



REPUBLIC ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEM

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

Laboratoire d'Applications des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques

MEMOIRE DE MASTER

Spécialité: Chimie

Option: Chimie macromoléculaire

Présentée par : M^{elle} GADIRI ANISSA

**PREPARATION DES COMPOSITES BENTONITE-DERIVES DE P4VP
APPLICATION A LA RETENTION DES COLORANTS TEXTILE**

Soutenu le 01/07/2013, devant la commission d'examen composée de

Président : M^r Ali MANSRI Professeur à l'Université de Tlemcen

Examineurs :

M^r. Ismet Kamel BENABADJI Maître de conférences B UNIV. Tlemcen

M^r .Lahcène TENNOUGA Maître de conférences A E.P.S.T. Tlemcen

Encadreur: M^{me} Esmâ CHOUKCHOU-BRAHAM Maître de conférences A UNIV. Tlemcen

Dédicaces

Je dédie ce mémoire

*A mes parents pour leur amour inestimable, leur confiance,
Leur soutien, leurs sacrifices et toutes les valeurs
qu'ils ont su m'inculquer.*

*A ma sœur Ikram ainsi qu'à mes frères Abderrahim,
Mustapha, et Ahmed pour leur tendresse,
Leur complicité et leur présence malgré la distance qui
Nous sépare.*

*A ma tante Salîha et mon oncle Mustapha, pour toute l'affection
qu'ils m'ont donnée et pour leurs précieux encouragements.*

*A ma mère RABIA, mon père MOHAMED mes plus grands sources de bonheur,
J'espère que la vie lui réserve le meilleur
A toute ma famille ainsi qu'à mes amies*

Remerciements

Ce travail a été effectué dans le Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO) à l'Université Abou Bakr Belkaid de Tlemcen. Sous la direction de Monsieur le Professeur Ali Mansri.

Tout d'abord je remercie Dieu le tout puissant, de la bonne santé, la volonté et de la patience qu'il m'a donné pour réaliser ce travail.

Mes vifs remerciements et ma reconnaissance vont à Monsieur le professeur Ali Mansri, le Directeur du Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO) à l'Université Abou Bakr Belkaid de Tlemcen, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Je tiens à remercier, également, tous les membres du laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO), M^r Ali Mansri,

M^{me} Esma choukchou-braham, M^r Issmat Kamel Benabadji,

M^r Lahcène Tennouga, M^r Kouider Medjahed.

Je remercie très sincèrement mon encadreur de ce travail Madame Esma choukchou-braham Maître de conférences à l'université de Tlemcen,

Pour sa permanente disponibilité, ses conseils pertinents, ses orientations

Judicieuses, sa patience et diligence, ses suggestions

Et critiques qui ont grandement facilité ce travail.

*Je tiens à remercier également l'ensemble des membres de mon jur:
Mr Ali Mansri en tant que président de jury, Ismet Kamel Benabadji
et Lahcène Tennouga pour avoir mobilisé de leur temps pour
Examiner et juger ce travail, en tant qu'examineurs.*

*Un grand merci à Madame Amel Bensmaine pour ses conseils et l'aide
qu'elle m'a fourni durant toute la réalisation de ce mémoire.*

*Mes remerciements vont à toutes les doctorantes de notre laboratoire (LAEPO),
Pour leurs conseils en particulier zořha, Nassima, Samia et Soraya.*

*Je tiens à remercier, également, tous les membres du laboratoire
d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques
(LAEPO), qui ont su créer Une ambiance chaleureuse de camaraderie
et de travail d'équipe.*

*Benali Ahmed, Tayeb Hocine, Zenassni Choukria, Badr Eddine Moufida,
Ayad Hichem, Bentrare Rachid, Heddi Djouhar, Benzamra Nossaiba,
Mahroug Hanane, Hadj Mohamed Ahmed.*

*Je dis un grand merci à tous mes collègues et mes amies, zairi Fatima Zohra,
Snoussawi Souad, Djabbari Amina, wassila, Samia et Islam, bettioui manel,
Hadj Soliman Samira et Rachida pour m'avoir soutenue moralement
et encouragée à tout moment.*

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....1

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I. les colorants textiles.....3

 I.1. Historique des colorants.....3

 I.2. Classification des colorants.....3

 I.2.1 Classification chimique des colorants.....4

 I.2.2 classification tinctoriale.....5

 I.3. Toxicité des colorants.....6

 I.4.Méthode du traitement des effluents textiles.....7

 I.4.1Méthodes physiques de traitement.....7

 I.4.2 Méthodes physico-chimiques de traitement des textiles.....7

 I.4.3 Méthodes chimiques de traitements des textiles.....8

 I.5. Conclusion.....8

II.ADSORPTION.....9

 II.1. Introduction.....9

 II.2. Calcul des quantités adsorbées.....9

 II.3. Cinétique d'adsorption.....10

 II.4. Thermodynamique d'adsorption.....10

 II.5. Isothermes d'adsorption.....10

 II.5.1 Classification des isothermes d'adsorption.....10

 II.5.2 Modélisation de l'adsorption.....12

| | |
|---|-----|
| II.6. Conclusion..... | 14 |
| III. les Argiles..... | 15 |
| III.1.Généralités sur les argiles..... | 15 |
| III.2.Structure et classification..... | 16 |
| III.2.1 Structure des argiles..... | 17 |
| III.2.2 Classification des argiles..... | 17 |
| III. 3.Principaux types d'argiles..... | 17 |
| III.4. Smectites..... | 18 |
| III.4.1 Description de la structure et des substitutions possibles..... | 18. |
| III.4.2 Existence d'une charge de surface..... | 18 |
| III.4.3 Compensations de la charge de surface..... | 18 |
| III.4.4 Capacité d'échange cationique..... | 19 |
| III.5. Les bentonites..... | 19 |
| III.6. Système bentonite macromolécules..... | 20 |
| III.6.1 Mélange à base d'additif neutre..... | 20 |
| III.6.2 Mélange à base d'additif cationique..... | 21 |
| III.6.3 Mélange à base d'additif anionique..... | 21 |
| III.7. Morphologie des composites à renfort d'argile..... | 21 |
| III.8.Système bentonite-poly (4-vinylpyridine) et ses dérivés..... | 21 |
| III.9. Conclusion..... | 23 |
| IV. Références bibliographique | 26 |

CHAPITRE II : ETUDE EXPERIMENTALE

| | |
|---|-----|
| I. Technique utilises..... | 27 |
| I.1. Spectrophotométrie d'adsorption Ultra-violet (UV. Visible)..... | 27. |
| I.2. Etude de stabilité par conductimétrie et potentiométrie..... | 28 |
| I.2.1. la potentiométrie..... | 28. |
| I.2.2. Conductimétrie..... | 28 |
| II. Préparation du Copolymère P4VP Alkyle Brome..... | 29 |
| II .1. Protocoles expérimentaux..... | 29 |
| II.2. Préparation des copolymères..... | 29. |
| II.3.Analyse Infrarouge des copolymères P4VP-C ₈ H ₁₇ Br..... | 30 |
| II.4.Détermination du taux de quaternisation par conductimétrie..... | 30 |
| III. Immobilisation des copolymères Poly (4-Vinylpyridine) Alkyle bromé sur l'argile...31 | |
| III.1. Introduction..... | 32 |
| III.2. Protocoles expérimentaux..... | 32 |
| III.2.1. L'argile..... | 32 |
| III.2.2.Préparation des matériaux argile/Polymère..... | 33 |
| III.3.Analyse Infrarouge des copolymères P4VP-C ₈ H ₁₇ Br..... | 33 |
| IV. Structure et propriétés physico-chimiques de l'adsorbat..... | 36 |
| V. Cinétique d'adsorption..... | 36 |
| VI. Conclusion..... | 38 |
| Références bibliographique..... | 39 |

CHAPITRE III : ETUDE DE L'ADSORPTION DE L'ORANGE

TELON SUR BENTONITE / COPOLYMERE

| | |
|---|-----|
| I. Adsorption de la bentonite..... | 40 |
| I.1. Bentonite..... | 40 |
| I.1.1. Effet du temps de contact..... | 41 |
| I.2. Système adsorbant à base de bentonite-copolymère..... | 41 |
| I.2.1. Influence de la masse du système bentonite-copolymère..... | 41 |
| I.2.2. Influence du taux de quaternisation. | 42 |
| II. Adsorption de la Bentonite sodique..... | 43 |
| II.1. Système adsorbant à base de bentonite –copolymère..... | 43 |
| II.2. Influence du taux de quaternisation..... | 44 |
| II.3. Avantages de l'immobilisation du (P4VP-C ₈ H ₁₇ Br) sur la bentonite..... | 45 |
| III. Influence du pH du milieu sur l'adsorption..... | 47 |
| III.1. Introduction..... | 47 |
| III.1.2. Effet de pH..... | 47. |
| IV. Influence de la concentration initiale du colorant | 48 |
| IV.1 Introduction..... | 48 |
| IV.2. Effet de la concentration..... | 49 |
| IV.3. Isotherme simple d'adsorption..... | 50 |
| IV.3.1 .Modélisation de Freundlich | 51 |
| IV.3.2. Modélisation de Langmuir..... | 52 |
| V. Effet de la température..... | 52 |
| V.1 .Variation de la température..... | 53 |
| V.2. Calculs des paramètres thermodynamique | 53 |

| | |
|--------------------------|----|
| VI.CIONCLUSION..... | 54 |
| CONCLUSION GENERALE..... | 55 |

Introduction générale

La problématique de l'environnement fait désormais partie intégrante des stratégies du développement conçu et mise en œuvre dans chaque pays. Au niveau national comme au niveau sectoriel.

Les activités industrielles représentent une source de pollution très importante et contribuent d'une façon certaine à la détérioration de l'environnement et de la santé publique. En Algérie, les activités, génératrices de pollution, couvrent les domaines de l'agroalimentaire, la transformation du papier, les matériaux de construction, la production d'énergie et le textile.

Les rejets de l'industrie du 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.

L'élimination de la couleur est considérée aussi importante que l'enlèvement des contaminants chimiques solubles incolores. Certains colorants lors de leur dégradation produisent des substances cancérigènes et des produits toxiques. Dans cette optique, plusieurs procédés ont été utilisés : la coagulation-floculation et l'adsorption sur charbon actif qui tout dernièrement se sont révélées efficaces, mais dans la plupart des cas, très onéreux. Les recherches se sont alors orientées vers les procédés de traitement utilisant les matériaux naturels tels que les argiles.

Cette étude a donc été menée dans un premier temps dans le but d'étudier l'adsorption de colorant sur l'argile brute et modifiée, et dans un deuxième temps comparer cette adsorption avec celle d'un système adsorbant à base de polymère/argile. Pour cela le choix de polymère intercalé dans l'argile a été porté sur le poly (4-vinylpyridine) quaternisé par des alkyles bromés. Un choix motivé par les propriétés d'adsorption intéressantes pour ce polymère et ces dérivés. Ainsi, une argile brute provenant de la société ENOF (Meghnia) a été utilisée et ensuite modifiée en argile sodique afin d'être tester dans les deux cas. Parmi les

colorants anioniques présents dans l'eau colorée provenant de l'usine de textile SOITEX, on peut citer l'orange de télon. En effet, ce dernier a constitué tout l'intérêt de notre étude cinétique d'adsorption sur l'argile seule et sur le matériau composite à base de polymère/argile afin de mettre en évidence les paramètres optimales pour son élimination des eaux usées.

I. LES COLORANTS TEXTILES

L'industrie du textile consomme des quantités considérables d'eau dans le processus de fabrication. La présence de matières colorantes dans les rejets textiles cause des dégâts à l'environnement puisqu'ils sont toxiques même à des faibles concentrations.

Actuellement, les rejets de l'industrie du textile sont lourdement chargés en colorants. Ces derniers sont souvent utilisés en excès pour améliorer la teinture; de ce fait les eaux de rejet se retrouvent fortement concentrées en colorant dont la faible biodégradabilité rend les différents traitements difficilement applicables, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement.

Avant de citer les méthodes de traitement des effluents textiles on va tout d'abord rappeler les grandes familles chimiques des colorants qui constituent la plus part du marché des colorants textiles.

I.1. Historique des colorants

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne dans la peinture, la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse et l'encre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, telles que l'alizarine et l'indigo.

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais William Henry Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela «Mauve» (aniline, colorant basique). De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [1].

I.2. Classification des colorants

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

I.2.1. Classification chimique des colorants

Ce classement est basé sur les groupes chimiques présents dans les molécules des colorants [2].

a. Les colorants azoïques

Ces colorants sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorants est actuellement la plus répondue sur le plan de l'application, puisqu'elle représente plus de 50% de la production mondiale en matières colorantes [3,4].

Ces derniers se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les colorants dispersés à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau.

On estime que 10 - 15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacuées sans traitement préalable dans les effluents [4]. Or ces composés organiques cancérogènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [5].

b. Les colorants triphénylméthanes

Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueurs biologiques.

c. Colorants indigoïdes

Ces colorants tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ils sont utilisés comme colorants textiles, comme additifs en produits pharmaceutiques ainsi qu'en confiserie [6].

d. Les colorant xanthènes

Ce sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture. Ils sont aussi utilisés comme colorants alimentaires, cosmétiques, textiles et impression [7,8].

d. Les colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants, après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le

chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose [9].

f. Les phthalocyanines

Ces colorants ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre [9].

I.2.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Selon la liaison colorant/substrat qui est de type: ionique, hydrogène, Van der Waals ou covalent. On distingue dans ce cas différentes catégories [9].

a. Les colorants acides ou anioniques

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide.

L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [10]. La fonction acide joue le rôle d'élément solubilisant, car elle facilite l'ionisation de la molécule de colorant au sien du solvant.

b. Les colorants basiques ou cationiques

Ces colorants sont à base des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. Ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [10].

c. Les colorants développés ou azoïques insolubles

Ces colorants sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol. Les précurseurs de la molécule qui sont suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction diazotation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque [10].

d. Les colorants de cuve

Ce sont des colorants insolubles dans l'eau. Les colorants de cuve appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïdes, leurs qualités de résistance font d'eux l'un des groupes les plus importants des colorants synthétiques [11]. Quelques colorants de cuve ont

trouvé une place parmi les pigments de l'industrie des vernis, en raison de leur grande stabilité à la lumière [12].

e. Les colorants réactifs

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phthalocyanines. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Ils sont solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [13].

f. Les colorants directs

Ce sont des colorants à caractères anioniques ($R-SO_3Na$); ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres de métaux alcalins le sulfate de sodium le chlorure de sodium... etc.

Ceux d'entre eux qui sont les moins stables à la lumière sont utilisés à la teinture des tissus de doublures, des fils de laine, des tapis ... [14].

g. Les colorants à mordant

Ces colorants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile [14].

h. Les colorants dispersés

Ces colorants sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer [14].

I. 3. Toxicité des colorants

Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que ceux de types basiques sont les plus toxiques pour les algues [15,16] et plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques [17].

En effet, il a été prouvé que quelques colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques, dermatologiques, etc. [18].

Par ailleurs, l'effet d'exposition des ouvriers dans l'industrie de textile aux colorants a suscité l'attention. Par conséquent, il s'est avéré que l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [19].

En raison des effets mentionnés ci-dessus, il est clair que les colorants, essentiellement les azoïques, ne devraient pas envahir notre environnement, d'où la nécessité de traiter les eaux résiduaires chargées de colorants jusqu'à leur minéralisation totale.

I. 4. Méthodes du traitement les effluents textiles

Au cours des différentes étapes de teintures, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer. Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée.

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives.

La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide - liquide.

Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles [20,21].

I.4.1. Méthodes physiques de traitement

a. Filtration sur membrane

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un per méat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques [22]. Ces procédés restent limités dans leurs applications, nécessitent des investissements importants [23].

b. Adsorption

L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquides que gazeux. Plusieurs modèles théoriques ont été élaborés pour décrire les mécanismes de ces phénomènes.

Par ce procédé, le polluant est transféré de la phase fluide vers la surface du solide. Même avec le charbon actif considéré comme l'adsorbant le plus efficace, ce mode de traitement reste très limité pour l'élimination de tous les colorants. Seuls les colorants à mordant, les cationiques, les dispersés ou de cuve et réactifs sont éliminés par cette technique [24].

I.4.2. Méthodes physico- chimiques de traitement des textiles

Sous le terme de coagulation-floculation, on entend tous les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension ont transformés par des

floculant chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floes). Les floes formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués [18,25].

Par ailleurs, la coagulation - floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé: leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires.

I.4.3. Méthodes chimiques de traitement des textiles

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées pour le traitement des composés organiques dangereux présents en faibles concentrations. En prétraitement des eaux usées chargées de constituants résistant aux méthodes de biodégradation et en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique [26]. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie [27,28].

I.5. CONCLUSION

Comme mentionné plus haut le choix d'un traitement dépend principalement de la nature des matières organiques polluantes des eaux industrielles du textile. Parmi les matériaux employés dans le cadre du traitement des eaux, on peut citer également l'argile brute et modifiée ainsi que le poly (4-vinylpyridine) et ces dérivés. Ces derniers occupent une place importante dans ce domaine, en raison de leur grande capacité d'adsorption pour de nombreux composés chimiques notamment les colorants anioniques tel que l'orange de télon et dont le cout de production reste abordable.

II. ADSORPTION

II. 1. Introduction

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux à fixer à leur surface des molécules de gaz, ions métalliques, molécules organiques... etc. [29].

Les adsorbants utilisés dans la pratique sont caractérisés par une structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Ce sont soit de nature organique soit de nature minérale, et ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité [30]. Les adsorbants les plus utilisés dans les applications de traitements des eaux sont les suivants: argile, charbon actif, gel de silice...etc. Dans ce présent travail, nous allons utiliser un mélange d'argile avec du poly(4-vinylpyridine).

II.2. Calcul des quantités adsorbées

Un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités de produits fixées. La quantité de produit adsorbée de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par :

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

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

C_0 : Concentration initiale ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)

C_t : Concentrations à l'instant t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

V : volume de l'adsorbat (L)

m : masse de l'adsorbant (g)

L'isotherme d'adsorption du produit considéré est obtenue en traçant la courbe présentant l'évolution de (q) en fonction de (C_e)

II.3. Cinétique d'adsorption

Pour étudier la cinétique d'adsorption, on détermine la capacité de fixation (q_t) en fonction du temps. L'équilibre d'adsorption est pratiquement atteint après un certain temps de contact adsorbant-adsorbat.

