

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID- TLEMCEM

Faculté des sciences
Département de Chimie

Mémoire de Master en chimie

Option : Chimie Macromoléculaire

Présenté par :

ZENNAKI Assia

**Préparation de composites argiles/polymère,
Application à l'adsorption des colorants**

Soutenu à Tlemcen le 26 Juin 2016 devant le jury composé de:

Mr. Mansri Ali	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr. Bouras Brahim	Maitre de Conférences B	Université de Tlemcen	Examineur
Mr. Benabadji Kamel Ismet	Maitre de Conférences A	Université de Tlemcen	Encadreur

Remerciements

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

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire d'Applications des Électrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO) à l'Université de Abou Bekr-Belkaid Tlemcen. Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers son Directeur, Monsieur le Professeur Mansri Ali ainsi que pour l'intérêt qu'il a accordé à ce travail en acceptant de le juger et de présider le jury.

J'adresse une attention particulière à Monsieur Benabadji Kamel Ismet, Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen qui a été mon guide à travers ce travail, ses conseils et le temps précieux qu'il m'a accordé ont permis à cette recherche de prendre forme.

J'adresse un sincère remerciement à Monsieur Bouras Brahim, Maître de Conférences pour l'honneur qui m'a fait d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je ne pourrai exprimer l'entière gratitude envers les membres de l'équipe tant leurs implications, sérieux et dévouement étaient exceptionnelles et m'ont poussé à donner le maximum de moi-même. À Messieurs Medjahed Kouider, Tennouga Lahcene, Dergal Fayçal, Mesdames Memou Cherifa, Belkaid Soraya, j'adresse un sincère Merci résultant de deux années riches en enseignement.

Mes remerciements s'adressent également aussi aux doctorants qui nous ont fait comprendre qu'on est une grande famille et singulièrement Monsieur Benali Ahmed.

A mes camarades qui ont fait de mon cursus une aventure aussi fructifiante qu'amusante a Bennacer Hanane, Benaouda Yasmine, Benslimane Hanane et Ghalem Zouleykha, Merci pour ces bons moments et ces infinis fou rires.

A ma famille pour leur présence et leur soutien, à tous ceux qui ont contribué à l'élaboration de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce travail et tous mes succès à mes parents

A mon père, à cet être extraordinaire qui m'a toujours encouragé, qui m'a toujours apporté son soutien et qui as toujours cru en moi.

A ma mère, qui dans l'ombre me relève quand j'abandonne, qui par sa douceur et sa foi e a toujours trouvé les mots justes pour m'encourager, à ma mère qui me regarde avec fierté à chaque pas que je fais.

A tous ceux qui me sont chers

A Sophia ma nièce chérie, qui j'espère sera fière de moi comme je le suis d'elle

A Amira ma petite princesse, qui me regarde avec des yeux pleins d'étoiles et qui m'a soutenu et encouragé comme personne.

A Narimane et Samia, ma raison d'être, elles ont supporté tous mes caprices et ne voient en moi que succès

A Yasmina et Salim qui ont toujours trouvé les mots justes pour me reconforter et m'aider à donner le meilleur de moi.

A Nédal et Ryhan, qui malgré la distance, leur joie de vivre m'a énormément aidé et j'espère qu'ils suivront mes pas.

A tous mes amis qui m'ont soutenu et encouragé tout au long de mon cursus et qui m'ont aidé, un grand merci à leurs soutient sans faille #

Zennaki Assia

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
Références bibliographiques.....	3
CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE	
Partie 1 : étude bibliographique sur les colorants	5
I.1.1 - Introduction sur les colorants	5
I.1.2 - Type de colorant	5
I.1.3 - Impact des rejets de colorants	9
I.1.4 - Méthodes de traitement	10
Partie 2 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES MATERIAUX A BASE D'ARGILE ET DE POLY(4-VINYLPYRIDINE)	12
I.2.1 - Argile	12
I.2.1.1 - Généralité sur les argiles	12
I.2.1.2 - Terre décolorante	15
I.2.2 - Rappels sur les poly4vinylpyridines (P4VP)(S)	15
I.2.2.1 - Introduction	15
I.2.2.2 - Polymérisations des vinylpyridines.....	16
I.2.2.3 - Applications.....	17
I.2.3. - Rappel sur les composites	17
I.2.3.1 - Introduction	17
I.2.3.2 - Composite terre décolorante/Poly(4vinlpyridine).....	18
Partie 3 : THEORIE SUR L'ADSORPTION	19
I.3.1 - Définition et historique	19
I.3.1- Types d'adsorption	19
I.3.3 - Mécanisme d'adsorption	20
I.3.4 - Calcul des quantités adsorbées	20
I.3.5 - Modèles cinétiques d'adsorption	21
I.3.6- Thermodynamique d'adsorption	22
I.3.7 - Isothermes et classification	22
I.3.8 - Modèles d'adsorption	25

