composite PVP/Bt.....</b>	<b>53</b>
III.A.5.1. Caractérisation par Infrarouge.....	53
III.A.5.2. Caractérisation par diffraction des rayons X.....	54
III.A.5.3. Caractérisation par analyse thermogravimétrique.....	55
III.A.5.4. Mesure de potentiel zeta et détermination de la charge nulle.....	57
III.A.5.5. Caractérisation texturale par Brunauer Emmett Teller.....	57
<b>III.A.6. Conclusion.....</b>	<b>59</b>
<i>Partie III. B : Etude de la rétention des colorants par la Bt et le composite PVP/Bt</i>	
<b>III.B.1. Introduction.....</b>	<b>60</b>
<b>III.B.2. Rétention des colorants anioniques bleu, orange et rouge de télon</b>	<b>60</b>
III.B.2.1. Détermination de l'affinité d'adsorption des colorants anioniques par la Bt et le composite PVP/Bt.....	60
III.B.2.2. Effet du temps de contact sur la rétention des colorants anioniques par le composite PVP/Bt.....	61
III.B.2.3. Effet de pH.....	63
III.B.2.4. Etude cinétique.....	64
III.B.2.5. Effet de la concentration.....	65
<b>III.B.3. Rétention du colorant cationique bleu de méthylène.....</b>	<b>69</b>
III.B.3.1. Détermination de l'affinité d'adsorption du BM par la Bt et le PVP/Bt.....	69
III.B.3.2. Effet du temps de contact sur la rétention du colorant cationique bleu de méthylène par le composite PVP/Bt.....	70
III.B.3.3. Effet du pH.....	71
III.B.3.4. Etude cinétique.....	72
III.B.3.5. Effet de la concentration.....	73
III.B.3.6. Effet de la masse.....	75
III.B.3.7. Effet de la vitesse d'agitation.....	76
<b>III.B.4. Conclusion.....</b>	<b>77</b>
<b>Chapitre IV : Préparation et caractérisation du composite PVP/Bt-Na.</b>	
<b>Application à la rétention des colorants</b>	
<i>Partie IV.A : Traitement et caractérisation de la bentonite gisement(2) et préparation du composite PVP/Bt-Na</i>	
<b>IV.A.1. Introduction.....</b>	<b>78</b>
<b>IV.A.2. Purification et traitement sodique de la bentonite de gisement(2)....</b>	<b>78</b>
<b>IV.A.3. Etude des propriétés physicochimiques de la Bt-Na.....</b>	<b>79</b>
IV.A.3.1. Détermination de la CEC.....	79
IV.A.3.2. détermination du taux d'humidité.....	79
IV.A.3.3. Détermination de l'indice de gonflement.....	80
IV.A.3.4. Mesure de pH.....	80
IV.A.3.5. Détermination de la charge nulle.....	80
IV.A.3.6. Caractérisation Infrarouge.....	81
IV.A.3.7. Caractérisation Diffraction des Rayons X.....	82
IV.A.3.8. Caractérisation par analyse thermogravimétrique.....	83
IV.A.3.9. Caractérisation texturale par Brunauer Emmett Teller.....	84
IV.A.3.10. Mesure de potentiel zeta.....	85
<b>IV.A.4. Préparation du composite PVP/Bt-Na.....</b>	<b>85</b>
<b>IV.A.5. Caractérisation du composite PVP/Bt-Na.....</b>	<b>86</b>

IV.A.5.1. Caractérisation par Infrarouge.....	86
IV.A.5.2. Caractérisation par diffraction des rayons X.....	87
IV.A.5.3. Caractérisation par analyse thermogravimétrique.....	88
IV.A.5.4. Mesure du potentiel zeta.....	89
IV.A.5.5. Caractérisation texturale par Brunauer Emett Teller.....	90
<b>IV.A.6. Comparaison entre les deux composites</b>	<b>91</b>
<b>IV.A.7. Conclusion.....</b>	<b>92</b>
 <i>Partie IV.B : Etude de la rétention des colorants par la Bt-Na et le composite PVP/Bt-Na</i>	
<b>IV.B.1. Introduction.....</b>	<b>93</b>
<b>IV.B.2. Rétention des colorants anioniques bleu, orange et rouge de télon</b>	<b>93</b>
IV.B.2.1. Détermination de l'affinité d'adsorption des colorants anioniques...	93
IV.B.2.2. Effet du temps de contact sur la rétention des colorants anioniques par le composite PVP/Bt-Na.....	95
IV.B.2.3. Effet de pH.....	96
IV.B.2.4. Etude cinétique.....	97
IV.B.2.5. Effet de la concentration.....	99
IV.B.2.6. Etude Thermodynamique.....	102
<b>IV.B.3. Comparaison de la rétention des colorants anioniques par les deux composites</b>	<b>106</b>
<b>IV.B.4. Rétention des colorants cationiques bleu de méthylène et vert de malachite</b>	<b>107</b>
IV.B.4.1. Détermination de l'affinité d'adsorption des colorants cationiques.....	107
IV.B.4.2. Effet du temps de contact sur la rétention du colorant cationique bleu de méthylène par le composite PVP/Bt-Na.....	108
IV.B.4.3. Effet du pH.....	109
IV.B.4.4. Etude cinétique.....	113
IV.B.4.5. Effet de la concentration.....	114
IV.B.4.6. Effet de Température.....	117
IV.B.4.7. Effet de la masse.....	119
IV.B.4.8. Effet de la vitesse d'agitation.....	119
<b>IV.B.5. Comparaison de la rétention des colorants cationiques par les deux composites</b>	<b>120</b>
<b>IV.B.6. Conclusion.....</b>	<b>121</b>
 <i>Chapitre V : Préparation et caractérisation des composites PVA/Bt-Na et PAM/Bt-Na. Tests de la rétention de quelques colorants</i>	
<b>V.1. Introduction</b>	<b>122</b>
<b>V.2. Préparation des composites PVA/Bt-Na et PAM/Bt-Na.....</b>	<b>122</b>
<b>V.3. Caractérisation des composites préparés.....</b>	<b>122</b>
V.3.1. Caractérisation par Infrarouge.....	122
V.3.2. Caractérisation par diffraction des rayons X.....	125
V.3.3. Caractérisation par analyse thermogravimétrique.....	127
V.3.4. Mesure du potentiel zeta.....	129
<b>V.4. Détermination de l'affinité d'adsorption des colorants anioniques...</b>	<b>129</b>
<b>V.5. Détermination de l'affinité d'adsorption des colorants cationiques</b>	<b>131</b>
<b>V.6. Comparaison de rétention des colorants par les composites préparés</b>	<b>131</b>
<b>V.7. Conclusion.....</b>	<b>133</b>
 <b>Conclusion Générale</b>	<b>134</b>
<b>Annexes</b>	<b>136</b>
<b>Références bibliographiques</b>	<b>149</b>

## *Remerciements*

***Nous Remercions Allah Notre Créateur, Grand et Miséricordieux, le Tout Puissant  
Pour le Courage, la Patience et la Foi qui Nous a Donné Pour Mener à Bien ce  
Travail.***

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules à la Faculté des Sciences de l'Université ABOU BEKR BELKAID Tlemcen, sous la direction de Monsieur Abdelkader Berrayah Professeur à l'université de Tlemcen. Une partie de ce travail a été réalisé au laboratoire Toxicmed sous la direction de Madame Sekkal Samira Professeur à l'université de Tlemcen.

*Je* tiens à remercier Madame Bedjaoui Lamia Professeur à l'université de Tlemcen, la Présidente de la formation doctorale Matériaux Macromoléculaires et Leurs Applications.

*Je* tiens grandement à remercier ma directrice de thèse, Madame Choukchou Braham Esmâ Professeur à l'université de Tlemcen pour sa permanente disponibilité, ses orientations judicieuses, ses conseils pertinents, sa patience et diligence, et de m'avoir encouragé le long de notre travail, aussi ses suggestions critiques qui ont grandement facilité ce travail.

*Je* veux témoigner mon immense gratitude à Monsieur Boussaid Abdelhak, Professeur à l'Université de Tlemcen, qui a Co-encadré cette thèse. Je tiens à le remercier pour ses nombreux conseils, sa gentillesse et son aide précieuse.

*Mes* plus vifs et sincères remerciements vont à Madame Benkhaled Amal Maître de Conférence à l'université de Tlemcen pour ses conseils, son aide qu'elle m'a apporté durant toute la réalisation de ce mémoire

*Je* tiens à remercier également l'ensemble des membres de mon jury, Madame Bedjaoui Lamia Professeur à l'université de Tlemcen en tant que présidente de jury, Monsieur Makhoukhi Benamar Professeur à l'université de Tlemcen, Madame Elbahri Zeyneb Professeur à l'université Djillali Liabes Sidi Bel Abbès, Monsieur Boukoussa Bouhadjar Professeur à l'université d'Oran Es-Sénia d'avoir pris de leur temps pour examiner et juger ce travail.

*Je* tiens à remercier également Monsieur le Professeur Choukchou Braham Nourredine directeur de laboratoire Catalyse et Chimie fine à l'université de Tlemcen de m'avoir permis les caractérisations DRX, ATG et BET des matériaux préparés.

*Je* remercie sincèrement, Madame Nathalie Jarroux Professeur à l'université d'Evry Val d'Essonne au laboratoire Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement de m'avoir permis la réalisation de la synthèse et la caractérisation des matériaux, et tous les membres du laboratoire.

*Je* suis tout particulièrement reconnaissant envers le personnel de l'ENOF–Maghnia pour la fourniture des argiles et leur accueil au sein de l'entreprise.

*Je* remercie également Monsieur Dali Boumediene Professeur à l'Université de Tlemcen pour son aide précieuse.

*Un* grand remerciement pour Sid Ahmed Ingénieur au laboratoire de Recherche sur les Macromolécules pour son aide et sa disponibilité.

*Je* n'oublie pas dans mes remerciements l'équipe du laboratoire de recherche sur les macromolécules qui m'ont aidé directement ou indirectement à réaliser ce travail, et tous mes amis chercheurs pour leur sympathie durant le temps où on a travaillé ensemble et qui ont su créer une ambiance chaleureuse de camaraderie et de travail d'équipe.

*Mes* remerciements seraient incomplets si je n'en adressais pas mes très chères amies : Hanane, Anissa, Dounya, Nouara, Anissa, Nouria, Naima.

## *Liste des abréviations*

---

Bt : Bentonite sodique gisement(1)  
Bt-Na : Bentonite sodique gisement(2)  
PVP: Poly (N-vinylpyrrolidone)  
PVA: Poly (vinylalcool)  
PAM : Poly (acrylamide)  
PVP/Bt : Composite poly (vinylpyrrolidone)/ bentonite sodique gisement(1)  
PVP/Bt-Na : Composite poly (N-vinylpyrrolidone)/ bentonite sodique gisement(2)  
PVA/Bt-Na : Composite poly (vinylalcool)/ bentonite sodique gisement(2)  
PAM/Bt-Na : Composite poly (acrylamide)/ bentonite sodique gisement(2)  
ENOF : Entreprise Nationale des produits miniers non ferreux et des substances utiles  
BT : bleu de télon  
OT : orange de télon  
RT : rouge de télon  
BM : bleu de méthylène  
VM : vert de malachite  
UV : Spectrophotométrie UltraViolet/Visible  
DRX : Diffraction des Rayons X  
IRTF : Infrarouge à Transformée de Fourier  
ATG : Analyse Thermique Gravimétrique  
BET : Brunauer, Emmett et Teller  
BJH : Barrett, Joyner et Halenda  
PZC : Point de Charge Nulle  
I.G : Indice de Gonflement  
H : Humidité  
Sp : Surface spécifique  
CEC : Capacité d'Echange Cationique

## *Liste des symboles*

---

$d_{001}$ : Distance interfeuillelet (Å)

$\zeta$ : potentiel zeta

$q_e$ : Quantité d'adsorbât par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

$q_t$ : Quantité d'adsorbât par gramme d'adsorbant à un temps  $t$  (mg/g)

$C_0$ : Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)

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

$V$ : Volume (L)

$m$ : masse (g)

$K_V$ : Constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min<sup>-1</sup>)

$K'$ : Constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo deuxième ordre (g.min/mg)

$K_c$ : Constante d'équilibre

$K_F$ : Constante de Freundlich

$K_L$ : Constante de Langmuir

$\Delta H^\circ$ : Variation de l'enthalpie (J/mole)

$\Delta S^\circ$ : Variation de l'entropie (J/mole .K)

$\Delta G^\circ$ : Variation de l'enthalpie libre (Kj/mole)

$R^2$ : degré de corrélation

$T$ : Température

$h$ : heure

min : minute

L : litre

nm : nanomètre

$\lambda$ : Longueur d'onde (nm)

$\varepsilon$ : Coefficient d'extinction molaire

T: Transmittance (%)

A : Absorbance

## *Liste des tableaux*

---

**Tableau II.1.** Propriétés des colorants anioniques

**Tableau II.2.** Propriétés des colorants cationiques

**Tableau II.3.** Valeurs de la longueur d'onde maximale pour les colorants étudiés

**Tableau II.4.** Analyse RMN  $^1\text{H}$  de la N-vinylpyrrolidone dans le  $\text{CDCl}_3$ .

**Tableau II.5.** Analyse RMN  $^1\text{H}$  du PVP dans le  $\text{CDCl}_3$

**Tableau II.6.** Analyse CES du PVP synthétisé par voie radicalaire dans la DMF

**Tableau III.A.1.** Composition chimique de la Bt

**Tableau III.A.2.** Propriétés structurales de la Bt

**Tableau III.A.3.** Analyse ATG de Bt, PVP et PVP/Bt

**Tableau III.A.4.** Propriétés structurales des adsorbants.

**Tableau III.B.1.** Pourcentage d'adsorption des colorants anioniques par la Bt et le PVP/Bt

**Tableau III.B.2.** Constantes des modèles cinétiques appliqués d'adsorption des colorants anioniques par le PVP/Bt

**Tableau III.B.3.** Paramètres calculés à partir des deux modèles appliqués d'adsorption des colorants anioniques par le PVP/Bt

**Tableau III.B.4.** Constantes des modèles cinétiques d'adsorption du colorant BM par le PVP/Bt

**Tableau III.B.5.** Paramètres calculés à partir des deux modèles appliqués d'adsorption du colorant BM par le PVP/Bt

**Tableau IV.A.1.** Propriétés structurales de la Bt-Na

**Tableau IV.A.2.** Principales bandes d'absorptions caractéristiques du PVP

**Tableau IV.A.3.** Propriétés structurales des adsorbants.

**Tableau IV.B.1.** Constantes des modèles cinétiques appliqués d'adsorption des colorants anioniques par le PVP/Bt-Na

**Tableau IV.B.2.** Paramètres calculés à partir des deux modèles appliqués d'adsorption des colorants anioniques par le PVP/Bt-Na

**Tableau IV.B.3.** Quantité maximale obtenue pour les trois colorants anioniques par différents adsorbants

**Tableau IV.B.4.** Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant BT par le PVP/Bt-Na

**Tableau IV.B.5.** Pourcentage d'adsorption des colorants anioniques par le PVP/Bt-Na et le PVP/Bt

**Tableau IV.B.6.** Constantes des modèles cinétiques appliqués d'adsorption du colorant BM par le PVP/Bt-Na

**Tableau IV.B.7.** Paramètres calculés à partir des deux modèles appliqués d'adsorption du BM par le PVP/Bt-Na

**Tableau IV.B.8.** Quantité maximale obtenue par le colorant BM par différents adsorbants

**Tableau IV.B.9.** Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant BM par le PVP/Bt-Na

**Tableau IV.B.10.** Quantité adsorbée et temps d'équilibre de la rétention du

BM par le PVP/Bt-Na et le PVP/Bt

**Tableau V.1.** Abréviations des composites préparés par la Bt-Na

**Tableau V.2.** Principales bandes d'absorptions caractéristiques du PVA

**Tableau V.3.** Principales bandes d'absorptions caractéristiques du PAM

**Tableau V.4.** Distances interfoliaires  $d_{001}$  (Å) des composites Bt-Na

**Tableau V.5.** Analyse ATG de Bt-Na, les polymères et les composites

**Tableau V.6.** Pourcentage d'adsorption des colorants anioniques par la Bt-Na et les composites préparés.

## Liste des figures

---

- Figure I.1.** Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2 : 1...
- Figure I.2.** Représentation d'un tétraèdre de silicium et agencement de tétraèdres en couche tétraédrique.....
- Figure I.3.** Représentation d'un octaèdre de silicium et agencement d'octaèdres en couche octaédrique.....
- Figure I.4.** Structure de la bentonite.....
- Figure I.5.** Représentation schématique des différentes morphologies des nanocomposites polymère/argile.....
- Figure I.6.** Elaboration des nanocomposites par voie direct en solution.....
- Figure I.7.** Classes des isothermes d'après Gilles et al.....
- 
- Figure II.1.** Structures des colorants anioniques.....
- Figure II.2.** Structure de bleu de méthylène.....
- Figure II.3.** Structure du vert de malachite.....
- Figure II.5.** Détermination de  $\lambda_{\max}$  des colorants anioniques.....
- Figure II.6.** Détermination de  $\lambda_{\max}$  des colorants cationiques.....
- Figure II.7.** Courbes d'étalonnage des colorants anioniques.....
- Figure II.8.** Courbe d'étalonnage des colorants cationiques.....
- Figure II.9.** Structure chimique de poly (N-vinylpyrrolidone).....
- Figure II.10.** Spectre IR du N-VP.....
- Figure II.11.** Spectre IR du PVP.....
- Figure II.12.** Spectre RMN  $^1\text{H}$  du N-vinylpyrrolidone dans le  $\text{CDCl}_3$ .....
- Figure II.13.** Spectre RMN  $^1\text{H}$  du N-vinylpyrrolidone dans le  $\text{CDCl}_3$ .....
- Figure II.14.** Chromatogramme du polyvinylpyrrolidone dans la DMF.....
- Figure II.15.** Structure chimique de poly (vinylalcool).....
- Figure II.16.** Spectre IR du PVA.....
- Figure II.17.** Structure chimique de poly (acrylamide).....
- Figure II.18.** Spectre IR du PAM.....
- 
- Figure III.A.1.** Détermination du point de charge nulle de la Bt.....
- Figure III.A.2.** Spectre IR de la Bt.....
- Figure III.A.3.** Diffractogrammes DRX de la Bt.....
- Figure III.A.4.** Thermogramme de la Bt.....
- Figure III.A.5.** Isotherme d'adsorption-désorption de l'azote et la distribution poreuse par la méthode BJH de la bentonite sodique Bt.....
- Figure III.A.6.** Spectre IR du Bt (a), PVP (b) et PVP/Bt (c).....
- Figure III.A.7.** Diffractogrammes du: Bt (a), PVP (b) et PVP/Bt (c).....
- Figure III.A.8.** Thermogrammes du PVP, Bt et PVP/Bt.....
- Figure III.A.9.** Détermination du PZC pour le composite PVP/Bt.....
- Figure III.A.10.** Isotherme d'adsorption-désorption et les distributions poreuses par la méthode BJH du composite PVP/Bt.....
- Figure III.B.1.** Histogramme de pourcentage d'adsorption des colorants anioniques par la Bt et le PVP/Bt.....
- Figure III.B.2.** Capacité et pourcentage d'adsorption des colorants anioniques par le composite PVP/Bt.....
- Figure III.B.3.** Effet du pH de la solution sur la rétention des colorants anioniques par le PVP/Bt.....

<b>Figure III.B.4.</b> Détermination de la constante de vitesse de l'adsorption des colorants BT, OT et RT par le PVP/Bt (a) pseudo premier ordre (b) du pseudo deuxième ordre.....	
<b>Figure III.B.5.</b> Isotherme d'adsorption des colorants BT, OT et RT par le PVP/Bt.....	
<b>Figure III.B.6.</b> Isotherme d'adsorption des colorants BT, OT et RT selon le modèle de : (a) Freundlich (b) Langmuir.....	
<b>Figure III.B.7.</b> Effet de la masse du composite PVP/Bt sur la rétention du colorant BT.....	
<b>Figure III.B.8.</b> Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention du colorant BT...	
<b>Figure III.B.9.</b> Histogramme de pourcentage d'adsorption du BM par la Bt et le PVP/Bt.....	
<b>Figure III.B.10.</b> Cinétique d'adsorption du colorant cationique BM par le PVP/Bt.....	
<b>Figure III.B.11.</b> Effet du pH de la solution sur l'adsorption du BM par le PVP/Bt.....	
<b>Figure III.B.12.</b> Détermination de la constante de vitesse de l'adsorption du BM par le PVP/Bt (a) pseudo premier ordre (b) du pseudo deuxième ordre....	
<b>Figure III.B.13.</b> Isotherme d'adsorption du colorant BM par le PVP/Bt.....	
<b>Figure III.B.14.</b> Isotherme d'adsorption du colorant BM selon le modèle de : (a) Langmuir (b) Freundlich.....	
<b>Figure III.B.15.</b> Effet de la masse du composite PVP/Bt sur l'adsorption du BM.....	
<b>Figure III.B.16.</b> Effet de la vitesse d'agitation sur la quantité du BM adsorbée par le PVP/Bt.....	
<b>Figure IV.A.1.</b> Détermination du point de charge nulle de la Bt-Na.....	
<b>Figure IV.A.2.</b> Spectre IR de la bentonite sodique Bt-Na.....	
<b>Figure IV.A.3.</b> Diffractogramme DRX de la Bt-Na.....	
<b>Figure IV.A.4.</b> Thermogramme de la Bt-Na.....	
<b>Figure IV.A.5.</b> Isotherme d'adsorption-désorption et les distributions poreuses par la méthode BJH de la Bt-Na.....	
<b>Figure IV.A.6.</b> Spectre IR du Bt-Na (a), PVP (b) et PVP/Bt-Na (c).....	
<b>Figure IV.A.7.</b> Diffractogrammes de la Bt-Na PVP et PVP/Bt-Na.....	
<b>Figure IV.A.8.</b> Thermogrammes de Bt-Na, PVP et PVP/Bt-Na.....	
<b>Figure IV.A.9.</b> Détermination du PZC pour le composite PVP/Bt-Na.....	
<b>Figure IV.A.10.</b> Isotherme d'adsorption-désorption de l'azote et la distribution poreuse par la méthode BJH du composite PVP/Bt-Na.....	
<b>Figure IV.B.1.</b> Histogramme de pourcentage d'adsorption des colorants anioniques par la Bt-Na et le PVP/Bt-Na.....	
<b>Figure IV.B.2.</b> Capacité et pourcentage d'adsorption des colorants anioniques : BT, OT et RT par le composite PVP/Bt-Na.....	
<b>Figure IV.B.3.</b> Effet du pH de la solution sur la rétention des colorants anioniques par le PVP/Bt-Na.....	
<b>Figure IV.B.4.</b> Détermination de la constante de vitesse de l'adsorption des colorants BT, OT et RT par le PVP/Bt-Na (a) pseudo premier ordre (b) pseudo deuxième ordre.....	
<b>Figure IV.B.5.</b> Isotherme d'adsorption des colorants BT, OT et RT par le PVP/Bt-Na.....	

<b>Figure IV.B.6.</b> Isotherme d'adsorption des colorants BT, OT et RT selon le modèle de (a) Langmuir et (b) Freundlich.....	
<b>Figure IV.B.7.</b> Effet de la température sur l'adsorption du colorant BT par le composite PVP/Bt-Na.....	
<b>Figure IV.B.8.</b> Détermination de l'enthalpie et l'entropie de l'adsorption du colorant BT par le PVP/Bt-Na.....	
<b>Figure IV.B.9.</b> Effet de la masse du composite PVP/Bt-Na sur la rétention du colorant BT.....	
<b>Figure IV.B.10.</b> Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention du colorant BT..	
<b>Figure IV.B.11.</b> Histogramme de pourcentage d'adsorption des colorants anioniques par la Bt-Na et le composite PVP/Bt-Na.....	
<b>Figure IV.B.12.</b> Cinétique d'adsorption du colorant cationique BM par le PVP/Bt-Na.....	
<b>Figure IV.B.13.</b> Effet du pH de la solution sur l'adsorption du colorant BM par le composite PVP/Bt-Na.....	
<b>Figure IV.B.14.</b> Variation du pH de la suspension PVP/Bt-Na/BM en fonction du temps durant la réaction d'adsorption.....	
<b>Figure IV.B.15.</b> Spectre d'absorption du BM après interaction avec le composite PVP/Bt-Na à pH du milieu, pH = 3 et pH = 11.....	
<b>Figure IV.B.16.</b> Détermination de la constante de vitesse de l'adsorption du colorant BM par le PVP/Bt-Na (a) pseudo premier ordre (b) pseudo deuxième ordre.....	
<b>Figure IV.B.17.</b> Isotherme d'adsorption du colorant BM par le PVP/Bt-Na.....	
<b>Figure IV.B.18.</b> Isotherme d'adsorption du colorant BM selon le modèle de : (a) Langmuir (b) Freundlich.....	
<b>Figure IV.B.19.</b> Effet de la température sur l'adsorption du colorant BM par le composite PVP/Bt-Na.....	
<b>Figure IV.B.20.</b> Détermination de l'enthalpie et l'entropie de l'adsorption du colorant BM par le PVP/Bt-Na.....	
<b>Figure IV.21.</b> Effet de la masse du composite PVP/Bt-Na sur l'adsorption du BM.....	
<b>Figure IV.B.22.</b> Effet de la vitesse d'agitation sur la quantité du BM adsorbée à l'équilibre sur le composite PVP/Bt-Na.....	
<b>Figure V.1.</b> Spectre IR du Bt-Na (a), PVA (b) et PVA/Bt-Na (c).....	
<b>Figure V.2.</b> Spectre IR du Bt-Na (a), PAM (b) et PAM/Bt-Na (c).....	
<b>Figure V.3.</b> Diffractogrammes de la Bt-Na et ces composites.....	
<b>Figure V.4.</b> Thermogrammes des composites préparés.....	
<b>Figure V.5.</b> Histogramme de pourcentage d'adsorption des colorants anioniques par la Bt-Na et les composites préparés.....	
<b>Figure V.6.</b> Histogramme de pourcentage d'adsorption des colorants anioniques par la Bt-Na et les composites PVP/Bt-Na, PVA/Bt-Na et PAM/Bt-Na.....	

---

# *Introduction générale*

---

## ***Introduction Générale***

Les rejets de l'industrie textile constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine, en particulier les différents colorants qui sont utilisés en excès pour améliorer la teinture. De ce fait, les eaux de rejets se trouvent fortement concentrées en colorants, dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement.

Il existe plusieurs méthodes physiques, chimiques et biologiques pour traiter et décolorer des effluents pollués tels que la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, l'échange d'ions, les méthodes électrochimiques et l'adsorption. Le procédé d'adsorption est l'une des méthodes qui ont exhibés une grande rentabilité pour l'élimination des contaminants de natures différentes notamment les polluants organiques (pesticides, colorants, composés phénoliques...), les métaux lourds (cadmium, plomb, mercure...). Par ailleurs, la recherche et la mise au point de nouveaux adsorbants, abondants, économiquement rentables et efficaces pour le traitement des écosystèmes est un grand challenge.

Les argiles sont des matériaux facilement accessibles, qui présentent d'excellentes propriétés d'échanges de cations et qui peuvent être utilisées comme adsorbant pour l'élimination des colorants (1; 2; 3).

L'intérêt accordé à ces matériaux se justifie par l'importance de leur surface développée, par la présence de charges sur leur surface, leur possibilité d'échanger les cations et une large disponibilité dans la nature. Certains problèmes peuvent se poser lorsque ces matériaux sont utilisés comme adsorbant en particulier une difficulté de séparation vis-à-vis de l'eau traitée.

L'incorporation des polymères dans les intercouches de minéraux argileux a permis d'obtenir des composites avec une dispersion uniforme et stable. Cette simple modification a été proposée pour l'amélioration des propriétés d'adsorption des polluants tels que les colorants (4; 5; 6) et les métaux lourds (7; 8; 9).

Dans notre étude, nous nous sommes intéressés à préparer des composites à base de la bentonite et des polymères par la méthode d'intercalation en solution aqueuse. Dans ce contexte, deux bentonites de deux gisements différents ont été utilisées. Ces dernières proviennent des gisements de Maghnia à l'Ouest Algérien, les polymères utilisés sont : le poly (N-vinylpyrrolidone), le poly (vinylalcool) et le poly (acrylamide), ils présentent l'avantage d'être biodégradables et solubles dans l'eau.

Les composites sont préparés et ensuite caractérisés par différentes méthodes d'analyses tels que l'IR, la DRX, l'ATG ainsi que le BET pour être utilisés ensuite pour la rétention de deux types de colorants, anioniques, tels que le bleu, l'orange et le rouge de télon et cationiques tels que le bleu de méthylène ainsi que le vert de malachite.

Ce manuscrit est présenté sous forme de cinq chapitres :

- ✚ Dans le premier chapitre, nous présentons un aperçu bibliographique sur le problème de la pollution des eaux par les colorants, leurs sources et leurs toxicités sur la santé et l'environnement. Ensuite nous décrivons la technique d'adsorption pour éliminer les colorants par des matériaux adsorbants à base des argiles et des polymères.
- ✚ Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des adsorbats utilisés, suivi par une description des expériences d'adsorption des colorants par les adsorbants. Enfin, nous décrivons la synthèse et la caractérisation de poly (vinylpyrrolidone).

- ✚ Le troisième chapitre se compose de deux parties: dans la première partie nous présentons les caractérisations physiques et chimiques de la bentonite gisement(1) puis la préparation du composite à base de cette bentonite et le poly (N-vinylpyrrolidone) ainsi que leurs caractérisations. La deuxième partie est consacrée à l'application de composite préparé à la rétention des colorants anioniques et le colorant cationique bleu de méthylène en décrivant les cinétiques d'adsorption, l'effet de pH, l'effet de la masse d'adsorbant, l'effet de la vitesse d'agitation, les isothermes d'adsorption et les modèles cinétiques.
- ✚ Le quatrième chapitre est aussi divisé en deux parties: la première est consacrée à la purification et traitement de la bentonite gisement(2) et la préparation et la caractérisation du composite à base de poly(N-vinylpyrrolidone)/bentonite sodique. La deuxième partie présente l'ensemble des résultats de l'étude cinétique et thermodynamique de la rétention des colorants anioniques et cationiques le bleu de méthylène et le vert de malachite par le composite préparé.
- ✚ Le cinquième chapitre comporte la préparation et la caractérisation d'autres composites à base de la bentonite de gisement(2) et deux autres polymères : le poly (vinylalcool) et le poly (acrylamide). Des tests d'application à la rétention des colorants anioniques et cationiques par ces deux composites préparés ont été réalisés dont le but de déterminer le meilleur adsorbant préparé.

Nous terminons notre manuscrit par une conclusion générale résumant les résultats de notre travail suivant d'annexes rassemblant les différentes techniques utilisées.

---

*Chapitre I :*  
*Etude Bibliographique*

---

## **I.1. Les colorants**

Les colorants sont essentiellement des composés organiques naturels ou synthétiques qui peuvent se lier aux surfaces ou aux tissus pour donner une couleur vive et durable. Ils sont appliqués dans diverses industries tels que le cuir, le textile, le papier, le caoutchouc, la cosmétique, le plastique, la pharmacie et l'alimentaire.

### **I.1.1. Définition des colorants et leurs utilisations**

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur: appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation: auxochromes.

Selon le type d'application et d'utilisation, les colorants doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des textiles sur lesquels ils sont appliqués: résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation(10). Ces colorants sont de deux types, les uns acides chargés négativement et les autres basiques chargés positivement ont été choisis dans notre étude d'adsorption.

#### ***I.1.1. Les colorants acides***

Ce sont des composés dont la molécule comporte une ou plusieurs fonctions acides (-SO<sub>3</sub>H et -COOH). Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonâtes ou carboxylates. Les colorants acides sont utilisés pour la teinture de la laine, de la soie, des fibres de polyamides et de poly acrylonitrile, la coloration du cuir

et du papier. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles (11).

L'interaction fibre/colorant est également basée sur des liaisons secondaires, telles que les forces de Van der Waals. Ces liaisons secondaires s'établissent préférentiellement avec des colorants de poids moléculaire plus élevé, qui forment des agrégats à forte affinité avec la fibre.

Dans notre étude, nous avons choisi les colorants textiles familles de télon bleu, orange et rouge, qui appartiennent à la famille des colorants anioniques.

**Les colorants de Téton** : Ce sont des composés anioniques, sous forme de poudre, très soluble dans l'eau grâce aux multiples groupements sulfonates qui rendent leurs molécules anioniques solubles en milieux aqueux. Ils possèdent des groupements réactifs capables de former des liaisons covalentes avec les fibres textiles (nylon, polyamide).

### **1.1.2. Les colorants basiques**

Ce sont des matériaux cationiques contenant un groupe amine quaternaire, et parfois un atome d'oxygène ou de soufre chargé positivement remplaçant l'azote. Ce sont des sels d'amines organiques, soluble dans l'eau, avec une excellente solidité sur les fibres acryliques et ne migrent pas facilement. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques de la fibre.

Deux colorants cationiques ont été testés : le bleu de méthylène et le vert de malachite.

#### **a. Bleu de méthylène**

Le bleu de méthylène (BM) est un colorant cationique dérivé de phénothiazine, il existe sous plusieurs formes hydratés : monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté, le plus courant c'est le trihydraté (12). Il est couramment

utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable (13). Le BM est utilisé intensivement dans différents domaines tels que: la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants.

#### ***b. Le vert de malachite***

Le vert de malachite (VM) est un colorant triarylméthane, basique, soluble dans l'eau et se retrouve sous deux formes ioniques, soit en sel de colorant (couleur de base), soit en pseudobase (carbinol de base) (14). En effet, il peut être utilisé comme colorant alimentaire, additif alimentaire, désinfectant médical, colorant pour la soie, le cuir, le coton, le papier et les industries acryliques (15).

### **I.1.3. Traitements des colorants**

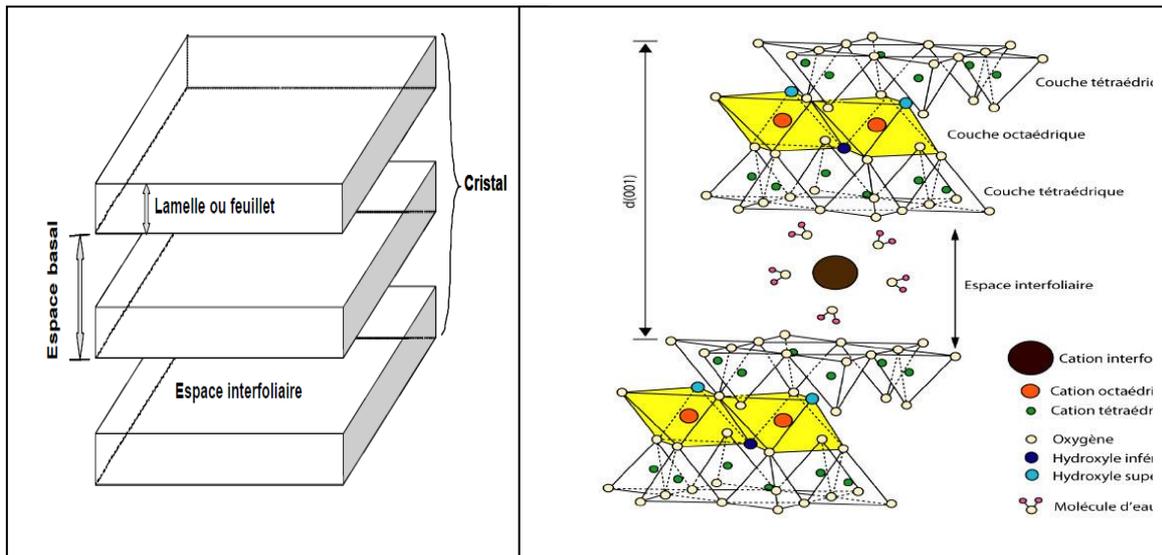
D'après Barclay *et al.* (16) et kurbus *et al.* (17) Les techniques de dépollution se divisent en trois types :

- a. Biologique :** Traitement aérobie, traitement anaérobie.
- b. Physique :** Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation), adsorption, osmose inverse, filtration, incinération.
- c. Chimique :** Oxydation, réduction, méthode complexométrique, résine échangeuse d'ions.

## **I.2. Les argiles**

### ***I.2.1. Généralités sur les argiles***

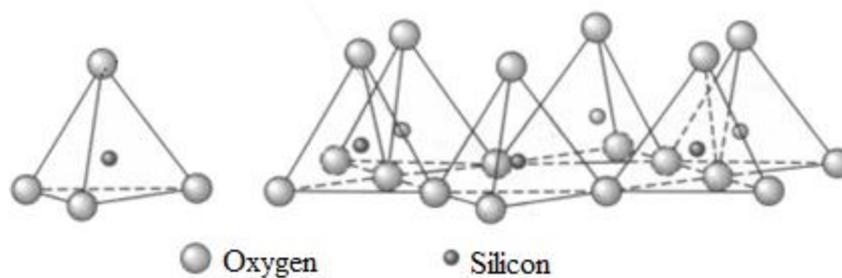
L'argile désigne un matériau naturel composé principalement de minéraux à cristallites très fines (inférieur à 2 $\mu$ m). Elles sont caractérisées par une structure feuilletée (phyllosilicates) ou une structure fibreuse (sépiolite et palygorskite). La Figure I.1 montre une représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2 :1.



**Figure I.1.** Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2 :1 (18)

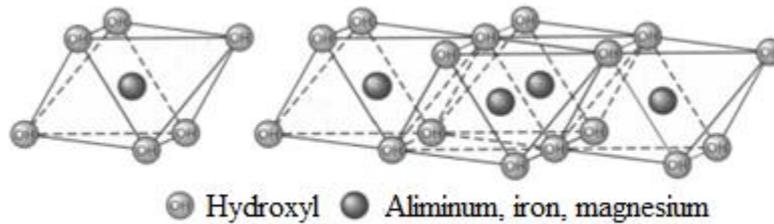
### 1.2.2. Eléments structuraux

✚ **La couche tétraédrique :** les tétraèdres de  $\text{SiO}_4^{4-}$  forment des feuillets infinis bi-dimensionnels dans lesquels un atome de silicium est entouré de 4 atomes d'oxygène (Figure I.2). L'arrangement pseudo hexagonal de six tétraèdres ayant chacun trois sommets en commun avec les tétraèdres voisins conduit à la formation d'une couche tétraédrique (T).



**Figure I.2.** Représentation d'un tétraèdre de silicium et agencement de tétraèdres en couche tétraédrique

✚ **La couche octaédrique :** est constituée par un enchainement d'octaèdres, dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygènes ou des groupements hydroxyles, les centres étant occupés par des ions  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  (Figure I.3).



**Figure I.3.** Représentation d'un octaèdre de silicium et agencement d'octaèdres en couche octaédrique

### I.2.3. Classification des minéraux argileux

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. Elles sont classées en quatre groupes :

✚ **Minéraux à 7 Å:** Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1, qui correspondent au groupe de la kaolinite.

✚ **Minéraux à 10 Å:** Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1, l'épaisseur du feuillet varie de 9.3 à 15 Å. Cette série se divise en deux groupes :

- Groupe avec un espace interfoliaire constant, cas des micas ( $d = 10 \text{ \AA}$ ) avec des cations  $K^+$  dans l'espace interfoliaire.
- Groupe avec un espace interfoliaire qui varie, cas des smectites et des vermiculites avec  $d = 15 \text{ \AA}$ .

✚ **Minéraux à 14 Å:** Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires, c'est le cas des chlorites ;

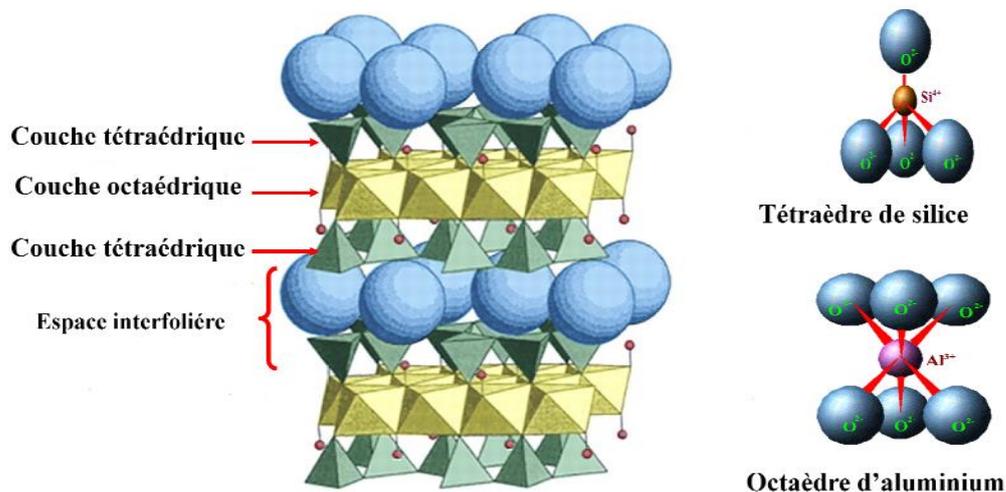
✚ **Minéraux interstratifiés:** L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles, correspondent au groupe du chlorite.

### 1.2.4. La bentonite

La bentonite est une argile naturelle constituée essentiellement de la montmorillonite. Elle est soit sodique soit calcique. Elle se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement.

#### 1.2.4.1. Structure et composition de la bentonite

La bentonite est une alumino-silicate phylliteuse, c'est une smectite avec des feuillets élémentaires de type (2 :1) séparés par des molécules d'eau (voir Figure I.4).

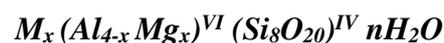


**Figure I.4.** Structure de la bentonite

Le cristal est constitué par une couche médiane d'ion de silicium situé à l'extérieur d'un tétraèdre dont le sommet est occupé par des atomes d'oxygènes.

Les ions aluminiums sont situés à l'intérieur d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par quatre atomes d'oxygènes et deux ions hydroxyles.

La formule générale de la maille élémentaire de la montmorillonite est :



Où: M représente les cations échangeables,

VI : désigne la couche octaédrique

IV : désigne la couche tétraédrique

#### ***1.2.4.2. Les propriétés de la bentonite***

##### ***✚ Propriétés de gonflement***

La principale propriété de la bentonite est son gonflement au contact de l'eau en formant une masse visqueuse. Le phénomène de gonflement est dû, essentiellement, à l'adsorption de la molécule d'eau entre les feuillets de la bentonite en écartant les uns des autres. L'adsorption de l'eau par la bentonite est un processus exothermique qui se manifeste par la formation de liaisons d'hydrogène entre les molécules d'eau, les groupements hydroxyles de la montmorillonite et l'hydratation des cations échangeables (19). Ce gonflement est un fait réversible ; c'est-à-dire, qu'après le séchage de la bentonite gonflée, celle-ci pourra être, ensuite regonflée, à des températures modérées, à condition que l'eau adsorbée soit pure et ne contenant pas des impuretés.

##### ***✚ Capacité d'échange cationique CEC***

C'est une caractéristique très importante pour les argiles où ils ont la propriété de fixer de façon réversible (échangeable) des cations contenus dans les solutions environnantes. Elle est définie comme la quantité de cations monovalents et divalents ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , ou  $\text{Mg}^{2+}$ ) susceptibles d'être substitués par des cations compensateurs pour compenser la charge négative de 100 grammes d'argiles. Cette capacité d'échange cationique est considérée de manière globale et concerne à la fois les cations de l'espace interfoliaire, les cations de surface et de bordure de feuillets. Elle s'exprime en mole d'équivalents (Me) pour 1 kilogramme de matière sèche. Un milliéquivalent (meq) équivaut à la charge d'une millimole de cations adsorbés.

##### ***✚ La surface spécifique***

Les argiles sont largement utilisées comme des adsorbants à cause de leur grande surface spécifique (20) qui comprend la somme de deux surfaces, l'une

externe comprise entre les particules et l'autre interne correspondant à l'espace interfoliaire. Elle est exprimée en  $m^2$  par gramme d'argile. L'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de gonflement plus élevé. La surface spécifique semble être un paramètre très important dans la caractérisation précise de l'argile. En effet, plus le sol est fin plus la surface spécifique est élevée.

### **I.3. Polymères**

Les polymères en solution aqueuse sont d'une très grande variété, ce qui a amené les scientifiques et les industriels à les classer dans différentes catégories en fonction de leurs structures, leurs natures, ou encore leurs applications. Les polymères peuvent être d'origines naturelles ou synthétiques, neutres ou chargés, flexibles ou rigides. Les polymères solubles dans l'eau trouvent divers types d'applications industrielles, c'est pour cette raison que nous avons choisi trois polymères hydrosolubles pour notre étude tels que le poly (N-vinylpyrrolidone), le poly (vinylalcool) et le poly (acrylamide).