II.4. Thermodynamique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un processus thermique [30, 31], 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 (ΔH) est donnée par la relation de Van' Thoff (2)

$$\log K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (I.2)$$

Avec $K_c = \frac{C_e}{(C_0 - C_e)}$,

K_c : constante d'équilibre;

ΔH : variation de l'enthalpie (cal/mole);

ΔS : variation de l'entropie (cal/mole K^{-1});

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat;

C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbat ;

T : température absolue (K);

R : constante des gaz parfait.

II.5. Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbat ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

II.5.1. Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales d'isothermes nommées: **S** (Sigmoide), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La Figure 1 illustre la forme de chaque type d'isothermes.

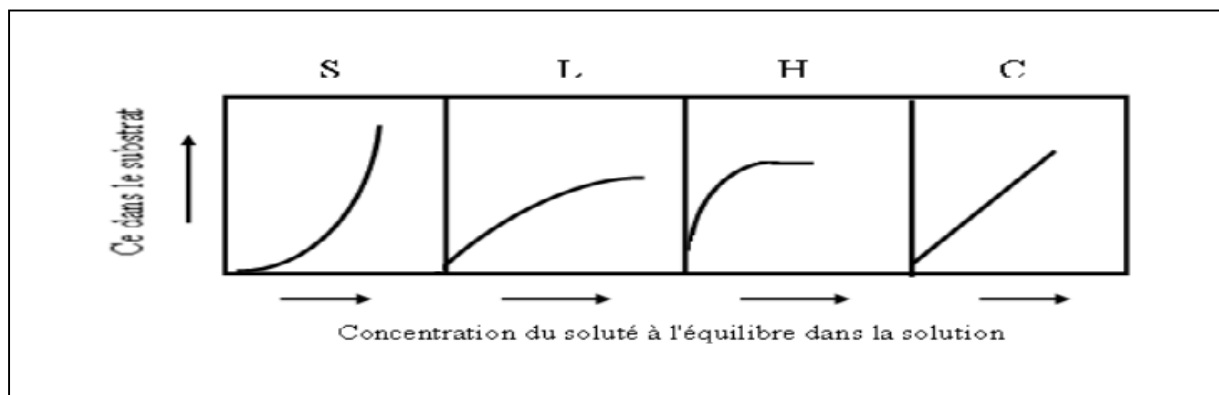


Figure I.1: Allures des courbes des différents types d'isothermes

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [32]:

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté, ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté;
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente;
- Les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface;
- les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

a. Classe S

Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres.

Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [32].

b. Classe L

Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Ceci est observé quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales.

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. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou lorsque le soluté est un polymère [65].

d. Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [65].

La modélisation simplifiée de l'adsorption avec une isotherme linéaire n'est pas adaptée pour décrire l'adsorption d'un grand nombre de polluants. Une relation curvilinéaire s'avère plus adaptée. On a recourt dès lors aux isothermes de Freundlich ou de Langmuir.

II.5.2. Modélisation de l'adsorption.

a. Modèle de Freundlich

En 1926 Freundlich a établi une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption des gaz, mais qui a été principalement utilisée pour l'adsorption en solution; il a constaté que le mécanisme de ce processus est assez complexe, du fait de l'hétérogénéité de la surface, ce qui rend la chaleur d'adsorption variable. On ne peut dans ce cas affirmer que tous les sites d'adsorption sont identiques du point de vue énergétique, du fait de la présence de différents types de défauts de structure dans l'adsorbant.

Même dans le cas où la surface peut être considérée comme homogène, l'énergie d'adsorption peut diminuer les radicaux adsorbés. En se basant sur ces constatations, Freundlich a établi les relations suivantes:

La tension superficielle d'un corps dissout à la concentration C peut s'exprimer par la relation (5)

$$\Sigma = \sigma_0 - \alpha C e^{1/n} \quad (I.3)$$

En dérivant l'équation (5) par rapport à la concentration du corps dissout, on obtient $d\sigma/dC_e$, qu'on peut reporter dans l'équation de Gibbs qui devient :

$$\Gamma = K_X (C_e / RT)^X \propto C_e^{(1/n)-1} \quad (I.4)$$

L'équation de Freundlich s'écrit alors:

$$q_e = K_F \times C_e^{(1/n)} \quad (I.5)$$

Où:

σ : tension superficielle (énergie accumulée en surface);

Γ : excès positif ou négatif de substances dissoutes fixées par unité de surface;

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

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

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

Des valeurs élevées de K_F et n traduisent une forte adsorption des solutés, n a toujours une valeur supérieure à 1 et est souvent voisine de deux.

En portant $\text{Log}(q_e)$ en fonction de $\text{Log} C_e$, on obtient une droite de pente $(1/n)$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\text{Log} K_F$, d'où on tire les constantes de Freundlich K_F et n [33].

b. Modèle de Langmuir

La théorie de Langmuir (1918) 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; le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.

L'isotherme de Langmuir est difficilement utilisable pour des systèmes naturels où l'adsorption en couche simple sur un seul type de site est rarement rencontrée. L'isotherme est représentée par l'équation (9)

$$q_e = q_m \times \left[\frac{K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \right] \quad (I.6)$$

q_m : Capacité d'adsorption à saturation (mg/g)

K_L : Energie d'adsorption ou constante de Langmuir (l/mg)

Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbé, le terme $(K_L \times C_e)$ peut être très inférieur à 1 et il est alors négligé. La relation de Langmuir se réduit alors à une relation directe entre la capacité d'adsorption et la concentration à l'équilibre de l'adsorbant en phase liquide:

$$q_e = q_m \times k_L C_e \quad (I.7)$$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, le terme ($K_L \times C_e$) devient largement supérieur à 1. Cela implique que q_e tend vers q_m . La linéarisation de l'équation (I.7) conduit à l'équation (8)

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m \times k_L} \left(\frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_m} \quad (I.8)$$

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente $1/q_m \times K_L$ et d'ordonnée à l'origine $1/q_m$, ce qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation : q_m et K_L [33].

II.6. CONCLUSION

La connaissance des paramètres de l'équilibre d'adsorption permet de déduire les capacités d'adsorption d'un support. La détermination des paramètres cinétique doit en plus être réalisée pour la prévision de l'allure des courbes.

III. LES ARGILES

III. 1. Généralités sur les argiles

Les argiles sont des produits de décomposition des roches siliceuses, par désagrégation physique et mécanique puis par altération chimique. L'argile brute contient généralement des particules élémentaires dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2\mu\text{m}$) qui représentent les individus cristallins (phase minérale pure), appelés minéraux argileux responsables de ses propriétés telles que le gonflement et les propriétés d'adsorption [34].

III.2. Structure et classification

III.2.1. Structure des argiles

Les argiles sont des phyllosilicates d'aluminium hydratés [35]. Les argiles ont une organisation complexe, la description suivante va de la structure de base à la texture des argiles et concerne: les couches, les feuillets, les particules élémentaires et les cristallites.

a. Les couches d'éléments

Les couches d'éléments sont composées de tétraèdres (Fig. I.2) ou d'octaèdres (Fig. I.3).

La couche tétraédrique est composée de tétraèdres Si^{4+} entourés de quatre anions O^{2-} aux sommets.

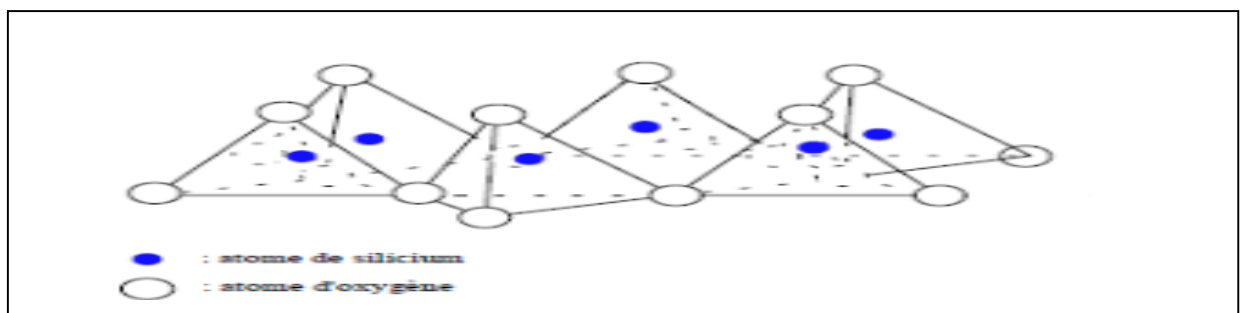


Figure I.2: les couches tétraédriques.

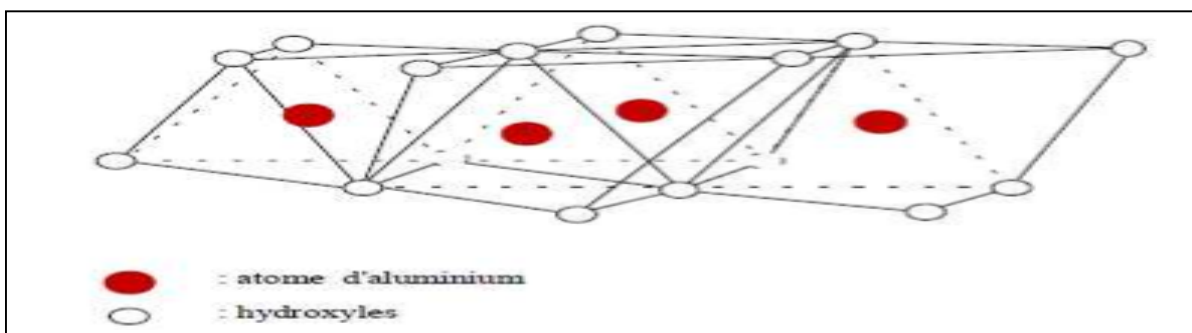


Figure I.3: les couches octaédriques

La couche octaédrique est constituée d' Al^{3+} , généralement, entourés de six hydroxyles OH (Figure I.3)

b. Les feuillets élémentaires

On distingue 2 types de feuillets élémentaires [35] :

- **Les feuillets 1/1**

Ces derniers sont formés d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (Fig. I.4).

Les liaisons entre les couches composant les feuillets sont très rigides.

- **Les feuillets 2/1**

Ces derniers sont formés d'une couche octaédrique entourée de deux couches tétraédriques (Fig. I.5).

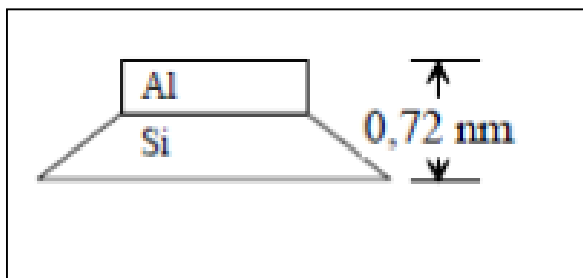


Figure I.4: Les feuillets 1/1

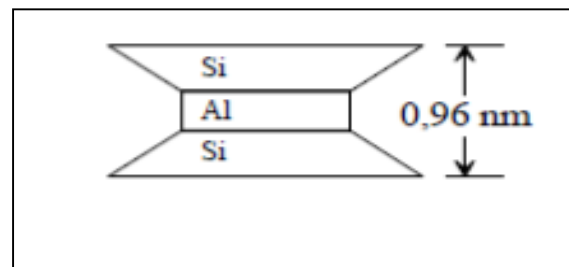


Figure I.5: Les feuillets 2/1

c. Les Particules élémentaires

Les particules élémentaires ou les cristallites sont constituées par un empilement de feuillets élémentaires. Les cristallites s'organisent en unités morphologiques. On peut distinguer par exemple des structures floculées, bord –face et des structures dispersées face-face (Fig. I.6).

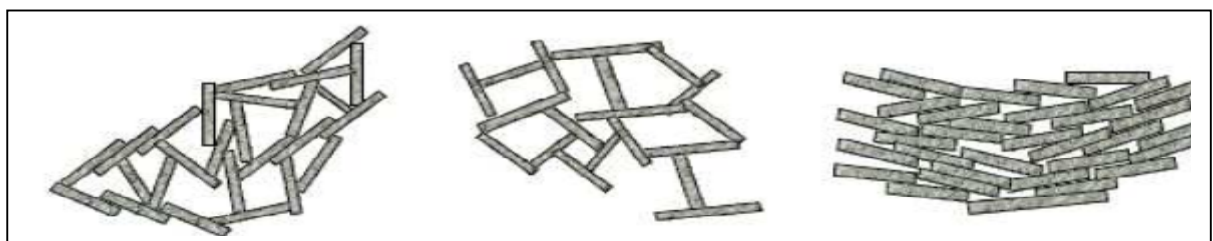


Figure I.6: L'organisation des particules élémentaire.

III.2.2. Classification des argiles

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes [36]:

- **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, son épaisseur est d'environ 7 Å.

- **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, son épaisseur est d'environ 10 Å.

- **Minéraux à 14 Å**

Le feuillet est constitué par l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires. Son épaisseur est d'environ 14 Å.

- **Minéraux Interstratifiés**

L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes décrits ci-dessus.

III.3. Principaux types d'argile

Parmi les deux cents types d'argiles, on rencontrera dans les travaux liés à la géotechnique [35], essentiellement les argiles monominérales suivantes: la kaolinite, l'illite et la montmorillonite.

a. Kaolinite

La kaolinite ne présente aucune substitution isomorphique, les charges disponibles pour la fixation des cations hydratés ne se trouvent qu'en bordure des feuillets élémentaires. Le diamètre de la particule est de l'ordre de 1 µm. Le feuillet élémentaire est 1/1 et comporte quelques dizaines de feuillets.

b. Illite

Le feuillet élémentaire est 2/1. Dans les couches tétraédriques un cation Si^{4+} sur quatre est remplacé par un cation Al^{3+} . Le déficit de charge qui en résulte est compensé par des ions potassiums K^+ anhydres situés entre les feuillets. Le potassium situé entre les feuillets compense les charges internes et bloque toute hydratation et expansion foliaire. La particule primaire d'illite comporte une dizaine de feuillets qui lui donne une largeur de 0,3 µm et une épaisseur de 10 nm.

c. Montmorillonite

Le feuillet élémentaire est 2/1, le déficit de charge interne aux feuillets est provoqué par des substitutions de cations Al^{3+} en couche octaédrique par des cations Mg^{2+} . Ce déficit de charge qui en résulte est compensé par des cations hydratés échangeables localisés entre les feuillets.

Le nombre de feuillets dépend des paramètres minéralogiques, la nature des cations échangeables et la concentration en sels de la solution. L'unité morphologique est un assemblage bord à bord de particules primaires.

III.4. Smectites

Les smectites sont des phases pures couramment rencontrées dans les matériaux argileux [36,37]. Leur structure va maintenant être présentée, en relation avec leurs propriétés d'adsorption d'ions qu'il existe une autre catégorie de minéraux argileux, de structure très proche de celle des smectites, et possédant également des propriétés d'échange d'ions.

III.4.1. Description de la structure et des substitutions possibles

Les smectites sont composées de particules plates d'un diamètre allant de quelques microns à plusieurs centaines de microns [38]. Ces particules sont elles mêmes constituées d'un empilement de feuillets unitaires (Fig. I.7).

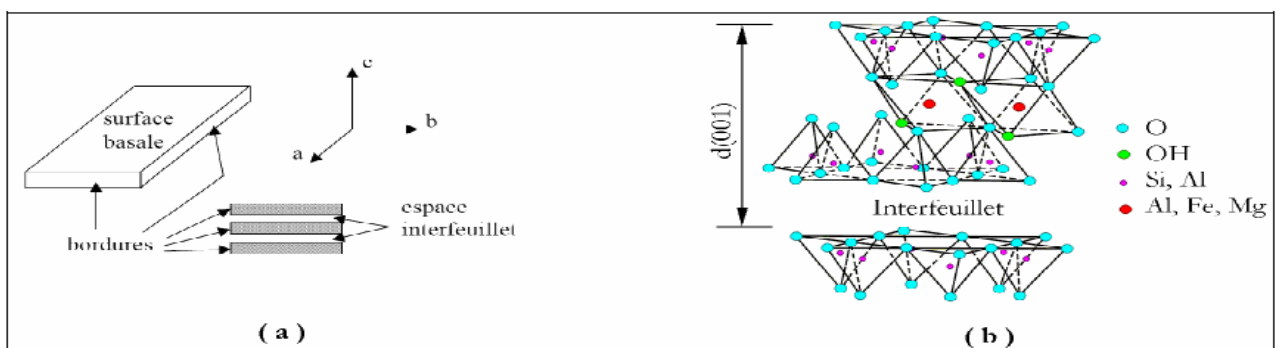


Figure I.7: Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces interfeuillets.

III.4.2. Existence d'une charge de surface

Les études électrocinétiques menées sur les Smectites indiquent que celles-ci portent une charge négative à leur surface, neutralisée par des Cations dits "compensateurs". La principale origine de cette charge de surface provient de substitutions isomorphiques au sein du réseau cristallin. Cette charge négative est couramment notée charge structurale permanente (σ_0) [39].

III.4.3. Compensation de la charge de surface

La charge négative des particules argileuses est compensée par l'adsorption de cations, essentiellement le sodium et le calcium dans le cas des smectites. Ces contre ions sont localisés sur les surfaces externes des particules ainsi qu'entre les feuillets unitaires.

Ces cations peuvent être échangés par d'autres cations présents dans le système ainsi on peut définir une capacité d'échange cationique pour un échantillon donné. Cette capacité d'échange cationique dépendant du pH de la solution, elle est en général mesurée à pH neutre, ce qui permet une comparaison fiable des différentes données expérimentales [37].

III.4.4. Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique ou la CEC d'un sol représente la quantité de cations que celui-ci peut retenir. Les différentes valeurs de C.E.C de quelques minéraux argileux sont reportées dans le tableau I.1.