I.3.9 - Paramètre influençant l'adsorption	27
Etudes sur le sujet	28
Références bibliographiques.....	29
CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES	
II.1 – Matériels.....	32
II.1.1 - Petit matériel.....	32
II.1.2 – Appareillage.....	32
II.1.3 - Produits utilisés.....	32
II.2 – Méthodes.....	34
II.2.1 - Préparation des adsorbants.....	34
II.2.2 - Adsorption du colorant orange télon	34
Références bibliographiques.....	38
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS	
III. 1 - Synthèse et caractérisation.....	39
III.1.1 – Analyse Infrarouge.....	39
III.1.2 - Analyse thermogravimétrique.....	41
III.2 - Adsorption du colorant l'orange télon par la terre décolorante (TD) et les composites terre décolorante/ poly(4-vinylpyridine) (TD55 et TD155)	43
III.2.1 Détermination de la longueur d'onde maximale.....	43
III.2.2 - Vérification de la loi de Beer-Lambert.....	43
III.2.3 - Étude du comportement du colorant orange télon en fonction du pH.....	44
III.2.4 - Etude de l'adsorption du colorant orange télon.....	46
A - Analyse Infrarouge.....	46
B - Effet de pH.....	47
C- Le pH de point de charge nulle (pH_{pzc}).....	47
D- Effet de pH de la solution de colorant sur la capacité d'adsorption.....	49
E - Cinétiques d'adsorption du colorant orange télon par la TD et les composites TD55 et TD155.....	52
a- Effet du temps contacte.....	52
b- Détermination des constantes de vitesse.....	53
F - Effet de la masse sur l'adsorption.....	57

G- Effet de la concentration sur l'adsorption	58
a- Les isothermes d'adsorption.....	58
b- Isotherme de Langmuir.....	60
c- Isotherme de Freundlich.....	60
H - Effet de la température sur l'adsorption.....	
III.2.5 – Régénération des adsorbants.....	63
Références bibliographiques.....	66
CONCLUSION GENERALE	67

Liste des symboles

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

P4VP : Poly (4-vinylpyridine)

TD55 : 5g de terre décolorante + 0.5g de P4VP

TD155 : 5g de terre décolorante + 1.5g de P4VP

HCl : acide chlorhydrique

NaCl : Chlorure de sodium

NaOH : hydroxyde de sodium

UV : Ultra-violet- Visible

IR : Infrarouge

pH_{PZC} : pH de point de charge nulle

A : Absorbance

λ : longueur d'onde (nm)

ε : Constante d'extinction molaire

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

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

C_0 : concentration de la solution du colorant initiale (mg. L⁻¹)

C_e : concentrations de la solution du colorant à l'équilibre (mg. L⁻¹)

C_t : Concentration de la solution du colorant après fixation au temps t . (mg. L⁻¹)

R^2 : coefficient de corrélation

K_1 : constante de vitesse d'adsorption pour le model pseudo premier ordre (min⁻¹)

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

k_{id1} : constante de vitesse de diffusion intra-particulaire (mg/g.mn^{1/2}) pour la TD.

k_{id2} : constante de vitesse de diffusion intra-particulaire (mg/g.mn^{1/2}) pour les composite TD55 et TD155.

K_d : constante d'équilibre

T : Température (K)

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

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

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

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

K : constante de Langmuir

K_F : constate de Freundlich

R_L : paramètre d'équilibre

Liste des figures

Figures	Pages
Figure1 : Spectre Infra-rouge de la terre décolorante (TD)	39
Figure2 : Spectres infra-rouge du P4VP, du support TD5-2.5 et des mélanges physiques TD/P4VP 7%, TD/P4VP 15% et TD/P4VP 40%.	40
Figure3 : Thermogramme du P4VP.	42
Figure 4 : Thermogrammes de la TD, des supports TD55 et TD155.	42
Figure 5 : Spectre visible de l'orange télon a différentes concentrations (pH=6,1)	43
Figure 6 : Courbe d'étalonnage de l'orange télon à $\lambda_{max}= 492 \text{ nm}$ (pH=6) à 295K	44
Figure 7 : Spectre visible d'une solution d'orange télon (C=50mg/L) a différents pH	45
Figure 8 : Spectre Infra-rouge de la terre décolorante avant (TD) et après adsorption du colorant orange télon (TD-Col)	46
Figure 9 : Détermination du pH_{PCZ} pour la TD (■) et TD55 (●) :(NaCl (concentration, Volume)) = (0,1 N, 50mL) ; $m_{TD,TD55} = 30\text{mg/L}$).	48
Figure 10 : Variation de la quantité retenue (■) et du pourcentage d'adsorption (▲) du colorant en fonction du pH. (Adsorbant : TD, concentration initiale en orange télon=50mg/L, masse de l'adsorbant=30mg, volume de la solution de colorant=40mL, t=3h, T=295K)	50
Figure 11 : Variation de la quantité retenue (■) et du pourcentage d'adsorption (▲) du colorant en fonction du pH. (Adsorbant : TD55, concentration initiale en orange télon=50mg/L, masse de l'adsorbant=0.03g, volume de la solution de colorant=40mL, t=3h, T=295K)	50
Figure 12 : Variation de la quantité retenue (■) et du pourcentage d'adsorption (▲) du colorant en fonction du pH. (Adsorbant :TD155, concentration initiale en orange télon=50mg/L, masse de l'adsorbant=0.03g, volume de la solution de colorant=40mL, t=3h, T=295K)	51
Figure 13 : Variation des pourcentages d'adsorption du colorant (orange télon) en fonction du pH de la solution pour la TD et les deux composites TD55 et TD155 (concentration initiale en orange télon=50mg/L, masse de l'adsorbant=0.03g, volume de la solution de colorant=40mL, t=3h, T=295K)	51