#### ***1.3.1. Le poly (N-vinylpyrrolidone)***

Le poly (N-vinylpyrrolidone) (PVP) de monomère N-vinylpyrrolidone est un polymère hydrosoluble, biodégradable, biocompatible et non toxique. Le PVP est principalement obtenu par polymérisation radicalaire en solution (21).

L'une des principales caractéristiques du PVP est sa solubilité universelle dans l'eau ainsi que dans divers solvants organiques, tels que le butanol, le chloroforme et le dichlorométhane (21). La solubilité dans l'eau est attribuée à la présence du groupe lactame polaire dans le fragment pyrrolidone qui augmente le caractère hydrophile du polymère. Les groupes méthylène non polaires rendent la PVP lipophile. Il a été

largement utilisé dans la production pharmaceutique à cause de son excellente solubilité dans tous les solvants classiques (21).

Le PVP trouve également une large application dans les cosmétiques, les aliments, les adhésifs et les textiles (21).

### ***1.3.2. Le poly (vinylalcool)***

Le poly (vinylalcool) (PVA) de monomère vinylalcool est un polymère hydrophile, biodégradable, biocompatible, non toxique et de nature non cancérigène. L'applicabilité du PVA a augmenté dans diverses applications biomédicales, tels que les sutures médicales, les ménisques artificiels, les dispositifs d'administration de médicaments, les lentilles de contact, les implants, etc. Le PVA a également été utilisé dans diverses industries, tels que les aliments, les adhésifs, les peintures, les résines et les industries cosmétiques (22; 23).

### ***1.3.3. Le poly (acrylamide)***

Le poly (acrylamide) de monomère acrylamide est un polymère soluble dans l'eau, biocompatible et non toxique. La présence de groupement amides CONH dans la chaîne de polymère leur confère la solubilité dans l'eau et dans quelques autres solvants polaires.

Le poly (acrylamide) trouve une utilisation répandue dans des processus industriels, tels que la séparation solide-liquide, en tant qu'épaississants, flocculants pour le traitement des eaux, agents de traitement de sol, et dans beaucoup d'applications biomédicales (24).

## **1.4. Les matériaux composites**

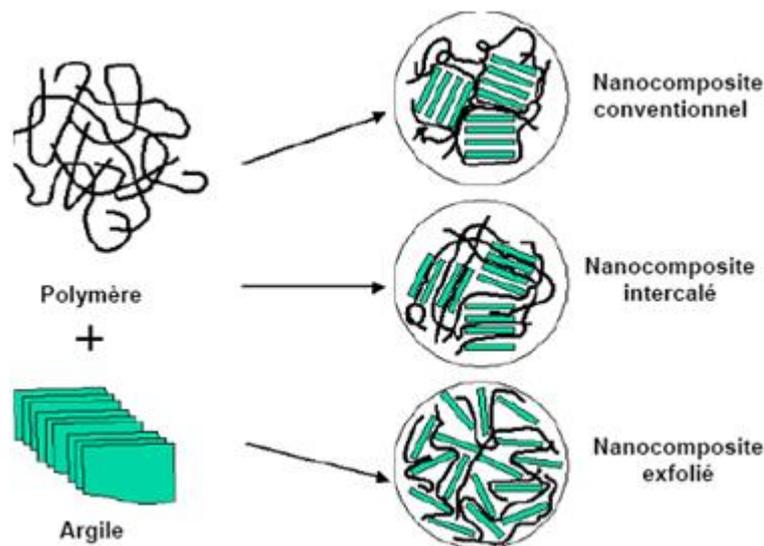
### ***1.4.1. Définitions***

Un nanocomposite provient de la combinaison de deux matériaux (ou plus) à une échelle nanométrique pour former un nouveau produit qui possède les propriétés

combinées des matériaux constitutifs. Une autre approche consiste à le définir comme un matériau à deux phases, dont l'une des phases, au moins, a une dimension à l'échelle du nanomètre ( $10^{-9}$ m).

Parmi les différents types de nanocomposites, ceux à base d'argile et de polymère qui ont connus un développement assez intéressant dans le domaine industrielle. Trois catégories de matériaux polymère/argile sont connues dans la littérature et sont représenté sur la Figure I.5:

- **Les microcomposites (où les composites conventionnels):** dans lesquels les empilements de feuillets gardent leur distance interfoliaire d'origine sans se mélanger à la matrice.
- **Les nanocomposites intercalés :** dans lesquels la distance interfoliaire a été augmentée par l'insertion de polymère. Cependant, les feuillets restent face à face à des distances inférieures à 3 nm.
- **Les nanocomposites exfoliés :** dans lesquels les feuillets sont individualisés et totalement dispersés dans la matrice polymère.



**Figure I.5.** Représentation schématique des différentes morphologies des nanocomposites polymère/argile (25)

#### ***1.4.2. Synthèse de nanocomposites à base d'argile/polymère :***

Plusieurs méthodes d'élaboration ont été utilisées avec succès pour obtenir un nanocomposite (argile/polymère) soit intercalé, soit exfolié. On distingue trois méthodes (26) :

##### ***✚ La polymérisation in-situ :***

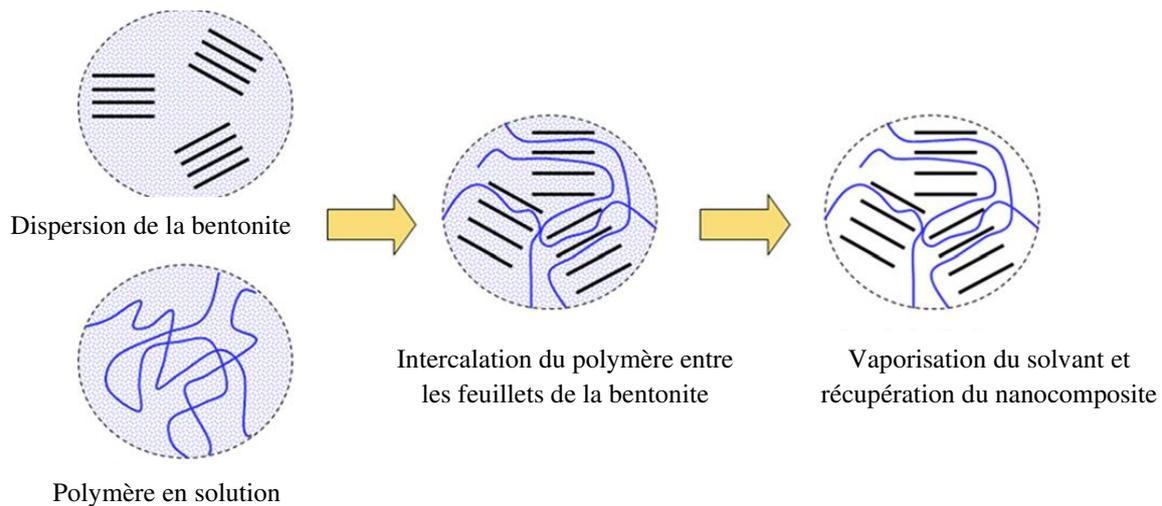
Le principe de cette méthode est de laisser gonfler l'argile organophile dans une solution de monomère, puis un amorceur est ajouté pour amorcer la polymérisation ou bien la polymérisation est déclenchée par chauffage ou par irradiation.

##### ***✚ Voie directe fondue***

Cette méthode repose sur le mélange de la matrice polymère à l'état fondu avec l'argile modifiée ou non modifiée.

##### ***✚ Voie directe en solution***

C'est la méthode utilisée dans notre travail, c'est la plus simple et consiste à mélanger la matrice polymère avec les phyllosilicates en solution dont le procédé est de préparer d'une part le polymère en milieu solvant selon son procédé habituel, et d'autre part, une dispersion d'argile dans ce même solvant. Ensuite, on mélange le tout pour obtenir le nanocomposite. L'intérêt d'une telle méthode est de disperser l'argile dans un solvant adapté, ce qui, grâce à son pouvoir de gonflement, facilite la dispersion des feuillets. Une représentation de l'élaboration des nanocomposites par voie direct en solution est montrée sur la Figure I.6.



**Figure I.6.** Elaboration des nanocomposites par voie direct en solution (26)

### I.5. Processus d'adsorption

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques. Il s'agit d'un transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat (polluant) vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface de l'adsorbant (charbon actif, argile...etc.).

Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide des forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption.

#### I.5.1. Adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption est le type d'adsorption le plus courant, la plupart des procédés d'adsorption séparatives étant basés sur la physisorption. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques de type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals. C'est un phénomène réversible relativement facile ainsi que par son manque de spécificité. L'adsorption est en général très rapide. La chaleur libérée (phénomène exothermique) est de l'ordre de 1 à 10 K cal/mol.

### 1.5.2. Adsorption chimique

Contrairement à l'adsorption physique, l'adsorption chimique est irréversible, qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant.

La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol.

La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption.

### 1.5.3. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. La quantité adsorbée est donnée par la relation suivante:

$$q_t = (C_0 - C_t) \times \frac{V}{m} \quad (1)$$

Ainsi que le pourcentage d'adsorption est calculé selon la relation 2 :

$$\text{adsorption (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

Avec :

$q_t$  : quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$C_0$  : concentration initiale ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$C_e$  : concentrations à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$V$  : volume de l'adsorbat (L)

$m$  : masse de l'adsorbant (g)

### 1.5.4. Effet de la température

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un processus thermique, soit exothermique ou endothermique. La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

La chaleur d'adsorption  $\Delta H$  est donnée par la relation de Van Thoff :

$$\ln k_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (3)$$

Avec:

$$K_c : \text{constant d'équilibre} : K_C = \frac{q_e}{C_e} \quad (4)$$

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

$\Delta S^\circ$  : variation de l'entropie (cal.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)

$C_0$ : concentration initiale de l'adsorbât,

$C_e$ : concentration à l'équilibre de l'adsorbât

T : température (K).

### 1.5.5. Modélisation de la cinétique de l'adsorption

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. Plusieurs modèles cinétiques peuvent être utilisés afin d'exprimer les constantes de vitesse de l'adsorption des solutés sur les solides. Les modèles du pseudo-premier, pseudo- second ordre ont été choisi pour analyser nos résultats.

#### a. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse de sorption à un instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre,  $q_e$ , et la quantité  $q_t$  adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible. La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergreen (27).

- ✓ La forme linéaire du modèle cinétique du pseudo premier ordre :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (5)$$

Où:

$K_1$ : constance de vitesse d'adsorption pour une cinétique du pseudo premier ordre (min<sup>-1</sup>);

$q_e$  : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g) ;

$q_t$  : capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g).

**b. Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre**

L'équation du pseudo second (28) ordre est souvent utilisée pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant. Ce modèle du pseudo second ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible.

✓ La forme linéaire du modèle cinétique du pseudo second ordre :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

$K_2$  : constante de vitesse d'adsorption du pseudo deuxième ordre ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$ ).

**1.5.6. Isothermes d'adsorption**

L'isotherme d'adsorption est un outil simple, mais il joue un rôle très important pour la compréhension des mécanismes d'adsorption et pour accéder au meilleur adsorbant, dans le but d'une application à grand échelle. Nous avons établi les isothermes d'adsorption de colorant sur le meilleur composite en utilisant le modèle de Langmuir et de Freundlich.

Dans ce cas, la quantité adsorbée est calculée selon la formule :

$$q_e = \frac{C_i - C_e}{m} \times V \quad (7)$$

Avec :

$q_e$  : la quantité de colorant adsorbé à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g)

$C_i$  : concentration initiale du colorant (mg/L) ;

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

$V$  : volume de la solution (L);

$m$ : masse de l'adsorbant (g).

### ***1.5.7. Classification des isothermes d'adsorption***

Gilles et *al.* (29) ont proposé les modèles d'adsorption, dont quatre types particuliers sont maintenant considérés comme les quatre formes principales d'isothermes généralement observées (Figure I.7) (30). Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions, entre l'adsorbat et l'adsorbant, dont les plus importantes sont les suivantes :

- la forme de l'isotherme ;
- l'existence de paliers sur les isothermes ;
- le type d'adsorption (mono ou polymoléculaire) ;
- l'orientation des molécules adsorbées.

#### **a. Classe S**

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut.

#### **b. Classe L**

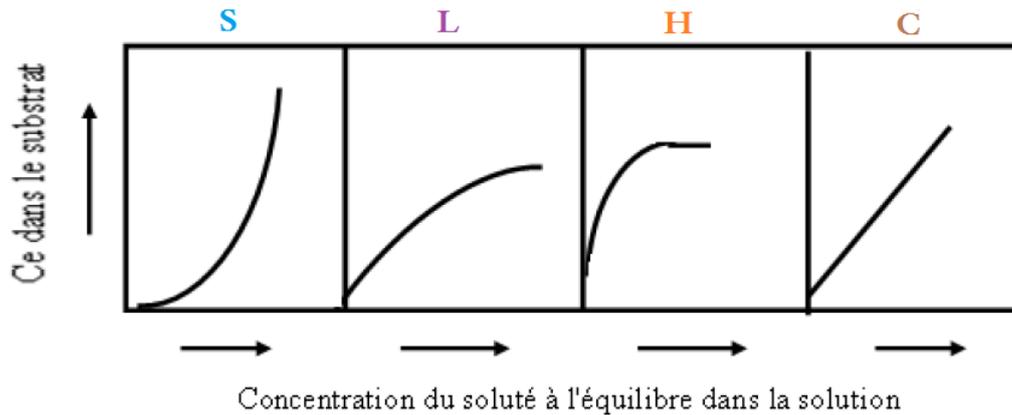
Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas, qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption.

#### **c. Classe H**

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution.

#### **d. Classe C**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier.



**Figure I.7.** Classes des isothermes d'après Gilles et al (29)

S : Sigmoide ; L : Langmuir ; H : Haute affinité ; C : partition Constante

### 1.5.8. Modélisation des isothermes

#### a. Modèle de Langmuir

La théorie de Langmuir (31) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes:

- ✓ L'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie;
- ✓ l'adsorption se produit en monocouche;
- ✓ Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface;
- ✓ La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption);
- ✓ le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.

Le modèle de Langmuir est représenté par la relation suivante:

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

Où :

$q_m$ : La quantité d'adsorption maximale en mg/g.

$K_L$ : La constante d'équilibre d'adsorption dite constante de Langmuir en L/mg.

Pour obtenir ces deux paramètres d'équilibre du modèle Langmuir, une version de linéarisation peut être envisagée.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m \cdot K_L} \times \frac{1}{C_e} \quad (9)$$

La droite représentée  $1/q_e$  en fct de  $1/C_e$  a une pente  $1/q_m \cdot K_L$  et une ordonnée à l'origine  $1/q_m$ .

**b. Modèle de Freundlich :**

Le modèle de Freundlich (32) est basé sur une équation empirique traduisant une variation des énergies avec la quantité adsorbée. Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites d'adsorption.

On considère qu'il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption multicouche avec possible interactions entre les molécules adsorbées (33).

Les isothermes d'adsorption de Freundlich peuvent être décrites par la relation :

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

$K_F$  : constante d'équilibre d'adsorption selon Freundlich ( $\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$ ),

$n$  : coefficient de l'équation de Freundlich,

$q$  : quantité adsorbée par masse d'adsorbant (mg/g),

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

L'introduction du logarithme népérien à température fixée permet d'obtenir la forme linéaire et  $K_F$  et  $1/n$  sont des constantes de Freundlich qui caractérisent l'isotherme d'adsorption :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (11)$$

C'est une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln K_F$ .

Les valeurs du paramètre d'intensité  $n$  indiquent que (34; 35):

- ✓ Lorsque  $n = 1$ , l'adsorption est linéaire, c'est à dire que les sites sont homogènes et qu'il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées.
- ✓ Lorsque  $n < 1$ , le processus d'adsorption est de nature chimique.
- ✓ Et lorsque  $n > 1$ , le processus d'adsorption est de nature physique.

### **I.6. Adsorption des colorants sur les argiles**

Une attention croissante sur l'utilisation de la bentonite dans le traitement des eaux offre actuellement un moyen très intéressant de dépollution. En outre, elle est abondante, peu coûteuse et disponible dans de nombreux pays. La bentonite est l'argile la plus utilisée dans la préparation d'organo-argiles pour le traitement des eaux usées de colorants (36; 37; 38).

La bentonite de Maghnia est l'un des minéraux très riche en montmorillonite extraite du gisement de Hammam Boughrara située au Nord Ouest de la wilaya de Tlemcen. En raison des ces propriétés intéressantes, comme sa grande surface spécifique, une capacité d'échange cationique élevée, elle a fait l'étude de plusieurs travaux dans le domaine de l'adsorption.

Benguella *et al.* (37) ont utilisé la bentonite de Maghnia pour l'élimination de trois colorants textiles : le jaune de bezanyl, le rouge de bezanyl et le vert de nylomine. Ils ont montré une efficacité de la bentonite de Maghnia pour diminuer la pollution des eaux des rejets textiles à température ambiante et le pH du milieu.

Makhoukhi *et al.* (39) ont aussi utilisé à la bentonite de Maghnia comme adsorbant pour les colorants anioniques bleu, orange et rouge de télon. Ils ont modifié sa surface par l'ajout de différents surfactants cationiques (para, meta et ortho) bis-imidazolium ; une amélioration de la rétention des trois colorants a été remarqué par les bentonites modifiés par rapport à la bentonite naturel, avec une meilleur rétention du colorant orange de télon par rapport au bleu et rouge atteignant 128,23 mg/g pour l'orange,

102,57 mg/g, 88,45 mg/g pour le rouge et le bleu respectivement en utilisant le para-bis-imidazolium.

Bouزيد et *al.* (38) ont modifié la surface de la bentonite de Maghnia par deux surfactants methyltriphenyl phosphonium Bromide et le n-hexyltriphenyl phosphonium bromide puis elle a été utilisée pour la rétention du colorant Orange II. L'efficacité d'adsorption a atteint 55 % après 30 min d'agitation à température ambiante et pH = 6,5 pour les deux bentonites modifiées.

D'autres travaux (40; 41; 42) montrent l'amélioration de la rétention des polluants par des argiles modifiés par rapport à l'argile seule.

### **I.7. Adsorption des colorants sur les composites polymère/bentonite**

La modification de la surface des minéraux argileux est devenue de plus en plus importante pour améliorer les applications pratiques des argiles et des minéraux argileux. La modification de surface par des polymères s'avère être l'une des méthodes les plus efficaces, car les propriétés de surface peuvent être largement modifiées par divers polymères fonctionnels.

Le poly (vinylpyrrolidone), le poly (alcool vinylique) et le poly (acrylamide) sont des polymères hydrosolubles et biodégradables. La préparation des composites à base de PVP, PVA ou PAM et d'argile ont fait l'objet de nombreuses recherches, car ces polymères sont très efficaces pour la stabilisation des agrégats naturels du sol.

La majorité des études citées dans la littérature ont utilisé le poly (vinylalcool) pour la préparation des hydrogels utilisés pour la rétention des polluants organiques comme les colorants (43; 44) et les métaux lourds (45).

Turhan et *al.* (46) ont préparés et caractérisé un nanocomposite à base de la bentonite modifiée par un surfactant et le poly (vinylalcool), par analyse DRX, ils ont montré

une dispersion homogène de la bentonite modifiée sur la matrice du polymère, mais aucune application n'a été marquée par ce nanocomposite.

Guixia et *al.* (47) ont préparé un composite à base de la bentonite et le poly (acrylamide) par polymérisation in situ de l'acrylamide entre les feuillets de la bentonite et ils ont montré que la polymérisation de l'acrylamide a détruit la structure de la bentonite, ce qui a entraîné un réseau cristallin confusionnel qui peut être due à la réticulation dans le composite bentonite/poly (acrylamide). Ce dernier a été utilisé pour la rétention du cuivre (II). Une amélioration de la quantité adsorbée a été observée par ce composite atteignant 32,81 mg/g alors que la bentonite seule qui a atteint 29,43 mg/g à pH = 6,2.

Anirudhan et *al.* (48) ont préparé le composite poly (acrylamide)/bentonite d'une structure intercalée par polymérisation du monomère pour être utilisé pour la rétention des colorants basiques : vert de malachite, bleu de méthylène, mauve de cristal dont l'efficacité d'adsorption des trois colorants a atteint 99 %.

Le composite PVP/bentonite a été utilisé pour la rétention des métaux lourds pour la première fois par notre équipe (40) où ils ont trouvé des résultats satisfaisants pour la rétention du cuivre.

Dans cette étude, nous allons décrire la préparation des composites à base de la bentonite sodique et les polymères PVP, PVA et PAM par la méthode directe en solution, puis les appliquer à la rétention des colorants anioniques et cationiques.

## **I.8. Conclusion**

En conclusion de la partie bibliographique, la bentonite est un adsorbant très abondant et très utilisé dans le domaine d'adsorption des polluants organiques. La modification de sa surface par des chaînes alkyle ou des polymères lui apporte des propriétés intéressantes et améliore sa capacité d'adsorption.

La modification de la bentonite par le poly (N-vinylpyrrolidone) a fait l'objet de plusieurs études, mais ce composite n'a pas été utilisé pour la décoloration des eaux usées.

---

*Chapitre II :*  
*Méthodologie des expériences*

---

## II.1. Introduction

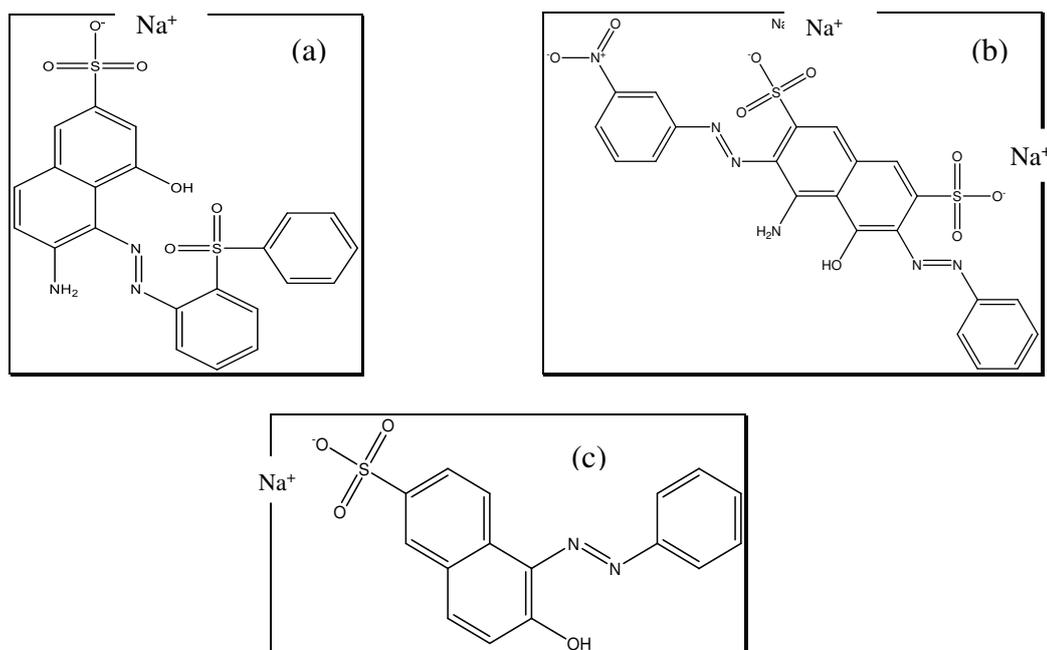
Nous présenterons dans ce chapitre les expériences effectués du phénomène d'adsorption des colorants. Les paramètres étudiés sont : la cinétique, l'effet de pH, les modèles cinétique, les isothermes, l'effet de la masse d'adsorbat, l'effet de la vitesse d'agitation et l'étude thermodynamique.

Puis nous décrivons la synthèse du poly (N-vinylpyrrolidone) par la polymérisation radicalaire conventionnelle et l'analyse du polymère obtenu par spectroscopie infrarouge (IR), résonance magnétique nucléaire (RMN) et par chromatographie d'exclusion stérique (SEC).

## II.2. Les adsorbats utilisés

### II.2.1. Les colorants anioniques

Les colorants de télon : bleu, orange et rouge utilisés dans notre étude ont été fournis par Sigma Aldrich. Les structures chimiques des trois colorants sont représentées sur la Figure II.1 et les propriétés des colorants sont regroupées dans le tableau II.1.



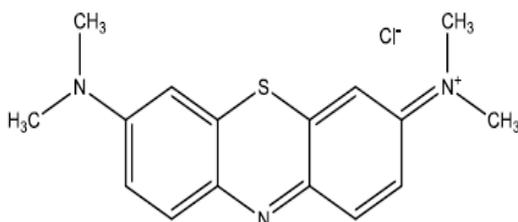
**Figure II.1.** Structures des colorants anioniques  
 (a) rouge de télon, (b) bleu de télon, (c) orange de télon

**Tableau II.1.** Propriétés des colorants anioniques

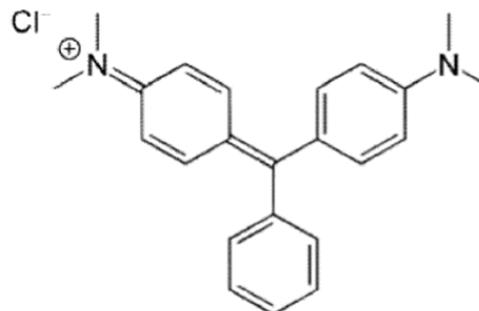
Colorants	Abréviation	Formule brute	Masse molaire (g.mole <sup>-1</sup> )	Etat physique
bleu de télon	BT	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> N <sub>6</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>9</sub> S <sub>2</sub>	616,49	poudre bleu
orange de télon	OT	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> NaO <sub>4</sub> S	350,32	poudre orange
rouge de télon	RT	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> NaO <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	505,5	poudre rouge

### II.2.2. Les colorants cationiques

Le bleu de méthylène et le vert de malachite ont été choisis comme colorants cationiques, qui sont fournis par Sigma Aldrich. Les structures des deux colorants sont représentées sur les Figures II.2 et II.3. Le tableau II.2 résume les propriétés de bleu de méthylène et le vert de malachite



**Figure II.2.** Structure de bleu de méthylène



**Figure II.3.** Structure du vert de malachite

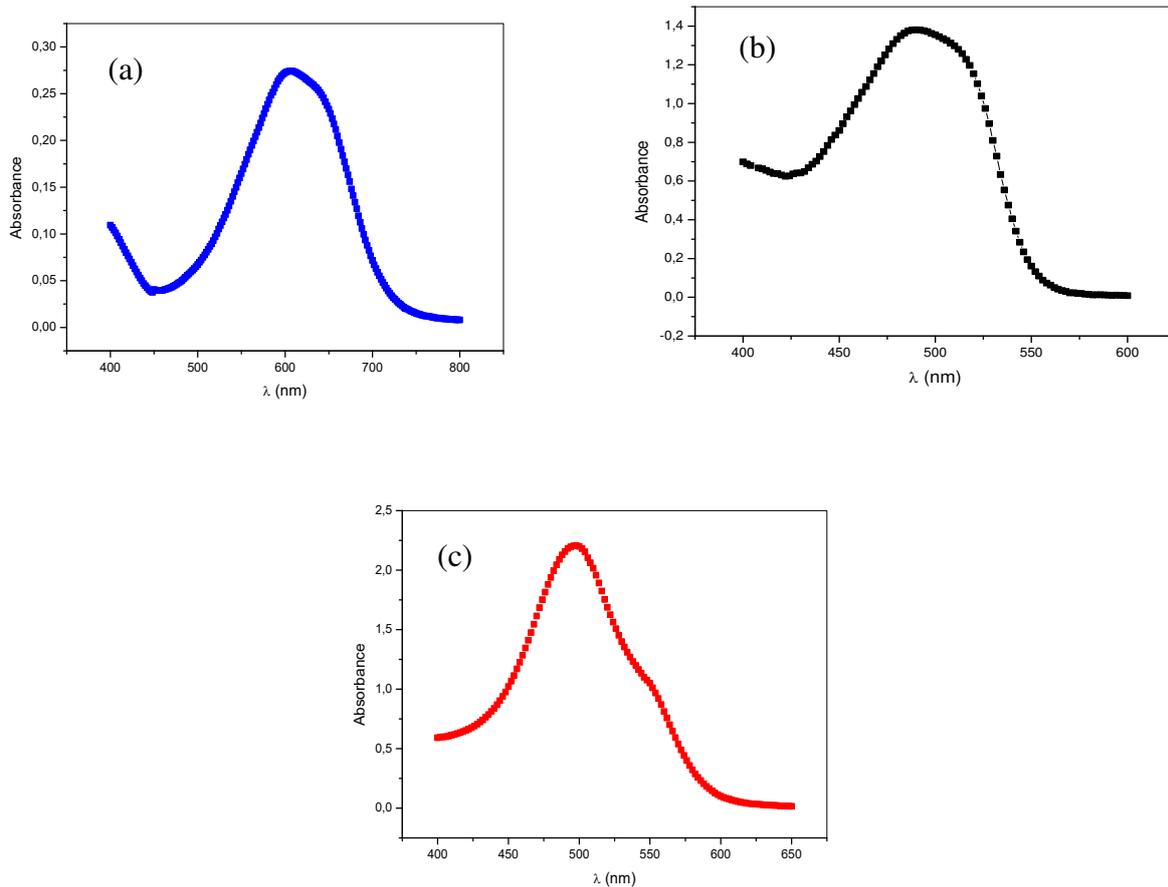
**Tableau II.2.** Propriétés des colorants cationiques

Colorants	Abréviation	Formule brute	Masse molaire (g.mole <sup>-1</sup> )	Etat physique
bleu de méthylène	BM	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> ClS	319,85	Poudre vert foncé
vert de malachite	VM	C <sub>23</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O	364,911	solide cristallin, vert foncé,

### II.3. Spectrophotométrie Visible des colorants

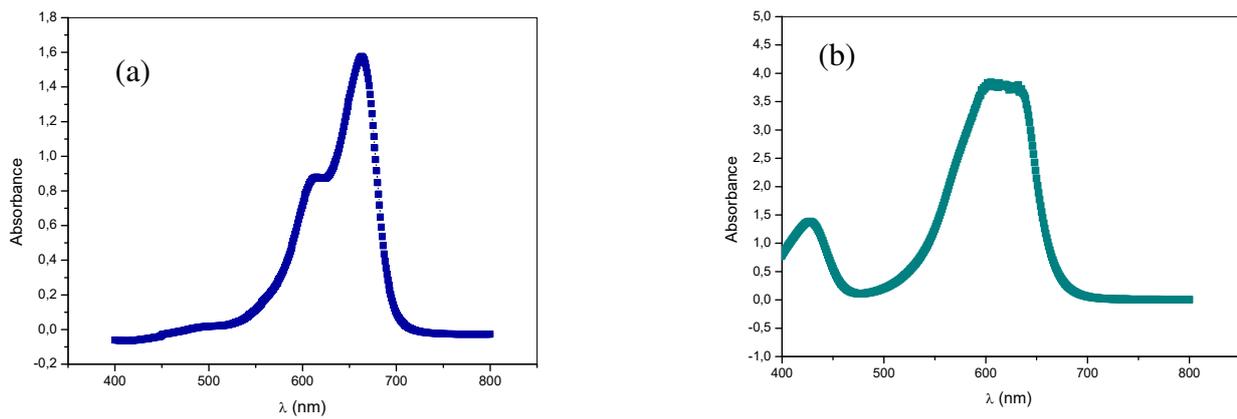
Avant d'entamer les équilibres d'adsorption des colorants, la détermination de  $\lambda_{\max}$  pour laquelle l'absorbance est maximale a été déterminée. La vérification de la loi de Beer-Lambert pour un domaine de concentration a été réalisée. Les solutions mères des colorants utilisés sont préparées à une concentration  $1\text{g.L}^{-1}$ .

Afin de déterminer la longueur d'onde maximale pour chaque colorant, des solutions préparées ont été faites par dilution à partir de solutions mères (colorants à  $1000\text{ mg.L}^{-1}$ ). Les courbes pour déterminer  $\lambda_{\max}$  sont représentées sur les Figures II.5 et II.6.



**Figure II.5.** Détermination de  $\lambda_{\max}$  des colorants anioniques

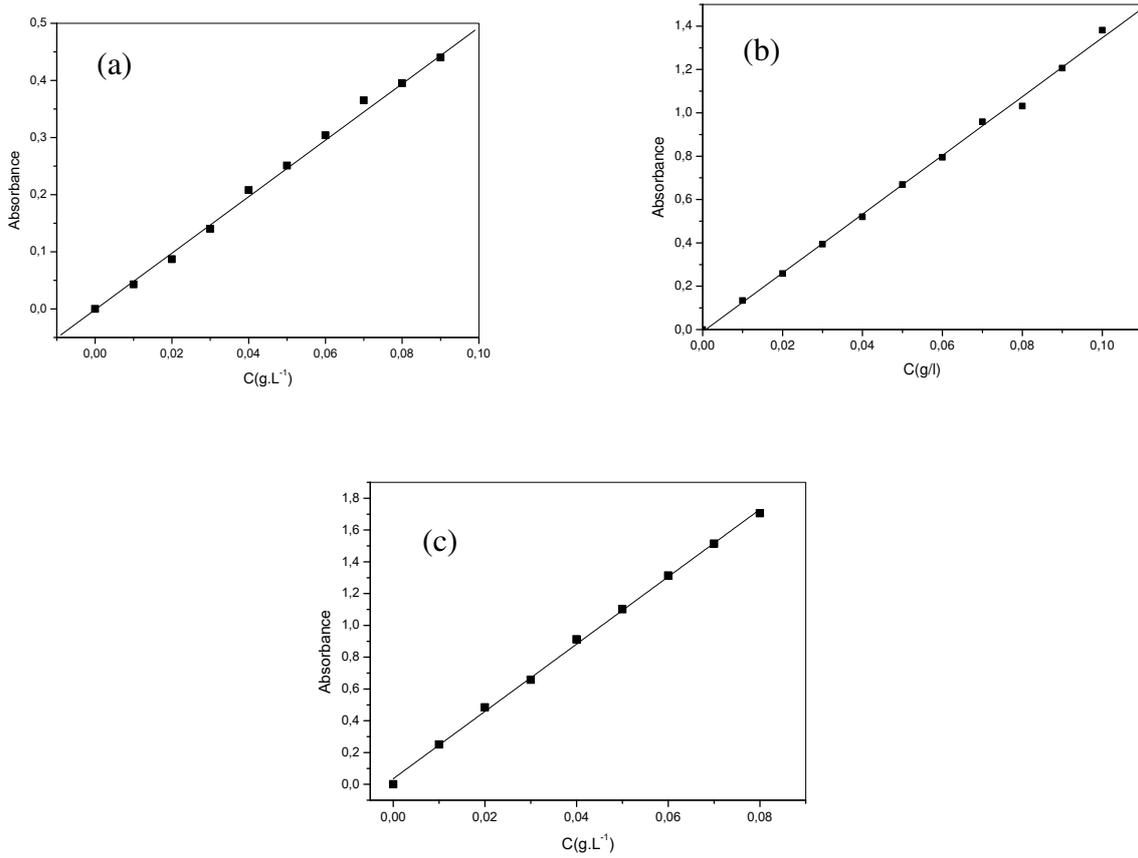
(a) BT, (b) OT, (c) RT



**Figure II.6.** Détermination de  $\lambda_{\max}$  des colorants cationiques

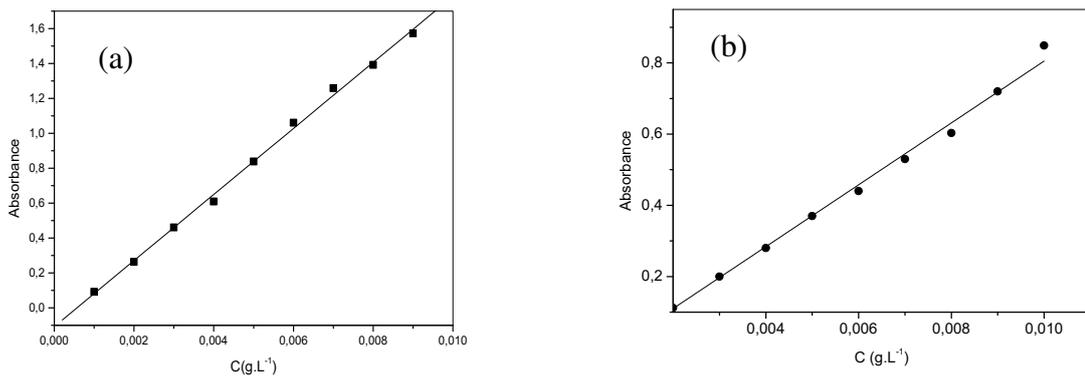
(a) BM, (b) VM

En se basant sur ces résultats, le procédé de l'établissement des courbes d'étalonnage pour les cinq colorants est effectué, afin de déterminer le domaine de concentration, dans lequel la loi de Beer-Lambert sera respectée (obtention d'une droite), des courbes d'étalonnages  $A = f(C)$  sont tracées (les Figures II.7 et II.8). Les pentes des droites représentent une constante égale à  $(\epsilon.l)$ , avec  $\epsilon$  est le coefficient d'extinction molaire pour chaque colorant.



**Figure II.7.** Courbes d'étalonnages de colorants anioniques

(a) BT, (b) OT, (c) RT



**Figure II.8.** Courbes d'étalonnage des colorants cationiques

(a) BM, (b) VM

Les longueurs d'onde maximales pour chaque colorant et les coefficients d'extinction molaires sont regroupées dans le tableau II.3.

**Tableau II.3.** Valeurs de la longueur d'onde maximale pour les colorants étudiés

Colorants	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\varepsilon$ (cm <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> .L)	R <sup>2</sup>
<b>bleu de télon</b>	608	4,78	0,99
<b>orange de télon</b>	490	13,41	0,99
<b>rouge de télon</b>	498	21,27	0,99
<b>bleu de méthylène</b>	663	189,22	0,99
<b>vert de malachite</b>	617	92,30	0,99

## II.4. méthodologies des expériences

### II.4.1. Expériences de type « batch »

Dans une série de flacons, l'adsorbant est mis en contact avec la solution du colorant. Pour chaque colorant (bleu, orange et rouge de télon, bleu de méthylène et vert de malachite), nous avons traité des volumes de solution identiques 50 mL et de concentrations en colorant égales à 50 mg/L. Le mélange est agité avec une vitesse d'agitation égale à 450 rpm à une température ambiante. La concentration résiduelle du colorant a été déduite à partir de la loi de Beer-Lambert en mesurant l'absorbance.

### II.4.2. Effet du temps de contact

L'influence du temps contribue à déterminer le temps d'équilibre de la réaction et la cinétique d'adsorption qui est l'un des facteurs les plus importants de point de vue économique pour les systèmes de traitement des eaux polluées.

### II.4.3. Effet du pH

Le pH du milieu joue un rôle très important dans le processus d'adsorption. Il impose directement la charge superficielle des solides et celle du soluté. L'influence

du pH sur l'adsorption des colorants a été étudiée sous la même procédure en système batch, en ajustant le pH initial des solutions des colorants en utilisant les solutions de NaOH (0,01 M ou 1 M) et HCl (0,01 M ou 1 M) pour les différentes valeurs de pH étudiées [2-11].

#### ***II.4.5. Effet de la concentration initiale de la solution***

L'effet de la concentration initiale en colorant a été étudié en agitant 50 mL de solutions de colorant, au meilleur pH, avec 50 mg du composite et à température ambiante à une vitesse égale à 450 rpm. Les concentrations choisies sont : 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 et 100 mg/L.

#### ***II.4.6. Effet de la température***

L'influence de la température a été étudiée avec des solutions de colorants de concentrations égales à 50 mg/L, plongées dans un bain pour garder la température étudiée constante. 50 mg d'adsorbant a été ajouté et le mélange est agité avec une vitesse égale à 450 rpm. L'adsorption a été étudiée aux températures suivantes: 23, 35, 45, et 55 °C.

#### ***II.4.7. Effet de la quantité initiale du composite***

L'effet de la masse initiale du composite a été étudié au meilleur pH, à température ambiante, à une vitesse de 450 rpm et à une concentration de 50 mg/L. Les masses du composite utilisées sont 10, 25, 50, 100, 150, 200 mg. L'effet de la quantité initiale du composite ajouté a été réalisé seulement pour le meilleur adsorbant et adsorbat.

#### ***II.4.8. Effet de la vitesse d'agitation***

La vitesse d'agitation joue un rôle important dans le transfert des molécules de soluté vers l'adsorbant. L'expérience a été réalisée en système batch; en mélangeant 50 mg d'adsorbant avec 50 mL des solutions de colorants d'une concentration de 50

mg/L, en faisant varier la vitesse d'agitation de 150 à 750 rpm à une température ambiante.

## II.5. Détermination des propriétés physiques de la bentonite

### II.5.1. Détermination de la CEC

La méthode de déplacement des cations échangeables par l'ion Hexamine Cobalt III Chloride  $[(\text{Co}[\text{NH}_3]_6)^{3+} \text{Cl}_2]$  a été choisie du fait de sa simplicité et de sa rapidité aussi cette ion a un pouvoir de déplacement très élevé de l'ensemble des cations échangeables.

Pour cela, 1 g de la bentonite sodique est mis en contact avec 15 mL de solution de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$  de concentration 0,05 N. Le mélange est agité durant 2 heures, puis centrifugé pendant 1 heure. Le cobalt (II) dans le surnageant est dosé par spectrophotomètre UV-visible. La concentration finale de cobalt (II) est déterminée en se référant à une droite d'étalonnage établie à partir de solutions étalons à une longueur d'onde maximale de 474 nm (**Annexe. page 147**). La CEC est calculée par la formule :

$$CEC = (C_i - C_f) \cdot \left(\frac{V}{m}\right) \cdot 100 \quad (\text{II.1})$$

Avec ; CEC : exprimée en meq/100 g d'échantillon,

$C_i$  : concentration initiale exprimée en normalité = 0,05 N,

$C_f$  : concentration finale (déterminée à partir de l'absorbance à 473 nm),

V : volume de solution en mL (V = 15 mL),

m : masse d'échantillon en grammes (dans notre cas m = 1 g).

### II.5.2. Taux d'humidité

La différence du poids de l'échantillon frais ( $m_0$ ) et du poids de l'échantillon sec ( $m_1$ ) nous permet de calculer le poids d'eau évaporée. Celui-ci rapporté en pourcentage du poids de l'échantillon frais donne le taux d'humidité.

10 g d'argile ( $m_0$ ) a été séché dans une étuve à température réglée entre 100 °C et 120 °C pendant une heure. L'échantillon séché est mis dans un dessiccateur puis repesé froid ( $m_1$ ). L'opération est répétée jusqu'à l'obtenir d'un poids constant.

L'humidité est donnée donc par la formule :

$$H (\%) = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100 \quad (\text{II.2})$$

Où :  $m_0$  : la masse initiale de la bentonite

$m_1$  : la masse finale de la bentonite

### II.5.3. Etude de gonflement

Une éprouvette graduée a été remplie avec 50 mL d'eau distillée et ajouté 0,5 g d'argile. Après 45 minutes, 0,5 g de la bentonite a été ajoutée. Après 2 heures, on relève le volume occupé dans l'éprouvette par la bentonite gonflée. L'indice de gonflement est calculé selon la formule (II.3)

$$IG (\%) = \frac{(\text{Volume de gonflement} \times 50)}{(50 - \text{humidité})} \times 100 \quad (\text{II.3})$$

### II.5.4. Détermination de la charge nulle

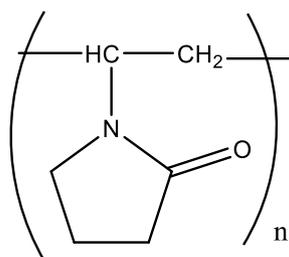
La méthode d'écrite par Ferrero-Garcia et *al.* (49) et Sontheime et *al.* (50) a été utilisée pour déterminer le PZC de la bentonite sodique.

Cette méthode consiste à ajuster le pH des solutions à différentes valeurs. On y ajoute 0,1 g de la bentonite à chaque solution de volume 20 mL à  $T = 23$  °C. Le pH final est déterminé après 24 h d'agitation.

## II.6. Les polymères utilisés

### II.6.1. Le PVP

Le PVP de structure chimique présenté sur la Figure II.9 a été synthétisé par voie radicalaire en présence de l'AIBN comme amorceur.



**Figure II.9.** Structure chimique de poly (N-vinylpyrrolidone)

#### II.6.1.1. Synthèse du poly (N-vinylpyrrolidone)

La polymérisation radicalaire classique est une des méthodes de polymérisation la plus utilisée industriellement. Sa facilité de mise en œuvre selon de multiples possibilités (en masse, en solvant ou en milieu aqueux dispersé), à des températures modérées.

C'est un processus de polymérisation en chaîne faisant intervenir un radical comme centre actif propageant. Elle se décompose en plusieurs étapes simultanées: *l'amorçage, la propagation, la terminaison et le transfert.*

L'objectif de cette partie est de préparer par voie radicalaire le poly (N-vinylpyrrolidone) en utilisant comme amorceur l'azobisisobutyronitrile (AIBN).