Tableau I.1: Les différentes valeurs de C.E.C de quelques minéraux argileux

| Minéral | Surface interne (m ² .g ⁻¹) | Surface externe (m ² .g ⁻¹) | Surface totale (m ² .g ⁻¹) | C.E.C (m éq /100g) |
|-------------|---|---|--|-----------------------|
| Kaolinite | 0 | 10-30 | 10-30 | 5-15 |
| Illite | 20-55 | 80-120 | 100-175 | 10-40 |
| Smectites | 600-700 | 80 | 700-800 | 80-150 |
| Vermiculite | 700 | 40-70 | 760 | 100-150 |
| Chlorite | - | 100-175 | 100-175 | 10-40 |

III.5. Les bentonites

Les bentonites sont des silicates d'alumine hydratés appartenant au groupe des montmorillonites.

La bentonite est une argile douée de propriétés de surface (caractère, affinité pour l'eau, capacité d'adsorption de composés électropositifs, etc.). Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France). Les bentonites découvertes dès 1888 contiennent au moins 75 % de montmorillonite [40].

Les caractéristiques physico-chimiques, les propriétés clarifiantes de bentonites d'origines diverses firent l'objet de nombreuses études. En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie. On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [41].

III.6. Système bentonite-macromolécules

Dans le cas de l'adsorption de polymère par les surfaces de particules argileuses, les macromolécules s'adsorbent généralement par segments de chaînes appelés trains. Entre deux trains consécutifs, ces macromolécules forment une boucle. Le segment de chaîne situé avant le premier train ou après le dernier est appelé queue (figure. I.8) [42].

Les études d'adsorption montrent que les mécanismes qui gouvernent l'adsorption sont spécifiques à la nature de la macromolécule adsorbée, ainsi qu'à la nature de la particule adsorbante. De façon générale, les polymères s'adsorbent par des interactions de type Van Der Waals, électrostatiques, hydrophobes ou par la création de liaisons hydrogène [43,44]. L'adsorption des polymères sur les surfaces d'argile conduit généralement à un système stérique stable, ce qui a des conséquences sur la stabilité du système [44].

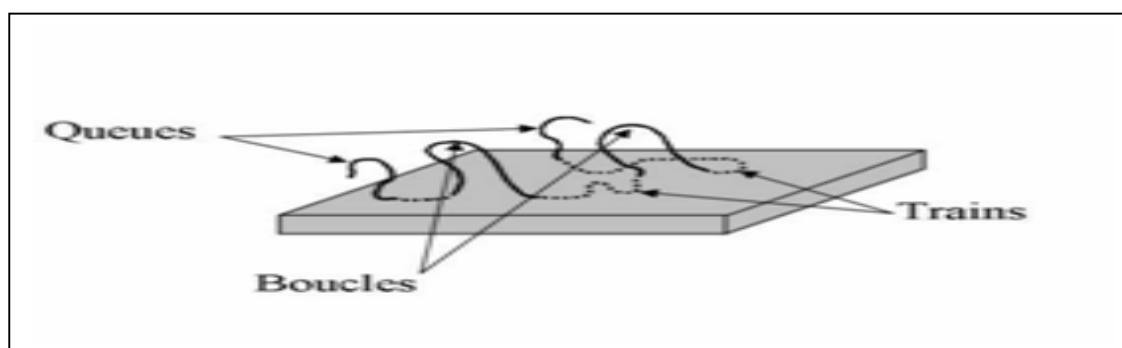


Figure I.8: Schéma des différentes séquences d'un polymère adsorbé sur une surface argileuse

III.6.1. Mélange à base d'additif neutre

Dans le cas de l'adsorption de macromolécules neutres sur des argiles, leur fixation à la surface serait majoritairement due à la création de liaisons hydrogène entre des groupes hydroxyle, quand il y en a, et des atomes fortement électronégatifs comme l'oxygène. D'autres liaisons de type Van Der Waals sont également envisagées [44].

III.6.2. Mélange à base d'additif cationique

Les particules d'argile en solution aqueuse ont une forte charge négative. Par conséquent, l'adsorption d'un polymère ou tensioactif cationique sur une surface chargée négativement se fait par interactions coulombiennes entre les groupes cationiques du polymère et la surface d'argile [41]. On admet généralement que les polycations ont une attractivité instantanée sur la surface d'argile, dans ce cas peu de boucles sont formées. Ainsi, la quantité de polymère adsorbé demeure plus importante [42].

Dans ce cas, le processus d'adsorption est essentiellement irréversible puisque la désorption exige la désorption simultanée de tous les segments de train ainsi que la diffusion du polycation

loin de la surface d'argile dans la solution [45]. Les sels de poly (vinylpyridinium) ont été immobilisés sur une matrice d'argile. Ces supports ont été testés pour leurs propriétés antibactériennes. L'efficacité de ces matériaux était de 99 à 100% [46].

III.6.3. Mélange à base d'additif anionique

En fonction de la salinité du milieu, on peut observer deux processus complémentaires. Aux faibles forces ioniques, la quantité de polymère adsorbé atteint rapidement une valeur limite peu élevée, quel que soit le taux de charge des polyélectrolytes [47]. Il peut s'agir d'une adsorption de type électrostatique sur les faces latérales de l'argile chargée positivement. Aux salinités plus élevées, l'adsorption est plus importante sans présenter de saturation nette aux concentrations en polymère étudiées. Dans ce cas, les macromolécules s'adsorbent sur l'ensemble de la surface de l'argile, par des liaisons hydrogène.

III.7. Morphologies des composites à renfort d'argile

Les composites à renfort d'argile lamellaire sont constitués par une dispersion des feuillets élémentaires dans une matrice polymère. Selon les techniques de préparation, on peut obtenir ces composites dans différents états de dispersion.

a. Un système intercalé

Un système est dit intercalé quand le taux de gonflement de l'argile dans le polymère excède celui de l'argile initiale. Dans ce système, les chaînes de polymère ont pénétré dans l'espace entre les feuillets. Cela conduit à une augmentation de la distance interlamellaire, tout en maintenant leur organisation bien ordonnée.

b. Un système exfolié

Un système est dit exfolié lorsque la pénétration du polymère conduit à l'éclatement de la structure périodique des feuillets. Les feuillets se retrouvent alors complètement dispersés dans la matrice polymère.

c. Un système conventionnel

On définit ce dernier comme immiscible ou microcomposite lorsque les nanocomposites ne sont ni intercalés, ni exfoliés.

III.8. Système bentonite-poly (4-vinylpyridine) et ses dérivées

D'un point de vue fondamental, le poly (4-vinylpyridine) (P4VP) appartient à la famille des polymères vinyliques dont le squelette est semblable ou proche de celui du polystyrène (fig. I.9).

Le poly (4-vinylpyridine) a des propriétés intéressantes grâce à l'atome d'azote du noyau pyridinique. En effet, le caractère basique du noyau pyridinique rend possible diverses réactions sur le P4VP, notamment celles avec les acides et les agents quaternisants.

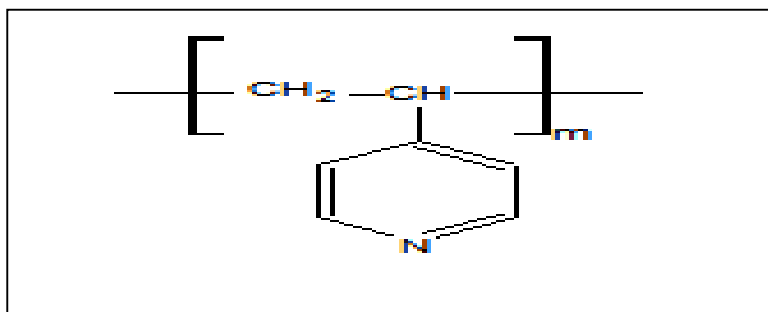


Figure I.9: Structure chimique du poly (4-vinylpyridine)

Actuellement, la majeure partie des applications utilisent les propriétés du P4VP au voisinage d'une surface. En effet, ce polymère semble pouvoir jouer un rôle essentiel dans la protection de surfaces. Par exemple l'addition de copolymères de poly (4-vinylpyridine) aux solutions acides empêche la corrosion par formation d'une couche mince sur les surfaces métalliques [48].

D'autre part, les copolymères dérivés des (P4VP) ont des utilisations dans les produits synthétiques, dans les caoutchoucs et dans la teinture des fibres acryliques, ces copolymères peuvent être utilisé comme des flocculants, et dans la fabrication des membranes dont t'ils possèdent une bonne stabilité thermique (décomposition thermique entre 270C° et 350 C°). Les complexes des polyélectrolytes sont efficaces dans la dépollution des eaux. Ils peuvent être employés dans la rétention sélective des ions de métaux lourds [49].

Beaucoup d'autres sont intéressés par le système argile-polymères, voici une revue bibliographique sur les travaux les plus récents dans ce contexte :

En (2002) Jock Churchman a traité la bentonite avec différents polymères cationiques (polyamine, polystyrène et polyacrylamide), les différents complexes bentonite-polymère préparés ont été testé dans l'adsorption du toluène. Les auteurs ont essayé d'expliquer la différence dans la capacité d'adsorption entre les différents complexes [50].

En (2004), Yilmaz et col ont étudié les propriétés d'adsorption d'une bentonite modifiée organiquement par des sels d'ammonium. Ils ont montré que la surface spécifique augmente après modification et que ces bentonites sont très efficaces dans l'adsorption du phénol [51].

En (2005), Nuray Yildiz et col, ont préparé des organobentonites par le pontage des bromures d'ammonium (l'héxadécyltriméthyle et l'octadécyltriméthyle) dans la bentonite. Ils ont utilisé ces bentonites modifiées pour l'adsorption des polluants organiques comme l'acide benzoïque et l'hydroquinone [52].

De leur côté Safa Özcan et col, en (2005) ont montré l'efficacité de la bentonite modifiée par le sel d'ammonium le benzyltriméthyle ammonium (BTMA) dans l'adsorption des colorants acides des effluents comme l'acide Blue 193 (AB193) [53].

En (2007), Suguna Lakshmi et col la bentonite a été modifiée avec l'héxadécyl-ammonium, l'héxadécyl-phosphonium et le triphénylphosphonium dans le but de synthétiser de nouveaux bentonites/époxy-nanocomposites. Les bentonites modifiées par les phosphoniums ont montré des propriétés de résistance thermique intéressantes par rapport aux bentonites modifiées par les ammoniums [54].

En (2011) Jianfeng Ma., a prouvé que les organobentonites sont des super-absorbants pour l'élimination des colorants anioniques dans les eaux usées [55].

En (2012) Emna Errais a montré que les minéraux argileux sont des adsorbants efficaces pour les colorants en raison de leurs propriétés colloïdales. Les résultats montrent la kaolinite de Fouchana joue un rôle majeur dans l'adsorption des colorants anioniques. [56].

III.&CONCLUSION

Comme nous venons de le voir, de par ses propriétés physico-chimiques particulières, l'argile joue un rôle très important dans le traitement des eaux.

La montmorillonite peut permettre de valoriser tous les types de polymères en les renforçant ou en leur apportant des propriétés spécifiques. Cette valorisation est étroitement liée à l'adhésion entre le polymère et la montmorillonite et à la qualité de sa dispersion dans le polymère.

Références bibliographiques

- [1] Encyclopédie UNIVERSALIS. Les colorants ,(2010).
- [2] Shore J., Historical Development and classification of colorants & Dye structure and application properties (Chapters 1 & 3), Bradford, (1990).
- [3] Bauer C., Jacques P., Kalt A., Photochem J. Photobiol. A: chem. 140, 87-92, (2001).
- [4] GRIM R.E. Clay mineralogy, Édité par R.R. Shrock (McGrawHill series in Geology, Londres), et références incluses ,(1953).
- [5] Capon M., Courilleu V., Valette C., Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, (1999).
- [6] Moncada S, Palmer R.M., Higgs E.A, Pharmacol. Rev. 43, 109–142 , (1991).
- [7] Colin A., Chimie organique. Tome 2 éditions Paris, (1970).
- [8] Nestmann E.R., Douglas G.R., Matula T.I., Grant C.E., Kowbel D.J., Cancer Res. 39, 4412-4417, (1979).
- [9] Weber W.J., Vanvliet B.M., In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. (2001)
- [10] Tragneg U.K., Suiclan M.T., Water Res. 23, 267-273, (1989).
- [11] Perrin R., Scharef J.P., Chimie industrielle. Tome 2. Edition Masson Paris ,(1995).
- [12] Wallace T.R., Biological Treatment of Synthetic Dye Water and an Industrial Textile Wastewater Containing Azo Dye Compounds. Thèse MASTER de génie des sciences de l'environnement, Faculté de Virginie, Institut Polytechnique Juin, (2001).
- [13] Stolte M., Vieth M., Acta Endosc. 125 – 130, (2001).
- [14] Tkáč I., Komadel P., Múle D., Infrared study of octahedral site in clay minerals. Clay Miner, 29, p. 11, (1994).
- [15] Clarke A.E., Anliker R., Organic dyes and pigments, in the handbook of environmental chemistry, Hutzinger, Springer-Verlag: Berlin., (1980).
- [16] Specht K., Platzek T., Textile dyes and finishes - Remarks to toxicological and analytical aspects, Deut. Lebensm.-Rundsch. 91- 352-359, (1995).
- [17] Brown M.A., DeVito S.C, Predicting azo dye toxicity, Crit. Rev. 23 -249-324, (1993).
- [18] Chung K.T., Fluk G.E., Andrews A.E, Mutagenicity testing of some commonly used dyes, Environ. Microbio. 42 - 641-648, (1981).
- [19] Rosenkranz H.S., Structural basis of the mutagenicity of 1-amino-2-Naphthol -based azo dyes, Mutagenesis 137-146, (1990).

- [20] 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 Water Research Commission, (2000).
- [21] Kurbus T, Slokar Y.M, Le Marechal A.M, Dyes Pigments 67-78, (2002).
- [22] Taylor et Jacobs ,(1996).
- [23] Zawlotzki Guivarch E, Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée, électro-fenton, application à la minéralisation des colorants synthétiques, thèse de Doctorat, Université de Marne- La- Vallée, (2004).
- [24] Venceslau M.C., Tom S., Simon J.J., Environ. Technol. 15, 917-929, (1994).
- [25] Vendevivere P. C., Bianchi R., Verstraete W, Technol. Biotechnol. 72, 289-302, (1998).
- [26] Neyens E., Baeyens J., Weemaes M., De Heyder B., Hazard J., Mat. 98, 91-106, (2003).
- [27] Bauer C., Jacques P., Kalt A., PhotochemJ. Photobiol. A: chem. 140, 87-92 (2001).
- [28] Hamada K., Nishizawa M., Yoshida D., Dyes Pigments 36, 313- 322, (1998).
- [29] El Azzouzi., (1999) . Arias et coll.(2002)
- [30] Dae Jung K., Namgoo K., Wang G.S., Seoung H.K., Isothermal adsorption equilibrium and dynamics of binary mixture gasoline constituents on honeycomb monoliths. Chemical Eng. Journal 137, 244–250 ,(2008).
- [31] Sharma Y.C., Weng C.H., Removal of chromium (VI) from water and wastewater by using riverbed sand: Kinetic and equilibrium studies. Journal of Hazardous Materials 142, 449–454, (2007).
- [32] M. Belmouden, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences d'Agadir, (2000).
- [33] V. R. Weidner, J.J.Hsia, Journal of the Optical Society of America, 71, 856-861, (1981)
- [34] A.Chauvel, G.Monnier, Sur la signification générale de l'analyse granulométrique en pédologie ; examen des problèmes posés par la caractérisation de la structure de certains sols tropicaux. C.R.Acad. Sci., 264, serie D, 1969-1972, (1967)
- [35] Messersmith P.B., Giannelis E.P., Synthesis and barrier properties of poly (caprolactone) layered silicate nanocomposites. J. Polym. Sci., Part A, 33, 1047–1057, (1995).
- [36] Guven N., Smectites, Rev. Mineral. , 19, 497-559, (1988).
- [37] Grim R.E. Clay mineralogy, Edite par R.R. Shrock (Mc GrawHill series in Geology, Londres), et references incluses, (1953).
- [38] Viallisterrisse H., Interaction des Silicates de Calcium Hydrates, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles, (2000).
- [39] Sposito G. Surface reactions in natural aqueous colloidal systems, Chimia, 43, 169-176, (1989).

- [40] B Nabil., Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, (2007).
- [41] Abdelouahab C., Ait Amar H., Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques dans les eaux résiduaires, *Revue. Int. Sci de l'eau*, vol 3, 33-40, (1987).
- [42] Crivello JV, Lee JL, Conlon DA. *J Polym Sci. Polym Chem Ed*; 24- 1251. (1986)
- [43] Ishizu J, Inagaji K, Bessho K, Fukutomi T. *Makromol Chem*; 185-1169. (1984)
- [44] Israelachvili, J., "Intermolecular and surface forces" Academic Press, London, second edition (1992).
- [45] Chang, S. H., R. K. Gupta and M. E. Ryan, "Effect of the adsorption of polyvinyl alcohol on the rheology and stability of clay suspensions" *J. Rheol.*, 273-287, (1992).
- [46] Xu Y, Shi L, Ma R, Zhang W, An Y, Zhu XX. *Polymer* 2007;. (2007)
- [47] De Gennes, P. G., "Polymers at an interface; a simplified view" *Adv. Colloid Int. Sci.* 27, 189-209 (1987).
- [48] Abed, Y., Z. Arrar, B. Hammouti, A. Aouniti, S. Kertit and A. Mansri, "An electrochemical study of the action of a poly(vinylpyridine) derivative as inhibitor for corrosion of iron in 1M H₂SO₄" *J. Chim. Phys.* 96, 1347-1355 ,(1999).
- [49] Feret, B., "Interactions dans les systèmes montmorillonite/Carboxymethylcellulose application aux fluides de forage", Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (1992).
- [50] Churchman J, Bodo R., Ahmanache K., Hausler R. , Azzouz A., Optimized extraction of total proteic mass from water hyacinth dry leaves. *J. Environ .Eng.*, 3, 529-536 ,(2002).
- [51] Yilmaz et col., Acid activation and bleaching capacity of bentonite. *Applied Clay Science*, 12, 329–347, (2004).
- [52] Nuray Yildiz et col., the adsorption properties of bentonite modified with ammonium salts . *Applied Clay Science*, (2005).
- [53] Özcan A.S., Erdem B., Özcan A., Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na–bentonite and DTMA–bentonite. *J. Colloid Interf. Sci.* 280, 44–54, (2005).
- [54] Suguna Lakshmi et col., modification of the Bentonite with hexadecyl-ammonium, phosphonium and hexadecyl triphenylphosphonium in order to synthesize new bentonite / epoxy nanocomposites, (2007)
- [55] Jianfeng Ma., remove of dyes from wastewater with Organobentonites. (2011).
- [56] Emna Errais, Mourad Elhabiri Anionic RR120 dye adsorption onto raw clay: Surface properties and adsorption mechanism, (2013).