Figure 14 : Cinétiques d'adsorption de l'orange télon sur la TD (■), les composites TD55 (●) et TD155(▲) en solution à pH= 4.11, (V solution, m adsorbant) (40mL, 0.03g), concentration initiale de la solution de colorant 50 mg/L, T=295K).	53
Figure 15 : Détermination des constantes de vitesse du pseudo premier ordre de l'adsorption de l'orange télon sur la TD (■), les composites TD55 (●) et TD155(▲) (0.03g d'adsorbant, volume de la solution=40mL, concentration initiale en colorant=50mg/L à pH= 4.11, T=295K)	54
Figure 16 : Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption de l'orange télon sur la TD (■), les composites TD55 (●) et TD155(▲) (0.030g d'adsorbant, volume de la solution=40mL, concentration initiale en colorant=50mg/L à pH= 4.11, T=295K)	54
Figure 17 : Application du modèle de diffusion intra-particulaire a l'adsorption du colorant l'orange télon sur la TD (■) (0.03g d'adsorbant, volume de la solution=40mL, concentration initiale en colorant=50mg/L à pH= 4.11, T=295K)	55
Figure 18 : Application du modèle de diffusion intra-particulaire a l'adsorption du colorant l'orange télon sur les composites TD55 (●) et TD155(▲) (0.03g d'adsorbant, volume de la solution=40mL, concentration initiale en colorant=50mg/L à pH= 4.11, T=295K)	56
Figure 19 : Effet de la masse de la TD (■), les composites TD55 (●) et TD155(▲) sur la quantité adsorbée du colorant orange télon (volume de la solution=40mL, concentration initiale en colorant=50mg/L à pH= 4.11, temps= 60min, T=295K)	58
Figure 20 : isotherme d'adsorption de l'orange télon sur la TD (■), les composites TD55 (●) et TD155(▲) (volume de la solution=40mL, masse=10mg à pH= 4.11, temps= 60min, T=295K)	59
Figure 21 : Linéarisation de l'isotherme d'adsorption du colorant orange télon sur la TD (■), les composites TD55 (●) et TD155(▲) selon Langmuir (volume de la solution=40mL, masse=0.01g à pH= 4.11, temps= 60min, T=295K)	60
Figure 22 : Linéarisation de l'isotherme d'adsorption du colorant orange télon sur la TD (■), les composites TD55 (●) et TD155(▲) selon Freundlich (volume de la solution=40mL, masse=0.01g à pH= 4.11, temps= 60min, T=295K)	60
Figure 23 : Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du colorant orange télon sur la TD (■), les composites TD55 (●) et TD155(▲) (volume de la	62

solution=40mL, concentration initial en colorant=50mg/L, masse=0.01g à pH= 4.11, temps= 60min)

Figure 24 : Régénération de la TD et du composite TD 155 en solution de colorant orange télon à pH= 4,11 (V solution, m adsorbant) (100 mL, 0.2g), concentration initiale des ions 50mg/L, temps= 120min, lavage (100mL eau bistillée/ 100mL HCl 0.5N) (60min / 60min), T=295K)

64

Liste des tableaux

Tableaux	Pages
<u>Tableau 1</u> : Principales bandes d'absorption de la terre décolorante	39
<u>Tableau 2</u> : Pourcentage en poids de P4VP adsorbé sur la terre décolorante (5g) en fonction de la masse initiale de P4VP (masse de P4VP initiale dans 57ml de méthanol, temps de contact=24h).	41
<u>Tableau 3</u> : Coefficients d'extinction molaire en fonction du pH d'une solution d'Orange télon (C=50mg/L)	45
<u>Tableau 4</u> : Variation du pH après adsorption du colorant. Concentration initiale en colorant orange télon=50mg/L, masse de l'adsorbant=0.03g, volume de la solution de colorant=40mL temps d'agitation= 60min, T=295K	47
<u>Tableau 5</u> : Valeurs de pH_{PZC} . NaCl (concentration, Volume)) = (0,1 N, 50mL), $m_{TD,TD55}$ =30mg/L, T=295K	48
<u>Tableau 6</u> : Constantes du pseudo premier ordre et pseudo second ordre 30mg d'adsorbant, volume de la solution=40mL, concentration initiale en colorant=50mg/L à pH= 4.11, T=295K	55
<u>Tableau 7</u> : Constantes du modèle cinétique de la diffusion intraparticulaire. 0.03g d'adsorbant, volume de la solution=40mL, concentration initiale en colorant=50mg/L à pH= 4.11, T=295K	57
<u>Tableau 8</u> : Coefficients de Freundlich et de Langmuir pour l'adsorption du colorant l'orange télon, volume de la solution=40mL, masse=0.01g à pH= 4.11, temps= 60min, T= 295K	61
<u>Tableau 9</u> : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant orange télon sur la TD, les composites TD55 et TD155 (volume de la solution=40mL, concentration initiale en colorant=50mg/L, masse=0.01g à pH= 4.11, temps= 60min.	63
<u>Tableau 10</u> : Phase organique adsorbée après l'attaque chimique des argiles modifiées [6]	64

INTRODUCTION GENERALE

De nos jours, le colorant prend une place cruciale dans notre industrie, sa fabrication devient ainsi très importante. Malheureusement son application dans divers domaines tel : papeterie, cosmétique, agroalimentaire, textile, agriculture produits pharmaceutiques, ainsi que dans des diagnostics médicaux [1] génèrent une quantité considérable d'eaux usées. Le souci réside principalement dans la faible biodégradabilité des colorants car les différents traitements sont difficilement applicables, ceci entraîne alors une dégradation de l'environnement.