La polymérisation radicalaire classique ou conventionnelle du N-vinylpyrrolidone a été largement décrite dans la littérature (51; 52).

- ***Synthèse du poly (N-vinylpyrrolidone) par voie radicalaire conventionnelle***

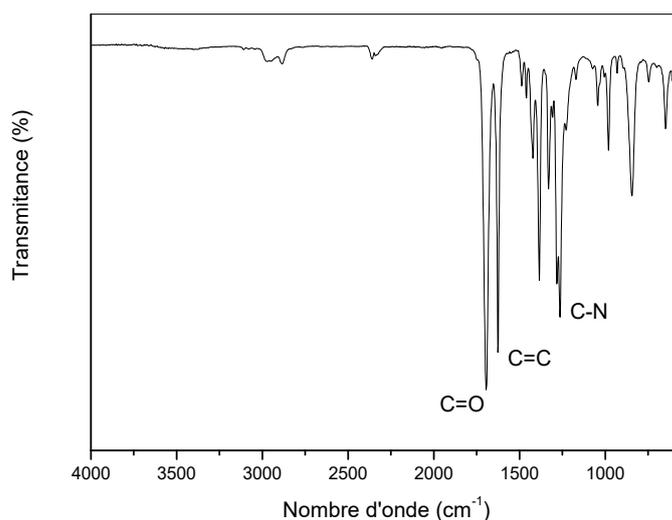
Suivant le protocole décrit par Torchilin et *al.* (53), la réaction de polymérisation a été effectuée dans un ballon tricol de 100 mL surmonté d'un réfrigérant, contenant 2,71 mL du monomère N-vinylpyrrolidone préalablement distillé et 10 mL de 1,4-dioxane. Ce mélange est mis sous barbotage d'azote pendant 20 min avant l'ajout de 0,246 g d'azobisisobutyronitrile. Le mélange est mis sous agitation, sous reflux à 70 °C.

Après une durée de 1 heure, le mélange réactionnel est arrêté par ajout de méthanol. La solution est évaporé à l'aide d'un rota-vapeur, puis le produit obtenu est purifié par précipitation dans l'éther diéthylique, puis filtré sous vide afin de récupérer le polymère. Le rendement du polymère obtenu sous forme d'une poudre après séchage s'élève à 92,87 %.

### II.6.1.2. Caractérisation du poly (N-vinylpyrrolidone) synthétisé

#### a. Analyse par spectroscopie IR

L'examen des spectres du PVP et son monomère sont représentés respectivement dans la Figure II.10 et II.11.



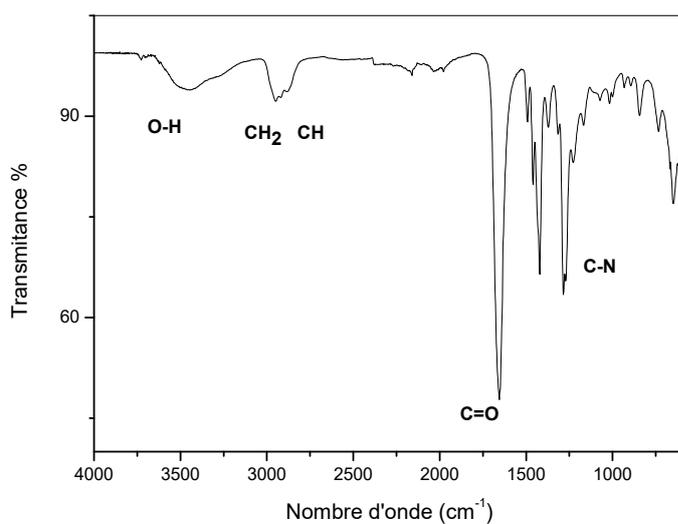
**Figure II.10.** Spectre IR du N-VP

Le spectre IR (Figure II.10) du monomère N-VP relève les principales bandes caractéristiques suivantes:

- Une bande d'absorption à  $1693\text{ cm}^{-1}$  qui correspond au groupement carbonyle C=O.
- Une bande d'absorption à  $1630\text{ cm}^{-1}$  et  $980\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la double liaison du groupement vinylique du monomère C=C.
- Une bande d'absorption relative à la liaison C-N à  $1277\text{ cm}^{-1}$ .

L'examen du spectre IR du PVP synthétisé (Figure II.11) permet d'observer les principales bandes caractéristiques de la chaîne polymère :

- Une bande d'absorption large à  $3478\text{ cm}^{-1}$  correspondant au groupe hydroxyle OH.
- Une bande de vibration et de déformation à  $1423\text{ cm}^{-1}$  et  $845\text{ cm}^{-1}$  de la liaison  $\text{CH}_2$ .
- Une bande très intense caractéristique de  $\text{C}=\text{O}$  apparaît à  $1642\text{ cm}^{-1}$ .
- Une bande d'absorption intense à  $1277\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la liaison  $\text{C}-\text{N}$ .
- Apparition de bande de vibration entre  $2980\text{-}2855\text{ cm}^{-1}$  correspondant à l'adsorption des bandes  $\text{CH}$  et  $\text{CH}_2$  aliphatiques.

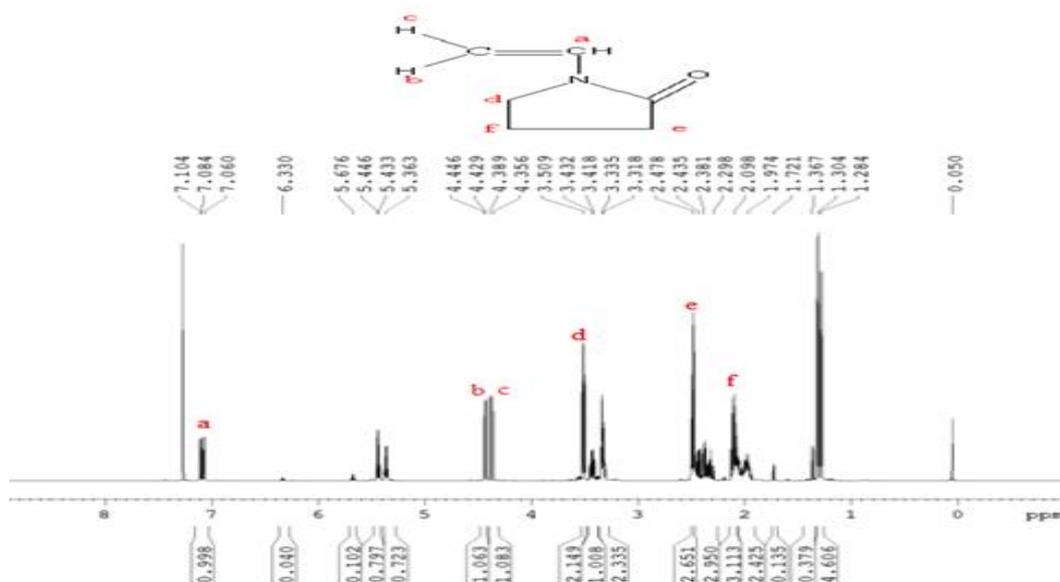


**Figure II.11.** Spectre IR du PVP

A titre comparatif, l'analyse du spectre du polymère synthétisé permet clairement la mise en évidence de la disparition de la bande de vibration correspondant à la double liaison vinylique à  $1630\text{ cm}^{-1}$ .

**b. Analyse par résonance magnétique nucléaire du proton (RMN <sup>1</sup>H)**

Le spectre RMN <sup>1</sup>H du monomère le N-vinylpyrrolidone (Figure II.12) réalisé dans du chloroforme permet d'observer les différents signaux correspondants aux protons du monomère et s'assurer de sa qualité.



**Figure II.12.** Spectre RMN <sup>1</sup>H du N-vinylpyrrolidone dans le CDCl<sub>3</sub>.

Les différents types de protons du monomère résonnant en RMN <sup>1</sup>H sont signalés par des lettres sur le schéma de la Figure II.12. L'attribution des différents pics est détaillée dans le tableau II.4.

**Tableau II.4.** Analyse RMN <sup>1</sup>H de la N-vinylpyrrolidone dans le CDCl<sub>3</sub>.

Type de protons	f	e	d	c	b	a
Déplacement Chimique (ppm)	2,1(m)	2,45 (t)	3,48 (t)	4,34 (d)	4,45 (d)	7,08 (dd)

m : multiplet, t : triplet, dd : doublet de doublet

Le spectre RMN <sup>1</sup>H du poly (N-vinylpyrrolidone) synthétisé par voie radicalaire est présenté sur la Figure II.13. Le spectre indique la présence des principaux signaux et déplacements chimiques relatifs aux groupements d'atome d'hydrogène du polymère.



**Figure II.13.** Spectre RMN  $^1\text{H}$  du N-vinylpyrrolidone dans le  $\text{CDCl}_3$ .

Le spectre montre la disparition des protons vinyliques caractéristiques du monomère qui se situent à 7,08 ppm et entre 4,45 – 4,34 ppm. Parallèlement, l'apparition des protons caractéristiques de la chaîne du polymère sous forme de signal large est observée entre 1,4 et 3,7 ppm. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par Haaf et *al.* (52), l'attribution de ces signaux est proposée dans le tableau II.5.

**Tableau II.5.** Analyse RMN  $^1\text{H}$  du PVP dans le  $\text{CDCl}_3$

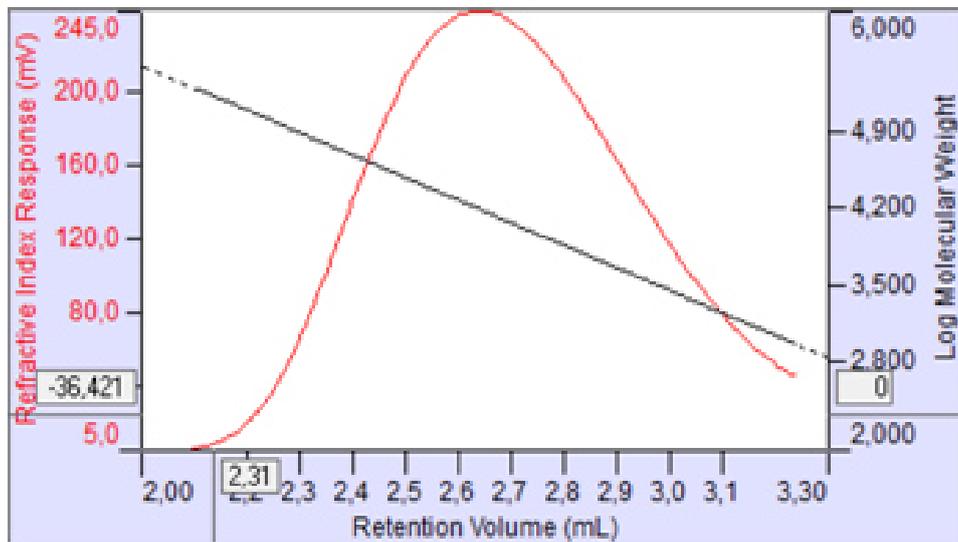
Type de protons	a	b	c	d	e	f	g	h
Déplacement								
Chimique (ppm)	3,91- 3,70	3,26- 3,19	2,37	2,19	2,06	1,98	1,66	1,41

Sur le spectre du polymère de la Figure II.13, nous pouvons constater également les signaux des protons de l'extrémité du polymère correspondant au fragment de l'initiateur AIBN à 1,6 et 1,9 ppm.

### c. Analyse par chromatographie d'exclusion stérique

L'analyse par chromatographie d'exclusion stérique du PVP synthétisé permet de déterminer la masse molaire moyenne en nombre ( $M_n$ ), la masse molaire en poids ( $M_w$ ), et l'indice de polydispersité (IP). L'analyse a été effectuée en utilisant la

diméthylmormamide (DMF) comme éluant et le poly (oxyde d'éthylène) comme étalon.



**Figure II.14.** Chromatogramme du polyvinylpyrrolidone dans la DMF

Le chromatogramme illustré sur la Figure II.14 du poly (N-vinylpyrrolidone) synthétisé présente une distribution modale de masses moléculaires, correspondant par conséquent, à un seul type du produit qui est le poly (N-vinylpyrrolidone).

Les différentes masses molaires en nombre et en poids de polymère ainsi que l'indice de polydispersité (IP) sont représentés dans le tableau II.6.

**Tableau II.6.** Analyse CES du PVP synthétisé par voie radicalaire dans la DMF

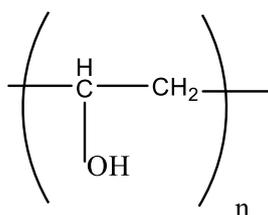
Expérience	$M_w(\text{CES})$	$M_n(\text{CES})$	IP
PVP	20 300	6 300	3,2

Les résultats obtenus montrent que le phénomène de couplage est important, d'où la masse en poids élevée et par conséquent un indice de polydispersité élevé ( $I_p = 3,2$ ).

### II.6.2. Le PVA

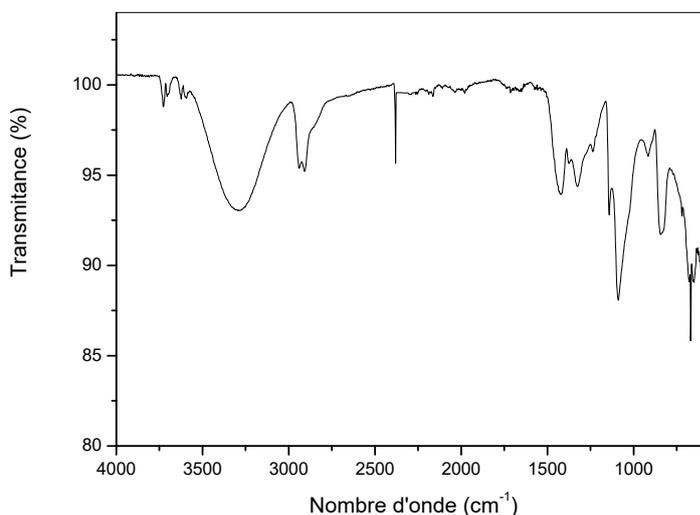
Le PVA utilisé pour la préparation des composites est fourni par sigma Aldrich, de masse molaire moyenne compris entre 30 000 et 50 000 g/mol, avec un

taux d'hydrolyse égale à 90 %. La structure chimique de PVA est représentée sur la Figure II.15.



**Figure II.15.** Structure chimique de poly (vinylalcool)

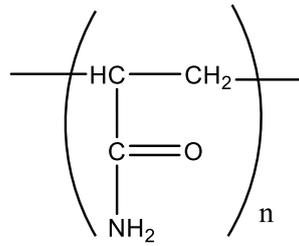
Le spectre FTIR du PVA (Figure II.16) montre la bande d'absorption autour de 3293  $\text{cm}^{-1}$  du groupe hydroxyle. Les bandes autour de 2933 et 2900  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à l'étirement asymétrique et symétrique des groupes  $\text{CH}_2$ , respectivement. Les pics à 1426 et 1329  $\text{cm}^{-1}$  peuvent être attribués à la flexion et au basculement de C-H, respectivement et à l'étirement C – O à 1092  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure II.16.** Spectre IR du PVA

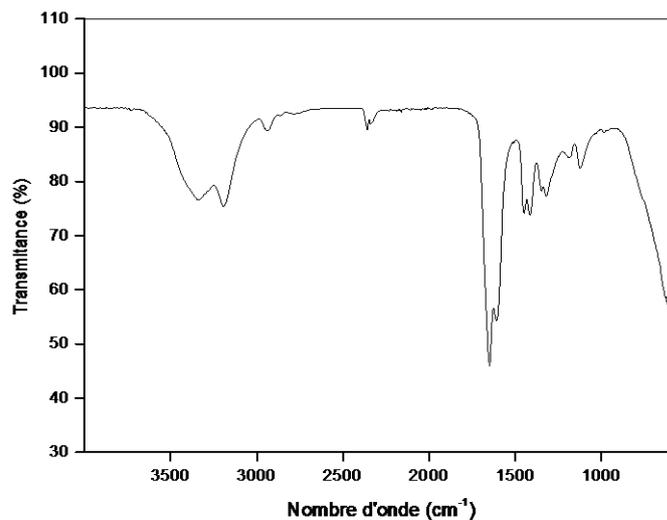
### II.6.3. Le PAM

La Figure II.17 présente la structure chimique du PAM utilisé comme troisième polymère pour la préparation des composites, fourni par sigma Aldrich et de masse molaire égale 25 000 g/mol.



**Figure II.17.** Structure chimique de poly (acrylamide)

Le spectre IR de PAM (figure II.18) présente la bande de vibration asymétrique et symétrique du groupe  $\text{NH}_2$  à  $3356 \text{ cm}^{-1}$  et  $3194 \text{ cm}^{-1}$  respectivement. Une bande intense correspondant à la vibration de la liaison  $\text{C}=\text{O}$  à  $1649 \text{ cm}^{-1}$  et la bande à  $1443 \text{ cm}^{-1}$  des vibrations de la liaison  $\text{C}-\text{N}$ . La bande à  $2942 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration asymétrique de la liaison  $(\text{CH}_2)$  du groupe aliphatique.



**Figure II.18.** Spectre IR du PAM

## II.6. Conclusion

- ✓ Les expériences de l'adsorption des colorants ont été décrites en précisant les conditions utilisées de chaque expérience.
- ✓ La polymérisation du poly (N-vinylpyrrolidone) initié par l'AIBN a été réalisée dans le 1,4-dioxane et caractérisé par IR, RMN et SEC.

- ✓ Le PVP est obtenu après précipitation dans l'ether diéthylique avec un rendement élevé de 92,87 %.
- ✓ La CES a relevé la formation de PVP de  $M_w = 20\ 300$  et un  $IP = 3,2$ .
- ✓ Deux autres polymères PVA et PAM vont être utilisés pour la préparation des composites dont le but de les tester pour la rétention des colorants.

---

## *Chapitre III :*

*Préparation et caractérisation du composite PVP/Bt.  
Application à la rétention des colorants*

---

### Partie III.A : Caractérisation de la bentonite gisement(1) et préparation du composite PVP/Bt

#### III.A.1. Introduction

Les bentonites en général, peuvent se modifier par échange cationique et par adsorption des polymères. L'introduction des polymères polaires dans la bentonite pourrait facilement augmenter l'espace interfoliaire en s'intercalant entre ses feuillets et donne des composites avec une dispersion uniforme et stable. Cette simple modification a été proposée pour l'amélioration des propriétés d'adsorption.

Dans cette partie nous présenterons la préparation du composite à base de la bentonite gisement(1) nommée Bt et le poly (N-vinylpyrrolidone) avec un mode opératoire simple et fiable qui provoque l'adsorption du polymère dans la bentonite sodique par la méthode d'intercalation de polymère en solution aqueuse, basée sur un système dans lequel le polymère est soluble et les couches de silicates sont gonflées dans le même solvant. Dans notre cas, les polymères utilisés sont tous solubles dans l'eau. La bentonite et le composite ont été caractérisés par infrarouge, diffraction des rayons X, thermogravimétriques, la mesure de la surface spécifique par la méthode de BET et la mesure du potentiel zeta.

#### III.A.2. la bentonite gisement(1)

La première bentonite de gisement(1) a été fournie par l'entreprise nationale des produits miniers non ferreux et des substances utiles (ENOF). La composition chimique de la Bt est représentée sur le tableau III.A.1.

**Tableau III.A.1.** Composition chimique de la Bt

Éléments	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	As	P.A.F
masse (%)	64,7	18,1	0,95	2,66	0,8	0,61	0,2	1,43	0,05	10

L'analyse de la composition chimique de la Bt montre qu'elle appartient à la famille des phyllosilicates et spécifiquement à la montmorillonite, ceci a été confirmé par la valeur du rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  qu'est égale à 3,57 (54). Ce rapport est supérieur à la valeur classique des bentonites qui signifie probablement qu'elle peut former une suspension stable dans l'eau et qu'elle possède une fraction de quartz libre.

### **III.A.3. Etudes des propriétés physicochimiques de la Bt**

#### ***III.A.3.1. Détermination de la CEC***

La capacité d'échange cationique (CEC) est une propriété importante de la bentonite, indiquant sa capacité à échanger des cations avec un environnement en solution. La CEC correspond à la charge négative compensée par l'adsorption des cations sur la surface minérale de la bentonite (55; 56). Elle ne dépend que de la structure de la bentonite et du pH de la suspension.

La CEC de Bt est calculée à partir de la formule (II.1) (chapitre II) est égale à 2,88 meq/100 g. La valeur trouvée se concorde avec les travaux de Azzouz et *al.* (54) où l'intervalle de la capacité d'échange cationique des bentonites sodique est entre 0,95–110 meq/ 100g à pH neutre.

#### ***III.A.3.2. Détermination du taux d'humidité***

Le taux d'humidité est défini comme étant la teneur en eau que contient une substance et qui ne figure pas dans la formule.

Les résultats montrent que la Bt présente un taux d'humidité faible, de 1,18 % (calculé selon l'équation II.2. chapitre II) ce qui montre que cette dernière contient moins d'eau libre entre ces feuillets et anhydre.

### III.A.3.3. Détermination de l'indice de gonflement

Dans le cas des minéraux T-O-T, il existe deux groupes présentant les propriétés de gonflement, le groupe des vermiculites et le groupe des smectites. Leurs propriétés de gonflement sont principalement gouvernées par les paramètres suivants (57) :

- ❖ La nature des cations compensateurs. Plus les cations compensateurs sont petits et peu chargés, plus le gonflement est important (58).
- ❖ Le gonflement est décroissant selon le type de cation compensateur suivant :  
$$\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{K}^+.$$
- ❖ L'organisation des feuillets à différentes échelles influe également sur le gonflement.

La propriété de gonflement est liée avec la CEC. Le gonflement passe tout d'abord par la présence des cations compensateurs, donc une valeur de CEC non nulle. Une valeur de CEC trop importante se traduit par une forte force d'attraction électronique qui limite le gonflement.

La Bt présente un indice de gonflement faible de 2,04 % (calculé en utilisant l'équation II.3. chapitre II).

Le résultat du gonflement est en accord avec celui du taux d'humidité, qui montre que cette bentonite est anhydre donc ces feuillets argileux sont accolés les uns aux autres et ne s'écartent pas même en présence d'eau (gonflement),

### III.A.3.4. Mesure de pH

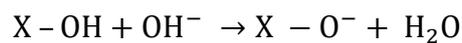
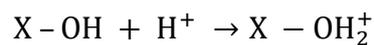
La détermination du pH de la suspension argileuse est très importante pour déterminer la nature de la surface de notre échantillon.

1 g de matériau est dispersé dans 100 mL d'eau distillée (à pH neutre). La solution est agitée pendant 120 min, ensuite le pH est mesuré à l'aide d'un pH-mètre.

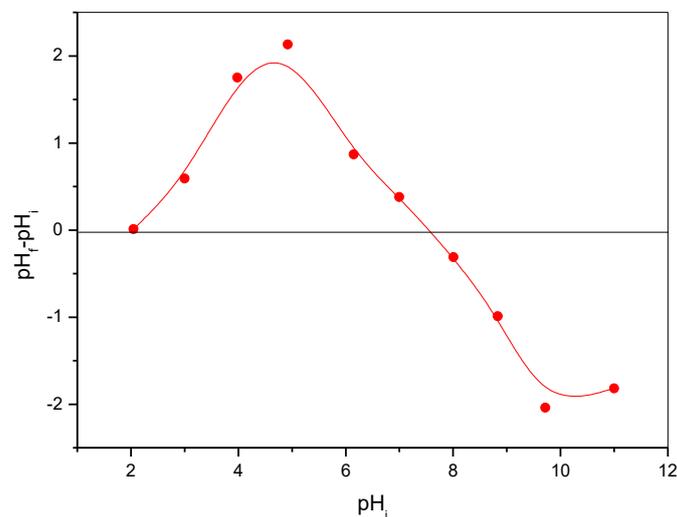
La valeur de pH en milieu aqueux de la Bt montre un comportement relativement neutre avec un pH égal à 7,14.

### III.A.3.5. Détermination de la charge nulle

Le pH de point de charge nulle  $pH_{PZC}$  correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface de solide est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Les argiles sont constituées d'un ensemble d'oxydes ( $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,...) qui s'hydratent et forment des hydroxydes amphotères de types SOH. Les réactions de protonation et de déprotonation peuvent être écrites sous la forme suivante (59):



X= Si/Al.

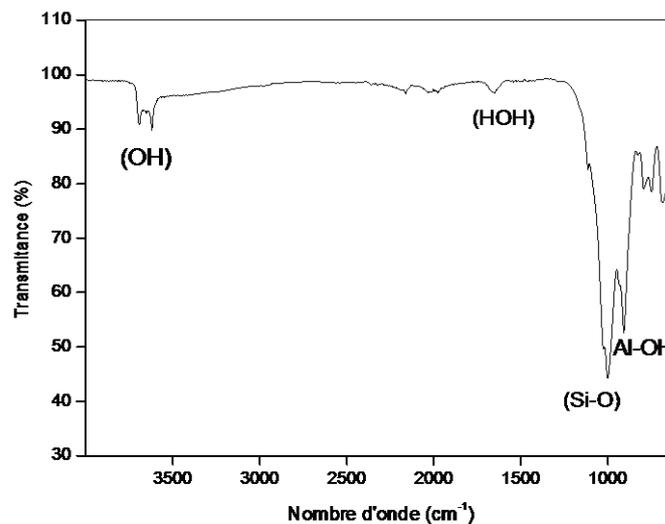


**Figure III.A.1.** Détermination du point de charge nulle de la Bt

D'après la Figure III.A.1, la valeur de PZC est de 7,6 pour la Bt. Pour des pH supérieurs à ces valeurs, la surface de la bentonite est chargée négativement. Dans le cas contraire, la surface est chargée positivement.

### III.A.3.6. Caractérisation Infrarouge

L'analyse IR de la Bt est représentée sur la Figure III.A.2.



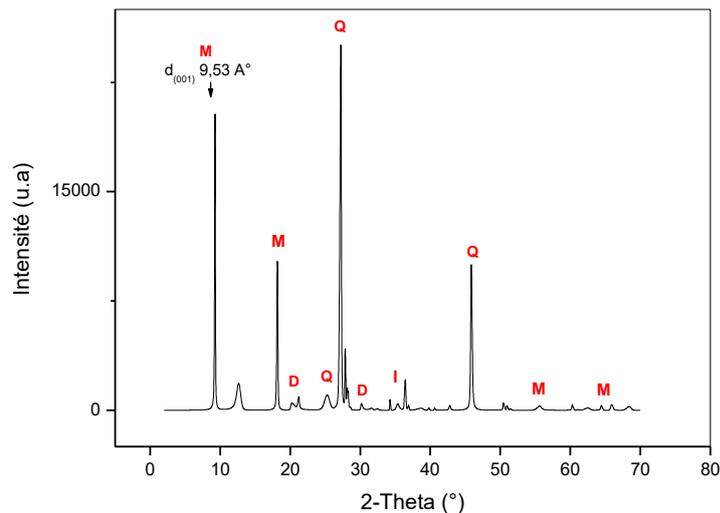
**Figure III.A.2.** Spectre IR de la Bt

L'examen du spectre enregistré entre 4000 cm<sup>-1</sup> et 500 cm<sup>-1</sup> fait apparaître des bandes d'absorption présentées comme suit:

- Une bande qui s'étale entre 3620 et 3680 cm<sup>-1</sup> correspondant aux vibrations d'élongations du groupement hydroxyle OH de l'eau d'hydratation.
- Une bande située à 1634 cm<sup>-1</sup> caractéristique aux vibrations de déformation de la liaison OH des molécules d'eau incluses dans la matrice d'argile.
- Une bande intense centrée à 1004 cm<sup>-1</sup> caractérise la vibration de l'arrangement de la liaison Si-O.
- D'autres bandes correspondant aux vibrations déformation de la liaison Al-OH de la couche octaédrique sont visibles entre 815 - 915 cm<sup>-1</sup>.

### III.A.3.7. Caractérisation Diffraction des Rayons X

L'étude du diffractogramme de la Bt (Figure III.A.3) est caractérisée par le premier pic situé à  $2\theta = 9,26^\circ$ , correspondant à la distance interfoliaire  $d_{001} = 9,53 \text{ \AA}$  de la montmorillonite.



**Figure III.A.3.** Diffractogrammes DRX de la Bt

Le diffractogramme montre aussi la présence des minéraux non argileux qui sont principalement du quartz (Q) avec des réflexions caractéristiques à  $2\theta = 27,23^\circ$  et  $2\theta = 20,19^\circ$  comme impureté majeure, la dolomite (D) à  $2\theta = 21,22^\circ$  et  $2\theta = 30,13^\circ$  et l'illite (I) à  $2\theta = 34,24^\circ$  et  $2\theta = 54,08^\circ$

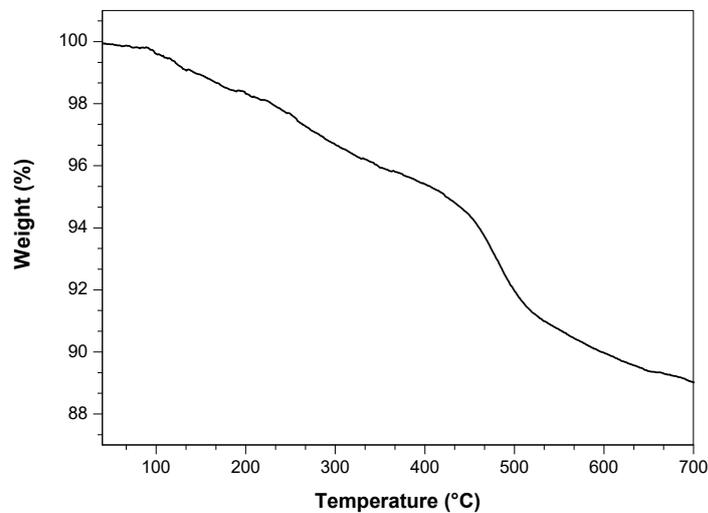
La faible distance interfoliaire de cette bentonite est en accord avec les résultats du faible taux d'humidité et du faible indice de gonflement, ce qui se traduit par une bentonite anhydre avec absence de molécules d'eau liées entre ses galeries interfoliaires.

Pluart (58) a trouvé dans son travail une distance interfoliaire similaire à notre résultat et égale à  $9,7 \text{ \AA}$  pour une bentonite sodique nommé Wyoming, où il a montré que

cette dernière n'aurait pas d'eau liée dans ses galeries compte tenu de la faible distance interfoliaire mesurée.

### III.A.3.8. Caractérisation par analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique de la bentonite a été effectuée avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min et un intervalle de température entre 40 et 800 °C, sous une atmosphère d'azote (avec un débit de 20 mL/min).



**Figure III.A.4.** Thermogramme de la Bt

L'analyse thermogravimétrique de la Bt (Figure III.A.4) est caractérisée par les étapes suivantes :

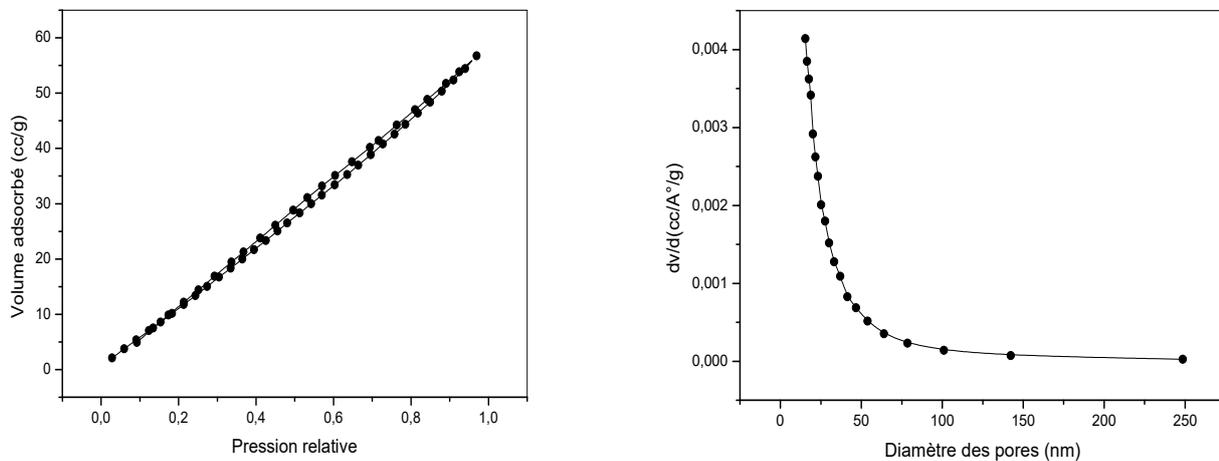
- ❖ La première étape est détectée à  $T < 380$  °C, associée à une perte de masse de 1,5% dû à l'évaporation d'eau libre contenue dans l'espace interfeuille et également à la dégradation de la matière organique incluse physiquement sur les bords des feuillets de la bentonite.
- ❖ La deuxième étape à  $T > 380$  °C présente une perte de masse égale à 4,5 % lié au départ de l'eau liée à la déshydroxylation des feuillets de la bentonite sodique et du départ des hydroxyles des couches octaédrique.

Le faible pourcentage d'évaporation d'eau libre (1,5 %) montre que la Bt contient moins d'eau libre, ce qui tend à confirmer la faible aptitude au gonflement et la faible distance interfoliaire déjà constatée à partir de son spectre de diffraction des rayons X.

### III.A.3.9. Caractérisation texturale par Brunauer Emmett Teller

La surface spécifique des bentonites est estimée par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller). Cette technique consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à une température voisine de son point d'ébullition (-195 °C).

D'après la Figure III.A.5, on remarque que la Bt présente une isotherme de type IV avec une boucle d'hystérèse type H<sub>4</sub> selon la norme UICPA (International Union of Pure and Applied Chemistry) (60) ce qui montre la structure mesopores de cette bentonite. La distribution des pores nous indique la présence des micropores.



**Figure III.A.5.** Isotherme d'adsorption-désorption de l'azote et la distribution poreuse par la méthode BJH de la bentonite sodique Bt

Les propriétés structurales de la Bt sont regroupées dans le tableau III.A.2 et montrent une surface importante de 79,83 m<sup>2</sup>/g, cette valeur se concorde avec les résultats qui ont été obtenus par Zaghouane-Boudiaf et al. (61) dont la valeur a été estimée à

82,50m<sup>2</sup>/g. La Bt possède une surface spécifique élevée par rapport à celles existences dans différentes régions du monde. À titre d'exemple on a relevé des valeurs de la surface spécifique déterminé par BET de 44,1 m<sup>2</sup>/g pour une argile de Valea Chioarului et de 60,2 m<sup>2</sup>/g pour une argile Gurasada qui sont deux types de bentonite de la Roumanie (62). La bentonite Elazığ Turek possède une surface spécifique de l'ordre de 67 m<sup>2</sup> /g (63).

**Tableau III.A.2.** Propriétés structurales de la Bt

bentonite	Surface spécifique S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Diamètre des pores (nm)	Volume poreux (cm <sup>3</sup> /g)
Bt	79,83	32,73	0,083

#### III.A.3.10. Mesure du potentiel zeta

Le potentiel zêta des particules d'argiles permet une estimation de la charge de surface portée par celles-ci et par conséquent, peut conduire à une interprétation des résultats obtenus lors de l'adsorption de composés organiques.

La mesure de potentiel zeta de la suspension Bt montre que cette bentonite porte une faible charge négative (tend vers le neutre) avec une valeur égale à -0,420. Cette faible valeur négative est en accord avec la mesure de pH relativement neutre de Bt.

#### III.A.4. Préparation des composites à base de Bt

- **Protocole expérimentale**

La préparation des composites est réalisée selon le mode opératoire décrit par S'équarris et *al.* (64). Le polymère est utilisé avec une concentration de 60 g/L et la bentonite avec une concentration de 100 g/L dans une solution de NaCl (0,1 M).

Les solutions de polymère et de la bentonite sont préparées à une température ambiante sous une agitation modérée pendant 24 heures.

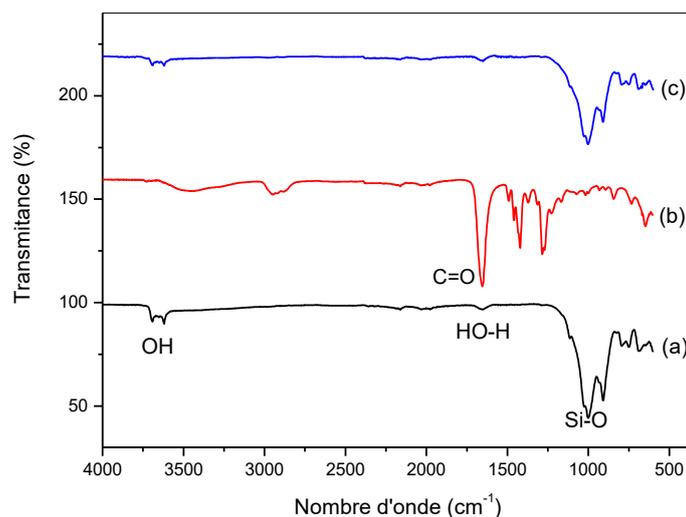
L'ajout de la solution polymère sur la suspension bentonite se fait par goutte à goutte, puis le mélange bentonite-polymère est maintenu sous agitation pendant 72 h à température ambiante. À la fin de la réaction, la phase solide est séparée par centrifugation à une vitesse de 3 000 t/min pendant 20 min. Le composite est lavé abondamment avec de l'eau distillée puis séché à 60 °C et en fin broyer. Le composite préparé est nommé : PVP/Bt.

### III.A.5. Caractérisation du composite PVP/Bt

#### III.A.5.1. Caractérisation par Infrarouge

Les spectres de Bt, PVP et le composite PVP/Bt sont représentés sur la Figure III.A.6.

L'examen du spectre IR du composite PVP/Bt montre une diminution de l'intensité de la bande Si-OH à 1000  $\text{cm}^{-1}$  par rapport à la bentonite seule. Ce qui est dû probablement à des interactions par liaison hydrogène entre le groupe C = O de la PVP et le groupe OH de surface de la Bt, tel qu'il est décrit par Israel et *al.* (65).



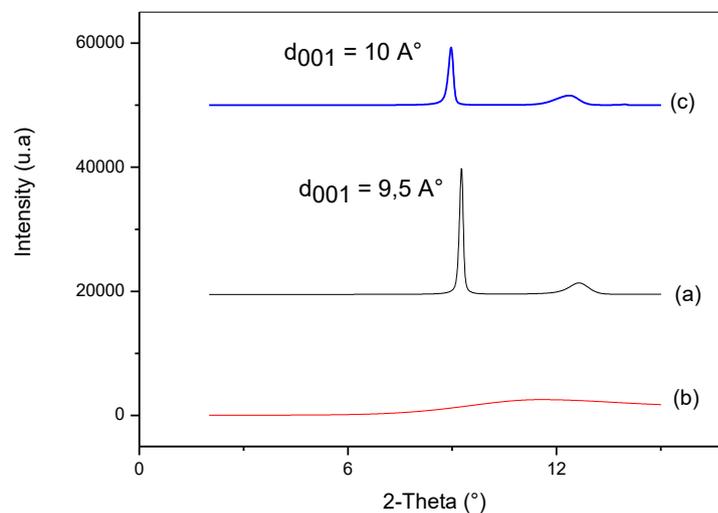
**Figure III.A.6.** Spectre IR du Bt (a), PVP (b) et PVP/Bt (c)

Le spectre IR du composite PVP/Bt ne montre pas clairement l'introduction du polymère dans la bentonite sodique; Par conséquent, une autre méthode de caractérisation, telle que la DRX est essentielle.

### III.A.5.2. Caractérisation par diffraction des rayons X

Les résultats DRX de la Bt, le PVP et le composite PVP/Bt sont représentés sur la Figure III.A.7.

Le diffractogramme du composite PVP/Bt montre que l'ajout du polymère PVP conduit à un déplacement du pic de diffraction du plan basal  $d_{001}$  d'empilement des feuillets qui est relié directement à l'espacement entre feuillets ; vers les faibles angles :  $2\theta = 9,26^\circ$  vers  $2\theta = 8,51^\circ$  et l'augmentation de la distance interfoliaire de  $d_{001}$  de  $9,5 \text{ \AA}$  à  $d = 10 \text{ \AA}$ . Cette augmentation enregistrée dans le cas de cette Bt est faible et ne permet pas de déduire que le PVP soit intercalé entre ses feuillets.



**Figure III.A.7.** Diffractogrammes du: Bt (a), PVP (b) et PVP/Bt (c)

Ces résultats nous indiquent que le PVP se situe probablement à la surface de la bentonite. En effet, des études sur des organo-argiles obtenus par Makhoulhi et *al.* (66) ont montré que les cations organiques peuvent s'adsorber sur la surface du silicate de

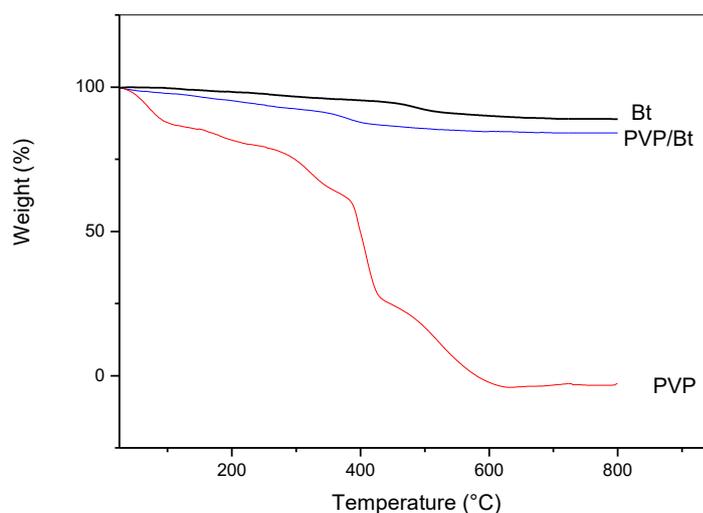
la bentonite de sodique et la valeur de  $d_{001}$  doit être approximativement égale à la  $d_{001}$  de la bentonite.

Saltzman et *al.* (67) n'ont pas observé une importante augmentation de la distance basale des montmorillonites intercalées par la molécule organique le phénol. Greene-Kelly (68) a montré qu'en absence d'augmentation importante de la distance basale, les groupes aromatiques se placent parallèlement au feuillet.

### III.A.5.3. Caractérisation par analyse thermogravimétrique (ATG)

Afin d'estimer la quantité du polymère adsorbée dans la bentonite, le composite est analysé par ATG. L'analyse thermique est effectuée entre 40 °C et 700 °C avec une rampe de 10 °C/min.

Les thermogrammes d'ATG de Bt et le PVP/Bt sont représentés sur la Figure III.A.8.



**Figure III.A.8.** Thermogrammes du PVP, Bt et PVP/Bt

Le thermogramme de PVP présenté dans la Figure III.A.8 montre une faible perte de masse à 380 °C correspondant à la désorption de l'eau par ce polymère suivi d'une perte de masse plus importante, est détectée entre 380 et 700 °C, liés à la décomposition thermique de polymère atteint 80 %.

Le thermogramme de PVP/Bt présente deux phases, la première à  $T < 380$  °C et la deuxième de 380 à 800 °C.

- Dans la première, il y'a une perte de masse de 2,3 % correspondant à l'évaporation de l'eau adsorbée.
- Dans la deuxième, il ya une perte de masse de 7,8 % liée à la décomposition du PVP.

La perte de masse du composite entre 380 °C et 800 °C (7,8 %) est plus large que celle de Bt (4,5 %). Le pourcentage du PVP adsorbé dans la Bt peut être estimé à 3,3%. Cette faible quantité de polymère adsorbée est en accord avec l'analyse DRX qui montre une faible augmentation de distance interfoliaire. Le tableau III.A.3 résume l'ensemble de pertes de masse en fonction de la température pour la bentonite Bt, le PVP et le composite PVP/Bt.