I. TECHNIQUES UTILISEES

I.1. Spectrophotométrie d'absorption Ultra -Violet (UV -Visible)

Sous l'effet des radiations ultra-violet (200 – 400 nm) ou le visible (400 –800 nm), les électrons 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 [1].

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.

La spectrophotométrie UV-visible permet de mesurer la longueur d'onde d'absorption maximale de la molécule (λ max), et l'intensité de cette absorption.

Principe de la loi de Beer-Lambert

Si un faisceau lumineux monochromatique traverse une solution homogène d'une substance de concentration C contenue dans une cuve de face parallèle sur une longueur de l (trajet optique), nous observons que la fraction de la lumière absorbée est fonction de la concentration et de l'épaisseur du milieu [2,3]. Cette loi permet de définir deux grandeurs :

Transmittance T : exprimée en % : $T = \frac{I}{I_0} = e^{-\epsilon l C}$

Absorbance A : $A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \epsilon.l.C$

Avec : I_0 : intensité du faisceau incident,

I : intensité du faisceau émergent de la solution,

ϵ : Coefficient d'extinction molaire (l /mole.cm),

l : longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (1cm),

C : concentration de la solution à analyser.

L'absorbance varie avec la longueur d'onde de la lumière. Les longueurs d'ondes maximales sont obtenues directement par un balayage automatique entre 330 - 800nm. Des cuves de 1 cm de trajet optique sont utilisées lors du dosage des échantillons.

I.2. Etude de stabilité par conductimétrie et potentiométrie

I.2.1. La potentiométrie

La présence de nombreux sites ionisables sur une même chaîne macromoléculaire exerce une influence sur la dissociation de chaque fonction. Cette action résulte à la fois des effets provoqués par les sites immédiatement voisins de la fonction considérée, et également par les charges les plus éloignées. L'ionisation des polyacides et des polybases met en œuvre des phénomènes dont la mesure expérimentale est relativement aisée.

Nos mesures potentiométrique ont été effectuées à l'aide d'un potentiomètre Denver instrument model 225 (pH +ISE meter).

I.2.2. Conductimétrie

La conductivité électrique s'explique par le déplacement des ions en solution, sous l'effet d'un champ électrique. Dans les solutions ioniques, les anions et les cations participent au transport du courant électrique, c'est le transport par migration des ions. Le sens de déplacement des cations donne le sens du courant électrique. On mesure la résistance R de la solution piégée dans la cellule de mesure. Celle-ci est constituée d'un corps en verre supportant deux plaques parallèles et de même surface S , distantes d'une longueur l . Ces deux plaques sont des électrodes en platine recouvertes de noir de carbone [3]. Nous avons utilisé une cellule à support en verre comportant deux plaques de platine platiné de type CDC641T. Nos mesures conductimétriques ont été effectuées à l'aide d'un conductimètre CDM 210 (Radiometer, Meter Lab). Les solutions étudiées sont contenues dans une cellule en verre à double paroi thermostatée, $K = 0,805 \text{ cm}^{-1}$. La valeur affichée directement sur l'appareil est soit celle de la résistivité (R) soit celle de la conductivité (σ) de la solution.

II. PREPARATION DU COPOLYMERE P4VP ALKYLE BROME

I. Introduction

Les poly (4-vinylpyridine) ont des propriétés chimiques intéressantes grâce à l'atome d'azote du noyau pyridinique. La faible basicité de la pyridine rend possible diverses réactions sur les poly (vinylpyridine) (s) notamment celles avec les acides et les agents quaternisants. La quaternisation du P4VP par le 1-bromooctane ($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$) est réalisé dans l'éthanol à $70 \text{ }^\circ\text{C}$ [4]. La détermination du taux de quaternisation du copolymère est réalisée

par dosage avec AgNO_3 . Pour cela la technique utilisée pour caractériser les copolymères obtenus est la conductimétrie.

II. 2. Protocoles expérimentaux

II.2.1. Préparation des copolymères

- **Réactifs utilisés**

Les réactifs utilisés et leurs caractéristiques physiques sont reportés dans le tableau II.1.

Tableau II.1: Caractéristiques des différents produits utilisés.

| produites utilisées | Bromooctane | Ethanol | Chloroforme | Hexane | Nitrate d'argent |
|---------------------|------------------------------------|--------------------------------|-----------------|---------------------------|------------------|
| Structure chimique | $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$ | $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ | CHCl_3 | C_6H_{14} | AgNO_3 |
| M (g/mol) | 193,16 | 40,06 | 119,3 | 86,17 | 169,87 |
| Teb (C°) | 210 | 79 | 62 | 68,73 | 444 |
| densité | 1,118 | 1,025 | 1,48 | 0,66 | 4,35 |

Masse moyenne viscosimétriques P4VP- $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$ ($19,87 \cdot 10^4$ g/mol).

- **Mode opératoire**

Nous dissolvons 1,3 g de P4VP dans 12,5 ml d'éthanol absolu. Nous dissolvons 1,64 ml d'alkyl bromé le 1-bromooctane ($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$) dans 25ml d'éthanol absolu. Nous plaçons le mélange dans un bain thermostaté à 70 °C. Afin d'obtenir un P4VP- $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$ à 16 % nous arrêtons la réaction après 50 heures et après 17 jours pour obtenir le P4VP- $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$ avec un taux de quaternisation de 75%. [4] Ainsi, la réaction chimique de la quaternisation est illustrée dans la figure II.1.

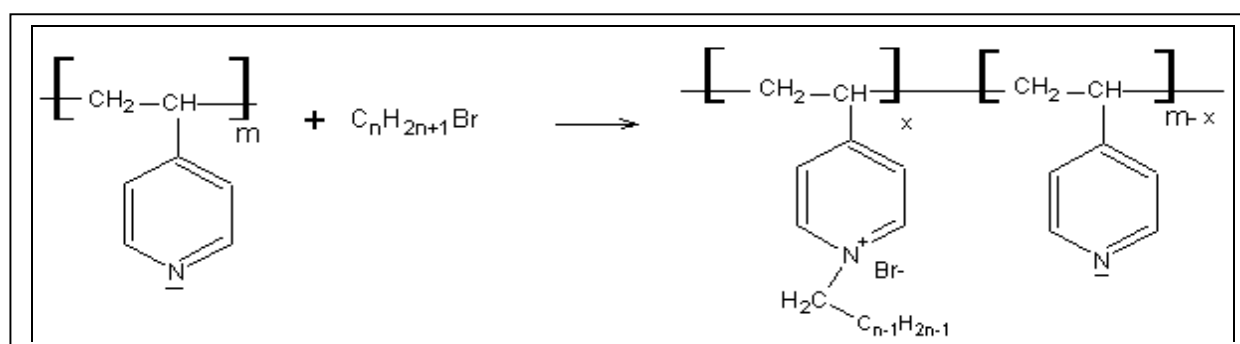


Figure II.1: Reaction chimique de copolymérisation

II.2.2. Analyse Infrarouge des copolymères P4VP-C₈H₁₇Br

La figure II.2 représente le spectre IR du copolymère P4VP-C₈H₁₇Br. Le spectre montre la présence de fonctions azotées libres et azotés quaternisée.

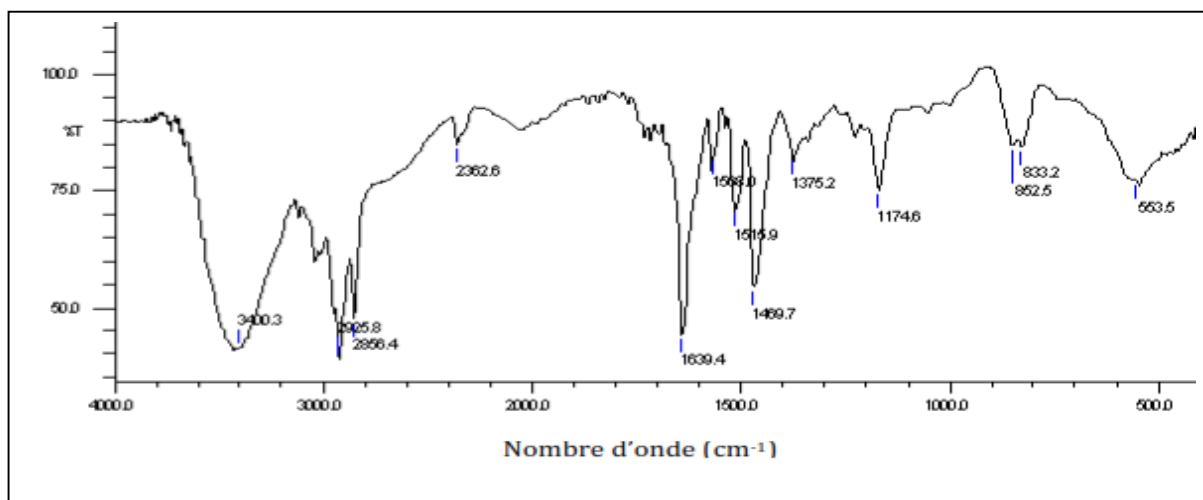


Figure II.2: Spectre IR du P4VP-C₈H₁₇Br

Le spectre IR du P4VP-C₈H₁₇Br est caractérisé par l'apparition d'une bande d'absorption à 1640 cm⁻¹ correspondant à la pyridine quaternisée [6,7]. Les bandes à 1469 et 1569 cm⁻¹ sont caractéristiques du noyau aromatique. Les liaisons C-C aliphatiques saturées apparaissent à 1174 cm⁻¹ correspondes à l'élongation des C-H des groupements CH des groupements CH₂ et CH₃, dans la chaîne latérale. Les bandes à 2925 et 2856 cm⁻¹ et CH dans la chaîne principale, et dans la chaîne latérale [8,9].

II.3. Détermination du taux de quaternisation par conductimétrie

• Mode opératoire

Nous dissolvons 50 mg du copolymère dans 10 ml d'éthanol absolu, nous complétons à 50 ml avec de l'eau. Le dosage se fait dans 25 ml de la solution par AgNO₃ 10⁻¹M, le volume équivalent correspond à la quantité totale de bromure à partir duquel nous déduisons le taux maximum de quaternisation. La figure II.3 représente la courbe de titrage conductimétrique d'un échantillon de P4VP- C₈H₁₇Br.

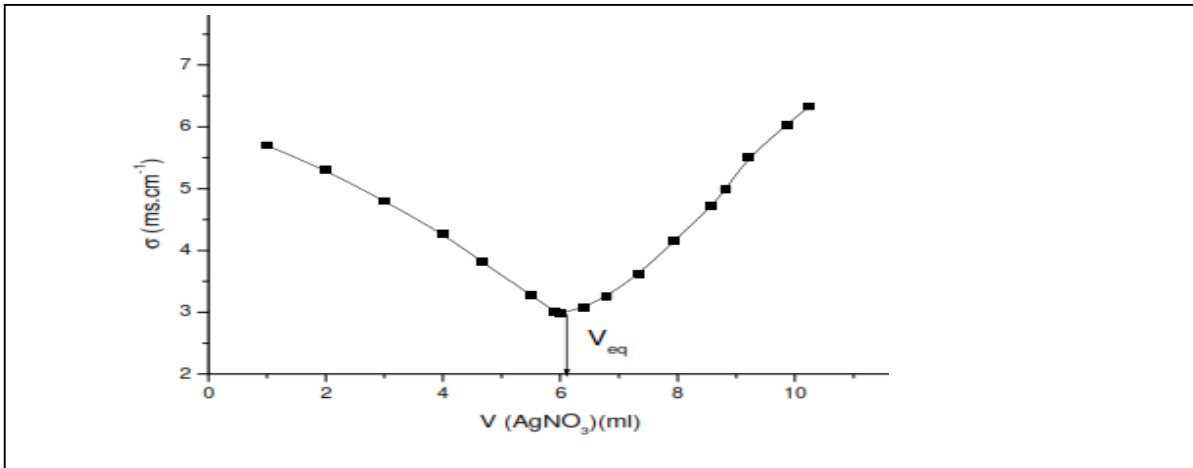


Figure II.3 : Courbe du titrage conductimétrique d'un échantillon P4VP2-C₈H₁₇Br.

- **Calcul du taux de la quaternisation du P4VP-C₈H₁₇Br**

L'échantillon choisi est celui de la réaction de modification après 17 jours.

Le calcul du taux de quaternisation du P4VP-C₈H₁₇Br obtenu est effectué selon la méthode suivante.

V_{eq} : Volume équivalent nécessaire pour doser les Br⁻ en solution est égale à 6,03 ml.

C_{AgNO₃} : Concentration d'AgNO₃ égal à 10⁻¹M.

- Calcul du nombre de mole quaternisé

$$n \text{ Br}^- = V_{\text{eq}} * C_{\text{AgNO}_3}$$

AN: $n \text{ Br}^- = 6,03 * 10^{-1} * 10^{-3}$

$$n \text{ Br}^- = 6,03 * 10^{-4} \text{ mol}$$

- Calcul de la masse de P4VP quaternisée (m_q)

$$m_q = n \text{ Br}^- * 298 \quad (\text{Masse molaire d'un motif P4VP quaternisé} = 298\text{g/mol})$$

A.N : $m_q = 6,03 * 10^{-4} * 298$

$$m_q = 0,179 \text{ g}$$

- Calcul de masse de P4VP non quaternisée m_{nq}

$$m_{nq} = (\text{masse initiale}) - (\text{masse quaternisée})$$

A.N : $m_{nq} = 0,02 - 0,179$

$$m_{nq} = 2,03 * 10^{-2} \text{ g}$$

- Calcul de nombre de mole de P4VP non quaternisée n_{nq}

$$n_{nq} = m / 105 \quad (\text{Masse molaire d'un motif P4VP non quaternisé} = 105\text{g/mol})$$

A.N : $n_{nq} = 2,03 * 10^{-2} / 105$

$$n_{nq} = 1,93 * 10^{-4} \text{ mole}$$

$$\% \text{ Quaternisation} = \frac{\text{Nombre de mole quaternisé}}{\text{Nombre de mole totale}}$$

A.N : $T\% = 75 \%$.

III. Immobilisation des copolymères Poly (4-Vinylpyridine) alkyle bromé sur l'argile

III.1. Introduction

L'adsorption ou l'enrobage des polymères neutre sur des supports minéraux (aluminium, gel de silice) est largement étudiée; par contre, la modification des bentonites utilisant des polymères chargés (polyélectrolytes) est relativement nouvelle [7]. L'objectif majeur de cette étude est aussi bien d'obtenir que de caractériser de nouveaux matériaux modifiés à partir de poly (4-vinylpyridine) quaternisé par le 1-bromooctane immobilisés sur deux types d'argiles (bentonite, bentonite sodique) à fin d'espacer le plus possible les feuillets du minéral argileux et de donner un caractère organophile au matériau pour la rétention des colorants anioniques (orange de télon).

III.2. Protocoles expérimentaux

III.2.1. L'argile

- **Composition chimique de la bentonite**

La bentonite utilisée provient des gisements de Maghnia (Tlemcen), de la société ENOF. La composition chimique de la bentonite est représentée dans le tableau II.3.

Tableau II.2: Composition chimique de la bentonite.

| L'élément | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | NaO ₂ | CAO | MGO | K ₂ O | TiO ₂ | LiO |
|-----------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------|------|------------------|------------------|------|
| % Masse | 65,2 | 17,25 | 2,10 | 2,15 | 1,20 | 3,10 | 0,60 | 0,20 | 8,20 |

III.2.2. Préparation des matériaux argile/ polymère

- **Mode opératoire**

Prendre 2g de l'une des deux types d'argile (dans 20 ml d'éthanol absolu. Sous agitation barboter la solution avec l'azote. Dans un autre erlenmeyer dissoudre 0,2 g de P4VP-C₈H₁₇Br avec deux taux de quaternisation 16% et 75% dans 3 ml d'éthanol absolu. Laisser sous agitation jusqu'à obtention d'une solution limpide. Barboter toujours avec de l'azote et ajouter goutte à goutte cette dernière à la suspension d'argile. Barboter pendant 10 mn avec de l'azote et laisser agiter pendant 24 heures. Placer la solution dans un gobelet de centrifugation, et séparer la fraction solide de la solution (4500 t/min pendant 20min).

- **Lavage acide**

Ajouter une solution de HCl 10% et laisser le mélange sous agitation pendant 24 heures, centrifuger la solution et laver à l'eau.

- **Lavage basique**

Ajouter une solution de NaOH (2N) et laisser le mélange sous agitation pendant 24 heures. Centrifuger la solution et laver à l'eau. Laisser sécher à l'étuve à 70°C.

III.3. Analyse Infrarouge des systèmes bentonite-P4VP-C₈ H₁₇ Br

Dans cette partie, nous voulons caractériser la bentonite, la bentonite sodique et la bentonite sodique enrobée par le P4VPC₈H₁₇Br (16%).

III.3.1. Les bandes d'adsorptions pour la bentonite

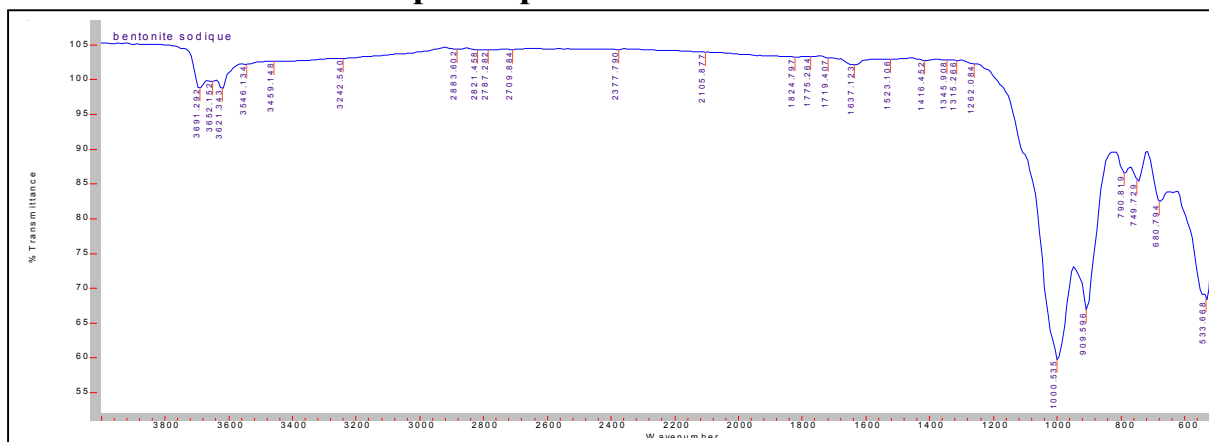


Figure II.4 : Spectre IR de la bentonite.