Chaque année et d'après notre Ministère de l'Environnement plus de 100 millions de mètre cube d'eaux usées contenant des colorants ont été rejetés en Algérie.

Le danger des colorants demeure dans leurs accumulations engendrant des conséquences graves sur les écosystèmes et par la suite sur la santé publique.

Durant les trois dernières décennies, plusieurs méthodes de traitement des eaux résiduaires ont été utilisées d'une manière sélective suivant le type d'industrie et le type de rejet. On peut citer, l'adsorption [2, 3], la coagulation-floculation [4], les traitements biologiques [5], la séparation membranaire [6] et l'oxydation chimique [7].

Les techniques d'adsorption ont connu un grand succès pour traiter les eaux colorées, éliminer les odeurs et les polluants organiques. Actuellement, le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé grâce à son pouvoir adsorbant mais son cout de préparation reste néanmoins très élevé ce qui limite son utilisation dans les pays en voie de développement.

Tout cela a encouragé la recherche à s'orienter vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins couteux et largement disponibles. En effet, la performance et l'efficacité de cette technique dépend, d'une façon prépondérante, de la nature du support utilisé comme adsorbant, son coût, son abondance, sa régénération, etc. [8, 9].

L'efficacité des argiles dans les processus de dépollution connaît elle aussi un grand succès. Son implication dans les processus d'adsorption concerne principalement les colorants cationiques [10] mais son utilisation reste quelques fois limitée. Pour remédier à cela, des polycations sont adsorbés à la surface des argiles pour une meilleure efficacité vis-à-vis des espèces anioniques notamment les colorants anioniques.

Le poly(4-vinylpyridine)(P4VP) et ses dérivées sont des polymères présentant de très grands intérêts de part le nombre important d'applications auxquelles ils ont donné lieu. Il affiche de très bonnes propriétés mécaniques et filmogènes. D'un point de vue chimique, c'est un excellent polymère complexant avec un caractère basique lui permettant de présenter des propriétés variables en fonction de l'acidité du milieu. Le P4VP a été utilisé pour la rétention des métaux lourds tels les ions du chrome hexavalent Cr(VI) [11].

L'introduction de polyélectrolytes tels que le poly(4-vinylpyridine) dans la structure des argiles en général et dans celle de la terre décolorante en particulier confère aux matériaux résultants de très bonnes propriétés. La stabilité chimique et thermique sont nettement améliorées. Les charges positives des polyvinylpyridiniums formées en milieu acide seront responsables de l'amélioration prononcée du pouvoir adsorbant envers les colorants anioniques.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'application de matériaux composites préparés à base de poly(4-vinylpyridine) (P4VP) et de terre décolorante à l'étude de leurs interactions avec un colorant textile l'orange télon.

Notre étude est une contribution encourageante à mieux comprendre un certain nombre de paramètres géant l'utilisation de composites dans le traitement des eaux.

Ce mémoire comporte trois principaux chapitres :

Dans le premier chapitre, quatre parties sont traitées

En premier lieux, nous présentons quelques généralités sur les colorants, leurs classifications et leurs utilisations et toxicité.

La deuxième partie présente une description théorique des matériaux à base d'argile et de poly(4-vinylpyridine).

La théorie sur l'adsorption sera décrite dans la troisième partie.

Quant à la quatrième partie elle traite les différentes études autour de ce sujet

Le chapitre II décrit l'ensemble des modes opératoires suivis lors de cette étude.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des différents résultats expérimentaux obtenus.

Et enfin, une conclusion générale récapitulera les principaux résultats obtenus au cours de ce travail.

References bibliographiques

- [1] Teng T.T and Low L.W, Removal of Dyes and Pigments from Industrial Effluents, Advances in Water Treatment and Pollution. 65-93 2012.
- [2] Rocher V, Siaugue J.M, Cabuil V, Bee A. Water Research. 42, 1290-1298, 2008.
- [3] Medjahed K, Tennouga L, Mansri A, Chetouani A, Hammouti B, Desbrières J. Res Chem Intermed. 39, 7, 3199-3208 2012.
- [4] Panswad T, Wongchaisuwan, S. Water Science and Technology. 18, 139-144, 1996.
- [5] Gopinath K.P, Murugesan S, Abraham J, Muthukumar K. Bioresource Technology. 100, 6295-6300, 2009.
- [6] Ciardelli, G, Corsi L, Marucci M. Resources. Conservation and Recycling. 31, 189-197, 2001.
- [7] Khadhraoui M, Trabelsi H, Ksibi M, Bouguerra S, Elleuch B. Journal of Hazardous Materials. 161, 9741981, 2009.
- [8] Barka N, Nounah A, Assabbane A, Aît Ichou A. COVAPHOS II. 4, 262-266 , 2006.
- [9] Albariji S, Alamine M, Kabli H, Lacherai A., El bourine A. C. R. chimie. 9, 1314-1321, 2006.
- [10] Murray H.H. Appl. Clay Sci. 17, 207-221, 2000
- [11] Mansri A., Benabadji K. I., François J. Désalination Journal. 245 95–107 2009.