**Tableau III.A.3.** Analyse ATG de Bt, PVP et PVP/Bt

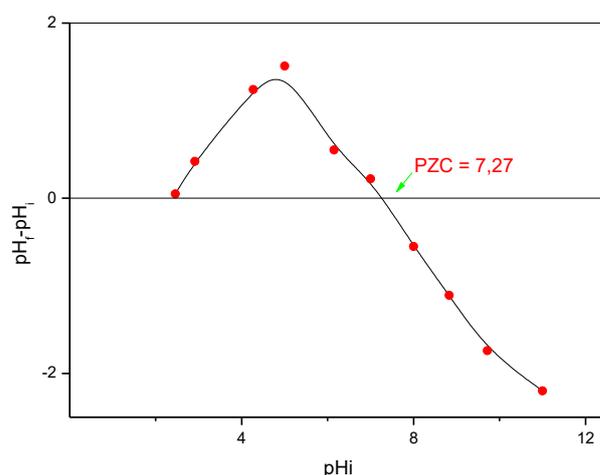
	Perte en masse (%) T < 100 °C	Perte en masse (%) T: 100-380 °C	Perte en masse (%) T: 380-600 °C	Polymère intercalé (%)
<b>Bt</b>	0,5	1	4,5	/
<b>PVP</b>	10	10	80	/
<b>PVP/Bt</b>	1	1,3	7,8	<b>3,3</b>

L'analyse thermogravimétrique du composite préparé montre une évolution de la température de décomposition du poly (N-vinylpyrrolidone) a été évolué. En effet, l'incorporation du PVP au sein de la bentonite sodique engendre une amélioration de la stabilité thermique du polymère, en l'occurrence un gain de 20 °C est observé. Dans le même contexte, une étude a été élaborée par Ianchis et *al.* (69) traitant la stabilité thermique des composites à base du poly (N-vinylpyrrolidone) et d'argile ont

montré une évolution de la température de décomposition du polymère dans le composite de 10 °C à 20 °C par rapport à la température de décomposition du PVP seul.

#### III.A.5.4. Mesure de potentiel zeta et détermination de la charge nulle

Les valeurs des potentiels zêta de Bt et de PVP/Bt sont respectivement -0,420 mV et -0,216 mV. Ces résultats indiquent que la charge négative sur le composite PVP/Bt a été réduite par rapport à celle du Bt. Cette réduction des charges négatives peut être expliquée par l'adsorption du PVP à la surface du Bt.



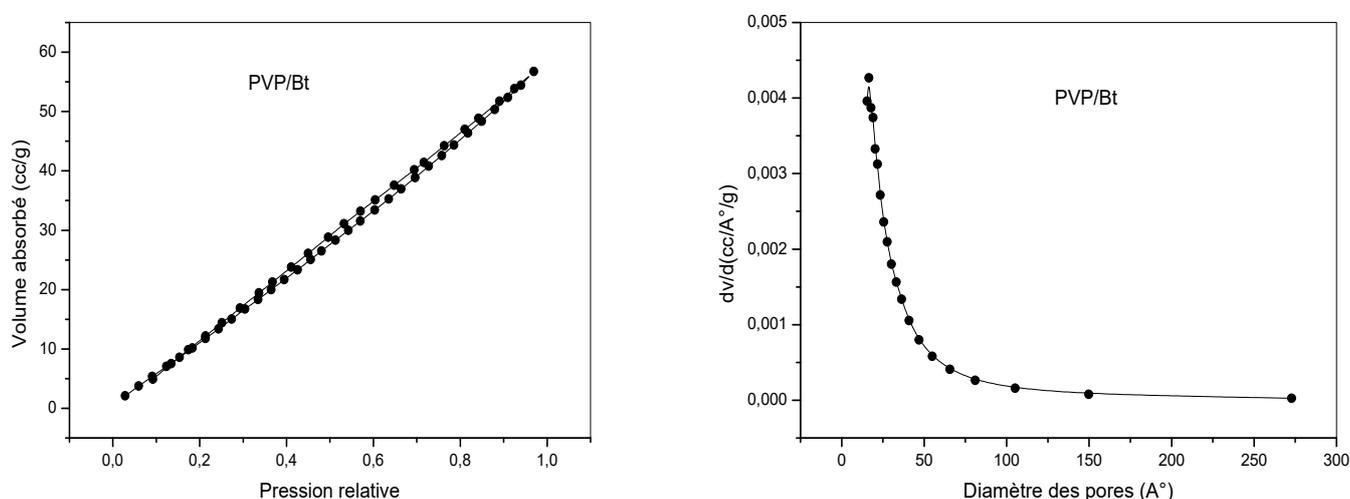
**Figure III.A.9.** Détermination du PZC pour le composite PVP/Bt

Le PZC de Bt est déterminé en traçant la courbe  $(pH_f - pH_i) = f(pH_i)$  représenté sur la Figure III.A.9. D'après ces résultats, on peut déduire que le PZC du PVP/Bt est plus proche que celui du Bt de 7,6 à 7,27 pour le PVP/Bt.

#### III.A.5.5. Caractérisation texturale par Brunauer Emmett Teller

L'analyse de la texture du composite est indispensable afin d'estimer la surface spécifique et le diamètre des pores de la bentonite sodique sans et avec modification par le polymère.

La Figure III.A.10 montre l'isotherme d'adsorption-désorption d'azote obtenue de la Bt modifiée par le poly (N-vinylpyrrolidone). Le composite préparé présente toujours une isotherme de type IV avec une boucle d'hystérésis de type H4 conformément à la classification IUPAC (60). Ce type d'isotherme montre la présence des micropores dans la structure de PVP/Bt incluant aussi la présence des mésopores. Les caractéristiques texturales de la Bt et le composite PVP/Bt sont regroupés dans le tableau III.A.4.



**Figure III.A.10.** Isotherme d'adsorption-désorption et les distributions poreuses par la méthode BJH du composite PVP/Bt

**Tableau III.A.4.** Propriétés structurales des adsorbants.

Adsorbants	Surface spécifique $S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	Diamètre des pores (nm)	Volume poreux ( $cm^3/g$ )
Bt	79,83	32,73	0,083
PVP/Bt	97,46	36,58	0,098

Les résultats des propriétés texturales montrent l'augmentation des surfaces spécifiques de la Bt après modification avec le polymère de 79,83  $m^2/g$  à 97,46  $m^2/g$ . Cette augmentation de la surface est proportionnelle à la quantité de polymère inséré.

Une évolution du diamètre des pores et le volume poreux de la Bt après modification du poly (N-vinylpyrrolidone) est observé.

### **III.A.6. Conclusion**

Dans cette partie nous avons préparé et caractérisé le composite PVP/Bt par une mode simple et fiable.

- ✓ Les résultats des caractérisations physicochimiques de la Bt nous montrent que cette bentonite est faiblement sodique à cause de son caractère anhydre et son faible échange cationique (CEC faible).
- ✓ L'analyse du spectre IR du composite n'a pas permis de mettre en évidence l'introduction du PVP dans la Bt en revanche l'analyse DRX a montré une faible augmentation de la distance interfoliaire ceci est probablement dû à la faible quantité du PVP incorporée.
- ✓ L'analyse thermogravimétrique a montré que la Bt a amélioré la température de dégradation du poly (N-vinylpyrrolidone) et que le composite préparé est stable thermiquement. Le pourcentage d'intercalation du PVP estimé par l'analyse ATG est égal à 3,3 %, cette faible quantité est en accord avec les résultats DRX.
- ✓ La diminution de la charge de la surface du composite déterminé par mesure de potentiel zeta montre que le PVP se situe à la surface de Bt.
- ✓ La caractérisation structurale de la Bt seule et la Bt modifiée par le polymère PVP a montré une amélioration de la surface spécifique, le volume poreux ainsi la taille des pores du composite.

### ***Partie III.B : Etude de la rétention des colorants par la Bt et le composite PVP/Bt***

#### **III.B.1. Introduction**

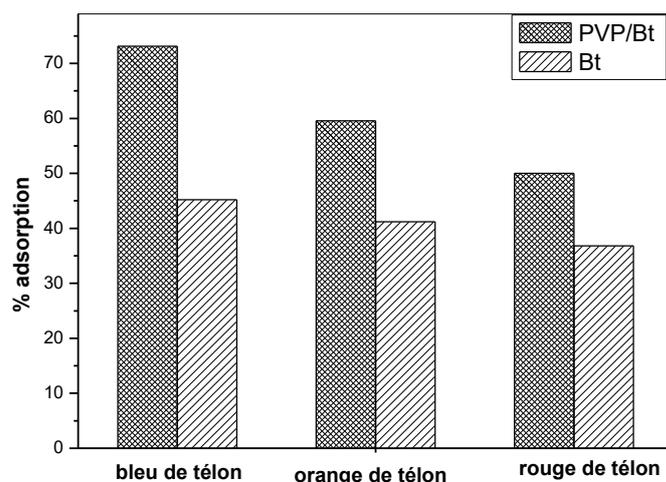
Cette partie concerne l'utilisation du composite préparé à partir de la bentonite du gisement(1) nommée Bt et le poly (N-vinylpyrrolidone) pour la rétention des colorants anioniques bleu de télon (BT), orange de télon (OT) rouge de télon (RT) et le colorant cationique bleu de méthylène (BM) en milieux aqueux. Différents paramètres ont été examinés, notamment : le temps de contact, le pH de la solution, la concentration initiale du colorant, la masse d'adsorbant et la vitesse d'agitation. La cinétique d'adsorption a été étudiée en utilisant le modèle cinétique du premier ordre et de deuxième ordre. Les isothermes de Langmuir et de Freundlich ont été utilisées pour la modélisation d'adsorption.

#### **III.B.2. Rétention des colorants anioniques bleu, orange et rouge de télon**

##### ***III.B.2.1. Détermination de l'affinité d'adsorption des colorants anioniques par la Bt et le composite PVP/Bt***

La Figure III.B.1 présente les pourcentages d'adsorption pour chaque colorant anionique par la bentonite sodique Bt et le composite préparé PVP/Bt.

D'après ces résultats, on remarque que le composite PVP/Bt donne de meilleurs pourcentages d'adsorption pour les trois colorants anioniques par rapport à la bentonite seule. Le pourcentage d'adsorption par le composite PVP/Bt atteint un maximum pour le bleu de télon avec un pourcentage d'adsorption de 73,10 %, par contre pour l'OT et le RT les pourcentages d'adsorption atteignant 57,6 % et 50 % respectivement.



**Figure III.B.1.** Histogramme de pourcentage d'adsorption des colorants anioniques par la Bt et le PVP/Bt

$$C_{colorant} = 50 \text{ mg/L}, m_{composite} = 50 \text{ mg}, V_{colorant} = 50 \text{ mL}, pH = 6,15, T = 23^{\circ}\text{C}$$

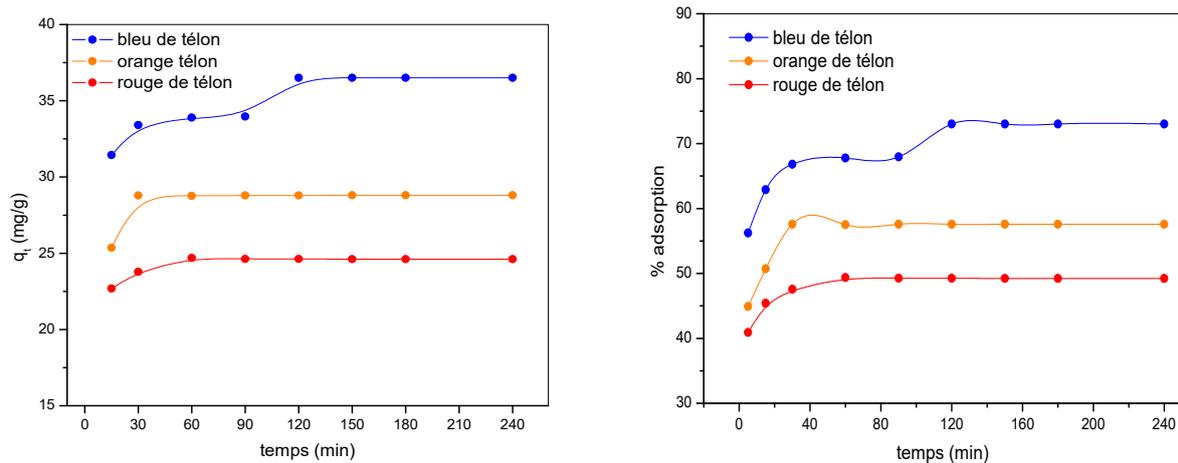
Le tableau III.B.1 montre une comparaison entre les pourcentages d'adsorption des trois colorants par la Bt avant et après modification avec le polymère où on remarque la nette amélioration de rétention des colorants par le PVP/Bt. Cette amélioration est due l'augmentation de la surface spécifique de la bentonite sodique modifiée par le polymère.

**Tableau III.B.1.** Pourcentage d'adsorption des colorants anioniques par la Bt et le PVP/Bt

	% d'adsorption BT	% d'adsorption OT	% d'adsorption RT
<b>Bt</b>	45,23	41,2	36,8
<b>PVP/Bt</b>	73,1	57,6	50

### III.B.2.2. Effet du temps de contact sur la rétention des colorants anioniques par le composite PVP/Bt

L'étude de l'influence du temps de contact a été menée de manière à déterminer les quantités fixées de l'adsorbat depuis sa mise en contact jusqu'à l'atteinte de l'équilibre dynamique.



**Figure III.B.2.** Capacité et pourcentage d'adsorption des colorants anioniques par le composite PVP/Bt

$$C_{colorant} = 50 \text{ mg/L}, m_{composite} = 50 \text{ mg}, V_{colorant} = 50 \text{ mL}, pH = 6,15, T = 23^{\circ}\text{C}$$

La Figure III.B.2 présente l'évolution de la quantité adsorbée et le pourcentage d'adsorption des trois colorants anioniques par le composite PVP/Bt. On remarque que la cinétique d'adsorption des deux colorants OT et RT présentent les mêmes allures caractérisées par une moyenne d'adsorption qui atteint 28,8 mg/g après 40 min pour l'OT et 24,6 mg/g après 60 min pour le RT.

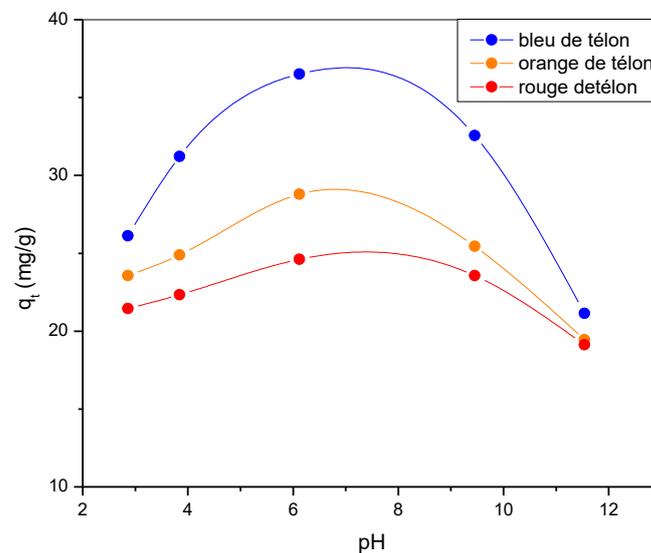
Par contre, la cinétique d'adsorption du colorant BT est plus lente que les deux autres colorants. Elle est de l'ordre 120 min et la quantité adsorbée est plus importante, atteignant 36,6 mg/g avec un pourcentage de 73,1 %. Cette différence entre les quantités adsorbées de colorants est due aux caractéristiques de chacun des colorants (structure, taille) et aussi de l'acidité différente des colorants.

Les mêmes résultats de rétentions des trois colorants ont été trouvés en utilisant deux autres tailles de PVP : 58 000 g/mol et 8 000 g/mol.

### III.B.2.3. Effet de pH

Le pH est un facteur important pour l'étude de l'adsorption des colorants, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption.

La Figure III.B.3 présente l'effet du pH sur l'adsorption des trois colorants BT, OT et RT par le PVP/Bt. On remarque les mêmes allures d'adsorption caractérisées par une augmentation d'adsorption de pH 2 à 6,15 pour les trois colorants puis une diminution d'adsorption lorsque le pH dépasse 6,15.



**Figure III.B.3.** Effet du pH de la solution sur la rétention des colorants anioniques par le PVP/Bt

$$C_{colorant} = 50 \text{ mg/L}, m_{composite} = 50 \text{ mg}, V_{colorant} = 50 \text{ mL}, T = 23 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

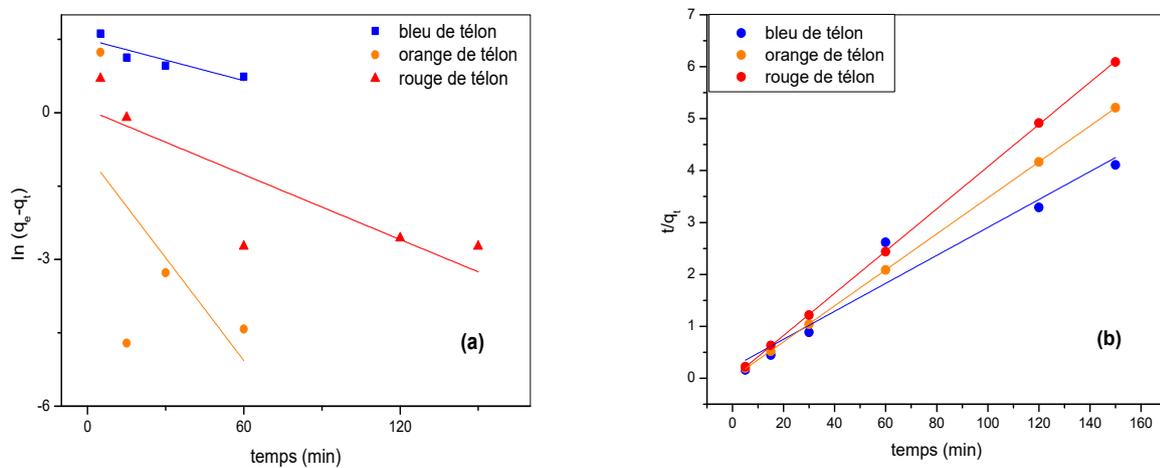
La forte adsorption des colorants anioniques est due à la forme protonée du composite PVP/Bt-OH<sub>2</sub><sup>+</sup>, en effet une attraction électrostatique s'est produite entre les sites protonés et les groupes anioniques (-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) des colorants, ce qui a entraîné une augmentation de l'adsorption des colorants, de plus à pH = 6,15 la surface de PVP/Bt est chargée positivement (pH < PZC = 7,6) ce qui favorise la rétention des colorants anioniques.

Par contre en milieu basique la surface du composite est chargée négativement à des  $\text{pH} > \text{PZC} = 7,6$  et aussi à cause de la forte concentration en  $\text{OH}^-$ , en effet des interactions répulsives s’instaurent entre les deux espèces composite/colorants.

Des résultats similaires ont été trouvés lors l’étude de l’effet de pH sur la rétention du colorant orange de télon par le copolymère le poly (N-octyl-4-vinylpyridinium bromide) où une forte adsorption a été remarquée à  $\text{pH} = 6,2$  (70).

### III.B.2.4. Etude cinétique

Les deux modèles cinétiques ont été appliqués pour décrire le mécanisme d’adsorption des colorants par le composite : le modèle cinétique pseudo premier ordre (Figure III.B.4.a) et le modèle cinétique pseudo-second ordre (Figure III.B.4.b). Le but de l’application de ces modèles est de fournir des expressions générales capables de décrire la cinétique d’adsorption des solutés sur une surface solide.



**Figure III.B.4.** Détermination de la constante de vitesse de l’adsorption des colorants BT, OT et RT par le PVP/Bt

(a) pseudo premier ordre (b) du pseudo deuxième ordre

$$C_{\text{colorant}} = 50 \text{ mg/L}, m_{\text{composite}} = 50 \text{ mg}, V_{\text{colorant}} = 50 \text{ mL}, \text{pH} = 6,15, T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$$

D’après les résultats obtenus et indiqués sur le tableau III.B.2, on remarque que le modèle de pseudo second ordre est le plus fiable pour déterminer l’ordre des cinétiques d’adsorption des trois colorants anioniques BT, OT et RT par le PVP/Bt

avec des coefficients de corrélation très proche de 1 ( $R^2 = 0,99$ ) pour les trois colorants. De plus les valeurs de  $q_e$  (Tableau III.B.2) calculées par le modèle de pseudo second ordre sont très proches de celles déterminées expérimentalement, ce qui justifie encore que la cinétique d'adsorption des colorants par le composite est parfaitement décrite par le modèle cinétique de pseudo deuxième ordre.

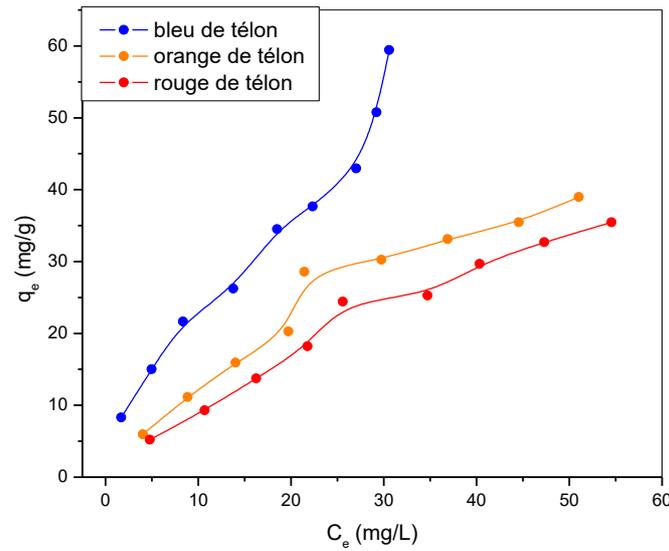
**Tableau III.B.2.** Constantes des modèles cinétiques appliqués d'adsorption des colorants anioniques par le PVP/Bt

	Pseudo-premier ordre				Pseudo-deuxième ordre		
	$q_e$ exp (mg/g)	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$q_e$ calc(mg/g)	$R^2$	$k_2$ ( $\text{min.g.mg}^{-1}$ )	$q_e$ calc(mg/g)	$R^2$
BT	36,50	0,01	4,40	0,80	0,01	36,40	0,99
OT	28,78	0,02	1,06	0,72	$3,56 \cdot 10^{-5}$	24,60	0,99
RT	24,62	0,07	0,42	0,37	$1,78 \cdot 10^{-4}$	29,05	0,99

### III.B.2.5. Effet de la concentration

L'isotherme d'adsorption indique comment les molécules d'adsorbant sont distribuées entre le liquide et la phase solide. Il est connu, qu'à l'équilibre, le processus d'adsorption est indiqué par l'isotherme d'adsorption reliant la quantité adsorbée  $q_e$  en fonction de la concentration  $C_e$  à l'équilibre (71).

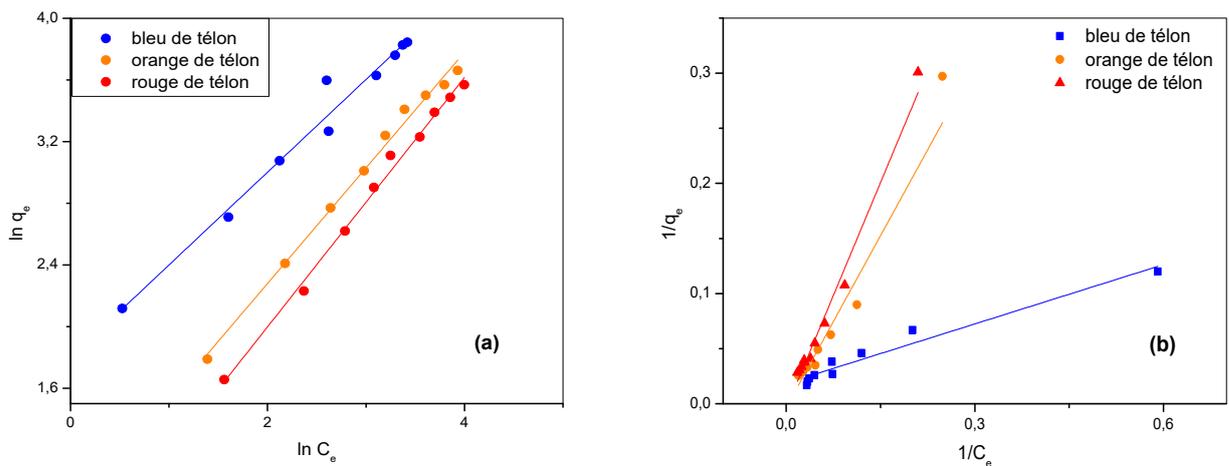
Les isothermes d'adsorption pour les colorants BT, OT et RT sont illustrée sur la Figure III.B.5 et montrent que la quantité adsorbée augmente avec la concentration en solution. L'isotherme est de type L pour les trois colorants peut être expliqué par les modèles de Langmuir et de Freundlich (Chapitre I). Les quantités maximales retenues sont 59,56 mg/g, 38,97 mg/g et 35,45 mg/g respectivement pour le bleu, orange et rouge de télon.



**Figure III.B.5.** Isotherme d'adsorption des colorants BT, OT et RT par le PVP/Bt  
 $m_{composite} = 50 \text{ mg}$ ,  $V_{colorant} = 50 \text{ mL}$ ,  $pH = 6,15$ ,  $T = 23 \text{ }^{\circ}\text{C}$

- *Isotherme de Langmuir et de Freundlich*

Les modèles sont appliqués selon les équations décrites dans le chapitre I (page 20-21). Les résultats du modèle de Freundlich et de Langmuir sont représentés sur la Figure III.B.6.a et la Figure III.B.6.b respectivement et les paramètres calculés sont regroupés dans le tableau III.B.3.



**Figure III.B.6.** Isotherme d'adsorption des colorants BT, OT et RT selon le modèle de : (a) Freundlich (b) Langmuir  
 $m_{composite} = 50 \text{ mg}$ ,  $V_{colorant} = 50 \text{ mL}$ ,  $pH = 6,15$ ,  $T = 23 \text{ }^{\circ}\text{C}$

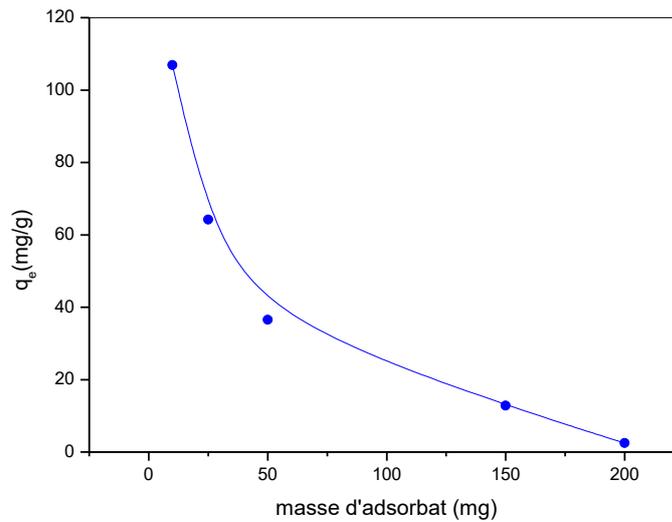
Une meilleure linéarité a été observée pour le modèle de Freundlich avec les coefficients de corrélation de 0,99 pour les trois colorants. La meilleure linéarité de Freundlich est apparemment due aux hétérogénéités de la surface du composite. Les valeurs de  $n$  pour l'adsorption des colorants BT, OT et RT sont respectivement d'environ 1,66, 1,36 et 1,28 (supérieur à 1), indiquant que le processus est une physisorption et montre aussi l'affinité entre le composite PVP/Bt et les trois colorants. En conclusion, le modèle approprié pour les trois colorants est celui de Freundlich.

**Tableau III.B.3.** Paramètres calculés à partir des deux modèles appliqués d'adsorption des colorants anioniques par le PVP/Bt

	Paramètres de Freundlich			Paramètres de Langmuir		
	$n$	$K_F$	$R^2$	$q_m$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$
BT	1,66	6,03	0,99	53,87	0,10	0,94
OT	1,36	2,27	0,99	72,72	0,03	0,98
RT	1,28	1,54	0,99	70,27	0,03	0,98

### III.B.2.6. Effet de la masse du composite ajouté

La Figure III.B.7 montre que la quantité adsorbée du colorant BT diminue avec l'augmentation de la masse du composite PVP/Bt du 106,87 mg/g à 2,44 mg/g en variant la masse de 10 mg à 200 mg.



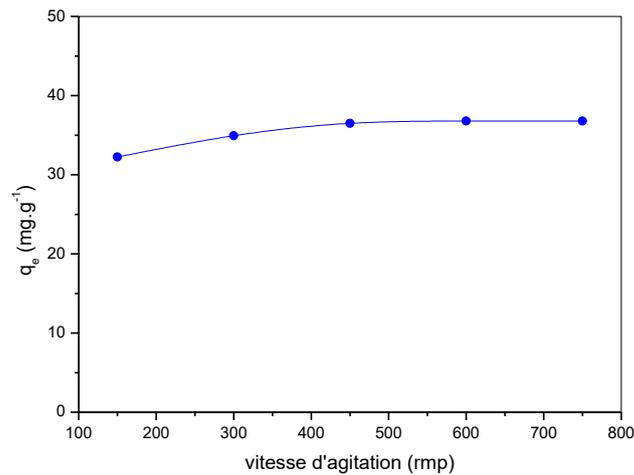
**Figure III.B.7.** Effet de la masse du composite PVP/Bt sur la rétention du colorant BT

$$C_{colorant} = 50 \text{ mg/L}, V_{colorant} = 50 \text{ mL}, T = 23 \text{ }^{\circ}\text{C}, pH = 6,15$$

L'augmentation de la quantité adsorbée à faible masse d'adsorbant est due à l'augmentation de l'aire superficielle libre dans les grains du composite ce qui entraîne une meilleure dispersion des grains dans la phase aqueuse. Par conséquent, la surface absorbante sera plus exposée aux molécules adsorbées et facilite l'accessibilité à un grand nombre de sites libres de l'adsorbant. Pour de grandes masses en adsorbant, l'agrégation des particules se manifeste et induit une diminution de la surface totale. Ce phénomène, diminue la capacité d'adsorption des colorants(72).

### III.B.2.7. Effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation joue un rôle important dans certain cas dans le transfert des molécules de soluté vers l'adsorbant. La quantité du colorant BT adsorbée par le composite PVP/Bt en fonction de la vitesse d'agitation est représentée sur la Figure III.B.8.



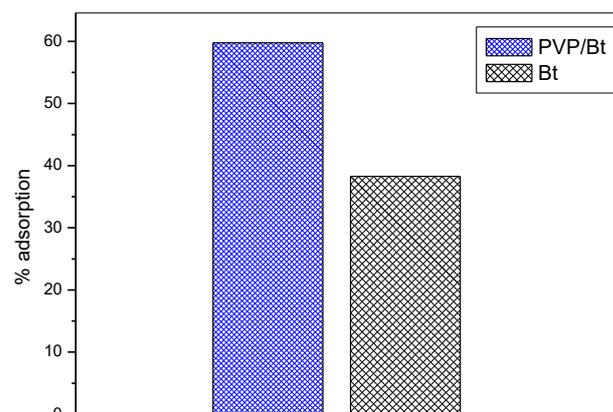
**Figure III.B.8.** Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention du colorant BT  
 $C_{colorant} = 50 \text{ mg/L}$ ,  $m_{composite} = 50 \text{ mg}$ ,  $V_{colorant} = 50 \text{ mL}$ ,  $pH = 6,15$ ,  $T = 23 \text{ °C}$

D'après la Figure III.B.8, on remarque que la quantité du colorant BT adsorbée à l'équilibre est indépendante du degré d'agitation dans la gamme étudiée

### III.B.3. Rétention du colorant cationique bleu de méthylène

#### III.B.3.1. Détermination de l'affinité d'adsorption du BM par la Bt et le PVP/Bt

Les histogrammes de pourcentages d'adsorption du colorant BM par la Bt et ces composites sont présentés sur la Figure III.B.9.



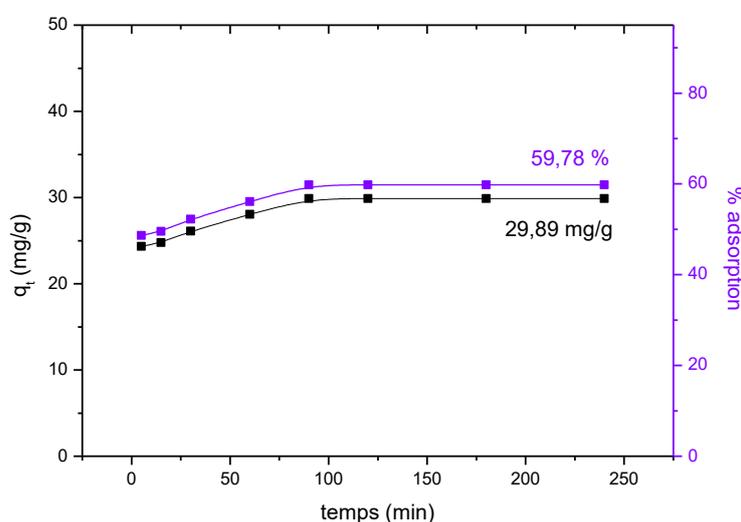
**Figure III.B.9.** Histogramme de pourcentage d'adsorption du BM par la Bt et le PVP/Bt

$m_{composite} = 50 \text{ mg}$ ,  $C_{colorant} = 50 \text{ mg/L}$ ,  $V_{colorant} = 50 \text{ mL}$ ,  $pH = 6,9$ ,  $T = 23 \text{ °C}$

On remarque une nette amélioration du pourcentage d'adsorption du colorant BM par le composite PVP/Bt. Le taux d'adsorption du BM passe de 38,27 % pour la bentonite seule à 59,78 % en incorporant le polymère ce qui indique l'affinité du composite préparé à la rétention du colorant cationique le BM.

### III.B.3.2. Effet du temps de contact sur la rétention du colorant cationique bleu de méthylène par le composite PVP/Bt

L'effet du temps de contact sur la rétention du colorant BM par le composite PVP/Bt est représenté sur la Figure III.B.10.



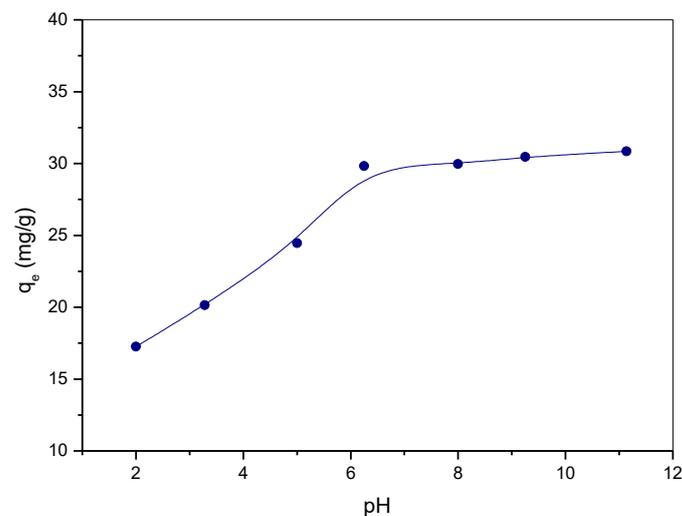
**Figure III.B.10.** Cinétique d'adsorption du colorant cationique BM par le PVP/Bt  
 $m = 50 \text{ mg}$ ,  $C_{\text{colorant}} = 50 \text{ mg/L}$ ,  $V_{\text{colorant}} = 50 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 6,9$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$

D'après les résultats de la Figure III.B.10, on remarque que la quantité adsorbée du colorant BM augmente avec le temps et s'effectue en deux étapes : une première étape qui se caractérise par une adsorption rapide du BM jusqu'à l'équilibre. Après 100 min de contact, la quantité d'adsorption est de 29,89 mg/g avec un pourcentage d'adsorption de 59,78 %, suivie d'une deuxième étape qui se présente sous forme d'un plateau, où l'adsorption du BM est maximum.

### III.B.3.3. Effet du pH

Le comportement de l'adsorption du colorant BM sur le composite PVP/Bt a été étudié sur la gamme de pH variant de 2 à 11.

La Figure III.B.11 montre une augmentation de la quantité adsorbée de BM de 17,25 mg/g à 29,89 mg/g dans le milieu acide de pH 2 à 6,9, puis on remarque une légère augmentation de la quantité adsorbée de 29,89 mg/g à 30,85 mg/g de pH variant de 6,9 jusqu'à 11,14. Cela peut être expliqué par le fait qu'aux faibles valeurs du pH, la surface de l'adsorbant serait entourée par les ions  $H^+$ , ce qui diminue l'interaction des ions du BM (polluant cationique) avec les sites de l'adsorbant. Par contre, au pH élevé, la concentration en  $H^+$  diminue, ce qui engendre une interaction positive entre les ions du colorant et les sites de la surface.



**Figure III.B.11.** Effet du pH de la solution sur l'adsorption du BM par le PVP/Bt  
 $C_{colorant} = 50 \text{ mg/L}$ ,  $m_{composite} = 50 \text{ mg}$ ,  $V_{colorant} = 50 \text{ mL}$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$

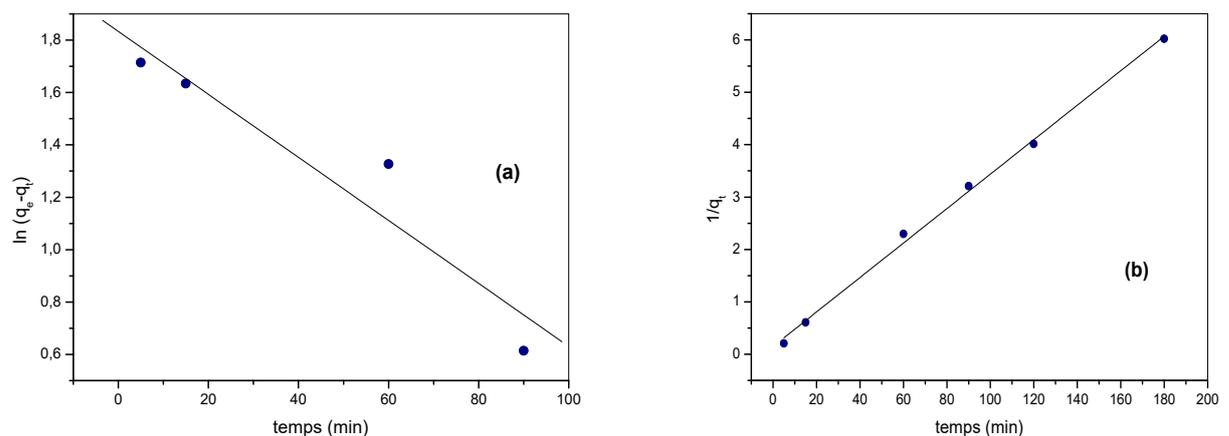
En accordant ces résultats avec les résultats du PZC, on peut déduire que lorsque la surface de PVP/Bt est chargée négativement aux  $pH > PZC$  (cas du milieu basique), il favorise l'adsorption du colorant cationique BM. Par contre, pour des valeurs de  $pH <$

PZC (cas du milieu acide), la surface de PVP/Bt est chargée positivement, et donc susceptible de repousser les cations du colorant.

Une augmentation de la capacité d'adsorption du BM du milieu acide vers le milieu basique a été trouvée dans d'autres travaux par le composite chitosane bentonite (63) aussi par le composite polyacrylamide-bentonite (73) ce résultat a été expliqué par le PZC de l'adsorbant ou à des  $pH > PZC$  la surface est chargée négativement ce qui favorise une interaction électrostatique entre le BM et le composite. À des  $pH < PZC$  la surface est chargée positivement et par la suite une répulsion électrostatique se produit entre les deux espèces.

### III.B.3.4. Etude cinétique

Les résultats ont été analysés en utilisant les modèles du pseudo-premier et pseudo-second ordre. Les constantes de vitesse d'adsorption du colorant sur le composite PVP/Bt sont déterminées graphiquement. Les constantes de vitesses pour les deux modèles ont été calculées à partir des droites obtenues sur la Figure III.B.12.a et la Figure III.B.12.b.



**Figure III.B.12.** Détermination de la constante de vitesse de l'adsorption du BM par le PVP/Bt

(a) pseudo premier ordre (b) pseudo deuxième ordre

$C_{colorant} = 50 \text{ mg/L}$ ,  $m = 50 \text{ mg}$ ,  $V_{colorant} = 50 \text{ mL}$ ,  $pH = 6,9$ ,  $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$

**Tableau III.B.4.** Constantes des modèles cinétiques d'adsorption du colorant BM par le PVP/Bt

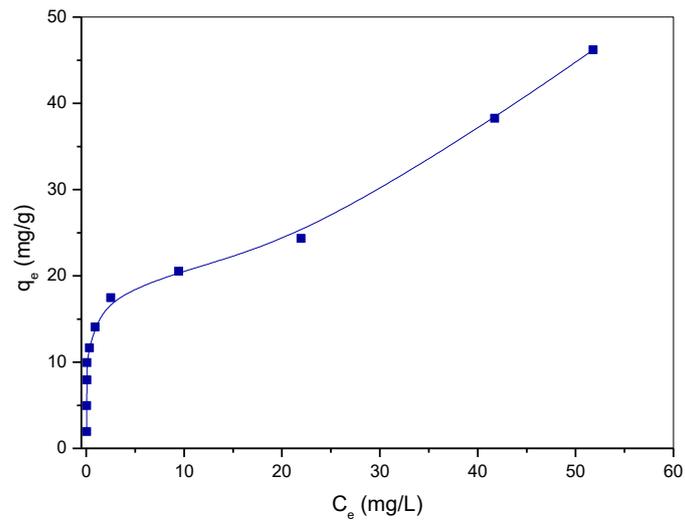
	Pseudo premier ordre				Pseudo deuxième ordre		
	$q_e, \text{exp}$ (mg/g)	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	$q_e \text{ calc}$ (mg/g)	$R^2$	$k_2$ (min.g.mg <sup>-1</sup> )	$q_e \text{ calc}$ (mg/g)	$R^2$
BM	29,89	0,012	6,25	0,90	$7,27.10^{-3}$	30,40	0,99

D'après les résultats du tableau III.B.4, la valeur de coefficient de corrélation du modèle cinétique de pseudo deuxième ordre est très proche de 1 par rapport au modèle du premier ordre. Aussi, la valeur de la quantité adsorbée ( $q_e \text{ calc}$ ) calculée par ce modèle est comparable à celle expérimentale ( $q_e \text{ exp}$ ) du colorant BM. Ceci montre que la cinétique d'adsorption est parfaitement décrite par le modèle cinétique de pseudo deuxième ordre pour le composite PVP/Bt.

#### **III.B.3.5. Effet de la concentration**

D'après les résultats de la Figure III.B.13, on remarque que la quantité d'adsorption du colorant BM augmente avec la concentration où la valeur de la quantité maximale adsorbée est égale 49,18 mg/g.

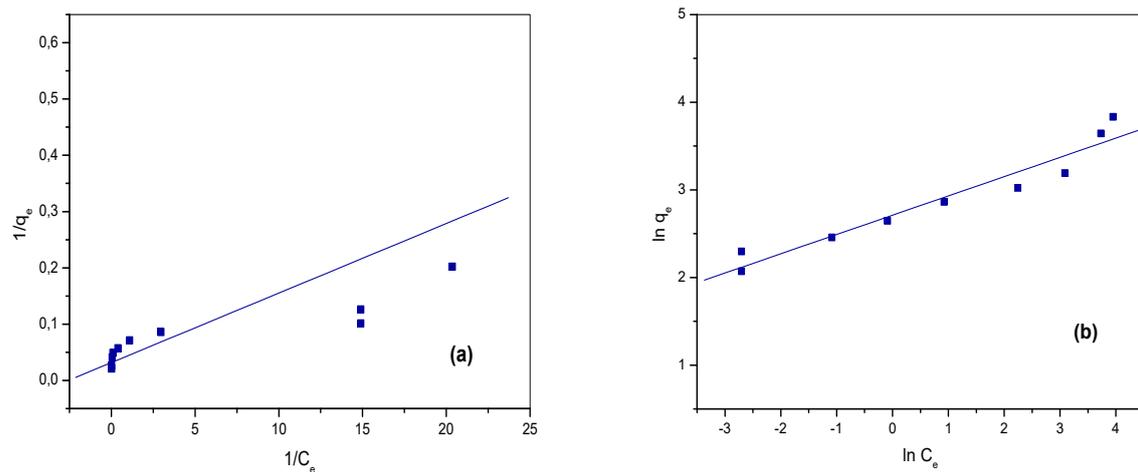
Les résultats montrent que l'isotherme est de type L qui peut être expliqué par les modèles de Langmuir et de Freundlich.



**Figure III.B.13.** Isotherme d'adsorption du colorant BM par le PVP/Bt  
 $m_{composite} = 50 \text{ mg}$ ,  $V = 50 \text{ mL}$ ,  $pH = 6,9$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$

- *Isotherme de Langmuir et de Freundlich*

D'après les résultats de la linéarité des équations de Langmuir et Freundlich représentés sur les Figures III.B.14.a et III.B.14.b respectivement, les paramètres sont calculés et regroupés dans le tableau III.B.5.



**Figure III.B.14.** Isotherme d'adsorption du colorant BM selon le modèle de :  
 (a) Langmuir (b) Freundlich  
 $m_{composite} = 50 \text{ mg}$ ,  $V_{colorant} = 50 \text{ mL}$ ,  $pH = 6,9$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$

On constate que le modèle de Freundlich explique mieux le processus d'adsorption du BM par le PVP/Bt, car la valeur de  $R^2$  est plus proche de 1 ( $R^2 = 0,986$ ) par rapport à l'isotherme de Langmuir où  $R^2$  est de 0,617.