Les bandes d'absorption sont regroupées dans le tableau II.3.

Tableau II.3 : les bandes d'absorption de la bentonite.

| γ cm ⁻¹ | 3617,804 | 1634,704 | 1000 | 550 | 917 |
|---------------------------|-------------|----------|------|------|-------|
| Type des liaisons | R-OH (Free) | HOH | Si-O | Al-O | Al-OH |

La Figure 1 représente le spectre IR de la bentonite qui montre une bande d'absorption située vers 3620 cm⁻¹ attribuée aux OH de constitution. La bande située à 3400 cm⁻¹ correspond aux élongations de l'eau moléculaire adsorbée par le minéral ou par le I. Le pic de déformation correspondant à ces liaisons HOH se situe à 1634 cm⁻¹. Les élongations de la liaison Si-O se manifestent par un pic intense à 1000 cm⁻¹

Nous notons également une fréquence caractéristique des déformations des Al-OH à 917 cm⁻¹. Le pic situé à 550 cm⁻¹ correspond aux vibrations des Al-O.

III.3.2. Les bandes d'absorptions de la bentonite sodique

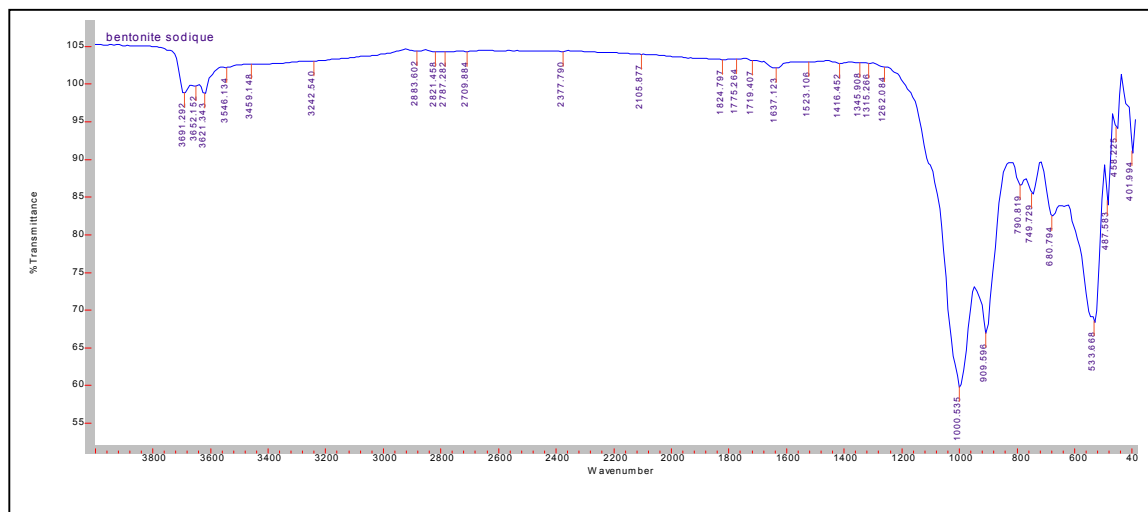


Figure II.5 : Spectre IR de la bentonite

L'analyse de ce spectre nous permet de déduire les bandes caractéristiques de la bentonite modifiée (bentonite sodique), les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau II.4.

Tableau II. 4 : Bandes caractéristiques de la bentonite sodique

| | | | | |
|--------------------|---------|---------|-------------|----------|
| $\gamma_{cm^{-1}}$ | 100,535 | 533,668 | 3621,343 | 3625,152 |
| Type de liaison | Si-O | Al-O | R-OH (free) | R-OH |

III.3.3 Les bandes d'absorptions pour la bentonite sodique-P4VPC₈H₁₇Br (16%).

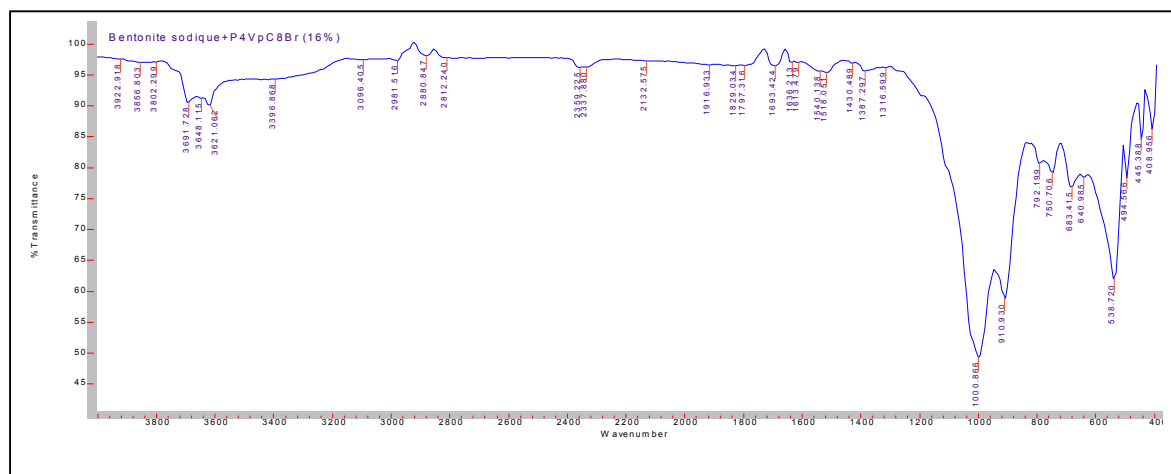


Figure II.6 : Spectre IR de la bentonite sodique - P4VPC₈H₁₇Br (16%).

L'analyse spectroscopique de la bentonite sodique - P4VPC₈H₁₇Br (16%), nous a permis de déduire les bandes caractéristiques. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau II. 3.

Tableau II.5: Bandes caractéristiques de la bentonite sodique- P4VPC₈H₁₇Br (16%).

| | | | | | | | | | |
|--------------------|---------|-------------|----------|---------|--------|---------|----------------|---------|--------|
| $\gamma_{cm^{-1}}$ | 3691,72 | 3648,11 | 3621,062 | 100,866 | 538,72 | 790,819 | 2822,91 | 1636,24 | 3621,3 |
| Liaisons | R-OH | R-OH (Free) | N-H | Si-O | C-Br | C-H | N ⁺ | C-N | O-H |

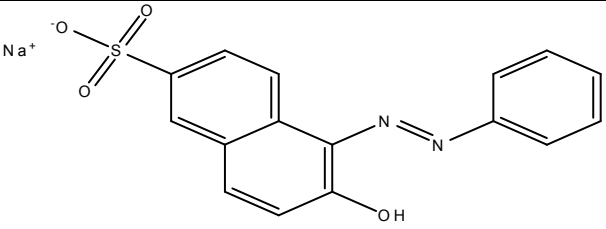
L'analyse de ce spectre résulte l'apparition de nouvelles bandes situées vers 3621,062 cm⁻¹ attribuée aux N-H du motif pyridinique, vers 2822,91 cm⁻¹ correspond aux N⁺ du motif pyridinique quaternisée, vers 1636,24 cm⁻¹ correspond aux C-N du cycle pyridinique.

IV. Structure et propriétés physico-chimiques de l'adsorbat

IV.1. Choix de molécule

Le colorant utilisé est l'orange de télon. Le choix de cette molécule a été motivé, d'une part, par son caractère nocif pour l'environnement, sa toxicité et son effet cancérigène et, d'autre part, par sa grande solubilité dans l'eau. Les propriétés physico-chimiques sont regroupées dans le tableau II.4.

Tableau II.6: Propriétés physico-chimiques de l'orange de télon

| | |
|------------------------|--|
| Nomenclature (UCPA) | Le Sel Monosodique Hydroxy-6 (Phenylazo)-5 Naphtalene Sulfonique acide |
| Structure chimique |  |
| Masse molaire (g/mole) | 350,32 |

IV.2. Cinétique d'adsorption

L'étude de l'adsorption sur l'argile (bentonite, bentonite sodique) permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention du polluant (orange de télon).

Cette étude a été menée de manière à déterminer les quantités fixées de l'adsorbat depuis sa mise en contact jusqu'à 4 heures d'agitation. Les concentrations en micropolluant, les masses des adsorbants la température et les flacons sont tous identiques et un tube témoin sans adsorbat a servi de référence. Les échantillons sont prélevés à des intervalles de temps bien définis. Les essais d'adsorption ont été réalisés à $\text{pH} = 6,28 \pm 0,1$. Les différents résultats obtenus tracés sous forme de courbes $q_t = f(t)$.

• Mode Opératoire

La solution de l'orange de télon est préparée dans l'eau bidistillée à différentes concentrations. Des masses bien définies d'adsorbants sont pesés directement dans un pilulier dans lesquels on ajoute 10 ml d'une solution aqueuse de polluant, les piluliers sont mis sous agitation. Le temps de contact varie de 05 minutes à 4 heures. La suspension est centrifugée pendant 15 minutes à 4000 t/min, puis le surnageant est immédiatement dosé par la spectroscopie UV.

Les supports utilisés pour ces tests sont bentonite-(P4VP-C₈H₁₇Br), Bentonite sodique-(P4VP-C₈H₁₇Br,) avec des taux de quaternisation de (16 % et 75 %) pour le P4VPC₈H₁₇Br.

• **Courbe d'étalonnage pour l'orange de télon**

Les dosages ont été effectués avec un spectrophotomètre UV visible. Les longueurs d'ondes maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 400 et 800 nm. Des échantillons témoins sans adsorbants sont préparés afin de vérifier qu'il n'y a aucune

interférence au cours du temps. La longueur d'onde maximale pour l'adsorption de l'orange de télon est à 490 nm. La courbe d'étalonnage est représentée dans la figure II.3.

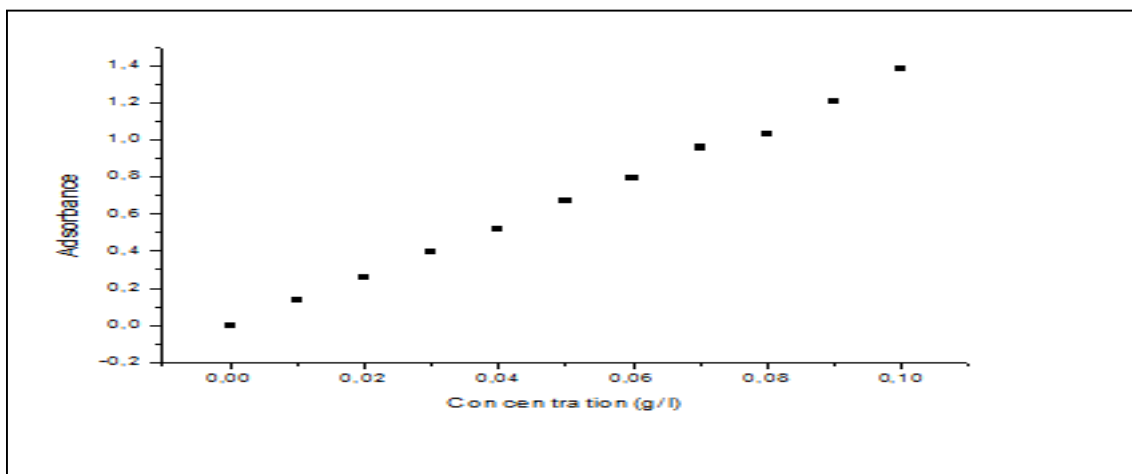


Figure II.7 : Courbe d'étalonnage d'Orange de Téton.

• **Calcul des quantités adsorbées.**

Un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités de produit fixé. La quantité de produit adsorbée exprimée en mg de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante:

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)}{m} \times v$$

Où ;

q_t : Quantité de colorant par unité de masse de support (mg.l⁻¹/g)

C_o : Concentration initiale (mg .l⁻¹).

C_t : Concentrations à l'équilibre (mg .l⁻¹)

V : Volume de l'adsorbat (l).

m : Masse de l'adsorbant (g).

Exemple de calcul : étude de la cinétique d'adsorption du mélange bentonite/colorant .

$C=4.70.10^{-6}M, \lambda= 490nm, \epsilon =13, 41, C_0= 4, 70*10^{-6} M=4, 70*10^{-6} *350, 32 =1,6465 \text{ mg/l}$

D'après la loi de Berr Lambert : $A=\epsilon *C*L$, Avec A : l'absorbance donné directement par l'appareil UV-visible

ϵ : coefficient d'extinction molaire (l /mole.cm)

L : longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (1cm)

C : concentration de la solution à analyser.

$$C_t = A / \epsilon *L$$

Exemple : $C_t=0,013/13,41 =9,6942* 10^{-1} \text{ mg/l}$

D'autre part on a $q_t = (C_0-C_t) V /m$

Exemple :
$$q_t = \frac{(1,6465 - 9,6942 \times 10^{-1}) \times 0,010}{0,02}$$

$$q_t = 0,3385 \text{ mg/g.}$$

A propos le pourcentage d'adsorption on a : $\% \text{ Ads} = \left(\frac{c_0 - c_t}{c_0} \right) \times 100$

Exemple :
$$\% \text{ Ads} = \left(\frac{1,6465 - 0,9694}{1,6465} \right) \times 100$$

$$\% \text{ Ads} = 41,21 \%$$

VI .CONCLUSION

Ce chapitre vient de décrire comment ont été préparés et caractérisés des copolymères à base de P4VP quaternisé par des chaînes alkyles bromés. Les taux maximums de la quaternisation déterminées par conductimétrie. Nous avons confirmé que l'IR ne donne pas des renseignements sur l'effet du taux maximum de la quaternisation car l'infrarouge est une étude qualitative.

Dans la partie qui se suit, nous utilisons les copolymères préparés et quaternisé par le 1-bromooctane afin de les immobiliser sur l'argile (bentonite, bentonite sodique) et d'obtenir un nouveau matériau, capable à retenir des colorants anioniques (Orange de télon).

La spectroscopie IR nous a permis d'identifier les liaisons mises en jeu, il est clair que la bentonite sodique est enrobée par le polymère ceci est prouvé par l'apparition de nouvelles bandes d'adsorption notamment celle de $3621,062\text{ cm}^{-1}$ caractéristique de la liaison N-H, $2822,918\text{ cm}^{-1}$ caractéristique d'ion d'ammonium, $1636,245\text{ cm}^{-1}$ caractéristique C-N.

Références Bibliographiques

- [1] Rouessac F. Analyse chimique : méthodes et techniques instrumentales modernes, Masson, Paris, (1994).
- [2] Schwedt G, Atlas de poche des méthodes d'analyse, Médecine-Sciences, Edition Flammarion, (1993).
- [3] Weidner V.R, Hsia J.J, Journal of the Optical Society of America, 71, 856-861(1981).
- [4] Choukchou-Braham E., Djamaà Z., Mansri A. «Molecular weight effect on Quaternization Kinetics of poly (4-vinylpyridine) by alkyl bromide". Journal of Macromolecular Science, Part A: PAC 49, 1084-1091, (2012).
- [6] Rios H., Marcela D.U., Polym Int, 52, 735, (2003).
- [7] Rios H., Ligia G., Beatriz M., Polym Int, 50, 858, (2001).
- [8] Marat O.G., Sergey G.S., Macromol. Chem. Phys., 20,164, (2007).
- [9] Marat O.G., Sergey G.S., Alexei R.K., Macromol. Rapid Commun., 30,146 ,(2006).

I. Adsorption de la bentonite

I.1. Bentonite

Dans un premier temps nous avons étudié l'élimination du colorant orange télon par la bentonite seul et ceci en examinant les différents paramètres influençant le phénomène d'adsorption.

I.1.1. Effet du temps de contact

Pour étudier l'influence du temps de contact sur l'adsorption, un volume de 10 ml de concentration d'orange de télon à $1,64 \times 10^{-3}$ g/l est mis en contact avec 0,02 g de l'adsorbant à température 25 °C. Ainsi, la courbe d'adsorption du colorant en fonction du temps est représentée dans la figure III.1.

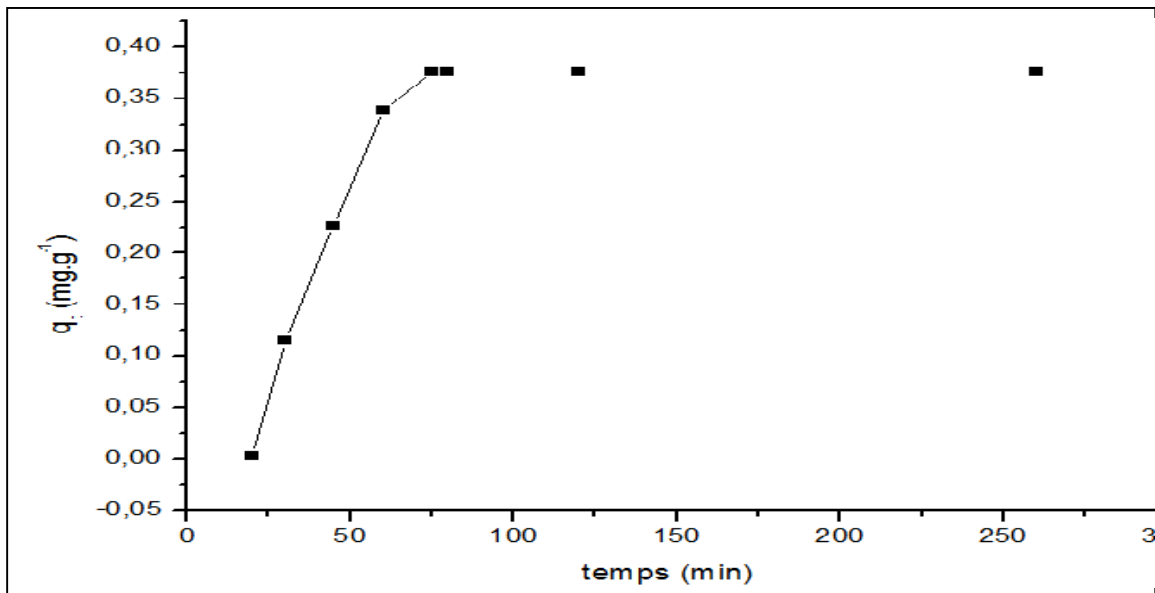


Figure III.1: Temps du contact sur l'adsorption de l'orange de télon sur la bentonite.

$$m_{\text{ben}} = 0,02\text{g}, C_{\text{col}} = 1,64 \times 10^{-3} \text{ g/l}, T = 25 \text{ °C}$$

La figure III.1 montre que la quantité du colorant adsorbée augmente rapidement dès les premières minutes, puis s'atténue pour atteindre un plateau correspondant à une saturation des sites d'adsorption.