CHAPITRE I
BIBLIOGRAPHIE

Partie 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES COLORANTS

I.1.1. Introduction sur les colorants :

Un colorant est une substance soluble utilisée pour donner une teinte ou une couleur à un objet ou une solution. Cette coloration peut se faire soit par adsorption du colorant sur l'objet soit par la réflexion de ce dernier ou par radiation lumineuse de longueur d'onde spécifique. Ses domaines d'application sont très vastes tel que le textile qui sera notre sujet d'étude.

Avant le premier colorant synthétique, on utilisait beaucoup les colorants naturels et leur nombre ne dépassait les trente. La mauvéine, premier colorant de synthèse (utilisé pour la soie et le coton), a été obtenu par Perkin en 1856. Ce qui a permis à la synthèse des colorants de connaître un grand développement. A ce jour, plusieurs milliers de colorants sont répertoriés et une classification était nécessaire [1]

Les propriétés de colorations d'un colorant résultent de l'affinité entre ce dernier et la fibre, leurs utilisations doivent répondre à des critères bien définis tel que la durée de vie ou la résistance à l'oxydation chimique (dans le cas du contact avec les détergents).

Ces colorants organiques ont la particularité de persister dans l'environnement et ne sont pas biodégradables. Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent des techniques de dépollution adaptées. Dans notre étude on va s'intéresser à l'adsorption du colorant textile l'Orange télon.

I.1.2. Types de colorants :

Les chromophores sont des groupes non saturés présentant des électrons et ou des doublets libres d'électrons et l'adsorption sélective de l'énergie de ces derniers est le résultat de la transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion.

Lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons est placé sur un système aromatique conjugué, la molécule absorbe alors dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées.

Le tableau suivant comporte les principaux groupes chromophores et auxochromes. Ils sont classés par intensité de couleur décroissante [2]

Tableau1 : Groupement chromophores et auxochromes

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Amine secondaire (-NHR)
Carbonyl (=C=O)	Amine tertiaire (-NR ₂)
Vinyl (-CH=CH-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

Dans la classification des colorants, on distingue deux classes :

- a) La première classe dépendant de la structure chimique
- b) La deuxième classe dépendant de la propriété de la couleur

On résume dans ce tableau les types de colorants les plus importants selon leurs structures chimiques :

Tableau2 : Classification chimique des colorants

Classification chimique	
Les colorants azoïques	Les colorants azoïques ont pour chromophore le groupe -N=N-. Suivant le nombre de chromophores azo rencontrés dans la molécule, on distingue les mono-azoïques, les bisazoïques et les polyazoïques.
Les colorants nitrés et nitrosés	Leur structure moléculaire est caractérisée par la présence d'un groupe nitro(-NO ₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés). Les colorants nitrosés sont synthétisés par l'action de l'acide nitreux sur les phénols, ils sont utilisés généralement en savonnerie pour leur bonne stabilité dans ce milieu.

Les colorants au soufre	Ils sont obtenus par la sulfuration de combinaisons organiques, insoluble dans l'eau mais peuvent être rendu soluble par addition de sulfure de sodium. Ils sont utilisés pour la teinture de coton.
Les colorants indigoïdes	Un colorant indigoïde est celui dont la coloration est une variante de l'indigo (bleu-violet). Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorants textiles et comme additifs en produits pharmaceutiques.
Les colorants anthraquinoniques	Les colorants anthraquinoniques ont une formule générale dérivée de l'anthracène, cette dernière montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino.
Les colorants 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, leur faculté de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie
Les colorants phtalocyanines	Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt). Parmi les phtalocyanines, le colorant le plus utilisé est la phtalocyanine de cuivre qui est le plus stable

Tableau3 : Classification tinctoriale des colorants

Classification tinctoriale	
Les colorants acides (anioniques)	Ce sont des composés dont la molécule comporte un ou plusieurs fonctions acides (-SO ₃ H et -COOH). Ils sont solubles dans l'eau, ils sont utilisés pour la teinture de la laine, de la soie, des fibres de polyamides et de poly acrylonitrile, la coloration des cuirs et du papier. L'interaction fibre/colorant est basée sur des liaisons secondaires telles que les forces de Van der Waals