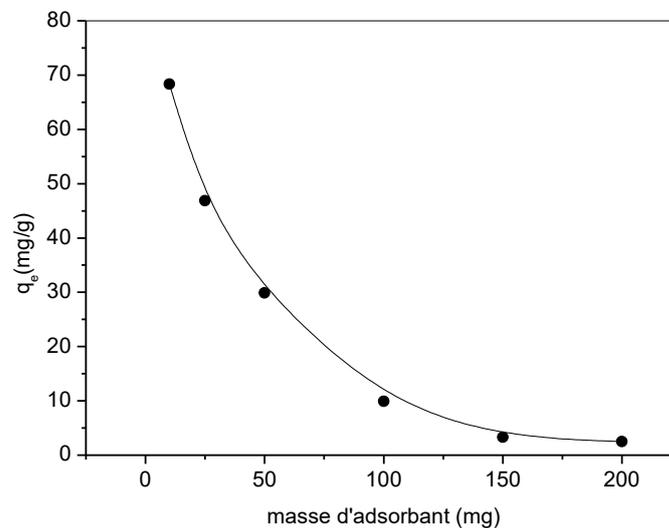
La valeur de  $n$  est supérieure à 1 indiquant la probabilité que le processus est une physisorption.

**Tableau III.B.5.** Paramètres calculés à partir des deux modèles appliqués d'adsorption du colorant BM par le PVP/Bt

	Paramètres de Freundlich			Paramètres de Langmuir		
	$n$	$K_F$	$R^2$	$q_m$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$
BM	4,76	15,02	0,98	31,64	2,55	0,61

### III.B.3.6. Effet de la masse

La Figure III.B.15 montre que la quantité adsorbée du colorant BM diminue de 68,35 mg/g à 2,49 mg/g avec l'ajout de l'adsorbant.



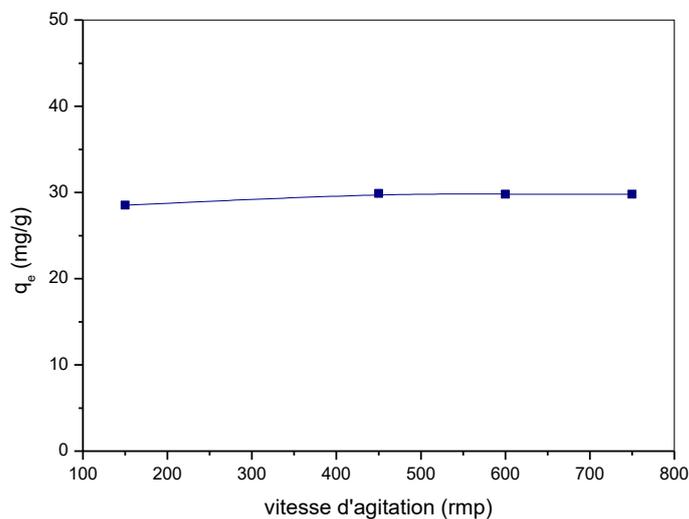
**Figure III.B.15.** Effet de la masse du composite PVP/Bt sur l'adsorption du BM  
 $C_{colorant} = 50 \text{ mg/L}$ ,  $V_{colorant} = 50 \text{ mL}$ ,  $pH = 6,9$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$

La diminution de la quantité adsorbée avec l'ajout de l'adsorbant peut être expliquée par :

- Tant que la quantité d'adsorbant ajoutée à la solution de colorant est faible, les cations du colorant peuvent accéder facilement aux sites d'adsorption. L'ajout d'adsorbant permet d'augmenter le nombre de sites d'adsorption mais les cations du colorant ont plus de difficultés à approcher ces sites à cause de l'encombrement;
- Une grande quantité d'adsorbant crée des agglomérations de particules, d'où une réduction de la surface totale d'adsorption et par conséquent, une diminution de la quantité d'adsorbant par unité de masse d'adsorbant.

### III.B.3.7. Effet de la vitesse d'agitation

L'influence de la vitesse d'agitation sur la quantité adsorbée du colorant BM par le PVP/Bt est représentée sur la Figure III.B.16.



**Figure III.B.16.** Effet de la vitesse d'agitation sur la quantité du BM adsorbée par le PVP/Bt

$$C_{colorant} = 50 \text{ mg/L}, m_{composite} = 50 \text{ mg}, V_{colorant} = 50 \text{ mL}, pH = 6,9, T = 23^{\circ}\text{C}$$

On remarque que les valeurs de la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$ , augmentent légèrement de 28,53 mg/g à 29,8 mg/g avec la vitesse d'agitation qui varie de 150 à

750 rpm. Il est clair que la quantité du colorant BM adsorbée à l'équilibre est indépendante de la vitesse d'agitation dans la gamme étudiée. La différence entre les quantités adsorbées à 150 et à 750 rpm est insignifiante dans notre cas.

#### III.B.4. Conclusion

Au terme de cette partie nous pouvons dire, que le composite PVP/Bt est un bon adsorbant pour les colorants anioniques BT, RT et OT et le colorant cationique BM par rapport à la bentonite sodique seule (Bt).

Les expériences ont montré que :

- ✓ L'introduction du polymère dans la bentonite améliore le pourcentage d'adsorption des colorants étudiés
- ✓ Le composite PVP/Bt est un bon adsorbant pour le colorant BT par rapport aux autres colorants anioniques OT et RT dans les mêmes conditions :  $C_{\text{colorants}} = 50 \text{ mg/L}$  et à température ambiante  $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- ✓ L'efficacité d'élimination des colorants anioniques est selon l'ordre suivant : BT avec un pourcentage de 73,1 %, OT avec 57,6 % et enfin le RT avec 50 %.
- ✓ L'efficacité d'adsorption du colorant cationique BM atteint 59,78 %,
- ✓ Les cinétiques d'adsorption des colorants sont pseudo second ordre. Les isothermes d'adsorption des deux colorants par le PVP/Bt sont décrites de manière satisfaisante par le modèle de Freundlich.
- ✓ La rétention des colorants est inversement proportionnelle à la masse de l'adsorbant.

Les résultats de la préparation et caractérisation du composite PVP/Bt- application à la rétention des colorants anioniques ont fait l'objet d'une publication (74) intitulé « Adsorption of Anionic Dyes on Poly (N-vinylpyrrolidone) Modified Bentonite ».

---

## *Chapitre IV :*

*Préparation et caractérisation du composite PVP/Bt-Na.*

*Application à la rétention des colorants*

---

*Partie A : Traitement et caractérisation de la bentonite gisement(2) et préparation du  
composite PVP/Bt-Na*

#### **IV.A.1. Introduction**

Dans cette partie un composite à base de poly (N-vinylpyrrolidone) et de la bentonite sodique de gisement(2) a été préparé. La bentonite a été purifiée et traitée par NaCl à l'échelle laboratoire avant utilisation dans la formation de composite afin d'espacer le plus possible les feuillets du minéral argileux en intercalant le polymère. Les propriétés physiques et les caractérisations de la bentonite gisement(2) après traitement, sont décrits, ainsi le composite préparé est caractérisé par analyse infrarouge, la diffraction des rayons X, l'analyse thermogravimétriques, la mesure de la surface spécifique par la méthode de BET et la mesure du potentiel zeta.

#### **IV.A.2. Purification et traitement sodique de la bentonite de gisement(2)**

Le traitement préliminaire de la bentonite naturelle consiste à :

- Débarrasser les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite...).
- Remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium Na<sup>+</sup>.
- Avoir des fractions granulométriques bien définies, de taille inférieure à 2 micromètres.

Le protocole de la purification et du traitement a été effectué selon les travaux de Azzouz et al. (54; 75).

Diverses étapes existent dans la purification de la bentonite naturelle:

Le premier point consiste à concasser et broyer la roche de la bentonite brute, puis le tamisage de la poudre, suivi de lavages successifs avec l'eau distillée.

Le deuxième point consiste à rendre l'argile homoionique par un contact avec l'eau oxygénée (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) pendant une nuit à température ambiante, puis la chauffée à 70°C

pendant 30 min afin d'éliminer la matière organique. La bentonite récupérée est filtrée par centrifugation et lavée à l'eau distillée.

A fin d'obtenir une bentonite sodique, un lavage par NaCl (1M) de la bentonite obtenue a été réalisé.

Cette opération est suivie par plusieurs lavages successifs avec l'eau distillée (3 fois).

Ainsi la bentonite gisement(2) obtenue après purification est nommée Bt-Na. Cette dernière est séchée à l'étuve à 80 °C et broyée jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène.

### **IV.A.3. Etude des propriétés physicochimiques de la Bt-Na**

#### ***IV.A.3.1. Détermination de la CEC***

La capacité d'échange cationique exprimée en milliéquivalents par 100 g est calculée selon l'équation (II.1) (chapitre II).

La valeur de CEC de Bt-Na est égale à 75,12 meq/100g. Cette capacité d'échange de cations a été mesurée afin d'évaluer l'utilisation potentielle de la bentonite dans l'adsorption, puisqu'une CEC élevée indique une grande capacité d'adsorption.

#### ***IV.A.3.2. Détermination du taux d'humidité***

Le taux d'humidité de Bt-Na est déterminé en utilisant l'équation (II.2. chapitre II). Le taux d'humidité déterminé de Bt-Na est égal à 14,05 %, ce résultat indique que la Bt-Na est humide. Cette eau correspond à l'eau libre d'hydratation qui s'évapore à partir de 100 °C. La quantité de cette eau, dans la plupart du temps, correspond à celle des couches intercalaires entre les feuillets de silicates, est dépendante de la nature des ions adsorbés.

#### **IV.A.3.3. Détermination de l'indice de gonflement**

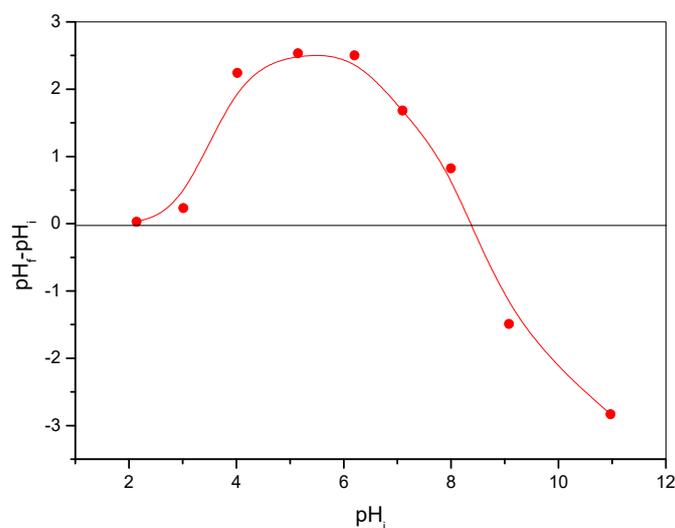
L'IG de Bt-Na déterminé selon l'équation (II.3. chapitre II) égale à 8,34. Cette valeur indique la présence d'ions sodium dans les galeries interfoliaires qui favorise le gonflement de la bentonite (58).

#### **IV.A.3.4. Mesure de pH**

Le pH mesuré de la suspension Bt-Na est égale à 8,7, ce qui indique un comportement basique de Bt-Na.

#### **IV.A.3.5. Détermination de la charge nulle**

Pour déterminer le PZC, on a tracé la variation entre pH final ( $pH_f$ ) et pH initial ( $pH_i$ ) en fonction de pH initial ( $pH_i$ ) suivant la Figure IV.A.1. En traçant le graphe, la valeur de PZC est 8,4.



**Figure IV.A.1.** Détermination du point de charge nulle de la Bt-Na

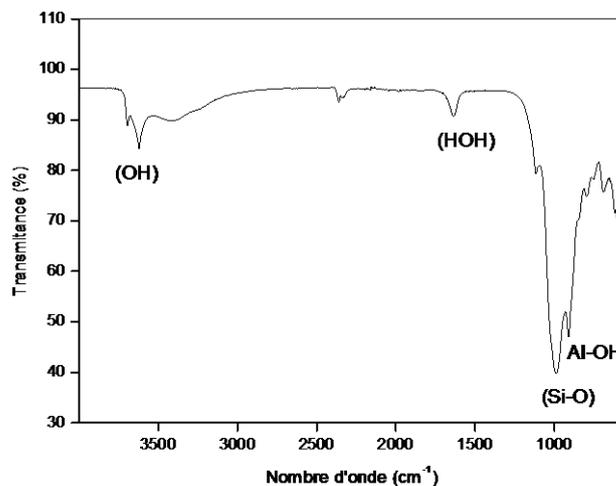
- ❖ Si le  $pH_f > pH_i$  (le milieu est acide) : les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par un excès de protons  $H^+$ , donc la surface acquiert une charge positive.

- ❖ Si le  $pH_f = pH_i$  : les proportions en  $X-OH^+$  et  $X-O^-$  sont équivalentes et correspond au PZC, ce qui se traduit par une surface électriquement neutre.
- ❖ Si le  $pH_f < pH_i$  (le milieu est basique) : les groupes fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence des ions  $OH^-$  de la solution, donc la surface a une charge négative.

Le résultat trouvé est en accord avec celui trouvé dans la littérature où le PZC d'une bentonite sodique est estimé à environ de 8 (76).

#### ***IV.A.3.6. Caractérisation Infrarouge***

La Figure IV.A.2 représentant le spectre IR de Bt-Na montre une bande d'absorption située vers  $3620\text{ cm}^{-1}$  liée aux vibrations d'étirement des groupes OH de la couche octaédrique et aux vibrations de déformation des molécules  $H_2O$ , cette bande caractérise la montmorillonite.



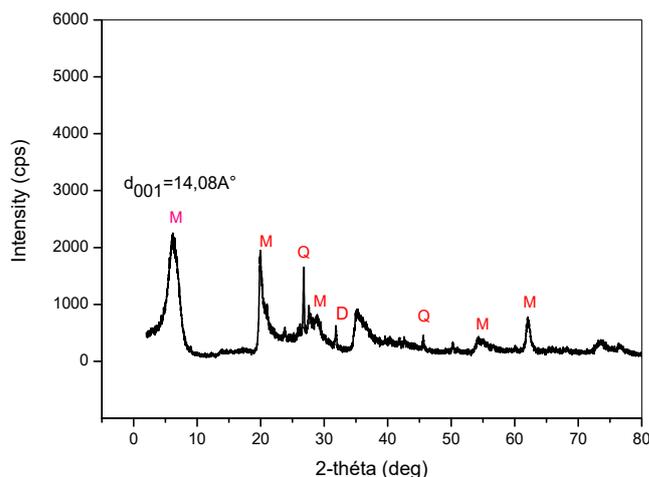
**Figure IV.A.2.** Spectre IR de la bentonite sodique Bt-Na

Le pic observé à environ  $1634\text{ cm}^{-1}$  est attribué aux vibrations de déformation de la liaison O-H de l'eau de constitution dans la matrice de silice (77).

La bande intense située entre  $1000-1100\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O (78). Cette liaison chimique est également caractérisée par la bande de vibration de déformation à  $550\text{ cm}^{-1}$ . Le partage du groupe OH entre les atomes de Fe et Al dans la position octaédrique peut déplacer les vibrations Al-OH vers les basses fréquences autour de  $815$  et  $915\text{ cm}^{-1}$ .

#### **IV.A.3.7. Caractérisation Diffraction des Rayons X**

Le diffractogramme de la bentonite sodique Bt-Na (Figure IV.A.3) est caractérisé par le minérale argileux prépondérant : la montmorillonite (M), caractérisée par un pic à  $2\theta = 6,27^\circ$  avec  $d = 14,08\text{ \AA}$ , ce pic présente la réflexion principale de la bentonite qui nous a permis de mesurer l'espace inter-foliaire.



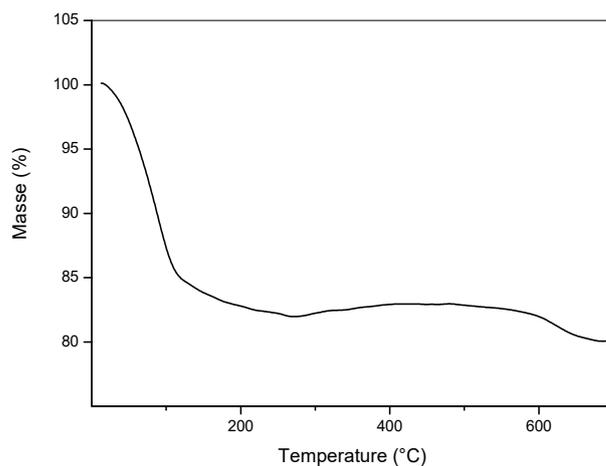
**Figure IV.A.3.** Diffractogramme DRX de la Bt-Na.

- Le diffractogramme montre aussi la présence des impuretés mais avec des faibles intensités. La présence du quartz (Q) dans la Bt-Na est à  $2\theta = 26,98^\circ$  comme impureté majeure, la dolomite (D)  $2\theta = 22,10^\circ$  et à  $2\theta = 30,92^\circ$  en très faible quantité.
- Les diffractions caractéristiques de la montmorillonite de Bt-Na sont à  $2\theta$  égale :  $6,27^\circ$ ;  $19,77^\circ$ ;  $54,68^\circ$  et  $62,09^\circ$ .

Les valeurs de la distance  $d_{001}$  des deux bentonites Bt-Na et Bt issues de deux gisements différents ont été comparées avec celles de Pluart (58) qui a constaté également des distances  $d_{001}$  de même ordre lorsqu'il analyse par DRX deux bentonites sodique la OPTIGELEEXO255 (commercialisée) avec  $d = 12,8 \text{ \AA}$  et la Wyoming (naturelle, mais majoritairement sodique) avec  $d = 9,7 \text{ \AA}$  où il conclue que cette faible distance interfoliaire est due à l'absence de molécules  $\text{H}_2\text{O}$  piégées entre ces feuillets, d'où le caractère anhydre de cette dernière.

#### ***IV.A.3.8. Caractérisation par analyse thermogravimétrique***

L'évolution de la masse de Bt-Na en fonction de la température est présentée sur la Figure IV.A.4.



**Figure IV.A.4.** Thermogramme de la Bt-Na

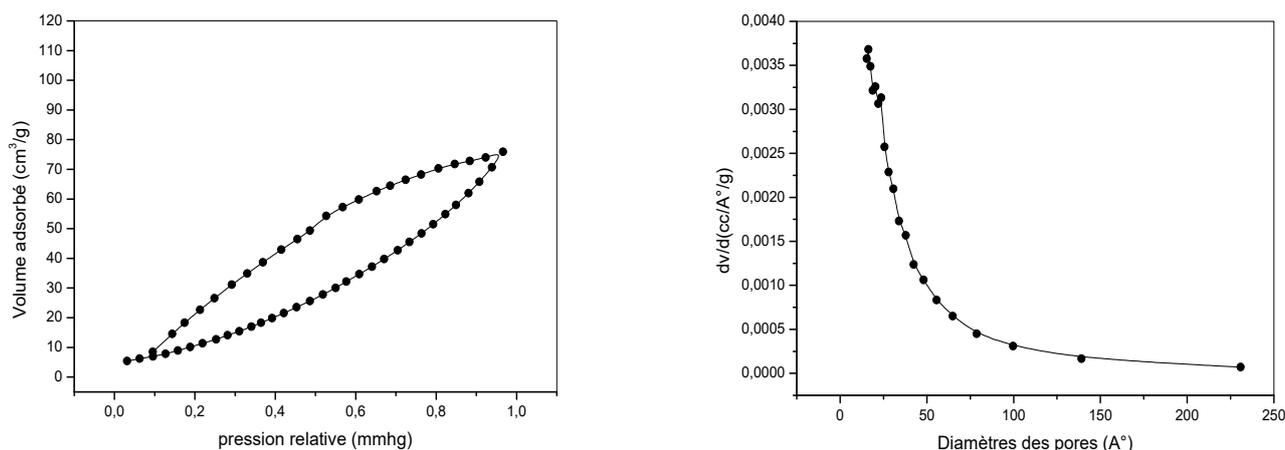
La courbe ATG de la Bt-Na montre deux phases: la première à  $T < 200 \text{ °C}$  et la deuxième entre  $200 - 700 \text{ °C}$ .

La perte de masse entre  $0$  et  $200 \text{ °C}$  égale à  $17,2 \%$  est due à l'évaporation de l'eau libre contenue au sein des pores interparticulaires et interagrégats et l'espace interfoliaire de Bt-Na (75).

La perte de masse entre 200 et 700 °C égale à 2,7 % est associée à la déshydroxylation des feuillets (OH<sup>-</sup>) de la structure de la bentonite (eau cristalline) et la vaporisation des composés volatils contaminants l'argile. La perte de masse totale de Bt-Na est 19,90 %.

#### **IV.A.3.9. Caractérisation texturale par Brunauer Emmett Teller**

La Figure IV.A.5 présente l'isotherme d'adsorption-désorption d'azote de la Bt-Na. Le résultat montre une isotherme de type IV avec une boucle d'hystérésis de type H<sub>4</sub> selon la classification de l'IUPAC (60), Ce type d'isotherme montre la présence des micropores dans la structure de la Bt-Na incluant aussi la présence des mésopores. La distribution des pores déterminée à partir de la branche de désorption de l'isotherme d'adsorption de N<sub>2</sub> en utilisant la méthode de Barrett-Joyner-Halenda (BJH), prouve que les tailles moyennes des pores sont dans la région microporeuse en forme de fente étroite (79) ainsi la taille des pores obtenue de la Bt-Na est intermédiaire entre 2,0 et 50,0 nm, ce qui confirme que cette bentonite est microporeuse.



**Figure IV.A.5.** Isotherme d'adsorption-désorption et les distributions poreuses par la méthode BJH de la Bt-Na

Le tableau IV.A.1 regroupe les résultats trouvés de la surface spécifique, diamètre des pores et le volume poreux.

**Tableau IV.A.1.** Propriétés structurales de la Bt-Na

Bentonite	Surface spécifique $S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Diamètre des pores (nm)	Volume poreux ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
<b>Bt-Na</b>	82,24	29,51	0,117

La surface spécifique de la Bt-Na est de l'ordre de  $82,24 \text{ m}^2/\text{g}$ , cette importante surface est due à l'échange cationique et l'élimination des impuretés.

En effet, la surface spécifique de Bt-Na obtenue par analyse BET se rapproche de celle trouvée par Makhoukhi et *al.* (9) estimée à  $91 \text{ m}^2/\text{g}$ .

#### **IV.A.3.10. Mesure de potentiel zeta**

La mesure du potentiel zeta de la bentonite sodique Bt-Na présente une valeur négative égale à  $-2,82 \text{ mV}$ . La surface de cette bentonite est chargée négativement. Ce résultat est en accord avec plusieurs études antérieures qui ont montré que les minéraux argileux se caractérisent par une charge négative (81).

La valeur trouvée est en accord avec le pH basique déterminé.

#### **IV.A.4. Préparation du composite PVP/Bt-Na**

- **Protocole expérimental**

Le même mode opératoire utilisé pour la préparation de composite PVP/Bt a été réalisé en changeant la Bt par la Bt-Na.

Le composite préparé est nommé PVP/Bt-Na.

## IV.A.5. Caractérisation du composite PVP/Bt-Na

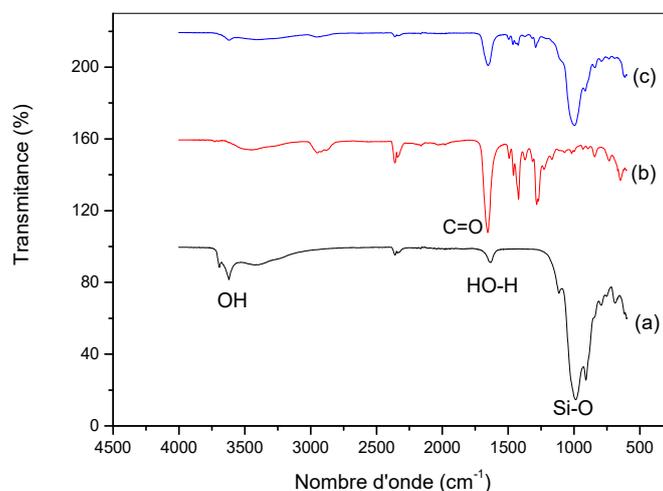
### IV.A.5.1. Caractérisation par Infrarouge

Les spectres de Bt-Na, PVP et le composite PVP/Bt-Na sont représentés sur la Figure IV.A.6 Les fréquences des principales bandes du PVP sont représentés dans le tableau IV.A.2.

**Tableau IV.A.2.** Principales bandes d'absorptions caractéristiques du PVP

Liaisons	Attribution	Bandes (cm <sup>-1</sup> )
<b>O-H</b>	H <sub>2</sub> O	3478
<b>C=O</b>	N-C=O	1642
<b>C-N</b>	N-C=O	1277

L'examen du spectre IR du composite PVP/Bt-Na montre une diminution de l'intensité dans la bande de liaison Si-OH à 1000 cm<sup>-1</sup> par rapport à la bentonite Bt-Na. Cette situation renforce la possibilité d'existence d'intercalation entre le PVP et la Bt-Na par la formation d'une liaison hydrogène entre le groupe C = O de la PVP et le groupe OH de surface de la bentonite. Même comportement a été enregistré par Israel *et al.* (65) dans l'étude de l'adsorption du PVP par une montmorillonite.

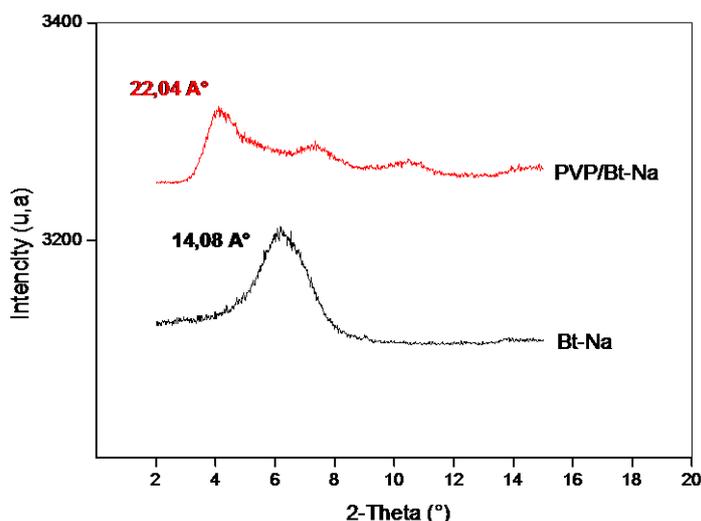


**Figure IV.A.6.** Spectre IR du Bt-Na (a), PVP (b) et PVP/Bt-Na (c)

Le spectre IR du composite montre aussi l'augmentation de la bande d'absorption de la liaison HO-H et qui coïncide avec la bande d'absorbance de la liaison C=O. Cette dernière est légèrement décalée de  $1634\text{ cm}^{-1}$  à  $1620\text{ cm}^{-1}$ , suite à la formation de la liaison hydrogène avec la Bt-Na.

#### **IV.A.5.2. Caractérisation par diffraction des rayons X**

La Figure IV.A.7 regroupe les diffractogrammes de la Bt-Na et le PVP/Bt-Na. L'analyse des diffractogrammes montre une forte augmentation de la distance interfoliaire  $d_{001}$  varie de  $14\text{ \AA}$  pour Bt-Na avant modification à  $22,04\text{ \AA}$  après modification par le PVP avec un déplacement de ce pic vers les faibles angles  $2\theta$  de  $6,27^\circ$  pour la Bt-Na à  $4,00^\circ$  pour le composite PVP/Bt-Na. Cette augmentation de la distance interfoliaire peut être interprétée par l'intercalation du PVP entre les feuillets de la Bt-Na.



**Figure IV.A.7.** Diffractogrammes de la Bt-Na PVP et PVP/Bt-Na.

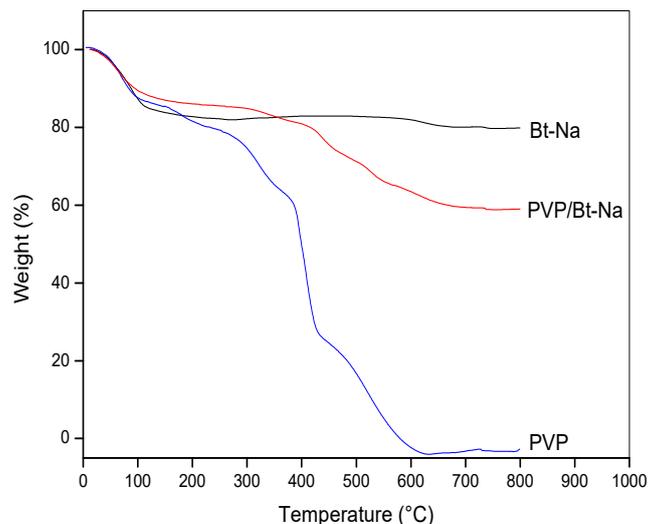
En effet, le diffractogramme du composite PVP/Bt-Na montre un élargissement du pic de réflexion  $d_{001}$  dû à la forte diminution de la structure cristalline où la coexistence d'une phase exfolié. Alexandre et *al.* (82) montrent un arrangement moins régulier du

composite PVP/argile dû à la présence d'une structure exfolié dans l'étude de la préparation de composite PVP/bentonite.

#### **IV.A.5.3. Caractérisation par analyse thermogravimétrique**

Le thermogramme de polymère présenté dans la Figure IV.A.8 montre une perte de masse à  $T < 200$  °C correspondant à la désorption de l'eau par ce polymère puis une perte de masse plus importante de 85 % est détectée entre 200 et 700 °C liée à la décomposition thermique du polymère PVP.

Le thermogramme de Bt-Na déjà discuté en paragraphe (IV.A.3.8) présente une perte de masse totale égale à 19,90 %, mais la perte de masse entre 200 et 700 °C est égale à 2,7 %.



**Figure IV.A.8.** Thermogrammes de Bt-Na, PVP et PVP/Bt-Na

Le thermogramme du composite PVP/Bt-Na montre deux étapes principales :

- Entre 0 et 200 °C, est attribuée à l'évaporation de l'eau adsorbée par le composite et correspond à 14 %.
- Entre 200 et 700 °C, correspond à la décomposition du polymère où la perte de masse est 26,55 %. À ce stade, si on soustrait la perte de masse de la Bt-Na

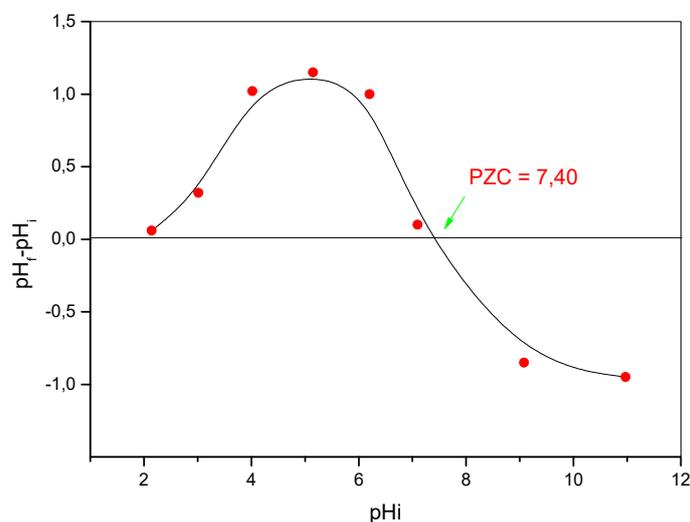
seule de la perte de masse totale de composites entre 200 et 700 °C, on peut calculer ou estimer le pourcentage d'intercalation de polymère entre les feuillets de Bt-Na selon la formule suivante :

$$\% \text{ polymère intercalé} = \% \text{ perte totale de masse de composite} - \% \text{ perte de masse de Bt-Na}$$

A partir de cette relation, la quantité de polymère intercalé peut être estimée à 23,85 % pour les PVP/Bt-Na. Cette quantité adsorbée est bien en accord avec les résultats DRX trouvé précédemment. L'analyse ATG montre que le composite préparé PVP/Bt-Na est stable thermiquement.

#### **IV.A.5.4. Mesure du potentiel zeta**

La mesure du potentiel zêta du composite préparé est de  $-0,493$  mV. La diminution du potentiel zêta du PVP/Bt-Na par rapport à Bt-Na est due à l'interaction du polymère avec la surface argileuse.

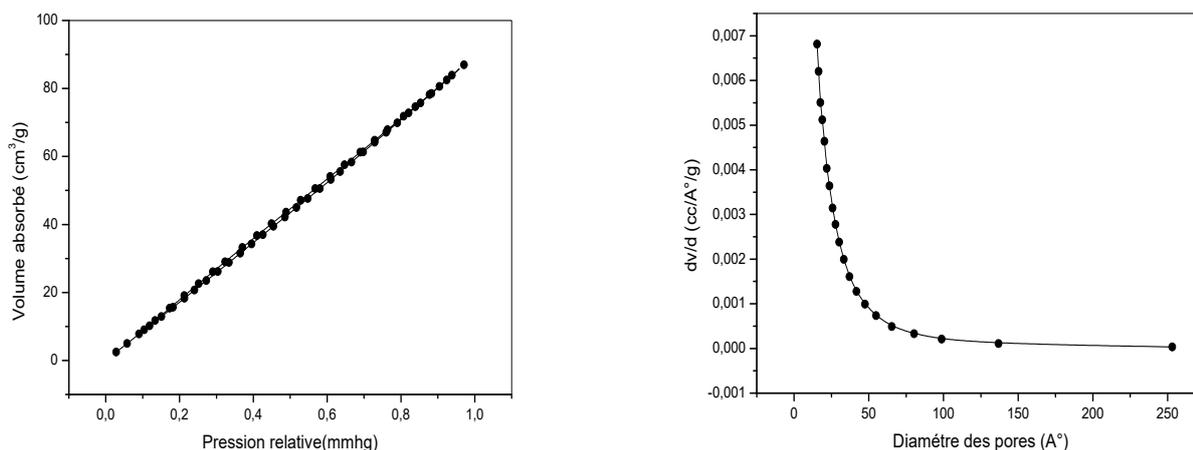


**Figure IV.A.9.** Détermination du PZC pour le composite PVP/Bt-Na

Le calcul du pH à charge nulle pour le composite PVP/Bt-Na donne une valeur  $PZC = 7,40$ , comme l'indique la Figure IV.A.9. Cette valeur est inférieure à celle de la Bt-Na ( $PZC = 8,4$ ), ce qui est en accord avec les résultats de mesure de potentiel zêta.

#### **IV.A.5.5. Caractérisation texturale par Brunauer Emmett Teller**

L'isotherme (Figure IV.A.10) est de type IV dans la classification de l'UPAC (60) indiquant la présence des micropores dans la structure de composite incluant aussi la présence des mésopores.



**Figure IV.A.10.** Isotherme d'adsorption-désorption de l'azote et la distribution poreuse par la méthode BJH du composite PVP/Bt-Na

Les résultats des propriétés texturales (tableau IV.A.3) ont montré d'une manière très nette l'augmentation de la surface spécifique de la Bt-Na après modification avec le polymère PVP, celle-ci passe de 82,24 m<sup>2</sup>/g à 149,233 m<sup>2</sup>/g. Cette évolution remarquable de la surface spécifique est due à l'intercalation du polymère PVP entre les feuillets de la bentonite qui est déterminée par analyse DRX et confirmée par ATG. Une augmentation est aussi observée pour le diamètre des pores et le volume poreux.

**Tableau IV.A.3.** Propriétés structurales des adsorbants.

Adsorbant	Surface spécifique $S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)	Diamètre des pores (nm)	Volume poreux (cm <sup>3</sup> /g)
Bt-Na	82,24	29 ,51	0,117
PVP/Bt-Na	149,233	38,13	0,134

#### IV.A.6. Comparaison entre les deux composites

Les composites PVP/Bt et PVP/Bt-Na ont été caractérisés par IR, DRX, ATG et BET :

- L'analyse DRX du composite PVP/Bt-Na montre la meilleure intercalation du PVP entre les feuillets de la Bt-Na par rapport au Bt ou nous avons remarqué une légère augmentation de la distance interfoliaire de cette dernière après modification par le PVP, cela est expliqué par le caractère anhydre de la Bt confirmé par ATG de plus la Bt-Na permet un échange cationique élevé (CEC élevé) ce qui favorise l'intercalation du polymère.
- Les pourcentages d'intercalation du PVP dans la Bt et la Bt-Na estimé par analyse ATG montrent l'évolution de l'intercalation du PVP de 3,3 % pour la Bt (74) à 23,85 % pour la Bt-Na, cette différence d'intercalation est due à la CEC élevée de Bt-Na par rapport au Bt de ce fait la Bt-Na permet un échange cationique meilleur, ces résultats sont en accord avec les résultats d'analyse DRX obtenus et discutés au paravent.
- La surface spécifique du composite PVP/Bt-Na (149,23 m<sup>2</sup>/g) est plus élevée que celle de PVP/Bt (97,46 m<sup>2</sup>/g) en raison de la meilleure intercalation du PVP entre les feuillets de Bt-Na, ce résultat est en accord avec les résultats DRX et ATG.

Donc on peut déduire que le composite PVP/Bt-Na possède des propriétés meilleures que le PVP/Bt.

#### **IV.A.7. Conclusion**

Dans cette partie nous avons purifié et traité la bentonite gisement(2), la caractérisation de cette dernière après traitement montre qu'elle permet un échange cationique (CEC plus élevée) de ce fait elle est plus adaptée à être modifiée par des polymères.

Le composite PVP/Bt-Na a été préparé et caractérisé par IR, DRX, ATG et BET. Les résultats des analyses utilisés montrent des meilleures propriétés du composite PVP/Bt-Na.

*Partie B : Etude de la rétention des colorants par la Bt-Na et le composite*

*PVP/Bt-Na*

#### **IV.B.1. Introduction**

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés d'utiliser le composite préparé PVP/Bt-Na à la rétention des colorants anioniques : bleu, orange et rouge de télon, et les colorants cationiques : bleu de méthylène et vert de malachite, puis une étude détaillée a été réalisée en étudiant les paramètres suivants : temps du contact, pH de la solution, masse d'adsorbat, vitesse d'agitation, température, déterminer les modèles cinétique premier ordre et deuxième ordre et les isothermes d'adsorption.

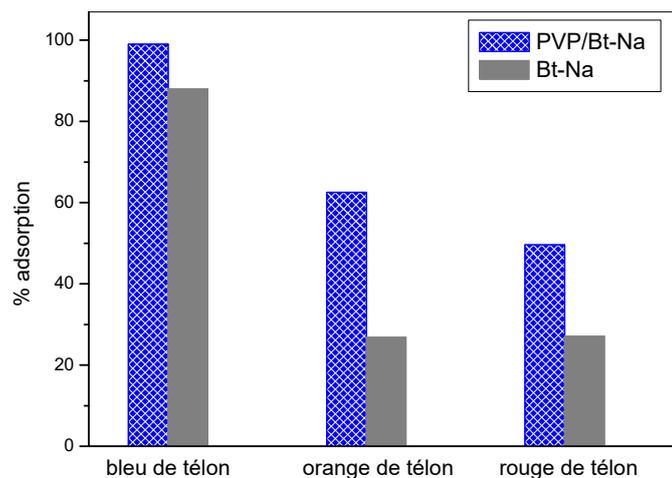
Les résultats de la rétention des colorants par le PVP/Bt-Na ont été comparés avec celles trouvées par le PVP/Bt.

#### **IV.B.2. Rétention des colorants anioniques bleu, orange et rouge de télon**

##### *IV.B.2.1. Détermination de l'affinité d'adsorption des colorants anioniques*

Avant d'entamer l'étude cinétique des colorants, nous avons fait un test sur le composite PVP/Bt-Na et la Bt-Na pour avoir une idée sur le meilleur adsorbant.

Les pourcentages d'adsorption des colorants anioniques par la Bt-Na et le composite PVP/Bt-Na sont représentés par les histogrammes de la Figure IV.B.1.



**Figure IV.B.1.** Histogramme de pourcentage d'adsorption des colorants anioniques par la Bt-Na et le PVP/Bt-Na

$m_{composite} = 50 \text{ mg}$ ,  $V = 50 \text{ mL}$ ,  $C_{colorant} = 50 \text{ mg/L}$ ,  $pH = 3$ ,  $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 480 \text{ min}$

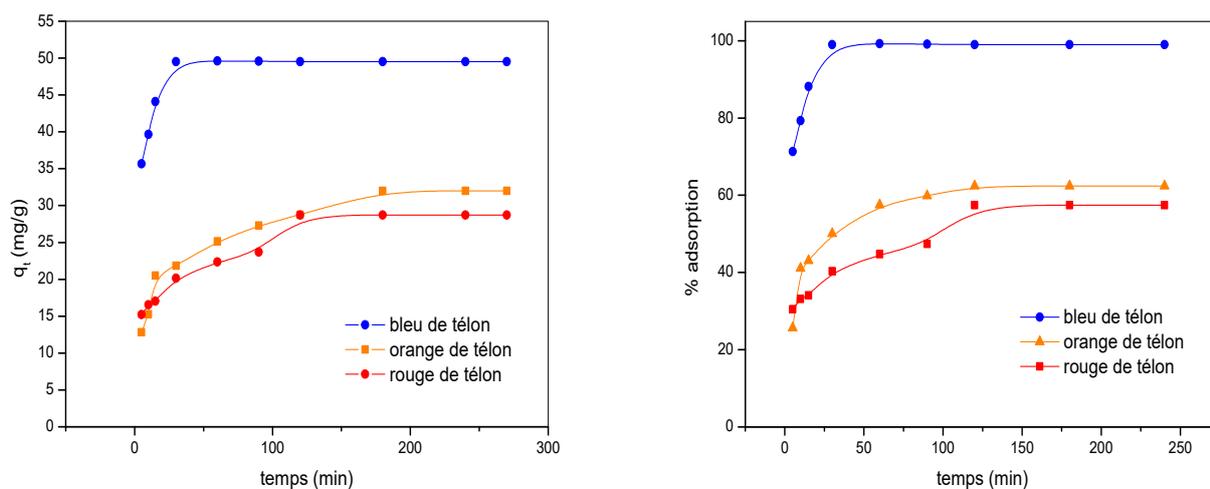
D'après ces résultats, on peut dire que :

- Une faible différence d'affinité d'adsorption du colorant BT par la Bt-Na seule et le composite de 87,96 mg/g à 99,02 mg/g.
- Une forte rétention du colorant OT par le PVP/Bt-Na atteignant 62,5 % par rapport à la Bt-Na seule (26,82 %). En ce qui concerne le RT le pourcentage de rétention augmente de 33,93 % pour la Bt-Na à 57,44 % pour le PVP/Bt-Na.
- En comparant l'adsorption des trois colorants, on remarque que le colorant BT a le meilleur pourcentage d'adsorption par le PVP/Bt-Na par rapport aux deux autres colorants OT et RT.

L'évolution des pourcentages d'adsorption des colorants par le PVP/Bt-Na par rapport au Bt-Na seule est due à l'espace interfoliaire intéressant du composite ce qui facilite la diffusion des colorants.

### VI.B.2.2. Effet du temps de contact sur la rétention des colorants anioniques par le composite PVP/Bt-Na

La quantité adsorbée et les pourcentages d'adsorption des colorants BT, OT et RT en fonction du temps de contact par le PVP/Bt-Na est présenté sur la Figure IV.B.2.



**Figure IV.B.2.** Capacité et pourcentage d'adsorption des colorants anioniques : BT, OT et RT par le composite PVP/Bt-Na  
 $m_{composite} = 50 \text{ mg}$ ,  $V = 50 \text{ mL}$ ,  $C_{colorant} = 50 \text{ mg/L}$ ,  $pH = 3$ ,  $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$

D'après les résultats présentés sur la Figure IV.B.2, on remarque que la quantité adsorbée des trois colorants augmente avec le temps. Le processus de la quantité adsorbée en fonction de temps s'effectue en deux étapes. Une première étape qui se caractérise par une adsorption rapide des colorants dans les premières 30 minutes pour le BT et après 120 min pour l'OT et le RT suivie par une phase plus lente jusqu'à l'atteinte de l'équilibre.

Ce phénomène peut être expliqué par l'existence d'une première étape d'adsorption des colorants sur des sites facilement accessibles probablement localisés sur la surface externe du composite PVP/Bt-Na, suivie d'une diffusion moléculaire des colorants

vers les sites d'adsorption moins accessibles tels que, l'espace interfoliaire avant d'atteindre un équilibre d'adsorption où tous les sites deviennent occupés.