La cinétique d'adsorption du colorant sur la bentonite montre que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est d'environ 75 minutes pour le couple (bentonite-orange de télon). En effet, la rétention se fait par formation de liaisons d'hydrogène avec les groupements hydroxyles des couches octaédriques, des liaisons ioniques et des interactions type Vander

Waals entre colorant-colorant et par des interactions acido-basiques aux bordures des feuillets (figure III.2)

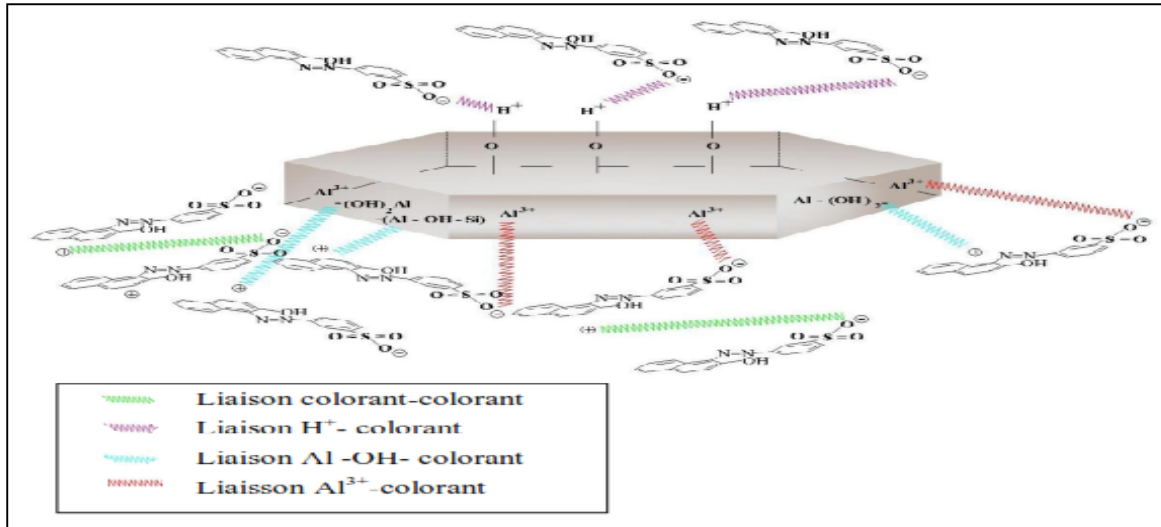


Figure III.2: Les différents mécanismes d'adsorption d'orange de télon sur la bentonite [1].

I.2. Système adsorbant à base de bentonite-copolymère

I.2.1. Influence de la masse du système bentonite-copolymère

Pour examiner l'influence de la masse sur l'adsorption d'orange de télon, nous avons varié les quantités du système adsorbant en fonction du temps en prenant un copolymère à taux de quaternisation 75%. Les quantités adsorbées (q_t) et le taux d'adsorption (% Ads) des deux différentes masses du système (A: 20 mg du bentonite- copolymère), (A_1 : 40 mg du bentonite-copolymère) sont regroupées dans le tableau III.1.

Tableau III.1: Influence de la masse d'adsorbant sur les quantités adsorbées

| Temps (min) | 20 | 30 | 45 | 60 | 75 | 80 | 120 | 260 |
|---------------------------------------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| q_t (mg.g ⁻¹) (A) | 0,0036 | 0,0403 | 0,1149 | 0,3013 | 0,3758 | 0,3758 | 0,3758 | 0,0036 |
| q_t (mg.g ⁻¹) (A_1) | 0, 2267 | 0,3013 | 0,3758 | 0,4133 | 0,4505 | 0,4505 | 0,4505 | 0,4505 |
| % Ads (A) | 0,36 | 4,89 | 13,95 | 36,59 | 45,65 | 45,64 | 45,64 | 45,64 |
| % Ads (A_1) | 18,5 | 27,5 | 36,6 | 45,6 | 50 | 54,7 | 54,7 | 54,7 |

La cinétique d'adsorption d'orange de télon sur le système bentonite- copolymère montre que le temps d'équilibre est atteint après 75 minutes. La masse du système influe sur l'adsorption d'orange de télon. L'augmentation de la masse provoque l'augmentation des

quantités adsorbées ceci est due à l'augmentation du nombre de pores libres [2], ainsi que les sites susceptibles d'accueillir les molécules d'orange de télon.

I.2.2. Influence du taux de quaternisation

Deux systèmes bentonite-copolymère A et B qui diffèrent par leur taux de quaternisation de P4VP ont été utilisés pour étudier l'influence de ce paramètre sur la capacité d'adsorption du système à base bentonite – copolymère. En effet, deux courbes représentant les quantités adsorbées de colorant en fonction du temps sont réalisées (figure III.3).

La cinétique d'adsorption d'orange de télon du système bentonite-copolymère montre que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est de 75 minutes pour les différents taux. En revanche, ce dernier influence fortement sur l'adsorption puisque le système A à 16% montre une quantité d'adsorption supérieure à celle de son analogue de 75 % dès les premières minutes de contact puis une stabilisation avec un taux d'adsorption encore supérieur à celui atteint par le système B comme il est indiqué dans le tableau III.2.

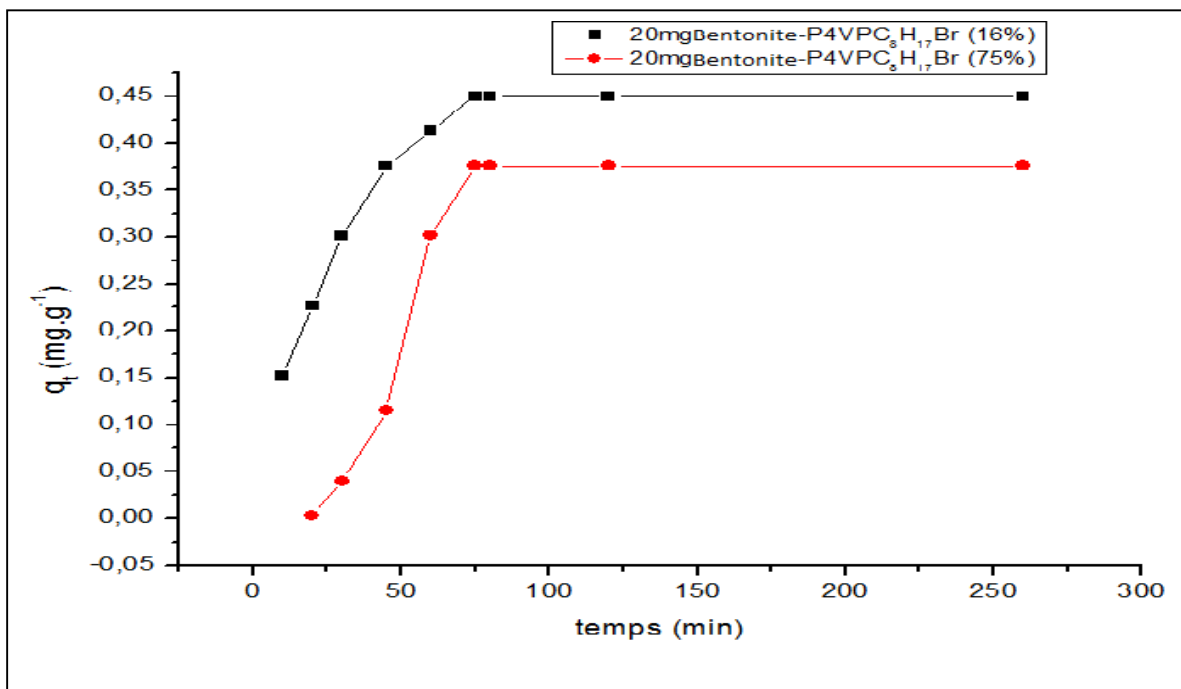


Figure III.3: Effet de taux de quaternisation sur l'adsorption de l'orange de télon sur le système bentonite- P4VP-C₈H₁₇Br.

Tableau III.2: Effet de taux de quaternisation sur le pourcentage d'adsorption de l'orange de télon sur le système bentonite- P4VP-C₈H₁₇Br

| Temps (min) | 20 | 30 | 45 | 60 | 75 | 80 | 120 | 260 |
|-------------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| % Ads (A) | 0,36 | 4,89 | 13,95 | 36,59 | 45,65 | 45,64 | 45,64 | 45,64 |
| % Ads (B) | 18,5 | 27,5 | 36,6 | 45,6 | 50 | 54,7 | 54,7 | 54,7 |

Ceci peut être expliqué par l'encombrement stérique dû au nombre important des chaînes latérales présentes sur le polymère linéaire et qui peuvent provoquer une répulsion entre les molécules de l'orange de télon [5].

II. Adsorption de la bentonite sodique

II.1. Système adsorbant à base de bentonite -copolymère

La bentonite sodique a été obtenue par modification de la bentonite. La capacité d'élimination du colorant est testée aussi par la bentonite sodique. Dans un premier temps il semblait important de comparer la capacité d'adsorption de l'orange télon par les deux argiles seules. Ainsi, l'étude cinétique d'adsorption d'un volume de 10 ml d'une solution colorée de concentration $1,64 \times 10^{-3}$ g/l mis en contact avec 0,02g de l'adsorbant à 25°C est portée dans la figure III.4.

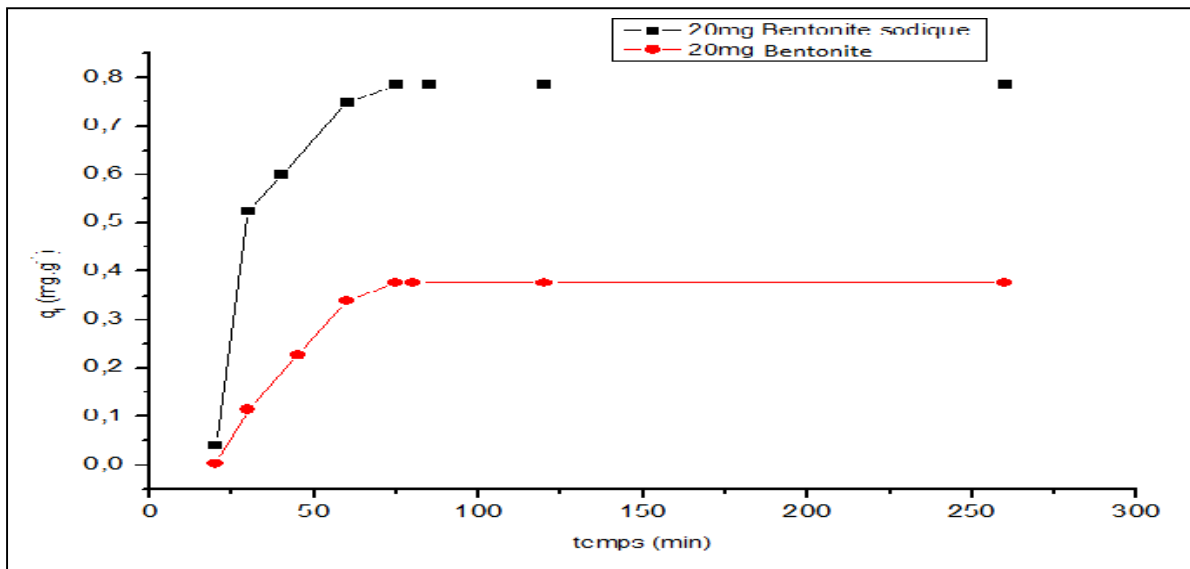


Figure III.4: Influence du type d'argile sur l'adsorption d'orange de télon.

La cinétique d'adsorption d'orange de télon sur la bentonite sodique présente une allure caractérisée par une forte adsorption dès les premières minutes de contact, suivie d'une lente augmentation jusqu'à atteindre l'équilibre. Tandis que l'adsorption sur la bentonite présente une faible diffusion dès les premières minutes. Ceci peut être expliqué par la différence morphologies entre les deux types d'argile. En effet, l'adsorption sur la bentonite se fait par des interactions décrite précédemment (figure III.3), et ne possède aucune substitution isomorphique [3], tandis que la bentonite sodique et plus que ces interactions, elle est caractérisée par la présence de cations échangeables dans l'espace interfeuillet qui favorise l'adsorption des molécules d'orange de télon (figure III.5) [4].

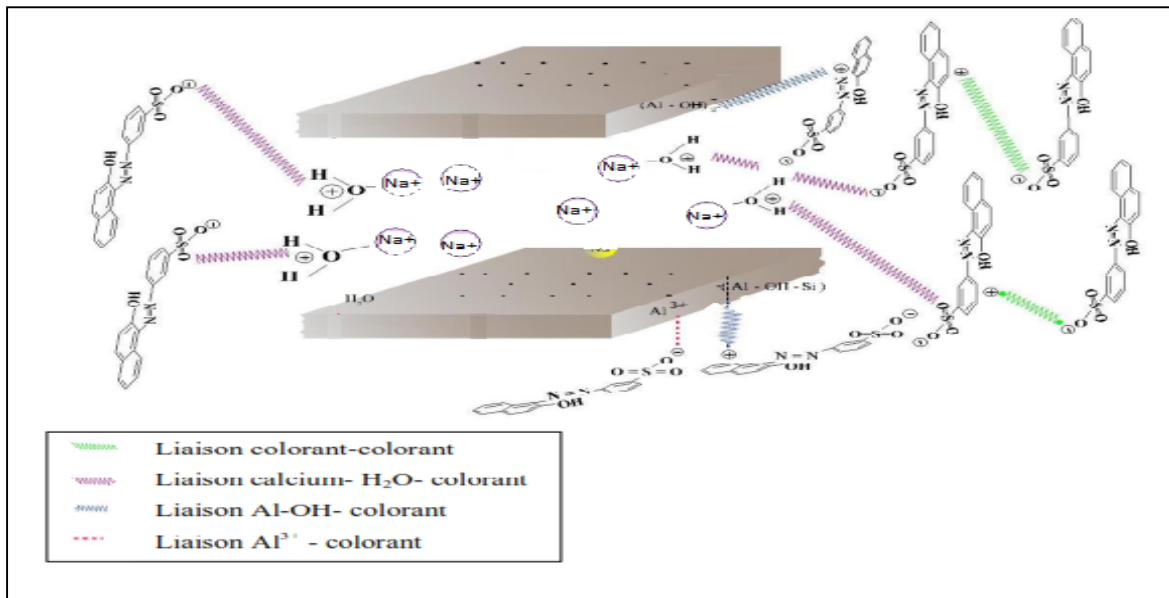


Figure III.5: Mécanisme d'adsorption d'orange de télon sur une bentonite sodique [1]

II.2. Influence du taux de quaternisation

D'une façon analogue à la première partie, on a étudié l'influence du taux de quaternisation du P4VP dans le système adsorbant à base de la bentonite, cette fois-ci de la bentonite sodique. Les quantités adsorbées sur les deux supports argileux (AS) et (BS) sont regroupées dans le tableau III.3.

Tableau III.3: Influence du taux de quaternisation dans les deux supports argileux

| Temps (min) | 5 | 10 | 20 | 30 | 45 | 60 | 120 |
|-----------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| q_t (mg.g ⁻¹), (AS) | 0,0394 | 0,2267 | 0,4504 | 0,5965 | 0,5965 | 0,5965 | 0,5965 |

| | | | | | | |
|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| qt (mg.g ⁻¹), (BS) | 0,4877 | 0,7487 | 0,7862 | 0,7862 | 0,7862 | 0,7862 |
|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|

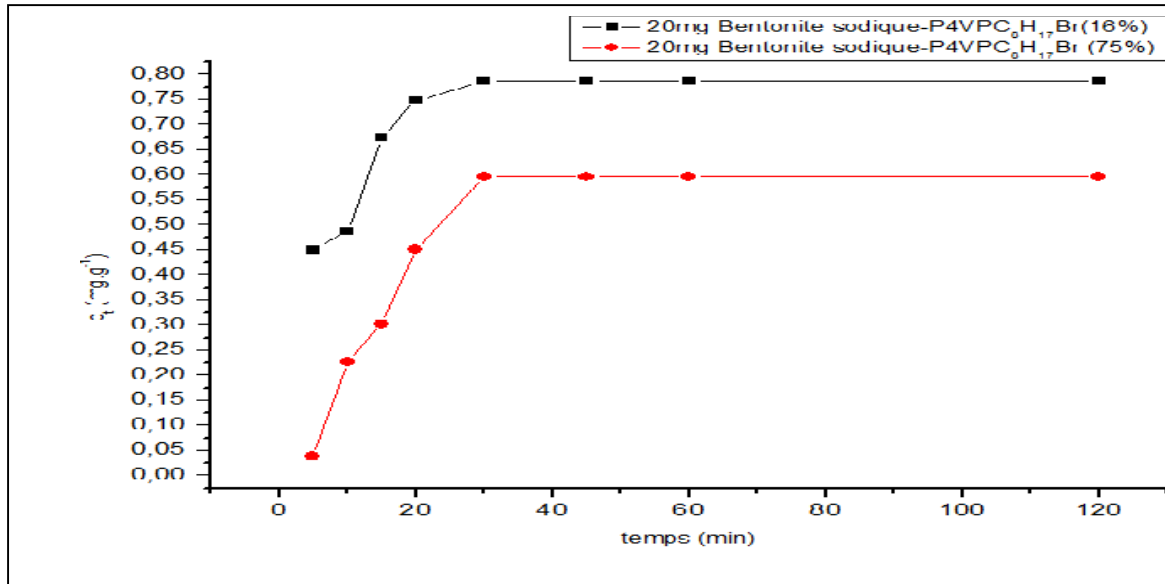


Figure III.5 : Influence du taux de quaternisation.