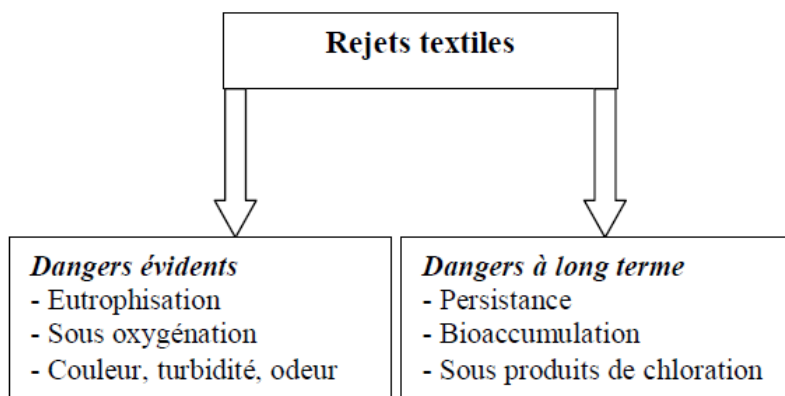
Les colorants basiques (cationiques)	Ce sont des matériaux cationiques contiennent un groupe amine quaternaire, et parfois un atome d'oxygène ou de soufre chargé positivement remplace l'azote. Ils sont des sels d'amines organiques, solubles dans l'eau, avec une excellente solidité sur les fibres acryliques et ne migrent pas facilement
Les colorants directs	Les colorants directs sont des colorants à caractères anioniques qui contiennent un ou plusieurs groupes de solubilisations (principalement des groupes acides sulfoniques et parfois sont remplacés par des groupes carboxyliques) qui sont ionisés en solution aqueuse. Ils sont solubles dans l'eau, et présentent une grande affinité pour les fibres cellulosiques
Les colorants à mordants	Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile
Les colorants dispersés	Ce sont des composés non ioniques, peu solubles dans l'eau et solubles dans les phases organiques des fibres dépourvues de groupements acides ou basiques (fibres synthétiques telles que polyester, polyamide, polyacrylonitril...). L'affinité colorant-fibre est le résultat de trois types d'interactions: liaisons hydrogène, interactions dipôle-dipôle, forces de Van der Waals.
Les colorants réactifs	Les colorants réactifs sont caractérisés par des groupements chimiques spécifiques capables de former des liaisons chimiques stables, covalentes et solides avec les fonctions hydroxyles de la cellulose et les NH ₂ et NH des polyamides, voire plus rarement avec les fonctions amines ou sulfures des protéines de la laine. L'énergie nécessaire pour casser cette liaison est similaire à celle nécessaire pour dégrader le support textile lui-même, ce

	qui explique la forte solidité au mouillé de ces colorants. Les colorants réactifs s'utilisent principalement pour la teinture de fibres cellulosiques telles que le coton et la viscose, mais ils s'utilisent de plus en plus pour la laine et le polyamide.
Les colorants à cuve	Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau, mais ils deviennent solubles après réduction en milieu alcalin, ils possèdent une excellente solidité et stabilité à la lumière et au lavage c'est pour cette raison qu'on les utilise comme pigments. Les colorants de cuve s'utilisent pour la teinture et l'impression du coton et de fibres cellulosiques, et on peut également les appliquer à la teinture des mélanges de polyamide et de polyester avec des fibres cellulosiques

I.1.3. Impact des rejets de colorants :

Pour une meilleure qualité de coloration des textiles, généralement les colorant sont utilisés en excès ce qui induit de grand rejet, et les eaux deviennent fortement contaminées à des concentrations très élevés, Ces rejets sont toxiques pour la majorité des organismes vivants. L'augmentation de la couleur rend l'eau impropre aux usages domestiques ou industriels. Ceci limite la croissance des plantes aquatiques, et entraîne des effets nuisibles sur le pouvoir d'autoépuration

Plusieurs phénomènes induits par les rejets teinturiers représentent des dangers pour l'environnement. On en distingue deux catégories



Types de rejet textiles

- **Eutrophisation** : Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable.

- **Sous-oxygénation** : La dégradation de 7 à 8 mg de matière organique contenue dans les rejets par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

- **Couleur, turbidité, odeur** : L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

- **Persistance**: Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradation biologique naturelle. Cette persistance est due principalement à leur réactivité chimique.

- **Bioaccumulation**: Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

- **Sous-produits de chloration (SPD)**: Le chlore utilisé pour éliminer les micro-organismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes pouvant atteindre plusieurs centaines de mg l^{-1} . Les SPD sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme.

I.1.4. Méthodes de traitement :

Plusieurs méthodes physiques, chimiques et biologiques ont été utilisées [3] :

- Physiques

- Méthode de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
- Adsorption
- Osmose inverse, filtration,
- Incinération.

- Chimiques

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tel que NaOCl, H₂O₂),
- Réduction (Na₂S₂O₄),
- Méthode complexométrique,
- Résine échangeuse d'ions.

- Biologiques

- Traitement aérobie,
- Traitement anaérobie

Cependant, ces méthodes présentent un coût très élevé de l'opération. Pour cela, plusieurs recherches se sont alors orientées vers des procédés de traitement moins chers utilisant les matériaux et des déchets agricoles, forestiers, microorganismes, etc. comme adsorbants [4]. L'utilisation de ces adsorbants offre des avantages considérables par rapport aux méthodes traditionnelles d'un point de vue environnemental.

**Partie 2 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES MATERIAUX A BASE D'ARGILE
ET DE POLY(4-VINYLPYRIDINE)**