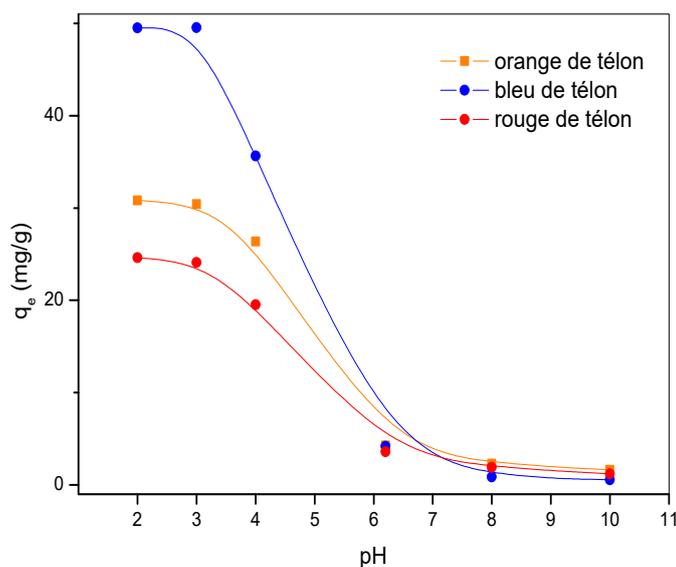
La cinétique d'adsorption du colorant bleu de télon est plus rapide par notre composite PVP/Bt-Na (après 30 min) en comparant avec le composite PVP/Bt où l'équilibre se produit après 120 min de rétention (74) aussi avec des travaux cités dans la littérature ou l'adsorption du BT atteint l'équilibre après 100 min par le charbon actif (83), après 5 h par le composite charbon actif/argile (84) et après 150 min par la bentonite modifié par le surfactant bis-imidazolium (39).

Les mêmes pourcentages d'adsorption des colorants ont été trouvés en utilisant deux autres tailles de PVP commercialisé de tailles : 58 000 g/mol et 8 000 g/mol.

### ***VI.B.2.3. Effet de pH***

La Figure IV.B.3 montre une forte amélioration de l'adsorption des colorants en milieux acide. Les quantités adsorbées dans l'intervalle de pH de 10 à 2 pour les colorants BT, OT et RT sont respectivement de 0,56 mg/g à 49,51 mg/g ; 1,63 mg/g à 30,82 mg/g et finalement de 1,2 mg/g à 24,61 mg/g.

Ceci s'explique par le fait qu'à l'état acide ( $\text{pH} < \text{PZC}$ ), la charge positive domine la surface de l'adsorbant. Ainsi, une attraction électrostatique sensiblement élevée existe entre la forme protonée du composite  $\text{PVP/Bt-Na-OH}_2^+$  et les groupes anioniques ( $-\text{SO}_3^-$ ) des colorants. Lorsque le pH du système aqueux augmente, le nombre de sites de charges négatives sont favorisés par absorption des ions  $\text{OH}^-$ , et comme la surface de l'adsorbant est chargée négativement à un pH élevé ( $\text{pH} > \text{PZC}$ ), une répulsion électrostatique significativement élevée existe entre la surface chargée négativement de PVP/Bt-Na et les colorants anioniques, ce qui conduit à une diminution d'adsorption.



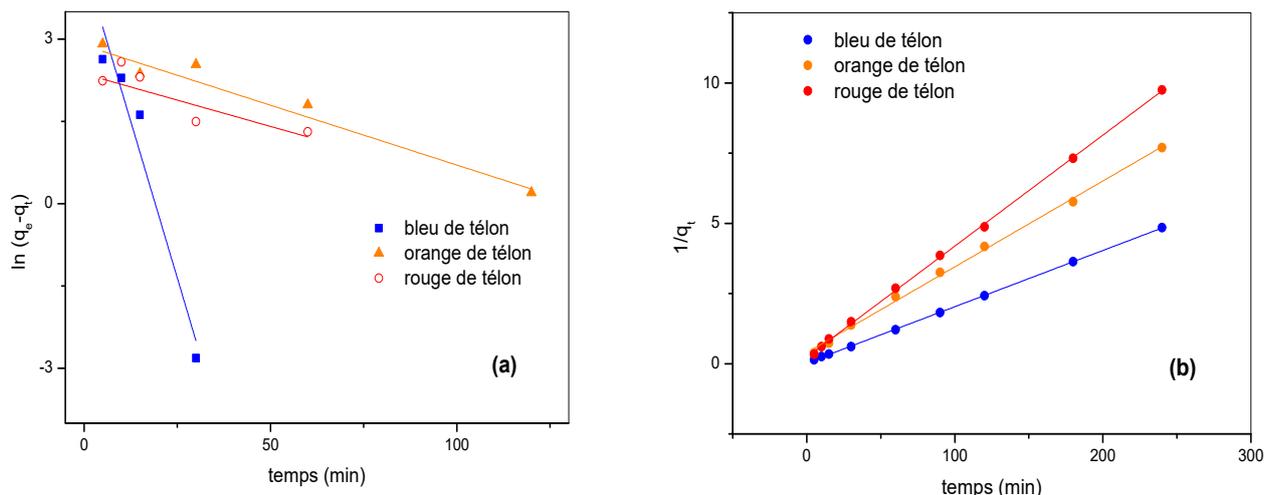
**Figure IV.B.3.** Effet du pH de la solution sur la rétention des colorants anioniques par le PVP/Bt-Na

$$m_{composite} = 50 \text{ mg}, V = 50 \text{ mL}, C_{colorant} = 50 \text{ mg/L}, T = 23 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

on peut conclure que l'effet du pH sur l'adsorption des colorants observé dans cette étude, peut être expliqué par la protonation de surface d'adsorbant et des interactions électrostatiques entre ce adsorbant et les sites négatives des colorants anioniques. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Makhoukhi et *al.* (9), Bouzid et *al.* (38) et Li et *al.* (85).

#### IV.B.2.4. Etude cinétique

Les résultats ont été analysés en utilisant les modèles du pseudo-premier et pseudo- second ordre (Figure IV.B.4). Les constantes de vitesse d'adsorption des colorants sur le composite PVP/Bt-Na sont déterminées graphiquement. Nous avons calculés les constantes de vitesse pour les deux modèles à partir des droites obtenues.



**Figure IV.B.4.** Détermination de la constante de vitesse de l'adsorption des colorants BT, OT et RT par le PVP/Bt-Na  
(a) pseudo premier ordre (b) pseudo deuxième ordre  
 $m_{composite} = 50 \text{ mg}$ ,  $V_{colorant} = 50 \text{ mL}$ ,  $C_{colorant} = 50 \text{ mg/L}$ ,  $pH = 3$ ,  $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$

D'après les résultats obtenus, on remarque que l'allure  $t/q_t = f(t)$  obtenue est une droite qui passe par l'origine, et d'après les résultats indiqués dans le tableau IV.B.1, on remarque que le coefficient de corrélation de la cinétique du 2<sup>ème</sup> ordre est presque égal à 1. La quantité adsorbée à l'équilibre expérimentale est proche de la valeur théorique pour les trois colorants étudiés : 49,92 mg/g 32,71 mg/g et 25,31 mg/g pour le BT, l'OT et le RT, respectivement.

Cependant, l'adsorption des colorants par le PVP/Bt-Na, obéit à la loi de vitesse de réaction du pseudo ordre. D'après les valeurs des constantes des vitesses, on peut conclure que l'adsorption est intense et rapide, surtout dans les premiers temps de la réaction de fixation des molécules de colorants sur la surface du matériau dans l'ordre suivant  $BT > OT > RT$ , ceci montre qu'on a une bonne affinité entre le composite PVP/Bt-Na et les colorants anioniques.

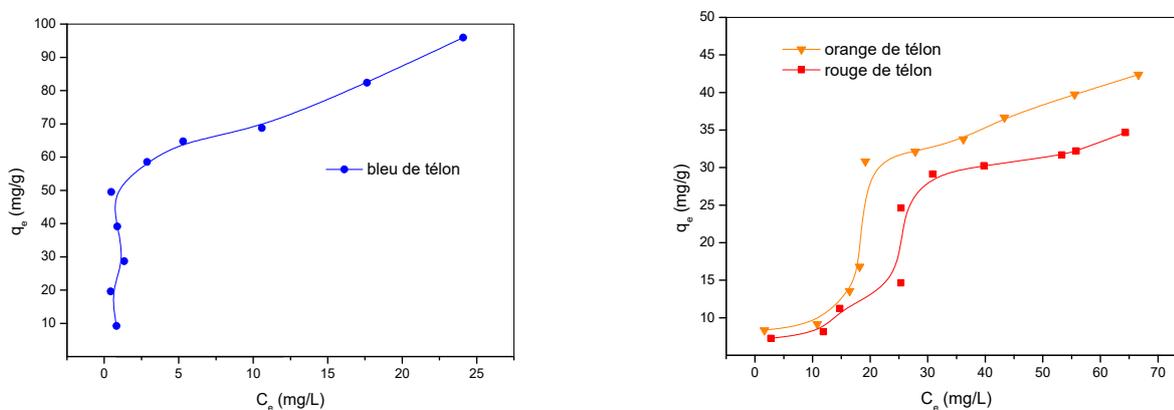
**Tableau IV.B.1.** Constantes des modèles cinétiques appliqués d'adsorption des colorants anioniques par le PVP/Bt-Na

	Pseudo-premier ordre				Pseudo-deuxième ordre		
	$q_e$ exp (mg/g)	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$q_e$ calc(mg/g)	$R^2$	$k_2$ ( $\text{min.g.mg}^{-1}$ )	$q_e$ calc(mg/g)	$R^2$
BT	49,51	0,22	78,41	0,94	0,01	49,92	0,99
OT	32	0.02	17,93	0,96	$2,6.10^{-3}$	32,71	0,99
RT	28,72	0,01	10,67	0,82	$6,9.10^{-3}$	25,31	0,99

#### IV.B.2.5. Effet de la concentration

Les résultats de  $q_e$  en fonction de  $C_e$  sont représentés sur la Figure IV.B.5. Nous remarquons que les isothermes d'adsorption du colorant OT et RT ont une allure généralement similaire. La quantité adsorbée augmente avec la concentration initiale des deux colorants, ce qui montre que les deux colorants sont adsorbés de manière homogène.

Pour le colorant BT, la capacité d'adsorption  $q_e$  croît avec l'augmentation de la concentration ( $C_e$ ) du colorant et il n'y a pas de palier dans la gamme des concentrations étudiées. Ceci signifie que le taux de saturation n'est pas atteint et que le composite PVP/Bt-Na pourrait adsorber des quantités de colorant plus importantes.

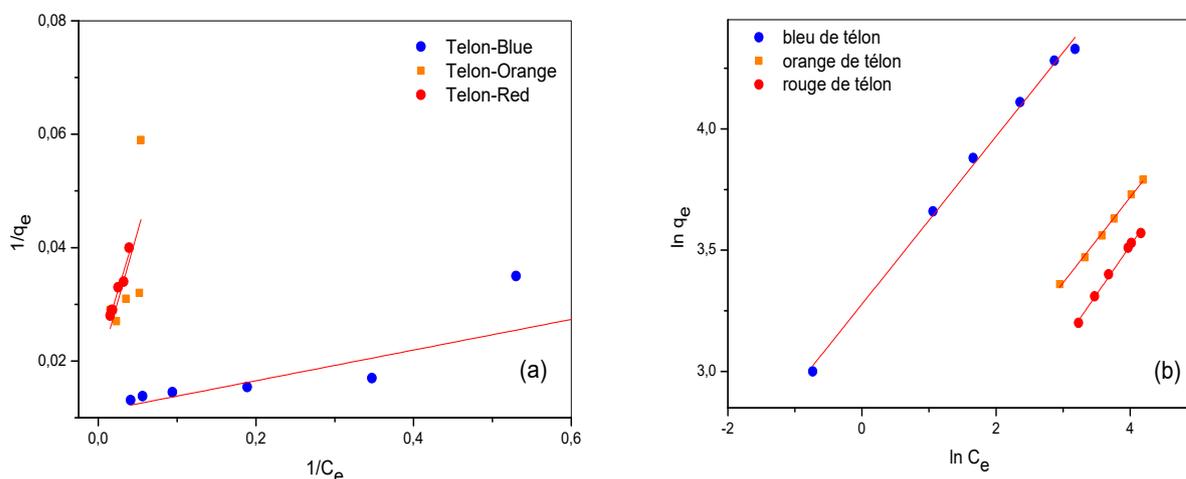


**Figure IV.B.5.** Isotherme d'adsorption des colorants BT, OT et RT par le PVP/Bt-Na  
 $m_{composite} = 50 \text{ mg}$ ,  $V_{colorant} = 50 \text{ mL}$ ,  $pH = 3$ ,  $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$

Ces isothermes d'adsorption sont de type L suivant la classification l'U.I.C.P.A (86), caractéristiques d'un adsorbant dont le volume microporeux est particulièrement élevé et par une affinité adsorbat-adsorbant importante et ils sont associés habituellement à une adsorption monomoléculaire avec une faible compétition des molécules d'eau.

• *Isotherme de Langmuir et de Freundlich*

Les isothermes de Langmuir et Freundlich sont représentées sur les Figures IV.B.6.a et IV.B.6.b respectivement. Les paramètres de Langmuir et Freundlich ( $K_L$ ,  $K_F$  et  $n$ ) sont regroupés dans le tableau IV.B.2.



**Figure IV.B.6.** Isotherme d'adsorption des colorants BT, OT et RT selon le modèle de (a) Langmuir et (b) Freundlich

$$m_{composite} = 50 \text{ mg}, V = 50 \text{ mL}, C_{colorant} = 50 \text{ mg/L}, pH = 3, T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$$

En se basant sur le coefficient de corrélation indiqué sur le tableau IV.B.2, on observe que l'adsorption des colorants anioniques est décrite d'une manière satisfaisante par le modèle de Freundlich, avec un facteur de corrélation qui est plus proche de 1 ( $R^2 = 0,99$ ) pour les trois colorants; en plus la linéarité de l'équation de Freundlich représente un meilleur ajustement des données expérimentales que celui de Langmuir pour l'adsorption de trois colorants en composite. Cela indique que la surface d'adsorption du composite est principalement composée de nature hétérogène. Des

résultats similaires d'adsorbants hétérogènes ont été rapportés pour l'adsorption des colorants de télon utilisés dans la montmorillonite à échangeur d'ions diposphonium (9). La valeur de  $n$  est supérieure à 1, ce qui montre la grande affinité entre le composite et les colorants.

**Tableau IV.B.2.** Paramètres calculés à partir des deux modèles appliqués d'adsorption des colorants anioniques par le PVP/Bt-Na

	Coefficients de Freundlich			Coefficients de Langmuir		
	$n$	$K_F$	$R^2$	$q_m$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$K_L$ (L.mg <sup>-1</sup> )	$R^2$
BT	4,34	24,53	0,99	47,93	0,04	0,93
OT	2,94	10,54	0,99	54,55	0,03	0,69
RT	2,50	06,79	0,99	70,02	4,92	0,82

La quantité maximale d'adsorption des trois colorants anioniques par le composite PVP/Bt-Na déterminée est respectivement : 95,90 mg/g, 42,35 mg/g et 34,65 mg/g pour le BT, l'OT et le RT.

Une étude comparative de la quantité maximale adsorbée ( $q_{max}$ ), pour les mêmes colorants de télon par le composite PVP/Bt-Na avec d'autres adsorbants à une concentration initiale égale à 100 mg/L et à une température ambiante, est présentée dans le tableau IV.B.3. Les résultats montrent clairement une meilleure adsorption du BT par nos composites.

Notant que les quantités maximales obtenues pour les deux colorants OT et RT sont satisfaisantes et comparable avec les études précédentes présentées dans ce tableau.

**Tableau IV.B.3.** Quantité maximale obtenue pour les trois colorants anioniques par différents adsorbants

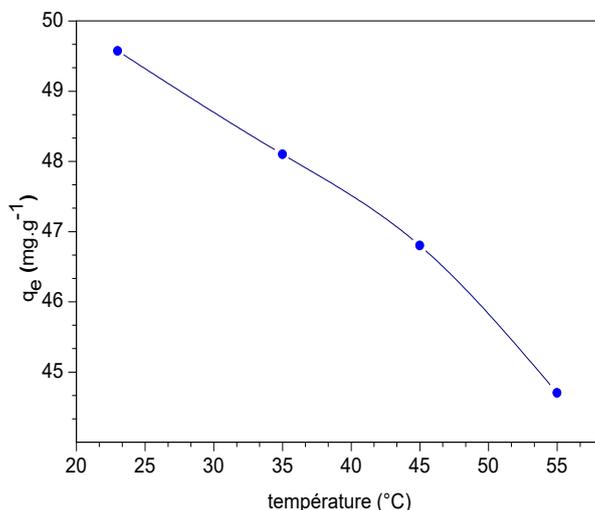
	BT	OT	RT	
Adsorbant	$q_{\max}$ (mg/g)	$q_{\max}$ (mg/g)	$q_{\max}$ (mg/g)	Ref
PVP/Bt-Na	95,90	42,38	39,65	Ce travail
PVP/Bt	59,56	39,08	35,42	Ce travail
p-TPhPMB-Mt	30	58	29	(9)
m-TPhPMB-Mt	28	40	22	(9)
o-TPhPMB-Mt	21	38	22	(9)
organo-Bt	58	76	68	(87)
Charbon actif	9,9	/	/	(88)

En comparant les résultats du  $q_{\max}$  obtenue par les deux composites préparés PVP/Bt-Na et le PVP/Bt, on suggère que le composite PVP/Bt-Na est le meilleur adsorbant des trois colorants anionique avec une priorité de rétention du colorant BT par rapport à l'OT et le RT, en raison de sa capacité d'adsorption élevée et de sa rapidité d'adsorption et un temps d'équilibre réduit.

#### **IV.B.2.6. Etude Thermodynamique**

La température est un indicateur de la nature de l'adsorption, que ce soit un procédé exothermique ou endothermique. A cet effet, on a étudié l'influence de la température sur l'adsorption du colorant BT par le composite PVP/Bt-Na. D'après la Figure IV.B.7, nous constatons que l'augmentation de la température dans l'intervalle étudié provoque une diminution dans la capacité d'adsorption à l'équilibre, ce qui explique que le processus d'adsorption est probablement exothermique. Ce même comportement a été observé dans le cas de l'adsorption du colorant OT par le

copolymère poly (N-octyl-4-vinylpyridinium bromide) (P4VP-C<sub>8</sub>Br) (70) et l'adsorption de colorants synthétiques Bezathren de la famille anthraquinoniques sur de la bentonite sodique (89).



**Figure IV.B.7.** Effet de la température sur l'adsorption du colorant BT par le composite PVP/Bt-Na

$$m_{composite} = 50 \text{ mg}, V = 50 \text{ mL}, C_{colorant} = 50 \text{ mg/L}, pH = 3$$

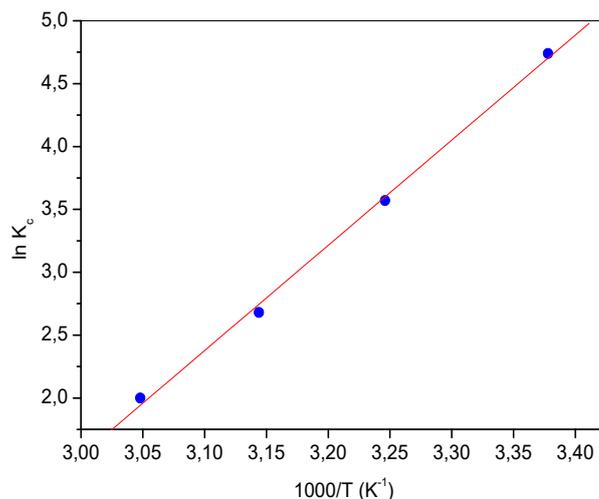
- *Calcul des paramètres thermodynamiques*

Le tracé de la droite  $\ln K_c = f(1/T)$  présenté sur la Figure IV.B.8 permet d'obtenir les valeurs de  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  à partir de la pente et de l'interception des tracés  $\ln K_c$  vs  $1000/T$ .

Les paramètres thermodynamiques sont regroupés dans le tableau IV.B.4.

**Tableau IV.B.4.** Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant BT par le PVP/Bt-Na

	$\Delta H^\circ$ (KJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (KJ/mol.K)	$R^2$	$\Delta G^\circ$ (KJ/mol)	$\Delta G^\circ$ (KJ/mol)	$\Delta G^\circ$ (KJ/mol)	$\Delta G^\circ$ (KJ/mol)
				296 K	308 K	318 K	328 K
BT	-69,50	-0,195	0,99	-11,78	-10,98	-9,08	-7,18



**Figure IV.B.8.** Détermination de l'enthalpie et l'entropie de l'adsorption du colorant BT par le PVP/Bt-Na

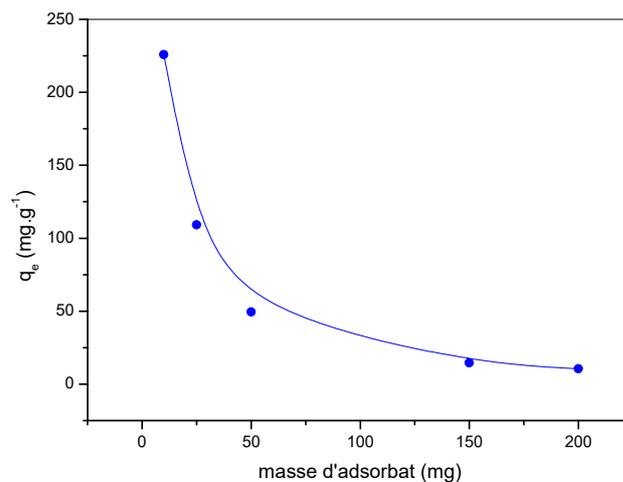
$$m_{\text{composite}} = 50 \text{ mg}, V = 50 \text{ mL}, C_{\text{colorant}} = 50 \text{ mg/L}, \text{pH} = 3$$

A partir de ces résultats, on constate que :

- La valeur négative de  $\Delta H^\circ$  montre que l'adsorption du BT sur PVP/Bt-Na est un processus exothermique.
- La valeur négative de  $\Delta S^\circ$  indique que le caractère aléatoire diminue à l'interface solide-solution lors de l'adsorption du colorant sur le composite.
- Les valeurs négatives du  $\Delta G^\circ$  indiquent que le phénomène d'adsorption du colorant BT est spontané.

#### IV.B.2.7. Effet de la masse du composite ajouté

La Figure IV.B.9 présente la quantité adsorbée du colorant BT en fonction de l'adsorbat. On remarque une diminution remarquable de la quantité adsorbée avec l'augmentation de la masse du composite : de 225,85 mg/g au 10,6 mg/g lorsque la masse du composite varie de 10 mg jusqu'à 200 mg. Ceci suggère une meilleur rétention pour une faible quantité du composite.



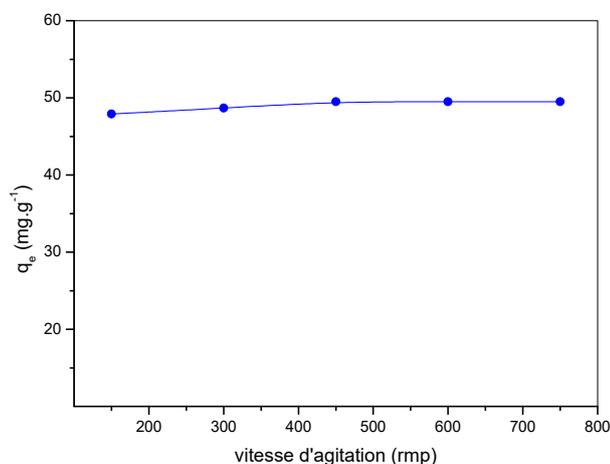
**Figure IV.B.9.** Effet de la masse du composite PVP/Bt-Na sur la rétention du colorant BT  
 $C_{colorant} = 50 \text{ mg/L}$ ,  $V = 50 \text{ mL}$ ,  $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $pH = 3$

L'augmentation de la masse du composite ajouté favorise la saturation suite à l'augmentation de nombre de sites actifs. En effet l'augmentation de la masse d'adsorbant induit l'agrégation de particules et par conséquent, les sites d'adsorption disponibles diminuent en raison de la densité d'adsorption qui se produit par l'insaturation d'un grand nombre de site actifs au cours du processus d'adsorption (72). Les mêmes résultats ont été observés dans nos travaux précédents (70) en utilisant le copolymère poly (N-octyl-4-vinylpyridinium) pour l'adsorption de l'OT.

#### **IV.B.2.8. Effet de la vitesse d'agitation**

La Figure IV.B.10 présente la capacité d'adsorption du colorant BT en fonction de la vitesse d'agitation avec une masse du composite 50 mg et une concentration du colorant 50 mg/L et un temps d'équilibre égale à 480 min. Une faible augmentation du  $q_e$  est observé lorsque la vitesse varie entre 150 rpm et 450 rpm, puis elle prend son équilibre jusqu'à une vitesse d'agitation qui égale à 750 rpm.

La capacité d'adsorption varie de 47,92 mg/g à 150 rpm jusqu'à 49,5 mg/g à 450 rpm, puis elle reste constante.



**Figure IV.B.10.** Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention du colorant BT  
 $m_{composite} = 50 \text{ mg}$ ,  $V_{colorant} = 50 \text{ mL}$ ,  $C_{colorant} = 50 \text{ mg/L}$ ,  $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $pH = 3$

Ces résultats montrent que dans notre cas la vitesse d'agitation n'a pas un effet sur la capacité d'adsorption du bleu de télon dans l'intervalle étudié après le temps d'équilibre de 480 min.

### IV.B.3. Comparaison de la rétention des colorants anioniques par les deux composites

Le tableau IV.B.5 résume les pourcentages d'adsorption des colorants anioniques par le PVP/Bt-Na et le PVP/Bt.

**Tableau IV.B.5.** Pourcentage d'adsorption des colorants anioniques par le PVP/Bt-Na et le PVP/Bt

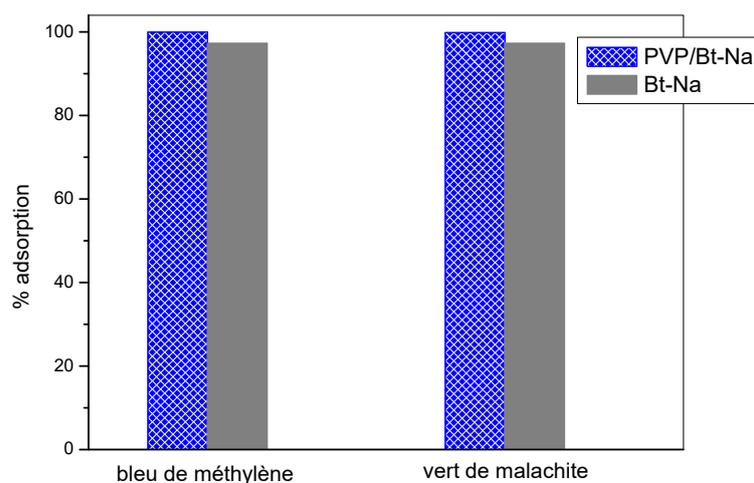
		<b>BT</b>	<b>OT</b>	<b>RT</b>
<b>PVP/Bt-Na</b>	% d'adsorption	<b>99,02</b>	<b>62,5</b>	<b>57,44</b>
	<b>qt (mg/g)</b>	<b>49,51</b>	<b>32</b>	<b>28,72</b>
<b>PVP/Bt</b>	% d'adsorption	73,1	57,6	50
	<b>qt (mg/g)</b>	36,6	28,79	24,61

Les résultats montrent aussi que l'adsorption du colorant BT par le composite PVP/Bt-Na est la plus élevée, montrant une grande affinité entre le composite PVP/Bt-Na et le colorant BT.

#### **IV.B.4. Rétention des colorants cationiques bleu de méthylène et vert de malachite**

##### ***IV.B.4.1. Détermination de l'affinité d'adsorption des colorants cationiques***

Les histogrammes des testes de rétention des colorants bleu de méthylène et vert de malachite par la Bt-Na et le composite PVP/Bt-Na sont représentés sur la Figure IV.B.11. Les résultats montrent le pourcentage d'adsorption élevé de la Bt-Na et le composite PVP/Bt-Na.



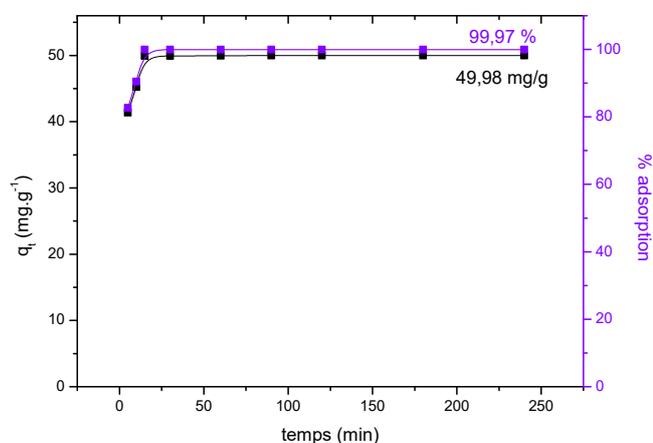
**Figure IV.B.11.** Histogramme de pourcentage d'adsorption des colorants cationiques par la Bt-Na et le composite PVP/Bt-Na

L'interaction de la Bt-Na seule avec le BM induit une dispersion du Bt-Na/BM par contre le composite favorise l'agrégation qui facilite une séparation de phases. Ceci met en valeur l'incorporation du polymère dans la bentonite.

Nous avons choisi le BM pour une étude détaillée de l'adsorption par le composite PVP/Bt-Na.

#### **IV.B.4.2. Effet du temps de contact sur la rétention du colorant cationique bleu de méthylène par le composite PVP/Bt-Na**

La courbe indiquée sur la Figure (IV.B.12) présente l'évolution de la capacité d'adsorption du composite PVP/Bt-Na en fonction du temps à 23 °C. Les résultats montrent que le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre est de 15 min de contact. Après ce temps, la quantité adsorbée reste constante, soit 49,98 mg/g, ce qui montre que l'équilibre est atteint entre l'adsorbant et l'adsorbat.



**Figure IV.B.12.** Cinétique d'adsorption du colorant cationique BM par le PVP/Bt-Na  
 $m_{composite} = 50 \text{ mg}$ ,  $C_{colorant} = 50 \text{ mg/L}$ ,  $V_{colorant} = 50 \text{ mL}$ ,  $pH = 3$ ,  $T = 23 \text{ °C}$

La fixation rapide s'explique par la grande affinité du composite PVP/Bt-Na à la rétention du BM. La rapidité d'adsorption du BM par le composite est un avantage dans le phénomène d'adsorption (90).

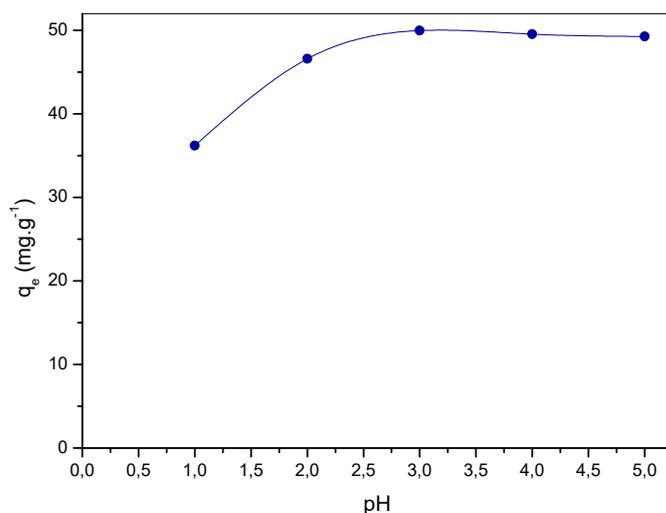
Le composite PVP/Bt-Na montre une cinétique d'adsorption rapide du colorant BM en comparant avec des travaux réalisés dans la littérature notamment Bulut et *al.* (63) ont trouvé un équilibre de rétention du BM après 120 min par le composite chisosane/bentonite, d'autre part l'équilibre d'adsorption du BM sur le composite charbon actif/argile atteint 5 heures (84).

#### ***IV.B.4.3. Effet du pH***

La valeur du pH de la solution de colorant joue un rôle important dans le processus d'adsorption, en particulier sur la capacité d'adsorption. La plupart des molécules de colorant existent sous forme ionique dans la solution et la solubilité dépend du degré de dissociation. Le niveau d'adsorption est considérablement affecté par la charge de surface de l'adsorbant, qui dépend fortement de la valeur du pH de la solution (91).

Le BM est un colorant cationique hétéroaromatique soluble dans l'eau et facilement adsorbé par empilement  $\pi - \pi$  et par interaction ionique. Les surfaces des minéraux argileux présentent une forte affinité pour les cations du BM qui sont adsorbés par échange d'ions, souvent accompagnés par une agglomération, où les micelles consistant en trois cations ou plus à la surface de l'argile s'orientent via une interaction  $\pi-\pi$  des deux côtés du plan moléculaire avec deux cations voisins (92).

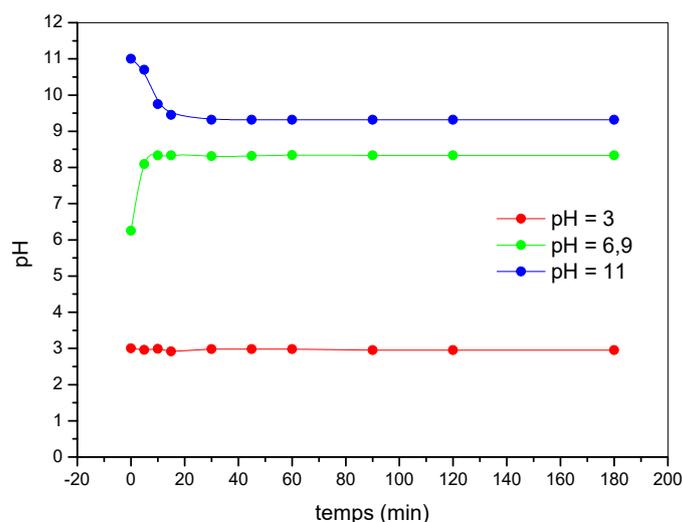
La Figure IV.B.13 montre l'effet du pH sur l'adsorption de BM par le composite. L'adsorption de BM a augmentée progressivement dans la plage de pH de 1 à 2, puis reste à un niveau plus élevé pour un pH de 3. L'intervalle du pH de 6 à 11 n'a pas été mentionné sur la figure, car nous avons remarqué une précipitation du colorant BM suite à la forte interaction électrostatique.



**Figure IV.B.13.** Effet du pH de la solution sur l'adsorption du colorant BM par le composite PVP/Bt-Na

$$m_{\text{composite}} = 50 \text{ mg}, V_{\text{colorant}} = 50 \text{ mL}, C_{\text{colorant}} = 50 \text{ mg/L}, T = 23^\circ\text{C}$$

A fin de connaître les raisons de la précipitation du BM au cours de la réaction d'adsorption en milieu neutre et basique, on a mesuré le pH de la suspension PVP/Bt-Na/BM durant les expériences d'adsorption pour les trois milieux, comme c'est indiqué sur la Figure IV.B.14. on a noté que l'ajout d'une masse de composite dans une solution du colorant BM dans le pH du milieu qui est  $\text{pH} = 6,9$  fait augmenter le pH de la solution colorante à 8 après 5 min d'agitation suite aux interactions électrostatiques attractives puis il reste constant durant la réaction. Lorsque le pH est ajusté à 11, le pH de la suspension PVP/Bt-Na/BM diminue à 9,5 après 30 min d'agitation, puis se stabilise. Par contre en milieu acide ( $\text{pH} = 3$ ), le pH reste constant durant tout le temps d'adsorption comme il est indiqué sur la Figure IV.B.14.

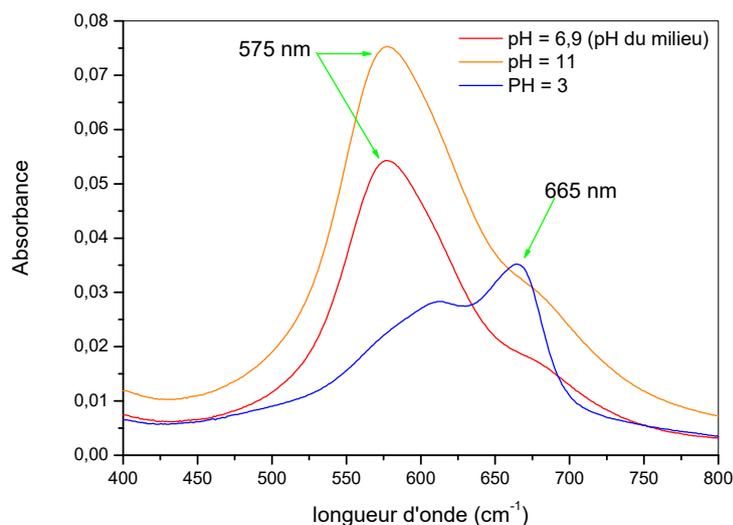


**Figure IV.B.14.** Variation du pH de la suspension PVP/Bt-Na/BM en fonction du temps durant la réaction d'adsorption

$$m_{\text{composite}} = 50 \text{ mg}, V_{\text{colorant}} = 50 \text{ mL}, C_{\text{colorant}} = 50 \text{ mg/L}, T = 23^{\circ}\text{C}$$

L'analyse UV-Visible des filtrats d'adsorption du BM en milieu neutre et basique montre la diminution de la longueur d'onde maximale de 664 nm à 575 nm (figure IV.B.15).

Cette diminution de la longueur d'onde peut s'expliquer par l'existence d'une forte charge négative qui domine la surface du composite, ce qui est en accord avec la littérature où ils indiquent que les suspensions BM à faible densité de charge absorbent principalement vers les bandes de longueur d'onde les plus longues (665 nm) et celles à haute densité de charge qui sont absorbées à des longueurs d'onde plus courtes, proches de 575 nm (93).



**Figure IV.B.15.** Spectre d'absorption du BM après interaction avec le composite PVP/Bt-Na à pH du milieu, pH = 3 et pH = 11

La précipitation du colorant peut être, en raison de la sédimentation des molécules de BM, due à la formation d'un complexe avec des ions  $\text{OH}^-$  en solution aqueuse, ainsi que les liaisons  $\pi-\pi$  (rupture de la liaison  $\text{N}=\text{N}$ ) entre les molécules de bromure de méthyle et la surface de composite PVP/Bt-Na. Des résultats similaires ont été remarqués par Li et *al.* (91) qui ont étudié l'effet du pH de la solution sur la capacité d'adsorption de BM en utilisant un composite nano-graphite /  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , aussi par Esmaeili et *al.* (94) lorsqu'ils ont étudié l'effet du pH sur l'adsorption du BM par la sciure de citron aigre, le palmier dattier et l'eucalyptus.

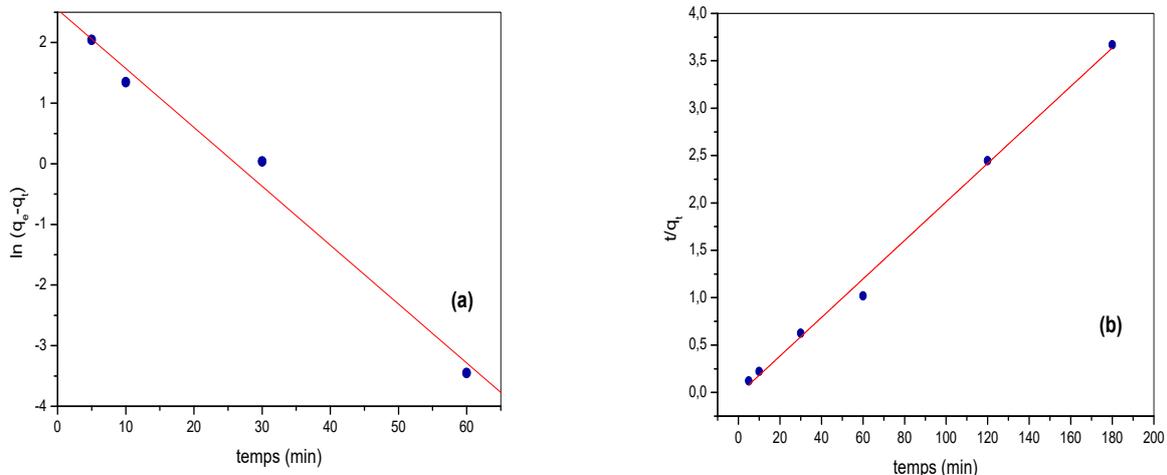
À un pH inférieur à 3 la surface de l'adsorbant chargée positivement (excès de  $\text{H}^+$ ) entraîne une répulsion entre l'adsorbant et le colorant cationique BM.

Avec l'augmentation du pH de 3 à 5 les ions  $\text{H}^+$  ajoutés réduisent la forte charge négative de la surface du composite ce qui réduit la formation du complexe avec des ions  $\text{OH}^-$  et favorise l'interaction entre le colorant cationique BM et l'adsorbant.

A partir de ce résultat nous pouvons déduire qu'une décoloration de la solution BM se produit par le composite PVP en milieu de la solution et en milieu basique.

**IV.B.4.4. Etude cinétique**

Les modèles de pseudo-premier ordre et pseudo- second ordre sont présentés sur la Figure IV.B.16.a et IV.B.16.b, respectivement. Le modèle cinétique du pseudo second ordre montre une meilleure linéarité avec l'adsorption du colorant BM par rapport au modèle cinétique du premier ordre. Le tableau IV.B.5 fournit les paramètres cinétiques obtenus.



**Figure IV.B.16.** Détermination de la constante de vitesse de l'adsorption du colorant BM par le PVP/Bt-Na

(a) *pseudo premier ordre* (b) *pseudo deuxième ordre*

$$m_{composite} = 50 \text{ mg}, V_{colorant} = 50 \text{ mL}, C_{colorant} = 50 \text{ mg/L}, pH = 3, T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$$

D'après les résultats indiqués dans le tableau IV.B.6, nous remarquons que le modèle de pseudo second ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption du BM par le composite, puisque le coefficient de corrélation est le plus élevé ( $R^2 = 0,99$ ). De même, et d'après les valeurs de  $q_e$ , on remarque que cette valeur calculée par le modèle de pseudo second ordre ( $q_e = 49,18 \text{ mg/g}$ ) est très proche de celle déterminée expérimentalement ( $q_e = 49,98 \text{ mg/g}$ ).

**Tableau IV.B.6.** Constantes des modèles cinétiques appliqués d'adsorption du colorant BM par le PVP/Bt-Na

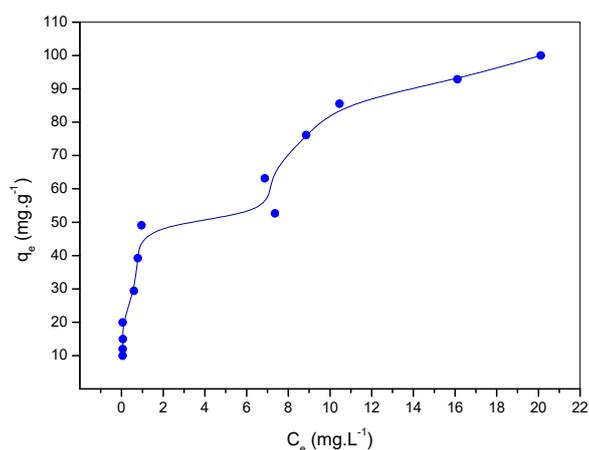
	Pseudo premier ordre				Pseudo deuxième ordre		
	$q_e, \text{exp}$ (mg/g)	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	$q_e \text{ calc}$ (mg/g)	$R^2$	$k_2$ (min.g.mg <sup>-1</sup> )	$q_e \text{ calc}$ (mg/g)	$R^2$
BM	49,98	0,09	12,74	0,98	0,01	49,18	0,99

#### IV.B.4.5. Effet de la concentration

La courbe d'isotherme d'adsorption  $C_e$  en fonction de  $q_e$  est représentée sur la Figure IV.B.17.

L'isotherme d'adsorption du colorant BM montre que la quantité adsorbée à l'équilibre augmente avec la concentration. On remarque la présence de deux paliers de saturation, ce qui indique la probabilité de la présence d'une adsorption en multicouche. C'est l'isotherme de type L dans la classification de Giles et al qui pourrait être expliquée par les modèles de Langmuir et Freundlich.

La quantité maximale retenue est égale à 99,99 mg/g.