La cinétique d'adsorption de l'orange de télon sur les deux supports argileux montre que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est de 30 minutes. Le taux de quaternisation du P4VP-C₈H₁₇Br influe fortement sur l'adsorption, en effet l'adsorption sur le système argileux contenant le copolymère à faible taux de quaternisation (16%) est caractérisée par une forte adsorption dès les premières minutes de contact puis une stabilisation qui traduit une saturation des sites susceptibles d'accueillir les molécules de colorant. Tandis que l'adsorption sur le système argileux contenant le copolymère à taux de quaternisation élevé (75%) est moins importante, ceci provient probablement du gêne stérique [2].

II.3. Avantages de l'immobilisation du (P4VP-C₈H₁₇Br) sur la bentonite

Dans cette partie nous voulons examiner l'influence de l'enrobage ou l'immobilisation du P4VP-C₈H₁₇Br sur la bentonite. Ainsi, nous avons comparé, d'une part, l'adsorption de l'orange télon sur les deux types de bentonites seules et d'autre part sur les deux types d'argiles enrobées par le P4VP-C₈H₁₇Br. Les conditions opératoires ont été respectés et identiques dans les deux cas. Les différentes courbes sont regroupées dans la figure III.6.

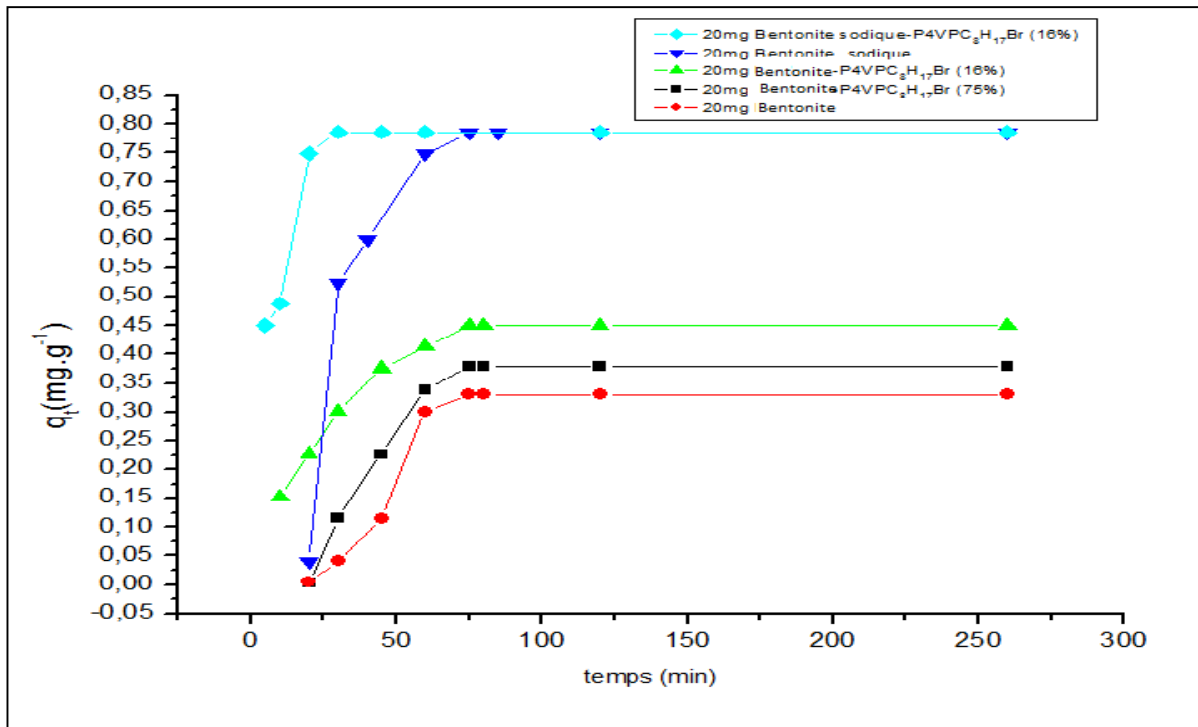


Figure III.6: Amélioration de l'adsorption des argiles après enrobage par le P4VP-C₈H₁₇Br

$$m_{ben} = 0,02g, C_{col} = 1,64 \times 10^{-3}g/l, T = 25 \text{ } ^\circ C.$$

D'après la figure III.6 nous pouvons constater que la nature du système ou l'adsorbat influence fortement sur l'adsorption d'orange de télon. En effet, la bentonite sodique sans enrobage a une capacité d'adsorption plus grande que celle de la bentonite avec ou sans enrobage par le copolymère. Néanmoins, la capacité d'adsorption de cette dernière s'avère améliorée après immobilisation du P4VP-C₈H₁₇Br avec différents taux de quaternisation. Cependant, la bentonite sodique montre une bonne capacité d'adsorption seule dont le maximum d'adsorption est atteint après les 75 minutes de contact avec le colorant. En revanche une nette amélioration de son temps d'équilibre est observée lorsque cette argile est enrobée par le copolymère. En effet, le maximum de rétention est atteint au bout de 30 minutes seulement de contact pour le système bentonite sodique – (P4VP-C₈H₁₇Br (16%)) : AS.

Pour l'étude du pH et les paramètres thermodynamiques ont été réalisés pour le système bentonite sodique – (P4VP-C₈H₁₇Br (16%)) : AS.

III. Influence du pH du milieu sur l'adsorption

III.1. Introduction

L'efficacité du processus d'adsorption est due à la fois à la nature des charges de surface portée par l'adsorbant, à l'état ionique des molécules de colorants et des forces d'adsorption du colorant mis en jeu. L'ensemble de ces propriétés dépendent du pH. Il est donc primordial d'étudier l'influence de ce facteur. [4]

III.1.2. Effet de pH

L'influence du pH sur l'adsorption d'orange de télon a été portée sur le système AS : Bentonite sodique – (P4VP-C₈H₁₇Br (16%)), puisqu'il a montré de forte adsorption dans la partie précédente. Pour cette raison nous avons varié le pH à l'aide de l'acide chlorhydrique pour rendre le milieu acide, et à l'aide d'hydroxyde de sodium pour rendre le milieu basique. On mettant un volume d'orange télon à concentration ajusté a un pH bien précis au contact de 20 mg d'adsorbant pendant 30 mn, temps nécessaire pour lequel l'équilibre s'établit. Les résultats obtenus permettent ainsi de tracer la courbe des quantités adsorbées en fonction du pH du milieu comme on peut le constater dans la figure III.7.

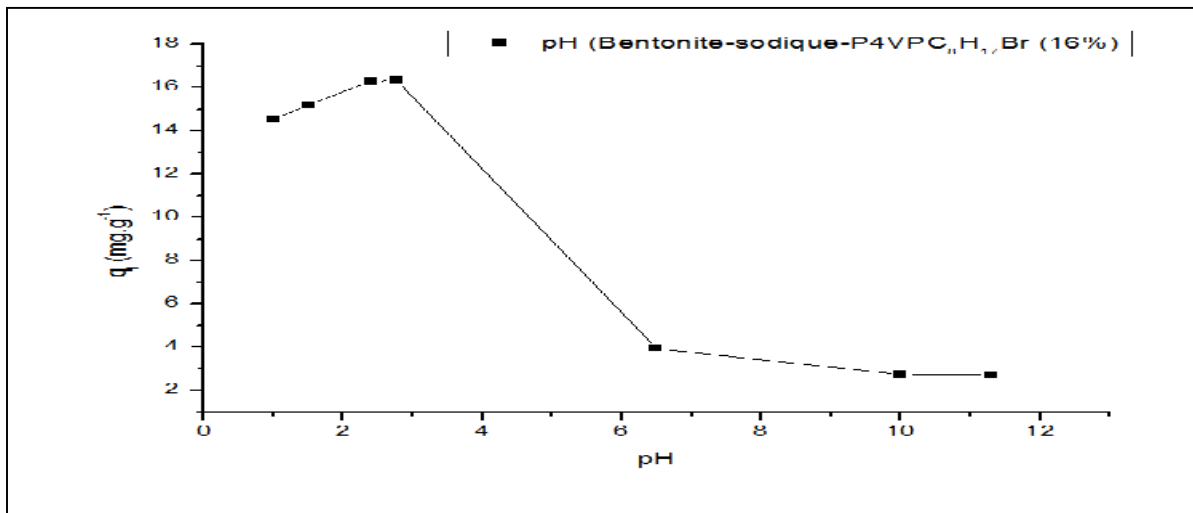


Figure III.7: Influence de pH sur l'adsorption d'orange de télon pour le système AS

L'allure d'adsorption du colorant sur la bentonite sodique-(P4VP-C₈H₁₇Br (16%)) à différents intervalles de pH est caractérisée par une forte adsorption dans le milieu acide, puis une diminution au-delà de ce dernier. En effet, dans les milieux plus acides (pH < 3) l'adsorption est plus remarquable que dans les autres intervalles. Ceci est dû, probablement, à l'augmentation de l'acidité qui favorise le relargage ou dispersion des ions aluminium et ions silicates de la matrice argileuse. Donc l'attaque acide provoque la réorganisation du réseau cristallin de la montmorillonite [3]. Il se forme alors un grand vide et les valences des ions

qui s'y trouvent deviennent insaturés et acquièrent, par conséquence, la tendance de fixer d'autres particules [2]. Il est également constaté qu'un pH acide augmente les capacités d'adsorption de colorant anionique. Ceci s'expliquerait par le fait qu'à l'état acide, la charge positive domine la surface de l'adsorbant. Ce qui induit, une attraction électrostatique sensiblement élevée entre les charges positives de la surface de l'adsorbant et les charges négatives du colorant [4]. D'autre part, l'ajout de HCl dans le milieu aqueux (H_3O^+) provoque la quaternisation des motifs du P4VPC₈H₁₇ qui n'ont pas été déjà quaternisés. En revanche l'adsorption d'orange de télon est inhibée à pH > 6, à cause d'une répulsion entre le colorant et le système. Cette répulsion est causée par la charge négative portée par les fonctions sulfonates du colorant et la charge négative de la bentonite sodique. [1]

IV. Influence de la concentration initiale du colorant

IV .1. Introduction

Dans cette partie nous voulons savoir l'influence de la concentration du colorant sur l'efficacité d'adsorption d'orange de télon et décrire les isothermes d'adsorptions.

IV .2. Effet de la concentration

D'après les résultats obtenus dans la partie précédente, nous devons choisir la bentonite sodique-P4VPC₈H₁₇Br (16%) comme adsorbants, 10ml respectivement, nous ajustons le pH du colorant : 2,77 avec de l'aide chlorhydrique a l'aide d'un potentiomètre, les masses d'adsorbant : 30mg, sont tous identique durant cette manipulation. Les conditions opératoires ont été respectés et identique dans les deux cas. Les quantités adsorbées sont regroupées dans le tableau III.4 et la figure III.8.

Tableau III.4 : Influence de la concentration initiale.

| | | | | | | |
|--------------------------|----------|--------|--------|-------|-------|-------|
| C (g/l) | 0,001646 | 0,01 | 0,04 | 0,07 | 0,08 | 0,09 |
| A | 0 ,006 | 0,012 | 0,018 | 0,078 | 0,140 | 0,221 |
| Ce (mg.g ⁻¹) | 0,4477 | 0,8948 | 1,3422 | 5,816 | 10,43 | 16,48 |
| qe (mg.g ⁻¹) | 0,3996 | 3,035 | 12,88 | 21,39 | 23,19 | 24,50 |

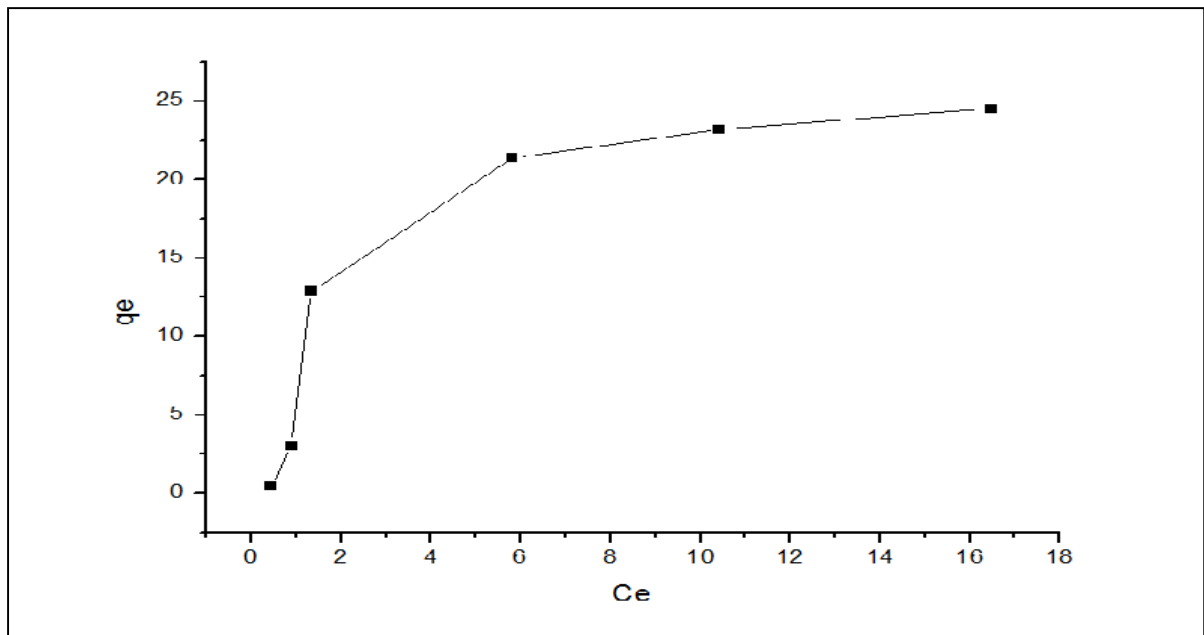


Figure III.8 : Effect de la concentration initiale.

D'après la figure III.8, la capacité d'adsorption de la bentonite sodique-P4VPC₈H₁₇Br (16%) croît avec l'augmentation des concentrations initiales 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 l'adsorbant pourrait adsorber des quantités de colorant plus importantes. Il aurait fallu augmenter les concentrations en colorant pour définir le seuil de saturation des cite d'adsorption.

IV.3. Isothermes simples d'adsorption

Nous avons établi l'isotherme simple d'adsorption pour le colorant orange de télon illustrée sur la figure III.8. Les résultats montrent pour le colorant orange de télon que l'isotherme est de type S (adsorption en multicouches).

IV.3.1. Modélisation de Freundlich

Les résultats de l'adsorption sont modélisés ici en s'appuyant sur les hypothèses de Freundlich. Les équations qui servent aux modèles sont données dans ce qui suit.

$$\ln q_e = \ln K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \ln(C_e)$$

K_f: capacité de l'adsorbant

n : facteur d'hétérogénéité

Tableau III.5 : Modélisation de Freundlich.

| | | | | | | |
|--------------------------|-----------|--------|--------|--------|-------|-------|
| C (g/l) | 0,0001645 | 0,01 | 0,04 | 0,07 | 0,08 | 0,09 |
| qe (mg.g ⁻¹) | 0,3996 | 3,035 | 12,88 | 21,39 | 23,19 | 24,50 |
| L n qe | -0.917 | 1,110 | 2,555 | 3,062 | 3,143 | 3,198 |
| Ce (mg.g ⁻¹) | 0,4477 | 0,8948 | 1,3422 | 3,62 | 10,43 | 16,48 |
| L n Ce | -0.8036 | -0,111 | 0,2943 | 1,7606 | 2,344 | 2,80 |

La linéarisation de l'équation de Freundlich donne l'équation suivante :

$$\ln q_e = \ln K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \ln(C_e).$$

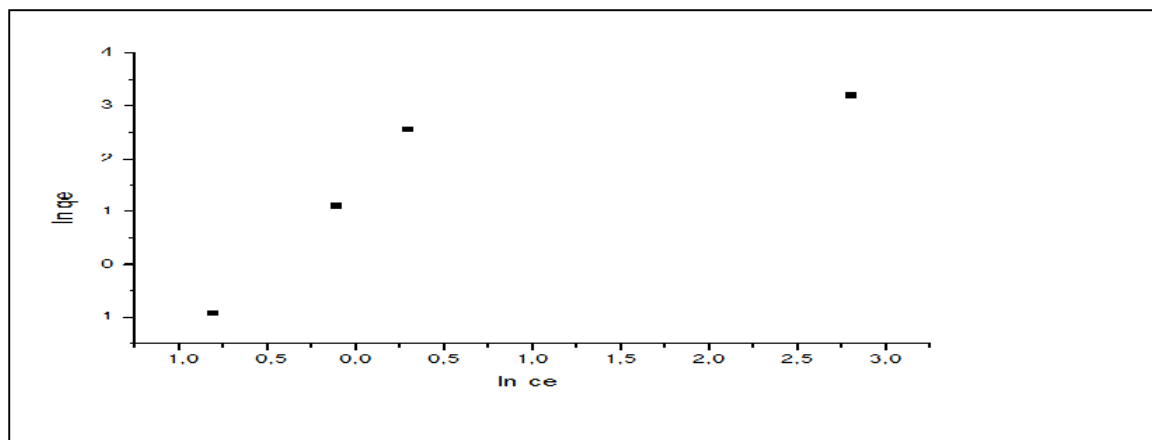


Figure III.9 : Modélisation de Freundlich.

Les paramètres de Freundlich sont regroupés dans le tableau III.6.

Tableau III.6 : Paramètres du modèle de Freundlich

| K _f | n | R ² |
|----------------|------|----------------|
| 1,002 | 1,03 | 0,92 |

Lorsque $1/n < 1$, l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent. [1]

La modélisation des résultats expérimentaux montre une bonne concordance avec le modèle de Freundlich.

IV.3.2. Modélisation de Langmuir

Les résultats sont aussi analysés en utilisant l'isotherme de Langmuir.