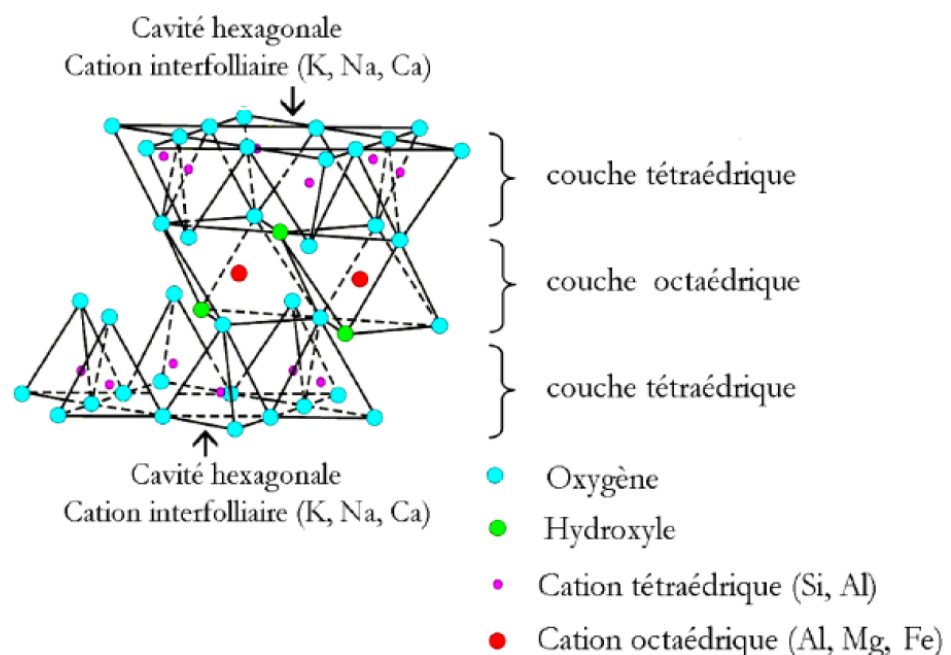
I.2.1. Les argiles :

I.2.1.1. Généralités sur les argiles :

Les argiles sont des roches silicatées en feuillet (phyllosilicates), riches en alumine et plus ou moins hydratées et dont la forme est généralement aplatie. Ils sont constitués de minéraux spécifiques dits : argileux, mais on trouve aussi des espèces dont les plus fréquentes comme la silice, des silicates non phylliteux, des oxydes, des hydroxydes cristallisés ou amorphes et des carbonates [5].

Elles se présentent sous forme de particules extrêmement fines (de l'ordre de 2 micromètres) de diamètre [6], ayant dans l'eau des propriétés colloïdales (dispersion, floculation, adsorption) et de fortes affinités avec l'eau (elle peut absorber près de la moitié de son volume mais n'en restituera que le 1/500 de ce dernier ce qu'il lui donne une bonne plasticité.

Les argiles confèrent aux sols des propriétés particulières qui sont dues à leur très petite taille, et à leurs structures en feuillets et à la charge négative qu'elles portent.

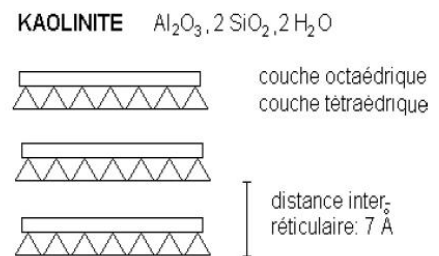
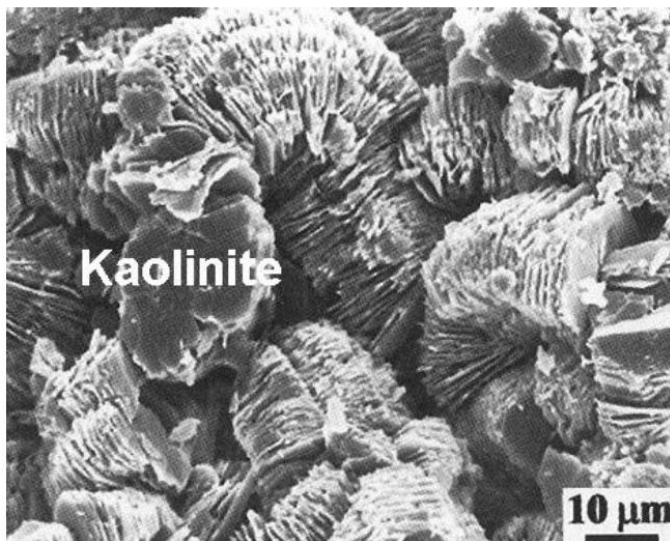


Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate

Les argiles sont classées en différents groupes de minéraux selon l'épaisseur de leurs feuillets [7].

- Groupe de minéraux à 7 Å :

Chacun de leur feuillet est constitué d'une couche de cations tétraédriques et une couche de cations octaédriques parmi ces minéraux il y a la kaolinite. On représente les schémas des motifs unitaires [7]

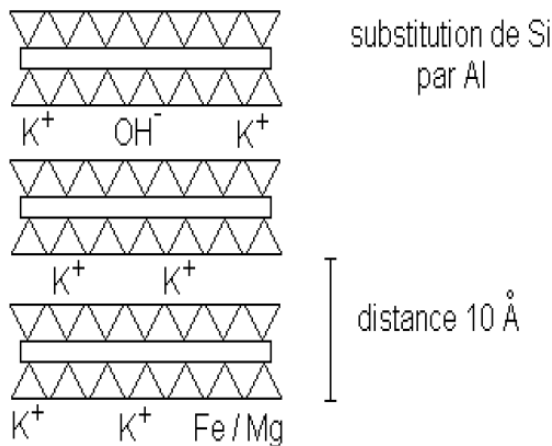


Structure de minérale argileuse « la kaolinite ».

- Groupe de minéraux à 10 Å :

Leur structure est un peu complexe que celui du groupe à 7 Å°, cela est dû à la présence d'une couche supplémentaire tétraédrique. Parmi ces minéraux, il y a les smectites (dont les montmorillonites) et les illites [8].