**Figure IV.B.17.** Isotherme d'adsorption du colorant BM par le PVP/Bt-Na  
 $m_{\text{composite}} = 50 \text{ mg}$ ,  $V_{\text{colorant}} = 50 \text{ mL}$ ,  $pH = 3$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$

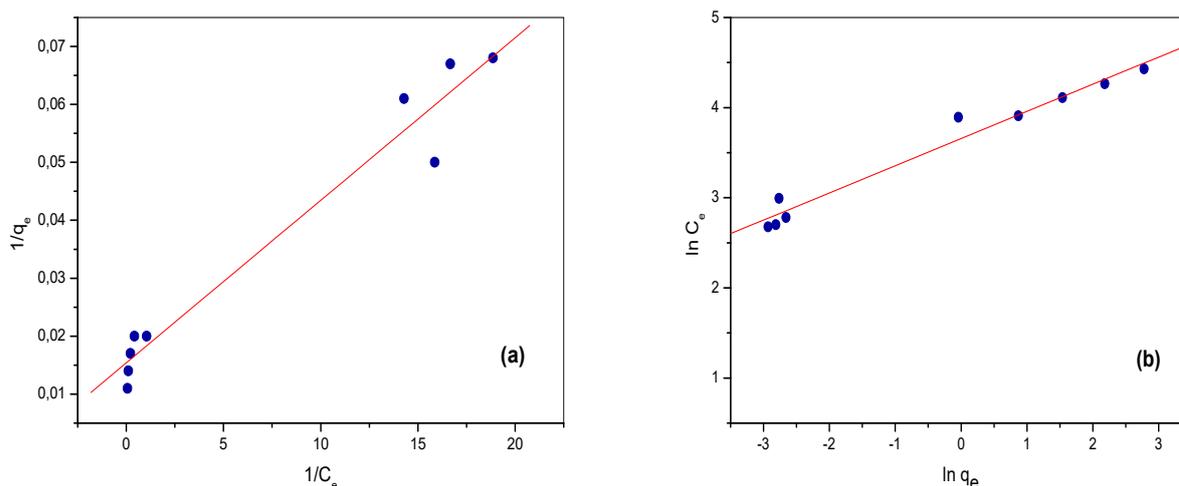
- *Isotherme de Langmuir et de Freundlich*

Les résultats obtenus ont été modélisés en utilisant les deux modèles empiriques de Langmuir et Freundlich. La modélisation des deux modèles est représentée sur les Figures IV.B.18.a et IV.B.18.b respectivement et le tableau IV.B.7 représente les différents paramètres calculés à partir de ces deux modèles.

**Tableau IV.B.7.** Paramètres calculés à partir des deux modèles appliqués d'adsorption du BM par le PVP/Bt-Na

	Paramètres de Freundlich			Paramètres de Langmuir		
	n	$K_F$	$R^2$	$q_m$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$
BM	3,44	38,46	0,98	64,93	4,25	0,95

D'après les figures, nous remarquons que la linéarisation d'isotherme d'adsorption du colorant BM par le PVP/Bt-Na est plus satisfaisante par le modèle de Freundlich avec un coefficient de corrélation de 0,99. On peut dire que le modèle de Freundlich, est adéquat pour une bonne description d'isotherme d'adsorption dans le composite.



**Figure IV.B.18.** Isotherme d'adsorption du colorant BM selon le modèle de :

(a) Langmuir (b) Freundlich

$m_{composite} = 50 \text{ mg}, V_{colorant} = 50 \text{ mL}, pH = 3, T = 23^\circ C$

Une comparaison de la capacité maximale de la rétention du colorant BM est faite pour les deux composites PVP/Bt et PVP/Bt-Na avec d'autres adsorbants cités dans la littérature à température ambiante et une concentration égale 100 mg/L. A partir des résultats du tableau IV.B.8 on suggère que le composite PVP/Bt-Na est un bon adsorbant pour le colorant cationique bleu de méthylène.

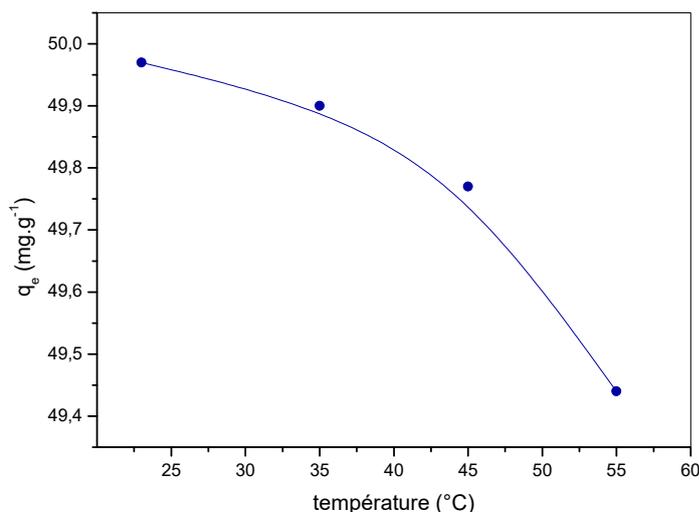
Le composite PVP/Bt-Na est favorisé en raison de sa séparation facile après adsorption qui ne nécessite pas une centrifugation, aussi le composite ne contient que 18 % du polymère et la majorité de sa composition est la bentonite qui est largement disponible dans de nombreux pays. La simplicité du mode opératoire de la préparation de notre composite favorise aussi son utilisation, car on n'a pas utilisé des produits toxiques et le solvant utilisé est l'eau distillé.

**Tableau IV.B.8.** Quantité maximale obtenue par le colorant BM par différents adsorbants

adsorbant	$q_{\max}$	Références
PVP/Bt-Na	99,99	Ce travail
PVP/Bt	46,18	Ce travail
Polyaniline nanotubes base/silica composite	10,31	(95)
Polyacrylamide/montmorillonite	89,7	(96)
Composite hydroxyapatite/alginate	70,09	(97)
Charbon actif	91,23	(98)
Montmorillonite modifiée par l'oxyde de fer	69,11	(99)
les billes de cellulose microcristallines	31	(100)

#### IV.B.4.6. Effet de Température

La Figure IV.B.19 représente la variation de la capacité d'adsorption du BM par le composite en fonction de la température. On observe une diminution de la quantité adsorbée avec l'augmentation de la température, indiquant la nature exothermique de l'adsorption.



**Figure IV.B.19.** Effet de la température sur l'adsorption du colorant BM par le composite PVP/Bt-Na

$$m_{\text{composite}} = 50 \text{ mg}, V_{\text{colorant}} = 50 \text{ mL}, C_{\text{colorant}} = 50 \text{ mg/L}, \text{pH} = 3$$

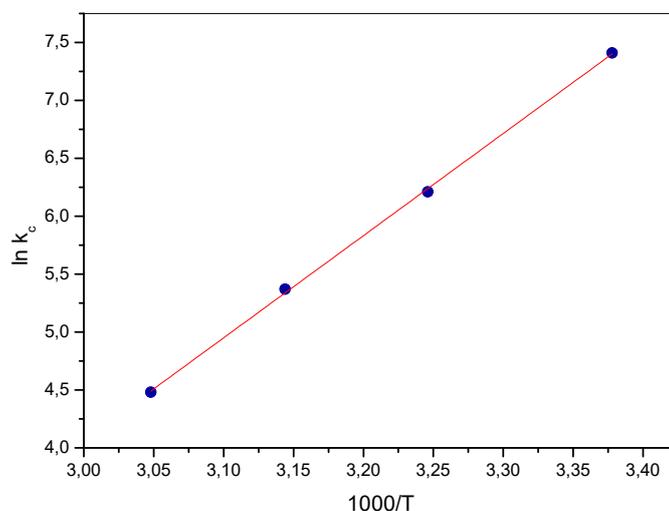
- **Calcul des paramètres thermodynamiques**

Le tracé de la courbe  $\ln K_c$  en fonction de  $(1000/T)$  permet de déterminer  $\Delta H$  (pente de la droite) et  $\Delta S$  (ordonnée à l'origine). La Figure IV.B.20 représente la courbe  $\ln K_c = f(1000/T)$  pour l'adsorption du BM par le PVP/Bt-Na. Les paramètres thermodynamiques de ce processus sont représentés sur le tableau IV.B.9.

- Les valeurs de l'enthalpie standard de l'adsorption du BM est négative, ce qui confirme que le processus d'adsorption est exothermique. Il est admis que les énergies de liaison d'une adsorption physique sont en générale inférieures à  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$ , alors que les énergies d'une liaison chimique sont de l'ordre de  $40$  à  $420 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Dans

notre cas, la valeur de l'enthalpie est inférieure à 40 kJ mol<sup>-1</sup>, ce qui signifie que l'adsorption du BM par le PVP/Bt-Na est de nature physique.

- La valeur négative de  $\Delta S^\circ$  signifie que les molécules du BM sont plus organisées à l'interface solide/liquide que dans la phase liquide pour ce système.
- Les valeurs négatives de  $\Delta G^\circ$  indiquent que le phénomène d'adsorption du BM est spontané



**Figure IV.B.20.** Détermination de l'enthalpie et l'entropie de l'adsorption du colorant BM par le PVP/Bt-Na

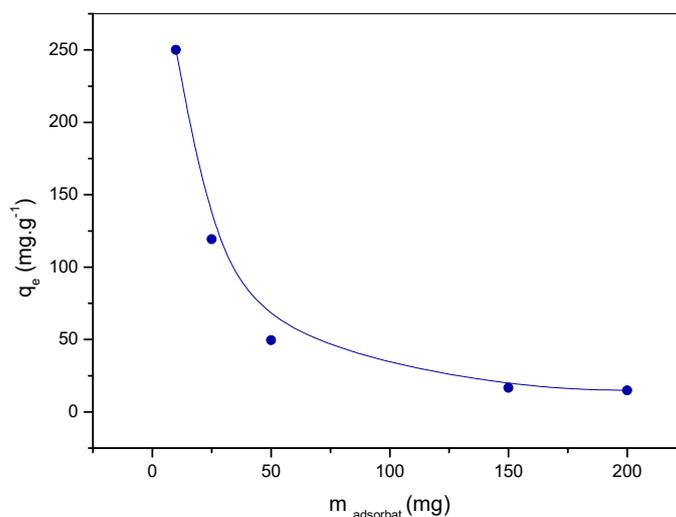
$$m_{composite} = 50 \text{ mg}, V_{colorant} = 50 \text{ mL}, C_{colorant} = 50 \text{ mg/L}, pH = 3$$

**Tableau IV.B.9.** Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant BM par le PVP/Bt-Na

	$\Delta H^\circ$ (KJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (KJ/mol.K)	$R^2$	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol) 296 K	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol) 308 K	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol) 318 K	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol) 328 K
BM	-73,32	-0,186	0,99	-18,26	-16,032	-14,17	-12,31

#### **IV.B.4.7. Effet de la masse**

A travers les résultats présentés sur la Figure IV.B.21, on remarque que la quantité adsorbée du colorant BM diminue avec l'augmentation de la masse du composite ajouté, elle varie de 250 mg/g à 14,76 mg/g, lorsque la masse varie entre 10 mg et 200 mg.

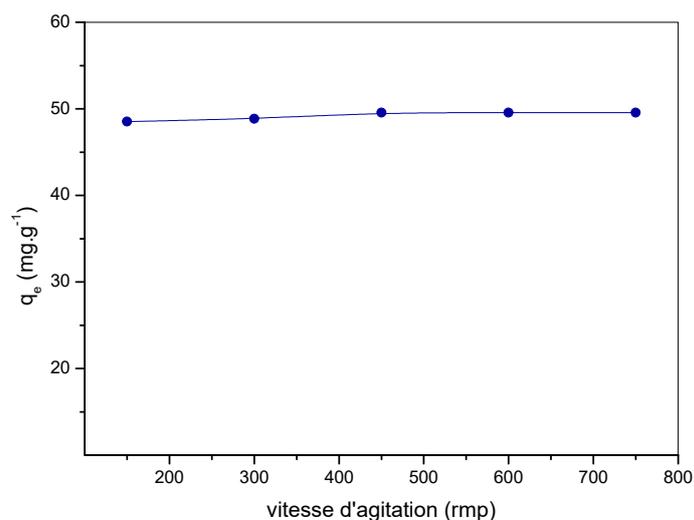


**Figure IV.21.** Effet de la masse du composite PVP/Bt-Na sur l'adsorption du BM  
 $V_{\text{colorant}} = 50 \text{ mL}$ ,  $C_{\text{colorant}} = 50 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH} = 3$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$

L'explication de ce résultat est que le même phénomène est trouvé dans l'adsorption du bleu de télon : les sites d'adsorption disponibles diminuent en raison de la densité d'adsorption qui se produit par l'insaturation d'un grand nombre de sites actifs au cours du processus d'adsorption.

#### **IV.B.4.8. Effet de la vitesse d'agitation**

La quantité adsorbée du colorant BM en fonction de la vitesse d'agitation est représentée sur la Figure IV.B.22. Les résultats montrent une légère augmentation de la quantité adsorbée de 48,52 mg/g à 150 rpm jusqu'à 49,97 mg/g à 450 rpm. Au delà de 450 rpm, la capacité d'adsorption reste constante. L'effet de la vitesse d'agitation étant insignifiant dans ce cas.



**Figure IV.B.22.** Effet de la vitesse d'agitation sur la quantité du BM adsorbée à l'équilibre sur le composite PVP/Bt-Na

$m_{composite} = 50 \text{ mg}$ ,  $V_{colorant} = 50 \text{ mL}$ ,  $C_{colorant} = 50 \text{ mg/L}$ ,  $pH = 3$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$

#### IV.B.5. Comparaison de la rétention des colorants cationiques par les deux composites

Une nette amélioration de la quantité adsorbée et le temps d'équilibre par le composite PVP/Bt-Na par rapport au résultat de la rétention du BM par le PVP/Bt (tableau IV.B.10) cela peut être expliqué par la grande affinité du composite PVP/Bt-Na à la rétention du colorant cationique BM et la grande diffusion de ce dernier entre l'espace interfoliaire du composite qui est plus important que celui de PVP/Bt.

**Tableau IV.B.10.** Quantité adsorbée et temps d'équilibre de la rétention du BM par le PVP/Bt-Na et le PVP/Bt

	$t_{eq}$ (min)	$q_t$ (mg/g) (BM)	% adsorption BM
<b>PVP/Bt-Na</b>	<b>15</b>	<b>49,98</b>	<b>99,97</b>
PVP/Bt	100	29,89	59,78

#### **IV.B.6. Conclusion**

Cette partie de ce travail a montré la possibilité d'élimination des colorants anioniques BT, OT et RT et cationiques BM et VM par la Bt-Na et le composite PVP/Bt-Na. IL s'avère, d'après les résultats obtenus, que :

- ✓ L'efficacité d'adsorption des colorants anioniques BT, OT et le RT est plus élevé par le composite PVP/Bt-Na en comparant avec la Bt-Na seule.
- ✓ La cinétique d'adsorption du colorants BT est plus rapide après 30 min que l'OT et le RT avec une capacité d'adsorption plus élevées atteignant 49,51 mg/g. L'OT et le RT atteint l'équilibre après 120 min d'adsorption avec des capacités d'adsorption de 32 mg/g et de 24,61 mg/g respectivement.
- ✓ L'efficacité d'adsorption des colorants cationiques BM et le VM est remarquable pour le composite préparé.
- ✓ La taille de polymère n'a pas un effet sur la rétention des colorants étudiés.
- ✓ L'adsorption du colorant BM par le composite PVP/Bt-Na atteint l'équilibre après 15 min avec une capacité d'adsorption égale à 49,97 mg/g.
- ✓ la vitesse d'adsorption des colorants étudiés suit la loi cinétique de deuxième ordre.
- ✓ Les isothermes d'adsorption des colorants sont décrites de manière satisfaisante par le modèle de Freundlich.
- ✓ L'étude thermodynamique a permis de constater que le processus d'adsorption des colorants par le PVP/Bt-Na est spontané, exothermique avec une organisation des molécules à l'interface solide/liquide.

---

## *Chapitre V :*

*Préparation et caractérisation des composites PVA/Bt-Na  
et PAM/Bt-Na. Tests de la rétention de quelques colorants*

---

## V.1. Introduction

A titre comparatif, deux autres polymères : le poly (vinylalcool) et le poly (acrylamide) connus pour leurs utilités dans divers domaines d'application ont été ajouté à la bentonite Bt-Na. Les deux composites ont été testés de la même manière pour la rétention des colorants utilisés dans les chapitres III et IV.

## V.2. Préparation des composites PVA/Bt-Na et PAM/Bt-Na

- *Protocole expérimental*

La préparation des composites a été réalisé de la même manière que la préparation du composites PVP/Bt-Na.

Les composites préparés à base de Bt-Na et les polymères PVA et PAM sont présentés dans le tableau suivant :

**Tableau V.1.** Abréviation des composites préparés par la Bt-Na

<i>Bentonite</i>	<b>Bt-Na</b>	
<i>polymère</i>	PVA	PAM
<i>Nom du composite</i>	PVA/Bt-Na	PAM/Bt-Na

## V.3. Caractérisation des composites préparés

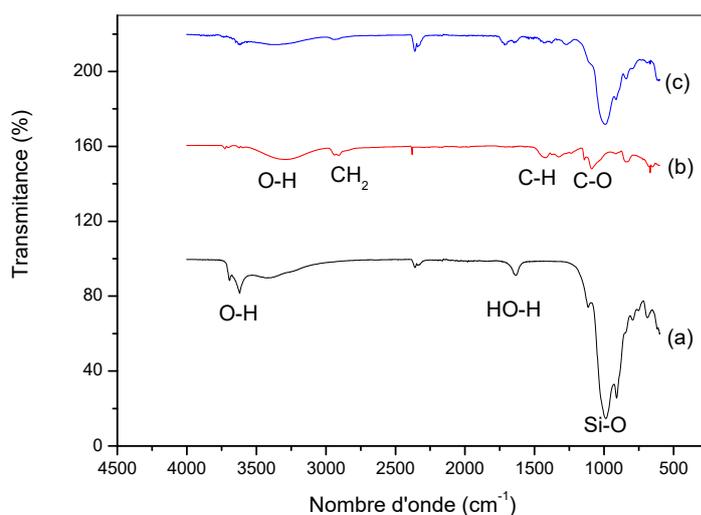
### V.3.1. Caractérisation par Infrarouge

#### *a. IR du composite PVA/Bt-Na*

Le spectre FTIR du PVA (V.1, courbe b) est déjà montré dans le chapitre II.6.2. Les fréquences des principales bandes du PVA sont présentées dans le Tableau V.2.

**Tableau V.2.** Principales bandes d'absorptions caractéristiques du PVA

Liaisons	Attribution	bandes (cm <sup>-1</sup> )
<b>O-H</b>	CH-OH	3293
<b>CH<sub>2</sub></b>	CH-CH <sub>2</sub>	2933-2900
<b>C-O</b>	H-C-OH	1092



**Figure V.1.** Spectre IR du Bt-Na (a), PVA (b) et PVA/Bt-Na (c)

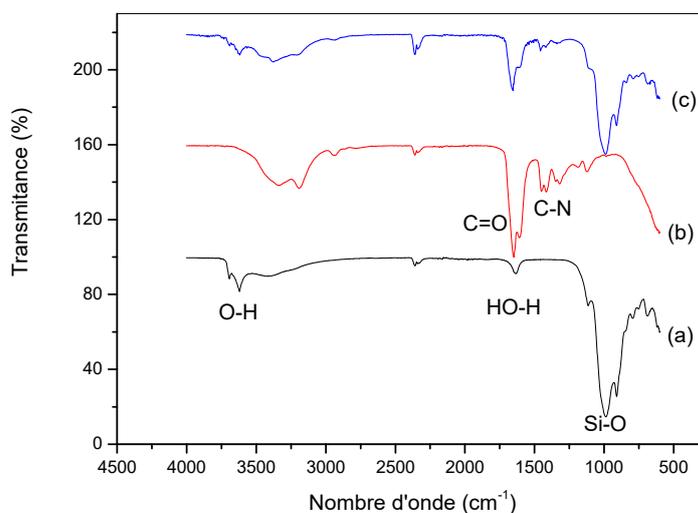
En raison des interactions entre le PVA et le Bt-Na, certains pics et déplacements supplémentaires sont visibles dans le spectre du composite de la Figure V.1 (courbe c) par rapport au polymère pur. Le spectre du composite indique un déplacement de la bande hydroxyle de  $3680\text{ cm}^{-1}$  à  $3600\text{ cm}^{-1}$  indiquant la formation de la liaison hydrogène entre les groupes silanol ( $-\text{SiOH}$ ) à la surface de Bt-Na et la bande C – O du PVA. La présence d'un faible pic à  $1423\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre PVA/Bt-Na est associée au groupe CH du PVA. Ces résultats sont en accord avec celle décrit par Y. Turhan et *al.* (101) qui ont préparé et caractérisé par infrarouge un composite à base de PVA et une bentonite modifiée où ils ont montré la formation d'une liaison hydrogène entre C–O de PVA et les groupes OH de la surface de la bentonite modifiée.

#### *b. IR du composite PAM/Bt-Na*

Le spectre IR de PAM (Figure V.2, courbe b) est déjà montré dans le chapitre II.6.3. Les fréquences des principales bandes du PAM sont présentées dans le Tableau V.3.

**Tableau V.3.** Principales bandes d'absorptions caractéristiques du PAM

Liaisons	Attribution	bandes (cm <sup>-1</sup> )
<b>NH<sub>2</sub></b>	O=C-NH <sub>2</sub>	3356-3194
<b>C=O</b>	O=C-NH <sub>2</sub>	1649
<b>C-N</b>	C-N-H <sub>2</sub>	1443
<b>CH<sub>2</sub></b>	CH-CH <sub>2</sub>	2942

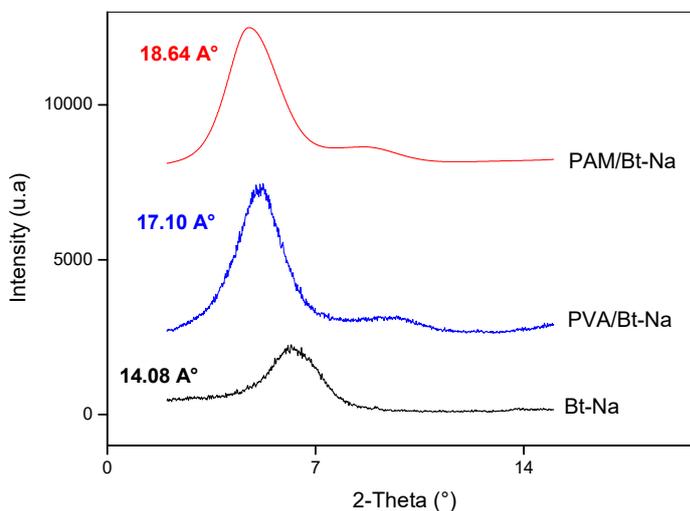


**Figure V.2.** Spectre IR du Bt-Na (a), PAM (b) et PAM/Bt-Na (c)

Le spectre du composite PAM/Bt-Na montre une diminution de l'intensité de la bande Si-OH à 1000 cm<sup>-1</sup>. Aussi, l'élargissement du pic à 3356 cm<sup>-1</sup> est dû à la présence du groupement N-H<sub>2</sub>. Nous pouvons remarquer également l'apparition du pic correspondant à la vibration de la liaison C-N à 1451 cm<sup>-1</sup>, absent dans le spectre de Bt-Na. La présence du pic C=O relatif au groupe amide (1649 cm<sup>-1</sup>), qui est légèrement décalé à 1658 cm<sup>-1</sup> pour le composite, probablement due à la formation de la liaison hydrogène entre les groupes silanol de surface de Bt-Na et le groupe amide du polymère (102).

### V.3.2. Caractérisation par diffraction des rayons X

La Figure V.3 regroupe les diffractogrammes de la Bt-Na et les composites : PVA/Bt-Na et PAM/Bt-Na.



**Figure V.3.** Diffractogrammes de la Bt-Na et ces composites

Les diffractogrammes des composites montrent des structures intercalées caractérisé par une augmentation de la distance interfoliaire  $d_{001}$  avec un déplacement de ce pic vers les faibles angles  $2\theta$ . La distance interfoliaire augmente de 14,08 Å pour la Bt-Na à 18,64 Å pour le composite PAM/Bt-Na ( $2\theta = 4,73^\circ$ ) et à 17,10 Å pour le PVA/Bt-Na ( $2\theta = 5,16$ ).

Les diffractogrammes des composites PVA/Bt-Na et PAM/Bt-Na montrent l'augmentation de l'intensité des pics de réflexion de base  $d_{001}$  à  $4,73^\circ$  et  $5,16$  respectivement. Ceci reflète une meilleure conservation de cristallinité de Bt-Na après l'introduction du PVA et PAM et indique un arrangement des chaînes de polymères PAM et PVA entre les feuillets de Bt-Na par rapport au composite PVP/Bt-Na (préparé dans le chapitre IV) où son diffractogramme présente un arrangement moins régulier du PVP.

En effet, dans le cas d'une morphologie intercalée ordonnée, les diffractogrammes montrent des pics très nets, car les plans de diffraction des feuillets proches sont probablement parallèles (103).

L'intercalation par le PVP est plus importante par rapport à celui du PVA et du PAM avec une distance interfoliaire égale à 22,04 Å. Cette différence peut être expliquée par la taille des macromolécules et leur mode d'arrangement dans les galeries de la bentonite. En effet la présence du groupe cyclique dans son enchaînement du PVP induit une diffusion plus facile dans la bentonite et par conséquent un degré d'intercalation plus élevé sera obtenu par rapport au PAM et au PVA qui contiennent des enchaînements linéaires non cycliques. En effet, les travaux de Pavlidou et *al.* (26) montrent une forte intercalation d'oligomères de structures cycliques comparés aux polymères linéaires.

Les résultats des distances interfoliaires et les angles  $2\theta$  des composites préparés sont regroupés dans le tableau V.4.

**Tableau V.4.** Distances interfoliaires  $d_{001}$  (Å) des composites Bt-Na

Adsorbants	$2\theta$ (°)	d (Å)
<b>Bt-Na</b>	6,27	14,08
<b>PVA/Bt-Na</b>	5,16	17,10
<b>PAM/Bt-Na</b>	4,73	18,64
<b>PVP/Bt-Na</b>	4,00	22,04

### ***V.3.3. Caractérisation par analyse thermogravimétrique***

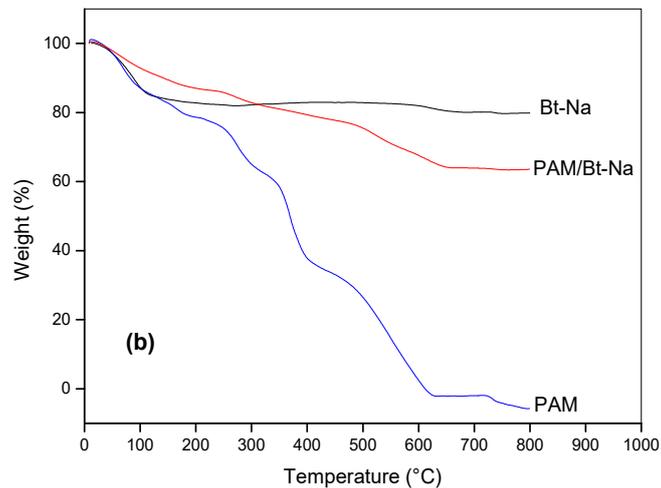
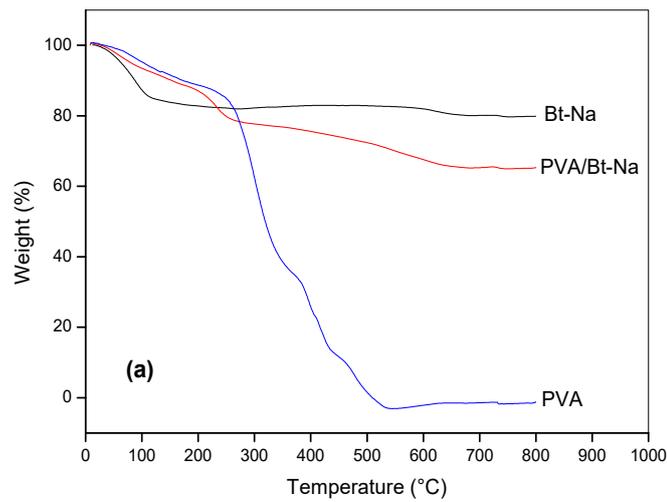
Les thermogrammes des polymères PVA et PAM présentés dans la Figure V.4 (a, b, c) montrent une perte de masse entre 0 et 200 °C correspondant à la désorption de l'eau par ces polymères.

Une perte de masse plus importante est détectée entre 200 et 700 °C liée à la décomposition thermique de ces polymères : 90 % et 80,5 % pour le PVA et le PAM respectivement.

Le thermogramme de Bt-Na déjà discuté en paragraphe (IV.A.5.3) présente une perte de masse totale égale à 19,90 %, mais la perte de masse entre 200 et 700 °C est égale à 2,7 %.

Les thermogrammes des composites PVA/Bt-Na et PAM/Bt-Na préparés ont montré deux étapes principales :

- Entre 0 et 200 °C : une perte de masse de 13,59 % pour le PVA et 13,57 % pour le PAM due à l'évaporation de l'eau adsorbée par les composites.
- Entre 200 et 700 °C : les pertes de masse sont respectivement 21,87 % et 22,52 % pour le PVA et PAM correspond à la décomposition des polymères.
- Les composites PVA/Bt-Na et PAM/Bt-Na sont stable thermiquement en raison de l'augmentation de la température de dégradation des deux polymères par l'ajout de la matrice argileux Bt-Na.



**Figure V.4.** Thermogrammes des composites préparés

(a) PVA/Bt-Na, (b) PAM/Bt-Na

Selon la relation citée dans la partie IV.A.5.3 la quantité de polymère intercalé peut être estimée à 19,82 % pour le PAM/Bt-Na et 19,17 % pour le PVA/Bt-Na.

En comparant les résultats d'analyse ATG des composite PVA/Bt-Na, PAM/Bt-Na et le composite PVP/Bt-Na préparé dans le chapitre IV nous montrons que le composite PVP/Bt-Na présente la plus grande quantité de polymère introduite dans la matrice Bt-Na, ce qui est en accord avec les résultats de DRX trouvés précédemment.

Le tableau V.5 résume l'ensemble de pertes de masse en fonction de la température pour les trois composites, en l'occurrence ; les polymères, la bentonite Bt-Na et les composites.

**Tableau V.5.** Analyse ATG de Bt-Na, les polymères et les composites

	Perte de masse (%)		% Intercalation du polymère
	0 - 200 °C	200 - 700 °C	
<b>Bt-Na</b>	17,2	2,7	/
<b>PVA</b>	10	90	/
<b>PVA/Bt-Na</b>	13,59	21,87	19,17
<b>PAM</b>	18,53	80,57	/
<b>PAM/Bt-Na</b>	13,57	22,52	19,82
<b>PVP</b>	15	85	/
<b>PVP/Bt-Na</b>	14	26,55	<b>23,85</b>

#### ***V.3.4. Mesure du potentiel zeta***

Les mesures du potentiel zêta des composites préparés sont -0,656 mV pour le PVA/Bt-Na et -0,542 mV pour le PAM/Bt-Na. Nous constatons que les composites sont moins chargés que la Bt-Na, par effet des polymères non ioniques qui ont tendance à réduire la surface de Bt-Na. En effet la diminution de la charge de surface montre que les composites sont situés aussi à la surface de la bentonite.

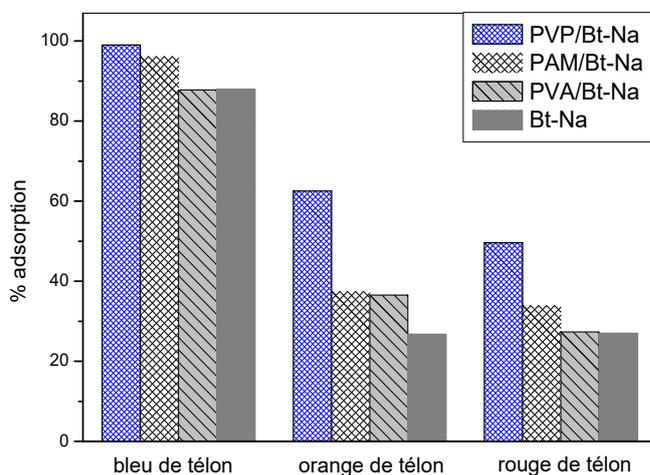
#### **V.4. Détermination de l'affinité d'adsorption des colorants anioniques**

Les composites PVA/Bt-Na et PAM/Bt-Na sont testés pour la rétention des colorants anioniques bleu, orange et rouge de tétracycline afin de déterminer l'affinité de ces composites à l'adsorption des colorants et de comparer les résultats trouvés avec celles du composite PVP/Bt-Na.

Les pourcentages d'adsorption des colorants anionique par la Bt-Na et les composites PVP/Bt-Na, PVA/Bt-Na et PAM/Bt-Na sont représentés par les histogrammes de la Figure V.5.

Les résultats montrent :

- Une faible différence d'affinité d'adsorption du colorant BT par la Bt-Na seule et leurs composites avec une légère augmentation de rétention par le PVP/Bt-Na.
- Une forte rétention du colorant OT par le PVP/Bt-Na atteignant 62,5 % par rapport à la Bt-Na seule (26,82 %). En ce qui concerne le PAM/Bt-Na et le PVA/Bt-Na les résultats sont de 37,47 % et 36,55 % respectivement.
- L'affinité d'adsorption du colorant RT par la Bt-Na et leurs composites montre aussi un pourcentage d'adsorption élevé par le PVP/Bt-Na par rapport à la Bt-Na seule et les composites suivant l'ordre : PVP/Bt-Na 49,51 % > Bt-Na 33,93 % > PAM/Bt-Na 27,32 % > PVA/Bt-Na 27,09 %.

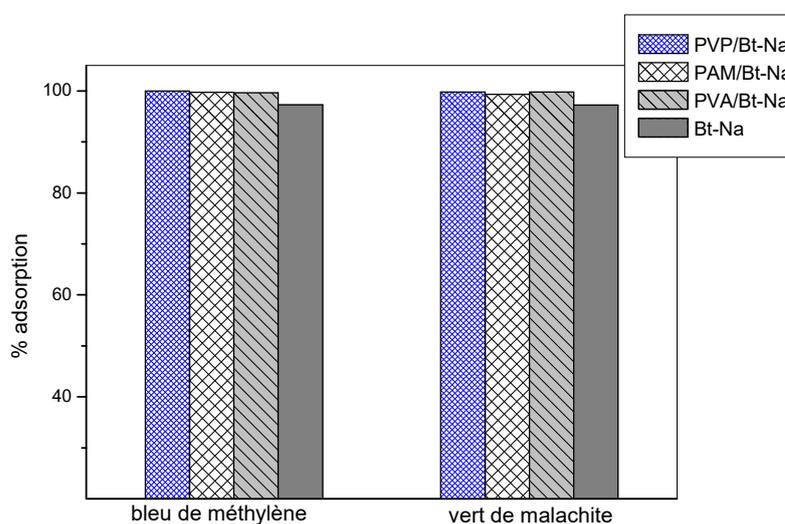


**Figure V.5.** Histogramme de pourcentage d'adsorption des colorants anioniques par la Bt-Na et les composites préparés

$m_{composite} = 50 \text{ mg}$ ,  $V = 50 \text{ mL}$ ,  $C_{colorant} = 50 \text{ mg/L}$ ,  $pH = 3$ ,  $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 480 \text{ min}$

### V.5. Détermination de l'affinité d'adsorption des colorants cationiques

Les histogrammes des testes de rétention des colorants bleu de méthylène et vert de malachite par la Bt-Na et les composites PVP/Bt-Na, PVA/Bt-Na et le PAM/Bt-Na sont représentés sur la figure V.6. Les résultats montrent clairement l'efficacité des composites préparés à la rétention des deux colorants avec des pourcentages d'adsorption très élevés qui sont de l'ordre de 99 %, cela peut être expliqué par la grande affinité des composites préparés à la rétention des colorants cationiques.



**Figure V.6.** Histogramme de pourcentage d'adsorption des colorants anioniques par la Bt-Na et les composites PVP/Bt-Na, PVA/Bt-Na et PAM/Bt-Na

$$m_{composite} = 50 \text{ mg}, V = 50 \text{ mL}, C_{colorant} = 50 \text{ mg/L}, pH = 3, T = 23 \text{ }^{\circ}\text{C}, t = 480 \text{ min}$$

### V.6. Comparaison de rétention des colorants par les composites préparés

Les testes réalisés dans ce chapitre ont montré que les composites préparés PVP/Bt-Na, PVA/Bt-Na et PAM/Bt-Na sont des bons candidats pour être utilisés comme matériaux adsorbants ayant une affinité aux colorants anioniques et cationiques.

Une efficacité d'adsorption du colorant anionique bleu de télon est plus élevée par les composites préparés par rapport au l'orange et le rouge de télon, cela peut être dû a la présence de deux sites anioniques ( $\text{SO}_3^-$ ) dans la structure de BT qui sont responsables à l'interaction avec les composites par contre l'OT et le RT possède seulement un seul site anionique dans leurs structures.

Les trois composites préparés présentent des pourcentages d'adsorption très élevés pour les deux colorants cationiques bleu de méthylène et vert de malachite ce qui montre la grande affinité entre les adsorbants et les adsorbats, par conséquent les composites sont favorisés pour l'adsorption en comparant avec la bentonite sodique seule qui montre aussi une efficacité d'adsorption élevée, car ils représentent une séparation facile et spontanée à travers la solution colorante, qui ne nécessite pas de centrifugation.

A partir de ces résultats on remarque que le composite PVP/Bt-Na reste le meilleur adsorbant par rapport au PVA/Bt-Na et le PAM/Bt-Na, cela peut être dû à la meilleur intercalation du PVP/Bt-Na ce qui facilite la meilleur adsorption des colorants dans l'espace interfolaire du composite.

Les pourcentages d'adsorption des colorants anioniques par la Bt-Na et les composites préparés sont regroupés dans le tableau V.6.

**Tableau V.6.** Pourcentage d'adsorption des colorants anioniques par la Bt-Na et les composites préparés.

	PVP/Bt-Na	PAM/Bt-Na	PVA/Bt-Na	Bt-Na
BT	99,02	96,182	87,76	87,96
OT	62,5	37,47	36,55	26,82
RT	49,61	33,93	27,32	27,09

## **V.7. Conclusion**

- Les composites préparés PVA/Bt-Na et PAM/Bt-Na ont des structures intercalés avec des distances interfoliaires égale à 17,10 Å et 18,64 Å respectivement.
- L'analyse thermogravimétrique montre des pourcentages d'intercalation estimée de 19,17 Å et 19,82 Å pour le PVA/Bt-Na et le PAM/Bt-Na respectivement, et montre que les composites sont stable thermiquement.
- La mesure de potentiel zeta montre une diminution de la charge de surface des composites par rapport à la Bt-Na seule ce qui montre l'adsorption des chaîne de polymères à la surface de Bt-Na.
- Les testes de rétention des colorants anioniques montrent une affinité de rétention des colorants anioniques par les composites préparés avec une efficacité plus élevée pour le colorant bleu de télon.
- Les composites préparés sont très efficace pour les colorants cationiques bleu de méthylène et vert de malachite avec des pourcentages d'adsorption de l'ordre de 99 %.
- Les résultats de la préparation et caractérisation des composites par la Bt-Na et le PVP, le PAM et le PVA montrent que le PVP/Bt-Na est le meilleur composite préparé en raison de sa distance interfoliaire plus élevée, de ce fait il présente des meilleurs pourcentages d'adsorption des colorants.

---

## *Conclusion générale*

---

## ***Conclusion Générale***

Cette étude concerne la préparation des composites à base du poly (N-vinylpyrrolidone) et de la bentonite de Maghnia et leurs applications à la rétention des colorants. Deux autres composites ont été aussi préparés, en utilisant le poly (vinylalcool) et le poly (acrylamide), et testés pour la rétention des colorants.

Quatre composites ont été préparés : le premier à base de la bentonite provenant du gisement(1), nommé PVP/Bt et les trois autres : le PVP/Bt-Na, le PVA/Bt-Na et le PAM/Bt-Na à base de la bentonite de gisement(2). Ces composites ont été analysés par IR, DRX, ATG et BET et la mesure de leurs charges de surface a été effectuée par Zétamétrie.

L'analyse par diffraction des rayons X du composite PVP/Bt a montré une faible adsorption du PVP en raison du caractère anhydre de la bentonite déterminé par la CEC, l'indice de gonflement et le taux d'humidité. Cette faible adsorption est confirmée par ATG.

Le composite élaboré à partir de Bt-Na et PVP montre une meilleure intercalation du PVP entre les feuillets de la Bt-Na, avec une distance interfoliaire de  $22,04^\circ$ . Le pourcentage d'intercalation déterminé par ATG est de 23,85 % et une surface spécifique importante égale à  $149,23 \text{ m}^2/\text{g}$ .

L'élimination des colorants a été effectuée par l'étude des paramètres, tels que le temps du contact, le pH de la solution, la température, la masse d'adsorbant et la vitesse d'agitation. Les résultats obtenus pour la rétention des colorants anioniques et le colorant cationique bleu de méthylène, réalisées par les deux composites PVP/Bt-Na et le PVP/Bt ont montré:

- ✓ Comme prévisible, les colorants cationiques (BM, VM) ont une très bonne rétention, vu le caractère anionique du matériau.

- ✓ Une évolution de la quantité adsorbée des colorants bleu, orange et rouge de télon par le composite PVP/Bt par rapport à la Bt seule.
- ✓ La capacité d'élimination des colorants anioniques par le composite PVP/Bt est selon l'ordre suivant : bleu de télon avec un pourcentage de 73,11 %, orange de télon avec 57,6 % et enfin, le rouge de télon avec 50 %.
- ✓ Une nette amélioration de la rétention de ces colorants anioniques, en particulier le BT atteignant 99 %, en utilisant le composite à base de Bt-Na par rapport à la bentonite de gisement(1).
- ✓ Les cinétiques d'adsorption des colorants BT, OT, RT et BM par le PVP/Bt et le PVP/Bt-Na sont de même ordre: pseudo second ordre et les isothermes d'adsorption sont décrits de manière satisfaisante par le modèle de Freundlich.
- ✓ L'étude thermodynamique effectuée par le composite PVP/Bt-Na indique que l'adsorption du colorant bleu de télon et bleu de méthylène est un processus exothermique avec une organisation des molécules sur l'interface solide/liquide.
- ✓ La rétention des colorants est inversement proportionnelle à la masse de l'adsorbant.

Les deux derniers composites, préparés à partir de PVA et PAM et Bt-Na nommés respectivement PVA/Bt-Na et PAM/Bt-Na, sont de structure intercalée avec des distances interfoliaires égales à 17,10 Å et 18,64 Å respectivement.

Les tests de rétention des colorants anioniques montrent une affinité de rétention des colorants anioniques par les composites préparés avec une efficacité plus élevée pour le colorant bleu de télon.

Le composite PVP/Bt-Na est le meilleur adsorbant préparé en raison de son intercalation élevée par rapport au PAM et PVA, ce qui lui offre une meilleure diffusion des colorants entre son espace interfoliaire.

---

# *Annexes*

---

## I. Spectrophotométrie Ultraviolet/Visible (UV)

Sous l'effet des radiations ultra-violet (200 – 400 nm) ou le visible (400 –800 nm), les électrons périphériques des atomes et des molécules sont portés de leur état le plus stable (état fondamental) vers un état énergétique plus élevé (état excité). Le passage de l'électron entre ces deux états se fait en absorbant de l'énergie électromagnétique (104).

L'analyse spectrophotométrique UV-Visible est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu, en fonction de la variation de la concentration de l'élément. Le principe d'analyse est basé sur la loi de Beer Lambert. Cette loi permet de définir deux grandeurs :

$$\text{Transmittance : } T = \frac{I}{I_0} = e^{-\varepsilon l C}$$

$$\text{Absorbance : } A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon l C$$

Avec :

$I_0$  : intensité du faisceau incident,

$I$  : intensité du faisceau émergent de la solution,

$\varepsilon$ : coefficient d'extinction molaire (l /mole.cm),

$l$  : longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (cm),

$C$  : concentration de la solution à analyser.

L'absorbance varie avec la longueur d'onde de la lumière : elle passe par un maximum qui correspond à une longueur d'onde pour laquelle la sensibilité est maximale.

L'instrument utilisé dans ce travail « spectrophotomètre UV-visible type analytik Jena SPECORD 200 plus Uvestd» disponible dans le Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (figure 1). Les longueurs d'ondes maximales sont obtenues directement par un balayage automatique entre 400-800 nm. Des cuves en quartz de 1cm de trajet optique sont utilisées lors du dosage des échantillons.



**Figure 1.** Spectrophotomètre UV-visible

## II. Spectroscopie Infra-Rouge (IR)

La spectrométrie infrarouge est sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires. Elle constitue une méthode d'analyse des environnements locaux quel que soit l'état physique du système étudié.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  qui correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre, le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et il est dirigé sur le miroir mobile.

Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi par les deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions

interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme, qui est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier.

Les spectres d'absorption Infrarouge (IR) ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier type « Agilent technologies Cary 600 Series FTIR » disponible dans le Laboratoire de Recherche sur les Macromolécule (figure 2).



**Figure 2.** Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

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

Les rayons X sont indissociables de quelques grands noms de la physique, tels Röntgen le découvreur de ce rayonnement électromagnétique en 1895, Bragg, Laue, Debye, Scherrer, Miller et tant d'autres noms qui évoquent, une loi physique découverte ou une méthode expérimentale (105; 106).