L'équation de Langmuir est :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m \times k} \left(\frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_m}$$

L'équation linéaire de Langmuir est : $C_e/q_e = f(C_e)$

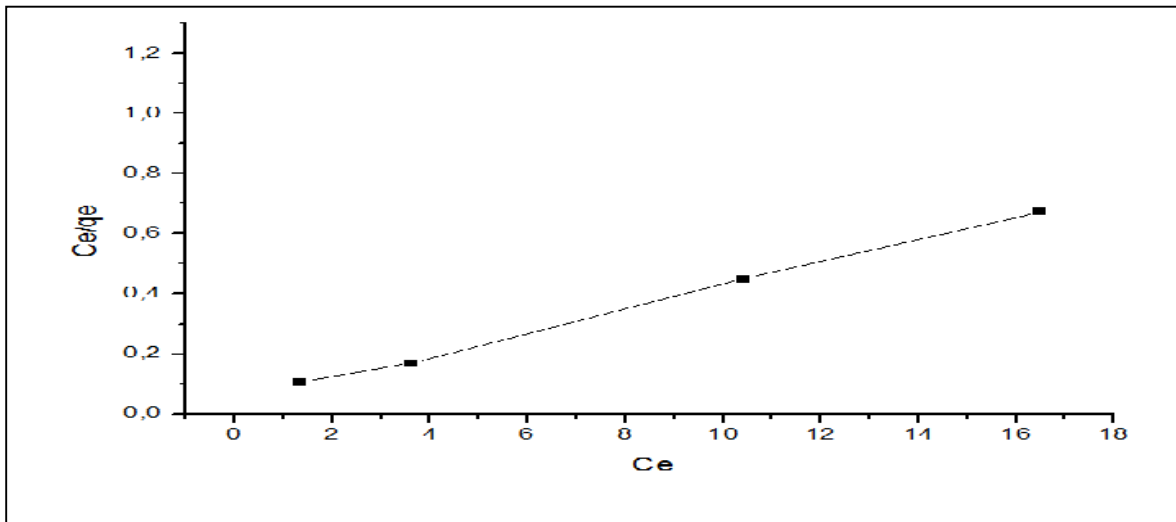


Figure III.10 : Modélisation de Langmuir.

Le modèle de Langmuir repose sur l'hypothèse que l'adsorption a lieu aux emplacements homogènes spécifiques dans l'adsorbant. Les paramètres du modèle de Langmuir sont regroupés dans le tableau III.7.

Tableau III.7 : Paramètre du modèle de Freundlich.

| qm (mg.g ⁻¹) | b (mg.g ⁻¹) | R ² |
|--------------------------|-------------------------|----------------|
| 403,22 | 1,969 | 0,96 |

V. 4. CONCLUSION

La modélisation des résultats expérimentaux montre une bonne concordance avec le modèle de Freundlich et de Langmuir. D'après la modélisation de Freundlich il est bien confirmé que l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent, [1] ceci est en bon accord avec les résultats déjà obtenus dans l'étude sur l'effet

de pH en milieu acide [2]. D'après le modèle de Langmuir, la quantité adsorbée est importante cela confirme l'affinité d'adsorption du colorant sur le nouveau matériau.

V. Effet de la température

V.1.Variation 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.

L'influence de la température sur l'adsorption d'orange de télon a été portée sur le système AS : Bentonite sodique – (P4VP-C₈H₁₇Br (16%)), à pH = 2,76 puisqu'il a montré de forte adsorption dans la partie précédente.

On met un volume d'orange de télon à concentration ajusté a un pH 2,76 au contact de 20 mg d'adsorbant pendant 30 mn, temps nécessaire pour lequel l'équilibre s'établit et on varie la température. Dans la première partie on a étudié l'effet de la température sur le processus d'adsorption. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.8.

Tableau III.8 : Effet de température sur l'adsorption d'orange de télon

| Températures (°C) | 25 | 40 | 100 |
|-------------------|--------|--------|--------|
| Absorbance | 0,013 | 0,019 | 0,047 |
| C _t | 0,9694 | 1,4168 | 3,5048 |
| q _t | 16,34 | 16,19 | 15,49 |
| % Adsorption | 98,06 | 97,16 | 92,90 |

Nous constatons que l'augmentation de la température de 25 à 100 °C induit une diminution de la capacité d'adsorption. L'élévation de température aurait pour incidence de déstabiliser les forces physiques mises en jeu [1]. Nous pouvons conclure, qu'il y a une valeur de température optimale pour favoriser l'adsorption d'orange de télon (25°C).

V.2. Calculs des paramètres thermodynamiques

Dans la deuxième partie nous avons calculé les concentrations à l'équilibre de l'adsorbat en fonction de différentes températures: 298, 313 et 373K. Nous avons représenté $\ln K_c$ en fonction de l'inverse de la température sur la figure III.8 afin de déterminer les différents paramètres thermodynamiques.

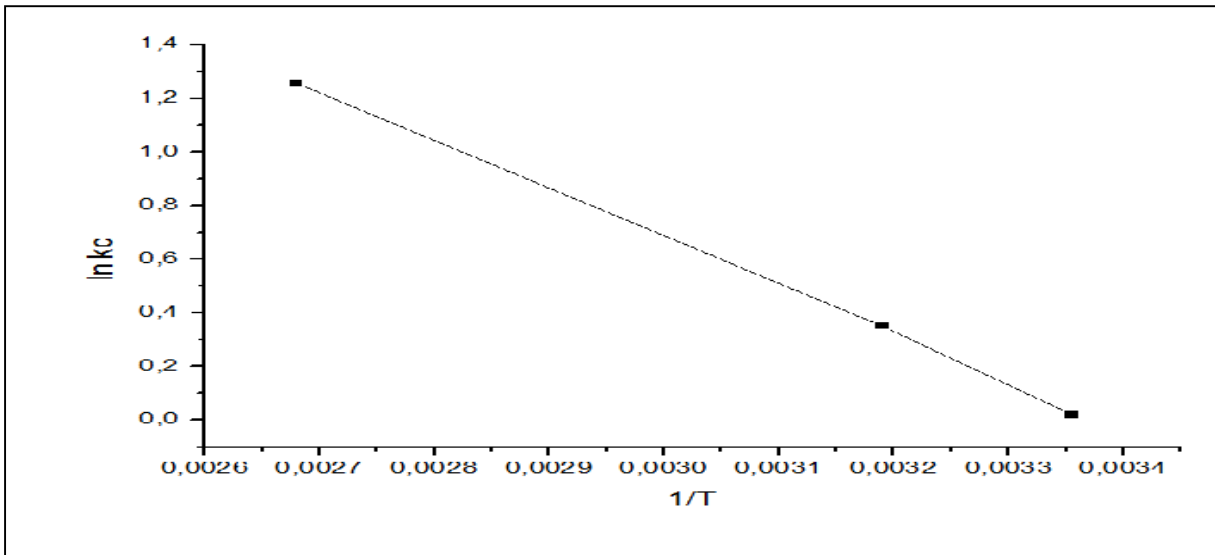


Figure III.11: Détermination de l'enthalpie et l'entropie de l'adsorption de l'orange télon sur bentonite sodique-P4VPC₈H₁₇Br (16%),

La chaleur d'adsorption (ΔH) est donnée par la relation de Van Thoff:

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

Avec : $K_c = C_e / (C_0 - C_e)$,

K_c : constante d'équilibre; T : température absolue (K).

ΔH : variation de l'enthalpie (cal/mole); ΔS : variation de l'entropie (cal/mole K⁻¹);

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat; C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbat;

Les paramètres ΔH et ΔS sont déterminés graphiquement, ainsi, $\Delta S/R$ l'ordonnée à l'origine donne $\Delta S = 2,368 \text{ J/K}$ et ΔH est calculé à partir de la pente de la droite et donne la valeur de $\Delta H = - 668,23 \text{ J/mol}$

Les valeurs des enthalpies libres obtenues par calcul à partir de la relation: $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$, sont résumées dans le tableau III.4.

Tableau III.9: Valeurs de l'enthalpie libre de l'adsorption de l'orange télon sur la bentonite sodique-P4VP.

| | | | |
|--------------------|------------|----------|---------|
| T (K) | 298 | 313 | 373 |
| ΔG (J/mol) | --1380,152 | -1415,98 | -222,86 |

D'après les résultats obtenus, nous pouvons conclure que l'adsorption d'orange de télon sur la bentonite sodique-P4VPC₈H₁₇Br (16%), est un processus exothermique spontané et l'augmentation de la température provoque un certain désordre mais il n'est pas remarquable ceci est dû à la stabilité thermique du matériau. D'autre part, et vu l'ordre de grandeur de ΔH il est bien justifié l'existence d'une physisorption.

Conclusion

- Les supports argileux utilisés sont efficaces dans la décoloration des eaux.
- Les expériences ont montré que l'orange de télon s'adsorbe sur les deux types de bentonite
- L'adsorption de la bentonite enrobée par le copolymère est plus remarquable dans le cas de faible taux de quaternisation. Le P4VP-C₈H₁₇Br augmente l'espace interfeuille, par rapport au cas avec un taux de quaternisation élevée qui provoque un gêne stérique.
- L'étude de l'influence du pH sur l'adsorption d'orange de télon sur la bentonite sodique-(P4VPC₈H₁₇Br (16%)) nous a permis de voir que le procédé d'adsorption présente une efficacité maximale d'élimination de l'ordre de 88 % et de 98 % à pH <3. Ceci est dû à la modification de charge de la surface et l'augmentation du nombre de pores de la bentonite sodique. Aussi la quaternisation des motifs pyridiniques du P4VPC₈H₁₇Br (16%) qui n'ont pas été quaternisés, ce qui engendre plus de forces attractives entre l'adsorbant et adsorbé. La rétention d'orange de télon est moins importante dans le milieu neutre ou basique (pH > 6), à cause probablement des forces répulsives.
- L'adsorption du support AS est physisorption. Le processus est exothermique et spontané.

Références bibliographiques

- [1] Emna Errais, Mourad Elhabiri Anionic RR120 dye adsorption onto raw clay: Surface properties and adsorption mechanism, (2013).
- [2] Bouhadjar S., Mémoire de Magister. Algérie: Tlemcen;(2007)
- [3] Hadjsalah. N., Mémoire de doctorat. France: Grenoble ;(2012).
- [4] Hasnain isa M., Lee siewlang, . Low cost removal of disperse dyes from aqueous solutions using palmash, Dyes and pigments, Paris, pp. 446-453. (2007).
- [5] Youcef L., Achour S., Etude de l'élimination des fluorures des eaux de boisson par adsorption sur bentonite, Larhyss Journal pp.129-142, (2004).

CONCLUSION GENRALE

D'un point de vue général, ce sujet se situe à l'intersection de trois disciplines : chimie des matériaux (l'utilisation des argiles), génie des procédés (la mise en œuvre d'un procédé d'adsorption) et environnement (traitement des eaux colorées).

Les résultats obtenus lors de cette étude à l'échelle laboratoire, confirment l'intérêt pratique et économique de l'utilisation des argiles et argiles-polymères dans le domaine de la dépollution des eaux contaminées par les colorants.

De nouveaux matériaux composites alternatifs à la fois économiques et moins polluants à base de la bentonite et la bentonite sodique pontées avec des polycations de type poly (4vinylpyridine) quaternisée (P4VP-C₈H₁₇Br) avec deux taux de quaternisation (16% ,75%). Ces matériaux sont hydrophobes et organophiles.

Cette étude nous a permis de dégager quelques conclusions quant à l'importance de l'efficacité de ces matériaux dans l'adsorption du colorant: l'orange de télon.

- ✓ L'adsorption est possible sur les deux types de bentonites, vu que la morphologie de la bentonite sodique et l'existence d'un espace interfeuillet, la quantité adsorbée est plus importante par rapport à celle adsorbée par la bentonite
- ✓ La masse du matériau et le taux de quaternisation du poly (4vinylpyridine) sont des paramètres qui font une différence au niveau de l'adsorption, l'augmentation de la masse provoque l'augmentation des sites d'adsorptions par conséquent une augmentation de la quantité adsorbée, par contre l'augmentation du taux de quaternisation provoque le gêne stérique qui minimise le taux d'adsorption.
- ✓ L'immobilisation du (P4VP-C₈H₁₇Br) sur les deux types de bentonites favorise l'adsorption du colorant orange de télon, elle est plus importante dans le cas d'immobilisation par le (P4VP-C₈H₁₇Br) (16%) que celui de (75%).
- ✓ L'adsorption d'orange de télon sur la bentonite sodique enrobée par le (P4VP-C₈H₁₇Br) (16%) atteint un maximum de rétention après 30 minutes (temps d'équilibre), la

bentonite sodique sans enrobage peut atteindre le même taux d'adsorption que celui obtenu par la bentonite sodique enrobée par le (P4VP-C₈H₁₇Br) (16%) après 75 minutes (temps d'équilibre).

L'étude du pH, des isothermes et de température a été réalisée pour le meilleur système préparé qui a donné un bon temps d'équilibre et une bonne quantité d'adsorption.

- ✓ Le pH joue un rôle très important dans le processus d'adsorption, dans des milieux acide plus précisément ($\text{pH} < 3$), au niveau de la bentonite sodique il résulte une modification de la texture donc création de nouveaux sites d'adsorption, au niveau du (P4VP-C₈H₁₇Br 16%, il résulte une quaternisation des motifs pyridinique qui n'ont pas été déjà quaternisée, par conséquence augmentation du taux d'adsorptions.
- ✓ Les isothermes d'adsorption ont été établies. Ces derniers sont de type S. Ce type d'isotherme indique une adsorption en doubles couches. En effet le quasi palier des courbes et l'augmentation brusque de l'adsorption suggèrent respectivement la formation d'une monocouche puis d'une multicouche. Les résultats obtenus sont encourageants et deviennent intéressants dans le cas du matériau composite préparé à partir du copolymère P4VP-C₁₆Br 16%. En effet, le taux de rétention atteint ses valeurs maximales.
- ✓ Le processus d'adsorption d'orange de télon par la bentonite sodique-(P4VPC₈H₁₇Br16%) est un processus exothermique et spontané, ceci est dû a la déstabilisation des forces misent en joue ce qui confirme l'existence d'une physisorption et nous a permis de déterminer la température optimale d'adsorption est de 25°C.

L'alliance entre la bentonite sodique et le poly (4vinylpyridine) quaternisé (16%), dans un milieu acide ($\text{pH} < 3$) et dans des températures optimales (25°C), provoquent une forte adsorption jusqu'à (98%) de l'orange de télon à des faibles et fortes concentrations.

Enfin, cette étude se voulait une source importante d'information sur les matériaux organo-minéraux à base de P4VP-C₈H₁₇Br et de la bentonite sodique. Plusieurs données, résultats et applications ont été rassemblées, mais la pluridisciplinarité du sujet laisse la voix libre à une poursuite des travaux et d'aboutir à de nouveaux progrès.

ملخص

تنتج الصناعات النسيجية كميات كبيرة من المياه الملوثة، كما يوجد العديد من العلاجات لامتصاص الأصباغ مثل الكربون المنشط الفعال لكنه باهظ الثمن وينتج عنصرا خطيرا بيئيا. الهدف من هذا العمل هو الحصول على مركبات جديدة،فعالة غير ملوثة وغير باهظة الثمن لامتصاص الأصباغ الأيونية(التيلون البرتقالي) وذلك بدمج الصلصال(البنتونيت، البنتونيت السوداني) بالبولي(4 فينيل بردين)المنأين. هذه الأطروحة تختص بدراسة تأثير خصائص تجريبية (نوع الصلصال، درجة تأين البولي (4فينيل بردين)، زمن الاتزان، درجة الحموضة، تركيز الوسط، درجة الحرارة). أظهرت النتائج المحصل عليها أن المركب القائم علي البنتونيت السوداني والبولي (4فينيل بردين) ذو درجة تأين منخفضة ، في وسط حامضي) لديه معدلات جد عالية امتصاص(التيلون البرتقالي) عكس المركب القائم علي البنتونيت و البولي (4فينيل بردين) ذو درجة تأين عالية.

الكلمات المفتاحية

البنتونيت السوداني، التيلون البرتقالي، الامتصاص، البنتونيت.

Résumé

Les industries du textile rejettent de grandes quantités d'eaux usées présentant un risque de toxicité. Il existe déjà des traitements tels que l'adsorption sur charbon actif qui est un processus efficace mais onéreux et qui produit une boue constituant elle même une menace environnementale. Les argiles, les poly (4-vinylpyridine) et ses dérivées pourraient être des matériaux adsorbants alternatifs à la fois économiques et moins polluants. Beaucoup d'auteurs ont étudié l'adsorption de colorants cationiques, mais peu se sont intéressés aux colorants anioniques. Le but de ce travail est d'obtenir des nouveaux matériaux a structure microporeuse et rigide on utilise l'argile ainsi que le poly (4-vinylpyridine) quaternisé pour l'adsorption des colorants anioniques (orange de télon) rencontrés dans les effluents teinturiers. L'étude est suivie par l'influence de la nature de l'argile (bentonite, bentonite sodique), le taux de quaternisation du poly (4-vinylpyridine), pH du milieu, l'effet de concentration et la température. Les résultats des essais montrent que dans un milieu acide ($pH < 3$) , à des températures optimales et durant 30 minutes (temps d'équilibre), les matériaux a base bentonite sodique et poly (4-vinylpyridine) a faible taux de quaternisation présentent la meilleure capacité d'adsorption, tandis que celles composés de la bentonite et le poly (4-vinylpyridine) a taux de quaternisation élevée jouent un rôle mineur.

Mots clés : Argile, bentonite, bentonite sodique, orange de télon, adsorption.

Abstract

Textile industries release large quantities of wastewater at risk of toxicity. There are already treatments such as activated carbon adsorption is an effective but expensive process that produces a sludge component itself an environmental threat. Clays, poly (4-vinylpyridine) and its derivatives could be alternative adsorbent materials to the economic times and less polluting. Many authors have studied the adsorption of cationic dyes, but few have focused on anionic dyes hardly adsorbable on these media. The aim of this work is to obtain new materials rigid and microporous structure is used clay and poly (4-vinylpyridine) quaternized for the adsorption of anionic dyes (orange Telon) encountered in effluent dyers. This study been monitored by the influence of the type of clay (bentonite, sodium bentonite), the degree of quaternization of poly (4-vinylpyridine), pH of the medium, the effect of concentration and temperature. The test results showed that the material based on the sodium bentonite and poly (4-vinylpyridine) with a low quaternization has the best adsorption capacity whereas bentonite compounds and poly (4-vinylpyridine) with high rates of quaternization play a minor role.

Key Words: Clay, bentonite, sodium bentonite, poly (4vinylpyridine) quaternized, orange telon, adsorption.