La diffraction des rayons X (DRX) sert à identifier les phases cristallisées, donc la minéralogie des produits et éventuellement à en analyser le degré de cristallinité. Elle

est utilisée de façon préférentielle dans la caractérisation minéralogique d'un matériau argileux (107; 108). Les phases amorphes ou très mal cristallisées comme certains hydroxydes de fer naturellement présents dans les argiles ne sont pas observables par cette méthode.

L'analyse DRX est basé sur le principe de diriger un faisceau de rayons X de longueur d'onde  $\lambda$  sur l'échantillon à étudier et le signal diffracté est analysé.

La loi de Bragg (Equation) permet de comprendre, qu'étant donné que la longueur d'onde  $\lambda$  du faisceau X ne varie pas, l'ensemble des distances réticulaires  $d$  (distances entre plans de diffraction) de l'échantillon est accessible en faisant varier l'angle d'incidence du faisceau  $\theta$ .

$$\lambda = 2d \sin\theta$$

Avec :

$\lambda$  : la longueur d'onde du rayonnement utilisé,

$\theta$  : l'angle de réflexion,

$d$  : la distance réticulaire entre deux plans atomiques adjacents d'une même famille,

$n$  : l'ordre de réflexion.

Cette relation permet, à partir des valeurs de l'angle d'incidence, de déterminer les équidistances des différentes familles de plans caractéristiques du matériau analysé.

Un compteur à scintillations permet de recueillir l'intensité du signal diffracté pour chaque angle d'incidence du faisceau.

Lors d'un balayage en angle d'incidence du faisceau, la diffraction du faisceau par l'échantillon se manifeste par un pic d'intensité sur le signal transmis par le compteur à scintillations. On parle de pic de diffraction, correspondant à un angle de diffraction  $\theta$ , équivalent à une distance réticulaire  $d$  d'après la loi de Bragg.

L'ensemble des mesures des intensités diffractées lors d'un balayage en  $\theta$  est un spectre de diffraction des rayons X. Le domaine angulaire exploitable  $2\theta$  va de 0 à

155°, mais la précision est moindre aux très faibles angles en raison de la mesure par le compteur à scintillations d'une partie du faisceau direct.

L'analyse des échantillons de notre travail a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre « Philips PW-1130/00 » (figure 3) disponible dans la Faculté des Sciences Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, travaillant sur la radiation monochromatique  $K\alpha_1$  du Cuivre ( $1,5406 \text{ \AA}$ ). Un composteur (PM8203) enregistre un signal proportionnel à l'intensité du rayon diffracté. Dans l'ensemble du rayonnement diffracté, il sera possible de mesurer les angles  $2\theta$  pour chaque famille de plans réticulaires.

Le traitement du signal permet de connaître les paramètres de la maille cristalline et de caractériser les phases cristallines de l'échantillon. Des raies de diffraction mal formées ou très larges sont la marque d'une faible cristallinité (micro cristallinité) ou même d'une structure amorphe.



**Figure 3.** Diffraction des rayons X

#### **IV. Analyse thermogravimétrique (ATG)**

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est basée sur la mesure de la perte de masse en fonction de la variation linéaire de température et du temps en atmosphère contrôlée lors d'un cycle thermique de chauffage jusqu'à 1000°C ou plus. Ses utilisations principales comprennent la mesure de stabilité thermique et la composition d'un matériau. Plusieurs facteurs interviennent pour contrôler la perte de masse, notons par exemple, les propriétés physico-chimiques des matériaux étudiés et les conditions opératoires.

Cette technique permet d'enregistrer la variation de la masse d'un échantillon en fonction des cycles de températures qui peuvent lui être appliqués.

L'échantillon analysé est placé sur la nacelle d'une balance de précision. Cette nacelle est ensuite introduite dans un four permettant de soumettre l'échantillon à des cycles de températures (montées, descentes, isothermes) tout en mesurant en continu l'évolution de sa masse.

L'équipement utilisé est de marque METTLER TOLEDO, de modèle ATG/SDTA851e/LF/1600, capable de travailler entre la température ambiante et 1600 °C. Il est équipé d'une thermo balance (qui constitue le coeur de l'ATG) à flux de chaleur à température de modulation DSC MDSC (marque TA Instruments), modèle Q100, et d'un passeur automatique d'échantillons. L'appareil (figure 4) est disponible dans la Faculté des Sciences de l'Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen.



**Figure 4.** Appareil d'analyse ATG

## V. Brunauer, Emmett et Teller (BET)

L'adsorption physique de gaz, appelée communément BET (Brunauer, Emmet et Teller) (109), est une technique d'analyse non destructive qui permet de déterminer la texture poreuse d'un matériau.

Cette technique consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à une température voisine de son point d'ébullition. Ces mesures d'adsorption nécessitent une surface bien dégazée et il faut en particulier retirer l'eau adsorbée pour que les surfaces soient accessibles aux molécules d'azote.

Cette technique consiste à faire passer un gaz (l'adsorbat) dans une cellule contenant l'échantillon de solide de masse connue (l'adsorbant). Préalablement, un dégazage de l'échantillon est effectué sous vide à une température appropriée, puis la masse de l'échantillon dégazé est mesurée pour le calcul final de la surface spécifique. L'isotherme est déterminée par l'introduction séquentielle de pressions connues de gaz (ici l'azote) dans la cellule et par la mesure de la quantité de gaz adsorbée en fonction de la pression dans le système. La température du système reste constante et égale à celle de l'azote liquide.

Le modèle de calcul DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité) permet de déterminer la distribution de taille de pores, et donc les volumes micro- et mésoporeux. Le volume mésoporeux peut également être obtenu par application du modèle B.J.H. (Barrett, Joyner et Halenda).

Les mesures de surfaces spécifiques sont obtenues avec un appareil Quantachrom Nova 1000 disponible au laboratoire LCSCO de Tlemcen (figure 5). Le gaz d'absorption utilisé est l'azote et les mesures sont effectuées à 77 °K, température à laquelle l'azote est liquide. Avant chaque mesure, les échantillons sont dégazés afin de désorber les molécules à la surface du support.



**Figure 5.** Appareil d'analyse BET

## VI. Zétamétrie

Le potentiel zêta ( $\xi$ ) des particules d'argiles pontées (CIM ou COIM) permet une estimation de la charge de surface portée par ceux-ci et par conséquent, peut conduire à une interprétation des résultats obtenus lors de l'adsorption de composés organiques.

Le zétamètre mesure le potentiel zêta de particules colloïdales en déterminant le taux auquel ces particules se déplacent dans un champ électrique connu. Les colloïdes sont placés dans une chambre d'électrophorèse constituée de deux compartiments d'électrode et d'une chambre de connexion. Une tension appliquée entre les deux électrodes produit un champ électrique uniforme dans la chambre de connexion et les particules chargées se déplacent vers l'une ou l'autre des électrodes. La vitesse des particules est directement proportionnelle à la magnitude de la charge de la particule au plan de cisaillement ou potentiel zêta.

Les mesures du potentiel zêta des particules d'argiles étudiées sont réalisées avec un appareil Zetaphoremeter II, modèle Z3000, sur des suspensions agitées de bentonite seule ou modifiée par le polymère, dans l'eau distillée. La prise d'échantillon pour chaque mesure est d'environ 5 mL. Toutes les mesures sont réalisées à température ambiante. L'appareil (figure 6) est disponible au Laboratoire de Recherche sur les Macromolécule de Tlemcen.



**Figure 6.** Appareil d'analyse Zetasizer

## VII. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique permettant la détermination des structures des molécules chimiques (liquide ou solide), la caractérisation de leur enchaînement atomique, et des informations sur l'environnement des noyaux atomiques (nature des voisins proches). Cette méthode d'analyse est puissante et très performante ; elle est utilisée aussi bien en analyse structurale qu'en analyse quantitative.

Le principe de base de la RMN repose sur le magnétisme nucléaire. Les noyaux de certains atomes possèdent un moment magnétique nucléaire, c'est-à-dire qu'ils se comportent comme des dipôles magnétiques, comparables à des aimants microscopiques ou des barreaux aimantés, caractérisés par une grandeur quantique, le spin. Le phénomène de la RMN correspond à une absorption sélective d'énergie par ces noyaux possédant un moment magnétique, placés dans un champ magnétique et irradiés par une onde électromagnétique. La réunion d'un appareil performant et d'un ordinateur peut conduire à des résultats exceptionnels. Les analyses RMN H1 en phase liquide ont été enregistrées à 600MHz sur un spectromètre Bruker Advanced AM 600 disponible au laboratoire LAMB Paris. Le solvant deutéré utilisé dépendait du type de l'échantillon à analyser. L'appareil utilisé est représenté sur la figure 7.



**Figure 7.** Spectromètre de résonance magnétique

## VIII. Analyse par chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC) est une technique largement appliquée pour analyser les polymères, les biopolymères, les protéines et les matériaux naturels ou synthétiques. Elle est connue aussi sous la désignation de chromatographie à perméation de gel (GPC), basée sur la séparation par chromatographie liquide de macromolécules selon leurs tailles.

Le principe de fonctionnement de la chromatographie d'exclusion stérique sert à injecté un volume de (0,1 – 0,2 mL) d'une solution diluée du polymère à analyser en tête de colonne. Sous l'action d'une pompe, le solvant traverse la colonne à une vitesse d'écoulement constante, induisant un gradient de pression au sein de la colonne. Sous l'effet de la pression, les macromolécules constituant l'échantillon à analyser passent également à travers la colonne qui est remplie de billes de polymères réticulés sous forme sphériques.

En phase stationnaire, les macromolécules traversent un chemin plus au moins long selon leurs aptitudes à pénétrer dans les pores, les plus petites d'entre elles ayant accès aux pores de toutes tailles. Tandis que pour les plus grosses macromolécules, leur volume peut les empêcher de pénétrer dans tel ou tel pore voire les maintenir dans le volume d'exclusion  $V_0$  de la colonne. Généralement, la colonne est faite en polystyrène, poly(oxyde d'éthylène) et en polyméthacrylate de méthyle (PMMA) réticulé. Le choix des conditions analytiques, tels que l'éluant ainsi que le polymère réticulé construisant la colonne se basent sur des travaux du groupe Pasch ainsi que des discussions des tables des Polymer Standards Service pour la caractérisation des polymères à analysés.

Les analyses SEC en phase liquide ont été effectuées à l'aide du CPGVarian3900 existant au laboratoire LAMB Paris. L'appareillage utilisé est illustré sur la figure 8.



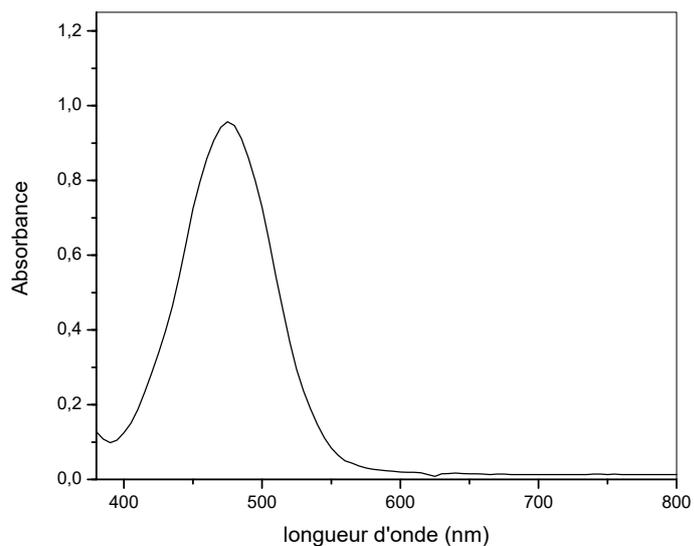
**Figure 8.** Chromatographie d'exclusion stérique phase liquide

### IX. Détermination de la CEC

La mesure de la CEC est réalisée par déplacement des cations échangeables par le complexe cobaltihexamine  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  de masse molaire 267,5 g/mol qui donnent des solutions de couleur orange.

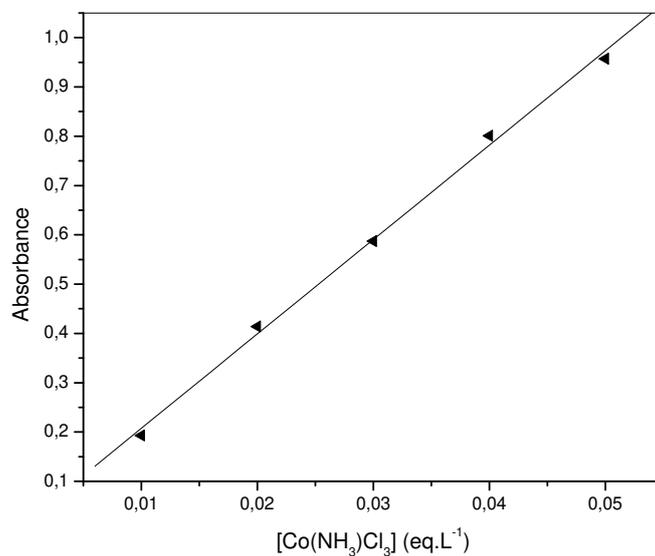
La solution mère est constituée de 4,458 g de ce réactif dans un litre d'eau distillée, ce qui représente 0,05 eq/l.

La figure 9 présente l'absorbance en fonction de la longueur d'onde de la solution cobaltihexamine,  $\lambda_{\text{max}}$  est égale 475 nm.



**Figure 9.** Etalonnage du complexe  $\text{Co}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3$  du concentration mère = 0,05 N  
 $\lambda_{\text{max}} = 475 \text{ nm}$ ,  $A = 0,957$

Une droite d'étalonnage établie à partir de cinq solutions étalons (0,01, 0,02, 0,03, 0,04 et 0,05 N) de cobaltihexamine pour vérifier la loi de Beer Lambert (figure 10).



**Figure 10.** Loi de Beer Lambert pour le complexe  $\text{Co}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3$

---

## *Références bibliographiques*

---

## Références

1. **Pleșa Chicinaș, R., Tănase, A., Bedelean, H., Măicăneanu, A.** *Characterization of Romanian Bentonitic Clays for the Removal of Dyes from Wastewater.* 2016, Analytical Letters, Vol. 49, pp. 2686-2701.
2. **Leodopoulos, C., Doulia, D., Gimouhopoulos, K.** *Adsorption of Cationic Dyes onto Bentonite.* 2014, Separation and Purification Reviews, Vol. 44, pp. 74-107.
3. **Hashemian, S.** *Study of adsorption of acid dye from aqueous solutions using bentonite.* 2013, Main Group Chemistry, Vol. 6, pp. 97-107.
4. **Anirudhan, T. S., Suchithra, P.S., Radhakrishnan, P.G.** *Synthesis and characterization of humic acid immobilized-polymer/bentonite composites and their ability to adsorb basic dyes from aqueous solutions.* 2009, Applied Clay Science, Vol. 43, pp. 336–342.
5. **Ngah, W.S.W., Ariff, N.F.M., Hashim, A., Hanafiah, M.A.K.** *Malachite Green Adsorption onto Chitosan Coated Bentonite Beads: Isotherms, Kinetics and Mechanism.* 2010, Clean – Soil, Air, Water, Vol. 38, pp. 394-400.
6. **Gulcemal, Y., Bahire, F.** *Formation of composites between polyvinylimidazole and bentonites and their use for removal of remazol black B from water.* 2016, Separation Science and Technology, Vol. 51, pp. 2-8.
7. **Forouzan, A., Hamid, R., Lotfi, Z., Sadeghi, O., Karimi, M., Najafi, E.** *Synthesis and Characterization of Novel Poly-thiophene-nanoporous Silica and its Application for Mercury Removal from Waste Waters.* 2013, Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, Vol. 50, pp. 18-24.
8. **Karabörk, M., Gök, A.** *A novel ion-imprinted nanocomposite for selective separation of Pb<sup>2+</sup> ions.* 2018, Journal of Macromolecular Science, Part A, Vol. 55, pp. 90-97.
9. **Gadiri, A., Benkhaled, A., Choukcou-Braham, E.** *Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of copper adsorption onto poly(n-vinylpyrrolidone) modified clay.* 2018, Journal of Macromolecular Science, Part A, Vol. 55, pp. 393-400.
10. **MA.315-DCO.1, 0** *Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec.* Ministère de l'environnement du Québec, 2003.
11. **Tragneg, K., Suiclan, T.** *Water Res.,* 1989, Vol. 23, pp. 267-273.
12. **Rager, T., Geoffroy, A., Hilfikera, R., John, M., Storeyb, D.** *The crystalline state of methylene blue: a zoo of hydrates.* 2012, Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 14, pp. 8074–8082.

13. **Huang, F., Chen, L., Wang, H., Yan, Z.** *Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma.* 2010, Chemical Engineering Journal, Vol. 162, pp. 250–256.
14. **J, Alderman D.** *Malachite green: a review.* 1985, Journal of Fish Diseases, Vol. 8, pp. 289-298.
15. **Srivastava, S., Sinha, R., Roy, D.** *Toxicological effects of malachite green.* 2003, Aquatic Toxicology, Vol. 66, pp. 319-329.
16. **Barclay, S., Buckley, C.** *Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, For the south African.* 2000, Water Research Commission, Vol. 1.
17. **Kurbus, T., Slokar, Y.M., Le Marechal, A.M.** *The study of the effects of the variables on H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV decoloration of vinylsulphone dye: part II.* Dyes Pigments, 2002, Vol. 54, pp. 67-78.
18. **D.M. Moore, R.C. Reynolds.** *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals , 2nd edition.* Oxford University Press, 1997.
19. **El-Batouti, M., Sadek, O.M., Assaad, F.F.** *Kinetics and thermodynamics studies of copper exchange on Na-montmorillonite clay mineral.* 2003, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 259, pp. 223-227.
20. **Ozcan, A.** *Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19.* 2007, Journal of Hazardous Materials., Vol. 140, pp. 173–179.
21. **Xiaoli, L., Yajun, X., Zhaoqiang, W., Hong, C.** *Poly(N-vinylpyrrolidone)-Modified Surfaces for Biomedical Applications.* 2013, Macromol. Biosci, Vol. 13, pp. 147–154.
22. **Maribel, I., Baker, S.P.W., Zvi, S., Barbara, D.B.** *review of polyvinylalcohol and its uses in cartilage and orthopedic applications.* 2012, Journal of biomedical materials research b: applied biomaterials, Vol. 9999B(00), pp. 1-7.
23. **Crispim, E.G., A R Fajardo, J.F.P., F Ramos, E. R., U Nakamura, T., V Nakamura, C., F Rubira, E.C.M. A** *Hydrogels based on chemically modified poly(vinyl alcohol)(PVA-GMA) and PVA-GMA/chondroitin sulfate:Preparation and characterization..* 2012, Express Polymer Letters, Vol. 6, pp. 383-395.
24. **Abdollahi, Z., Gomes, V.G.** *Synthesis And Characterization Of Polyacrylamide With Controlled Molar Weight.* 2011, School of Chemical and Biomolecular Engineering, pp. 1-7.

25. **Alexandre, M., Dubois, P.** *Polymer layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials.* 2000, Mater. Sci. Eng. R Rep, Vol. 28, pp. 1–63.
26. **Pavlidoua, S., Papaspyrides, C.D.** *A review on polymer-layered silicate nanocomposites.* 2008, Progress in Polymer Science, Vol. 33, pp. 1119–1198.
27. **Lagergren, S., Svenska, B.K.** *The Theory of So-Called Adsorption of Dissolved Substances.* 1898, Royal. Swedish. Acad. Sci. Doc. Band., Vol. 24, pp. 1-39.
28. **Ho, Y.S., Mckay, S.** *Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes.* 1999, Process Biochem, Vol. 34, pp. 451-465.
29. **Giles, C. H., Smith, D., Huitson, A.** *General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm.* 1974, J. Colloid Interf. Sc, Vol. 47, pp. 755-765.
30. **Limousin, G., Gaudet, J.P, Charlet , L., Szenknet, S., Barthèse, V., Krimissa , M.** *Sorption isotherms : a review on physical bases, modelling and measurement.* 2007, Applied Geochemistry, Vol. 22, pp. 294-275.
31. **Langmuir, I.** *The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids.* 1917, J. Am. Chem. Soc, Vol. 38, pp. 2221–2295.
32. **Freundlich, H.M.F.** *Über Die Adsorption un Lösungen.* 1906, Phys. Chem., Vol. 57, pp. 385–470.
33. **Van Der Bruggen, B., Lejon, L., Vandecasteele, C.** *Treatment, and Discharge of the Concentrate of Pressure-Driven Membrane Processes Environ.* 2003, Sci. Techn, Vol. 37, pp. 3733-3738.
34. **Abshirini, Y., Foroutan, R., Esmaeili, H.** *Cr(VI) removal from aqueous solution using activated carbon prepared from Ziziphus spina-christi leaf.* 2019, Mater. Res.Express., Vol. 6, pp. 1-37,.
35. **Esmaeili, H., Foroutan, R.** *Adsorptive behavior of methylene blue onto sawdust of sour lemon, date palm, and eucalyptus as agricultural wastes.* 2018, J. Disper.Sci. Technol., pp. 1-10.
36. **Ozcan, A.S., Erdem, B., Ozcan, A.** *Adsorption of Acid Blue 193 from Aqueous Solutions onto BTMA-Bentonite.* 2005, Colloids Surf. A, Physicochem. Eng. Asp, Vol. 266, pp. 73-81.
37. **Benguella, B., Yacouta-Nour, A.** *Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin.* 2009, C. R. Chimie, Vol. 12, pp. 762-771.
38. **Bouزيد, S., Khenifi, A., Bennabou, K. A., Trujillano, R., Vicente, M. A., Derriche, Z.** *Removal of Orange II by Phosphonium-modified Algerian Bentonites.* 2015, Chemical Engineering Communications, Vol. 202, pp. 520–533.

39. **Makhoukhi, B., Djab, M., Didi, M.D.** *Adsorption of Telon dyes onto bis-imidazolium modified bentonite in aqueous solutions.* 2015, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 3, pp. 1384–1392.
40. **Zen, S., El Berrichi, F.** *Adsorption of tannery anionic dyes by modified kaolin from aqueous solution.* 2014, *Desalination and Water Treatment*, Vol. 57, pp. 6024–6032.
41. **Errais, E., Duplaya, J., Elhabiri, M., Khodja, M., Ocampo, R., Baltenweck-Guyot, R., Darragi, F.** *Anionic RR120 dye adsorption onto raw clay: Surface properties and adsorption mechanism.* 2012, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, Vol. 403, pp. 69–78.
42. **Hashemian, S.** *Study of adsorption of acid dye from aqueous solutions using bentonite.* 2007, *Main Group Chemistry*, Vol. 6, pp. 97–107.
43. **Mahdavinia, G.R., Soleymani, M., Sabzi, M., Azimi, H., Atlasi, Z.** *Novel magnetic polyvinyl alcohol/laponite RD nanocomposite hydrogels for efficient removal of methylene blue.* 2017, *Journal of environmental chemical engineering*, Vol. 5, pp. 2617–2630.
44. **Mahdavinia, G.R., Massoudi, A., Baghban, A., Shokri, E.** *Study of adsorption of cationic dye on magnetic kappa-carrageenan/ PVA nanocomposite hydrogels.* *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, Vol. 2, pp. 1578–1587.
45. **Sayed, M.I., A El-Naggar, A.** *Preparation of poly (vinyl alcohol)/clay hydrogel through freezing and thawing followed by electron beam irradiation for the treatment of wastewater.* 2013, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, Vol. 26, pp. 1–7.
46. **Turhan, Y., Gamze Alp, Z., Alkan, M., Dogan, M.** *Preparation and characterization of poly(vinylalcohol)/modified bentonite nanocomposites.* 2013, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 174, pp. 144–153.
47. **Guixia, Z., Hongxia, Z., Qiaohui, F., Xuemei, R., Jiaying, L., Yixue, C., Xiangke, W.** *Sorption of copper(II) onto super-adsorbent of bentonite–polyacrylamide composite.* 2010, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 173, pp. 661–668.
48. **Anirudhan, T.S., Suchithra, P.S., Radhakrishnan, P.G.** *Synthesis and characterization of humic acid immobilized-polymer/bentonite composites and their ability to adsorb basic dyes from aqueous solutions.* 2009, *Applied Clay Science*, Vol. 43, pp. 336–342.
49. **Ferro-Garcia, M.A., Rivera-Utrilla, J., Toled, I., Morena-Castilla, A.C.** *Adsorption of humic substances on activated carbon from aqueous solutions and their effect on the removal of Cr (III) ions.* 1998, *Langmuir*, Vol. 14, pp. 1880–1886.

50. **Sontheimer, H., Crittende, J.C., Summers, R.S.** *Activated carbon for water treatment*. 1988.
51. **Yang Zhang, Yeng Ming Lam.** *Poly(ethylene oxide)-b-poly(propylene oxide)-b-poly(ethylene oxide)-g-poly(vinyl pyrrolidone): Synthesis and characterization*. 2005, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 285, pp. 80-85.
52. **Haaf, F., Sanner, A., Straub, F.** *Polymers of N-Vinylpyrrolidone: Synthesis, Characterization and Uses*. 1985, *Polymer Journal*, Vol. 17, pp. 143-152.
53. **Torchilin, V.P., Levchenko, T.S., Whitman, K.R., Yaroslavov, A.A., Rizos, A.K., Michailova, E.V.** *Amphiphilic poly-N-vinylpyrrolidones: synthesis, properties and liposome surface modification*. 2001, *Elsevier, Biomaterials*, Vol. 22, pp. 3035-3044.
54. **Azzouz A., Nistor, D., Miron, D., Ursu, A.V., Sajin T., Monette, F., Niquette, P., Hausler, R.** *Assessment of the acid–base strength distribution of ion-exchanged montmorillonites through NH<sub>3</sub> and CO<sub>2</sub>–TPD measurements*. 2006, *Thermochimica Acta.*, Vol. 449, pp. 27–34.
55. **Bergaya, F., Lagaly, G., Vayer, M.** *cation and anion exchange*. 2013, *Developments in Clay Science*, Vol. 5, pp. 333–359.
56. **Emmerich, K.** *Full characterization of smectites*. 2013, *Developments in Clay Science.*, Vol. 5, pp. 381–404.
57. **Moore, D. M., Reynolds, R.C.** *X-ray diffraction and identification and analysis of clay minerals*. 1997, 2nd edition, Oxford University Press.
58. **Pluart, L.** *Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite :Rôle des interactions sur la formation,la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux*. 2002, thèse de doctorat, p. 94.
59. **Kallay N., et Zalac S.** *Chrged Surfaces and Interfacial Ions*. 2000, *J. Colloid Interface Sci*, Vol. 230, pp. 1-11.
60. **Sing, K.S.W.** *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity*. *Pure and Applied Chemistry*, 1985, Vol. 57, pp. 603-609.
61. **Zaghouane-Boudiaf, H., Boutahala, M.** 2011, *International Journal of Mineral Processing.*, Vol. 100, pp. 72–78. .
62. **Chicinaş, R. P., Tănase, A., Bedelea, H., Măicăneanu, A.** *Characterization of Romanian Bentonitic Clays for the Removal of Dyes From Wastewater*. 2016, *Analytical Letters*, Vol. 22, pp. 1-31.

63. **Bulut, Y., Karaer, H.** *Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution by Crosslinked Chitosan/Bentonite Composite*. 2015, *Journal of Dispersion Science and Technology*, Vol. 36, pp. 61-67.
64. **Séquaris, J. M., Hild, A., Narres, H. D., Schwuger, M. J.** *Polyvinylpyrrolidone Adsorption on Na-Montmorillonite. Effect of the Polymer Interfacial Conformation on the Colloidal Behavior and Binding of Chemicals*. 2000, *J. Colloid Interf. Sci.*, Vol. 230, pp. 73-83.
65. **Israel, L., Zipkin, H., Guler, C.** *Adsorption of Poly (Vinylpyrrolidone) on Sodium, Calcium and Aluminium Montmorillonite*. 2008, *Colloids and Surf A: Physicochem. Eng. Asp.*, Vol. 316, pp. 70-77.
66. **Makhoukhi, B., Villemin, D., Didi, M. A.** *Synthesis of bisimidazolium–ionic liquids: Characterization, thermal stability and application to bentonite intercalation*. 2016, *J. Taibah. Univ. Sci.*, Vol. 10, pp. 168-180.
67. **Saltzman, S., Yariv, S.** *Infrared study of the sorption of phenol and p-nitrophenol by montmorillonite*. 1975, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, Vol. 39, pp. 474–479.
68. **GREENE-KELLY, R.** *Dehydration of montmorillonite minerals*. 1955, *Mineral. Mag.*, Vol. 30, pp. 604-615.
69. **Ianchis, R., Donescu, D., Cinteza, L.O., Purcar, V., Nistor, C. L., Petcu, C., Nicolae, C.** 2014, *Journal of Chemical Sciences*, Vol. 126, pp. 609–616.
70. **Choukchou-Braham, E., Benabadji, K.I., Benkhaled, A., Sekkal, A.R., Heddi, D., Djamaà, Z.** *N-Octyl Quaternized P4VP Interaction with Orange Telon*. 2015, *J. Macromol. Sci. Part A: Pure Appl. Chem.*, Vol. 52, pp. 273–279.
71. **Baccar, R., Blanquez, P., Bouzid, J., Feki, M., Attiya, H., Sarra, M.** *Modeling of adsorption isotherms and kinetics of a tannery dye onto an activated carbon prepared from an agricultural by-produ*. 2013, *Fuel Process Technol.*, Vol. 106, pp. 408-415.
72. **Mahini, R., Esmaeili, H., Foroutan, R.** *Adsorption of methyl violet from aqueous solution using brown algae Padina sanctae-crucis*. 2018, *Turk. J. Biochem.*, Vol. 43, pp. 1-9.
73. **Anirudhan, T.S., Suchithra, P.S., Radhakrishnan, P.G.** *Synthesis and characterization of humic acid immobilized-polymer/bentonite composites and their ability to adsorb basic dyes from aqueous solutions*. 2009, *Applied Clay Science*, Vol. 43, pp. 336–342.
74. **Heddi, D., Benkhaled, A., Boussaid, A., Choukchou-Braham, E.** *Adsorption of Anionic Dyes on Poly(N-vinylpyrrolidone) Modified Bentonite*. 2019, *J. Physical Chemistry Research*, Vol. 7, pp. 732-749.

75. **Makhoukhi, B., Villemin, D., Didi, M.A.** *Preparation, characterization and thermal stability of bentonite modified with bis-imidazolium salts*. 2013, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 138, pp. 199-203.
76. **Sponza, A.D., Fernandez, N.J., Yang, D. Ortiz, K.O., Navarro, E.A.** *Comparative Sorption of Methylene Blue onto Hydrophobic Clays*. 2015, *Environments*, Vol. 2, pp. 388–398.
77. **Levy, R., Francis, C.W.** *Infrared spectrum and structure of liquid water*. 1974, *J. colloid and Interface Science.*, Vol. 3, pp. 442-450.
78. **Zhirong, L., Azhar Uddin, Md., Zhanxue, S.** *FT-IR and XRD analysis of natural Na-bentonite and Cu(II)-loaded Na-bentonite*. 2011, *Spectrochimica. Acta. Part A.*, Vol. 79, pp. 1013-1016.
79. **Othman, A., Zeid, A.** *A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials*. 2012, *Materials*, Vol. 5, pp. 2874-2902.
80. **Makhoukhi, B., Didi, M.A., Moulessehoul, H., Azzouz, A., Villemin, D.** *Diphosphonium Ion-Exchanged Montmorillonite for Telon Dye Removal from Aqueous Media*. 2010, *Appl. Clay Sc*, Vol. 50, pp. 354–361.
81. **Fil, B. A., Özmetin, C., Korkmaz, M.** *Characterization and electrokinetic properties of montmorillonite*. 2014, *Bulgarian Chemical Communications*, Vol. 46, pp. 258 – 263.
82. **Alexandre, M., Dubois, P.** *Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials*. 2000, *Mater Sci. Eng.*, Vol. 28, pp. 1-36. 1–63.
83. **Auta, M., Hameed, B.H.** *Optimized waste tea activated carbon for adsorption of Methylene Blue and Acid Blue 29 dyes using response surface methodology*. 2011, *Chemical Engineering Journal* , Vol. 175, pp. 233–243.
84. **Marrakchi, F., Bouaziz, M., Hameed, B.H.** *Activated carbon–clay composite as an effective adsorbent from the spent bleaching sorbent of olive pomace oil: Process optimization and adsorption of acid blue 29 and methylene blue*. 2017, *Chemical Engineering Research and Design*, pp. 1-34.
85. **Li, Q., Yuea, Q.Y., Suc, S., Gaoa, B., Sunb, H.** *Equilibrium, thermodynamics and process design to minimize adsorbent amount for the adsorption of acid dyes onto cationic polymer-loaded bentonite*. 2010, *Chemical Engineering Journal* , Vol. 158, pp. 489–497.
86. **Greluk, M., Hubicki, Z.** *Isotherm and Thermodynamic Studies of Reactive Black 5 Removal by Acid Acrylic Resins*. 2010, *Chem. Eng. J*, Vol. 162, pp. 919-926.

87. **Makhoukhi, B., Djab, M., Didi, M.D.** *Adsorption of Telon dyes onto bis-imidazolium modified bentonite in aqueous solutions*. 2015, *J. Environ. Chem. Eng*, Vol. 3, pp. 1384–1392.
88. **Wawrzekiewicz, M., Hubicki, Z.** *Equilibrium and kinetic studies on the sorption of acidic dye by macroporous anion exchanger*. 2010, *Chem. Eng. J.*, Vol. 157, pp. 29–34.
89. **Belbachir, I., Makhoukhi, B.** *Adsorption of Bezathren dyes onto sodic bentonite from aqueous solutions*. 2017, *J. Taiwan Institute Chem. Eng*, Vol. 75, pp. 105–111.
90. **Mouzdahir, Y.E., Elmchaouri, A., Mahboub, R., Gil, A., Korili, S.A.** *Adsorption of methylene blue from aqueous solutions on a moroccan clay*. 2007, *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 52, pp. 1621–1625.
91. **Li, C., Dong, Y., Yang, J., Li, Y., Huang, C.** *Modified nano-graphite/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite as efficient adsorbent for the removal of methyl violet from aqueous solution*. 2014, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 196, pp. 348–356.
92. **Bujda, J., Komadel, P.** *Interaction of Methylene Blue with Reduced Charge Montmorillonite*. 1997, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 101, pp. 9065-9068.
93. **Tabbara, M.A., El Jamal, M.M.** *A kinetic study of the discoloration of methylene blue by Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, comparaison with NaOH*. 2012, *Journal of the University of Chemical and Metallurgy*, Vol. 47, pp. 275–282.
94. **Esmaeili, H., Foroutan, R.** *Adsorptive Behavior of Methylene Blue onto Sawdust of Sour Lemon, Date Palm, and Eucalyptus as Agricultural Wastes*. 2018, *Journal of Dispersion Science and Technology*, pp. 1-10.
95. **Ayad, M.M., El-Nasr, A.A., Stejskal, J.** *Kinetics and isotherm studies of methylene blue adsorption onto polyaniline nanotubes base/silica composite*. 2012, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 18, pp. 1964–1969.
96. **Baybas, D., Ulusoy, U.** *Adsorptive features of polyacrylamide/aluminosilicate composites for methylene blue*. 2016, *Turkish Journal of Chemistry*, Vol. 40, pp. 147 - 162.
97. **Aslanov, T., Uzunoglu, D., Ozer, A.** *Synthesis of hydroxyapatite-alginate composite: Methylene blue adsorption*. 2017, *Sinop Univ J Nat Sci*, Vol. 2, pp. 37-47.
98. **Weng, C.H., Pan, Y.F.** *Adsorption of a cationic dye (methylene blue) onto spent activated clay*. 2007, *J. Hazard. Mater*, Vol. 144, pp. 355–362.
99. **Cottet, L., Almeida, C.A.P., Naidek, N., Viante, M.F., Lopes, M.C., Debacher, N.A.** *Adsorption characteristics of montmorillonite clay modified with iron oxide with respect to methylene blue in aqueous media*. 2014, *Applied Clay Science*, Vol. 95, pp. 25–31.

100. **Suteu, D., Biliuta, G., Rusu, L., Coseri, S., Nacu, G.** *Cellulose cellets as new type of adsorbent for the removal of dyes from aqueous media.* 2015, Environmental Engineering and Management Journal, Vol. 14, pp. 525-532.
101. **Turhan, Y., Gamze, Z., Alkan, M., Dogan, D.** *Preparation and characterization of poly(vinylalcohol)/modified bentonite nanocomposites.* 2013, Micropor Mesopor Mat., Vol. 174, pp. 144–153.
102. **Anirudhan, T.S., Suchithra, P.S., Rijith, S.** *Amine–modified polyacrylamide–bentonite composite for the adsorption of humic acid in aqueous solutions.* Colloid Surf A: Physicochem Eng Asp, Vol. 326, pp. 147–156.
103. **Peniche, C., Zaldivar, D., Pazos, M., Paz, S., Bulay, A., San Romans, J.** 1993, Journal of Applied Polymer Science., Vol. 50 , pp. 485-493.
104. **Rouessac, F.** *Analyse chimique” 3ème édition Masson.* 1997, p. 141.
105. **Mcintyre, G. D., Stansfield, R. F.** *Crystal Diffractometers.* 1988, Acta Cryst, Vol. 44, pp. 257-262.
106. **Alexander, L.** *Geometrical factors affecting the contours of X-ray spectrometer maxima. II. Factors causing broad-ening.* 1950, J. Appl. Phys21, pp. 126-136.
107. **Guinier, A.** *Théorie et technique de la radiocristallographie, 3ème ed.* 1964, Dunod, Paris.
108. **Brindley, G.W., Brown, G.** *Crystal structures of clays minerals and their X-ray identification.* 1980, Mineralogical Society London., p. 495.
109. **Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E.** *Adsorption of gases in multimolecular layers.* 1938, Journal of the American Chemical Society, Vol. 60.

## COMMUNICATIONS

**Les travaux de recherche de cette thèse ont fait l'objet de communications suivantes :**

- « Preparation of composite polyvinylpyrrolidone/bentonite as new adsorbent to remove cationic dye Methylene Blue from aqueous solution ». 5ème édition du congrès international Eaux, Déchets et Environnement (EDE5), 24-26 Novembre (2015), Settat (Maroc).
- « Cationic dye (methylene blue) removal from aqueous solution by composite polyvinylalcohol». Third international workshop on soft condensed matter physics and biological systems, 23-24 novembre (2016), Fès, Maroc.
- « Adsorption study of cationic dye methylene blue from aqueous solution using composite polyvinylpyrrolidone / bentonite », Third international workshop on soft condensed matter physics and biological systems, 23-24 novembre (2016), Fès, Maroc.
- « Polymer-bentonite nanocomposite: preparation properties uses of removal of dye », laboratoire de physique des polymères et phénomènes critiques, faculté des sciences Ben M'Sick, université Hassan II, décembre (2016) Casablanca, Maroc.
- « Preparation of composite polyvinylpyrrolidone/bentonite as new adsorbent to remove anionic dye from aqueous solution». 5ème Séminaire National sur les Polymères (SNP-5), les 02 et 03 Décembre (2015), Bejaia (Algérie).
- « Basic dye (methylene blue) removal from wastewater by adsorption using nanocomposite polyvinylpyrrolidone/montmorillonite », la 1er conférence internationale sur les matériaux polymères et leurs composites (CIMAC 17) 25-27 avril 2017, Tlemcen (Algérie).
- Polyvinylalcohol-« bentonite composite: adsorbent of methylene blue dye from wastewater ». Journée de Chimie Appliquée et Matériaux 17 Avril 2018 Ain Témouchent, (Algérie).

## Résumé

L'étude de l'adsorption des colorants par des composites préparés à base de bentonite de Maghnia et trois polymères: le poly (N-vinylpyrrolidone), le poly (vinylalcool) et le poly (acrylamide) a été étudié. Les colorants utilisés sont de deux types, anioniques: le bleu, l'orange et le rouge de télon utilisés dans l'industrie textile ainsi qu'un autre colorant cationique: le bleu de méthylène utilisé souvent dans le domaine médical.

Les composites préparés ont été caractérisés par IR, DRX, ATG, BET et la mesure de la charge de surface par potentiel zéta. Les résultats de la DRX montrent clairement une intercalation des trois polymères entre les feuillets des deux échantillons de bentonite (Bt-Na) avec une distance interfoliaire de 22,04 Å pour le composite préparé à partir du poly(vinylpyrrolidone): PVP nettement supérieure aux deux autres composites. L'ATG confirme ce résultat avec un pourcentage de 23 %. Par contre, une faible intercalation en utilisant la bentonite à caractère anhydre (Bt), le PVP étant situé à la surface de la bentonite.

L'étude de la rétention des différents colorants par les composites montre que l'adsorption de ces colorants est plus élevée et plus rapide pour le composite PVP/Bt-Na comparé à celui du PVP/Bt atteignant les 99,99% pour le bleu de méthylène, 99,02% pour le bleu de télon, 62,5% et 49,61% pour l'orange et le rouge de télon respectivement. Les résultats cinétiques d'adsorption sont mieux décrits par l'expression du modèle de pseudo second ordre. D'autre part, les isothermes d'adsorption des colorants par le PVP/Bt-Na et le PVP/Bt sont décrites de manière satisfaisante par le modèle de Freundlich. Les paramètres thermodynamiques obtenus indiquent que l'adsorption du bleu de télon et le bleu de méthylène est un processus spontané et exothermique.

**Mots clés :** adsorption, poly (N-vinylpyrrolidone), poly (vinylalcool), poly (acrylamide), bentonite.

## Abstract

The study of the adsorption of dyes by composites prepared with bentonite of Maghnia and three polymers: poly (N-vinylpyrrolidone), poly (vinylalcohol) and poly (acrylamide) was studied. Two types of dyes are used, anionic: blue, orange and red telon used in the textile industry and another cationic dye: methylene blue often used in the medical field.

The prepared composites were characterized by IR, DRX, ATG, BET and zeta potential surface charge measurement. The results of the XRD clearly show an intercalation of three polymers between the sheets of two bentonite samples (Bt-Na) with an interlayer distance of 22.04 Å for the composite prepared from poly (vinylpyrrolidone): PVP significantly higher than the two other composites. The ATG confirms this result with a percentage of 23%. On the other hand, a low intercalation using the anhydrous bentonite (Bt) which the PVP being located on the surface of the bentonite.

The study of the retention of the different dyes by the composites shows that the adsorption of these dyes is higher and faster for the composite PVP/Bt-Na compared to that of PVP/Bt reaching 99.99% for the methylene blue, 99.02% for telon blue, 62.5% and 49.61% for orange and telon red respectively. The kinetic adsorption results are better described by the expression of the pseudo second-order model. On the other hand, the adsorption isotherms of dyes by PVP/Bt-Na and PVP/Bt are satisfactorily described by the Freundlich model. The thermodynamic parameters obtained indicate that the adsorption of telon blue and methylene blue is spontaneous and exothermic process.

**Key words:** adsorption, poly (N-vinylpyrrolidone), poly (vinylalcohol), poly(acrylamide), bentonite.

## المخلص

تمت دراسة امتصاص الأصباغ بواسطة المركبات المحضرة على أساس البنتونيت وثلاثة بوليمرات: بولي (فينيل بيروليدون) ، بولي (كحول فينيل) وبولي (أكريلاميد). الأصباغ المستخدمة هي من نوعين ، السالبة: أزرق ، برتقالي وأحمر تيلون المستخدمة في صناعة النسيج بالإضافة إلى صبغة ذات شحنة موجبة: أزرق الميثيلين غالباً ما يستخدم في المجال الطبي.

بينت النتائج تواجد البوليمرات بين صفائح البنتونيت (aN-tB) بنسبة أعلى للبولي (فينيل بيروليدون) تقدر بـ 23 % مقارنة بالبولي (كحول فينيل) والبولي (أكريلاميد). من ناحية أخرى إقحام ضعيف للبولي (فينيل بيروليدون) في البنتونيت المسماة tB بنسبة 3% و ذلك يرجع للطابع اللامائي لهذه البنتونيت.

أظهرت نتائج امتصاص الأصباغ من قبل المركبات نسباً أعلى للامتصاص من طرف المركب aN-tB/PVP مقارنة بالمركب tB/PVP. تصل النسب إلى 99.99% للأزرق الميثيلين ، 99.02% للأزرق التيلوني ، 62.5% للبرتقالي التيلوني و 49.61% للأحمر التيلوني.

بينت الدراسة الزمنية ان امتصاص الأصباغ من الدرجة الثانية و أن تغير درجة الحرارة يؤثر على نسبة الامتصاص.

**الكلمات المفتاحية:** امتصاص، بولي (فينيل بيروليدون) ، بولي (كحول فينيل) ، بولي (أكريلاميد) ، البنتونيت.