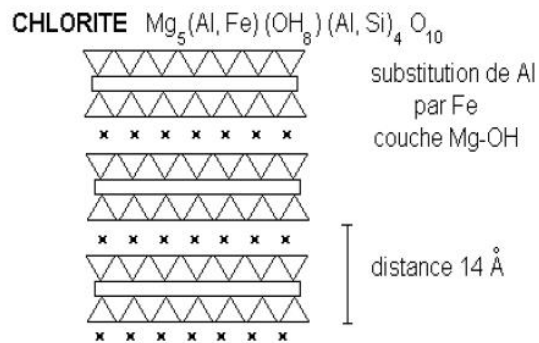
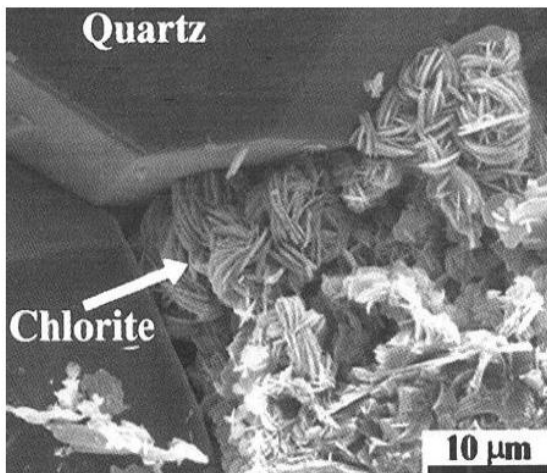
ILLITE $K Al_2(OH)_2, (Al Si_3(O, OH)_{10})$



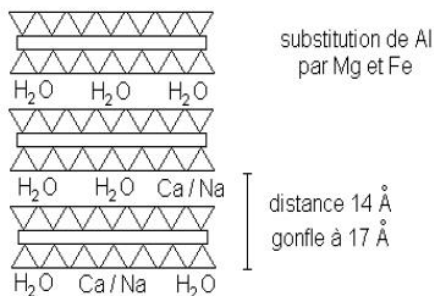
Structure de minérale argileuse (Illite).

- Groupe de minéraux à 14 Å :

Ce sont des argiles que l'on rencontre le plus souvent en forage, constituées de deux couches tétraédriques et deux couches octaédriques, parmi ces minéraux il y a les chlorites [9].



SMECTITES $2 Al_2O_3, 8 SiO_2, 2 H_2O, n H_2O$
(Montmorillonite) $(Mg, Ca) O, Al_2O_3, 5 SiO_2, n H_2O$



Structure de minéraux argileux « Chlorite, la montmorillonite ».

I.2.1.2. La terre décolorante :

Les termes, bentonite acide activée ou terres décolorantes, sont utilisés pour désigner des argiles qui, dans leur état naturel ou après activation chimique, possèdent la capacité d'adsorber les matières colorantes des huiles. Il existe trois types principaux de terres décolorantes : terres à foulon, terres activées et la bauxite activée. Les terres à foulon sont des argiles naturellement actives composées d'un certain nombre de silicates posés tels que la bentonite. Ces minerais montrent une capacité élevée d'adsorption due à leur surface élevée. Les argiles activées à l'acide sont d'origine bentonitique. Ces types de bentonite possèdent une faible activité naturelle mais sont facilement activables par un traitement avec des acides minéraux. Ces argiles activées à l'acide possèdent, en général, un pouvoir décolorant supérieur aux meilleures qualités de terres à foulon. Les argiles activées à l'acide diffèrent des terres à foulon par leur apparence, en général, cireuse et par leur désintégration rapide dans l'eau, Si l'échangeur naturel cation - bentonite est traité avec l'acide, le cation entre les couches de cristal montmorillonite est remplacé par les protons de l'acide.



Le traitement acide d'une bentonite fait diminuer la distance interfoliaire puisque les ions se trouvant entre les feuillets sont remplacés par protons H^+ qui sont moins volumineux que les cations échangeables. Par contre, la surface spécifique des grains de la bentonite augmente remarquablement par traitement acide [10].

La bauxite activée est le produit d'un minerai de bauxite traité à la chaleur qui, à son état naturel, possède très peu d'activité naturelle.

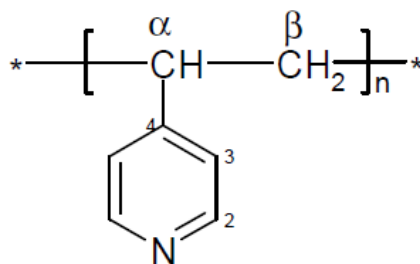
I.2.2. Rappels sur les poly4vinylpyridines (P4VP)(S)

I.2.2.1. Introduction

Les polymères sont de grosses molécules dont l'omniprésence dans la vie quotidienne justifie l'étude. Les peintures ou les matériaux plastiques sont des polymères ayant des propriétés certes très différentes, mais qui sont toutes dues à la structure des chaînes macromoléculaires très longues.

La chimie des polymères consiste à l'étude des propriétés locales (à l'échelle des molécules) qui dépendent fortement de leur nature chimique. Tandis que la physique des polymères décrit ces propriétés: solubilité, configuration, élasticité, viscosité, etc.

La macromolécule est une séquence d'un nombre élevé de groupes chimiques liés entre eux dans une chaîne par des liaisons covalentes. (n est le degré de polymérisation)



Structure des poly (4-vinylpyridine) (s)

Les Poly(vinylpyridine)(s) (PVP)(s) ont des propriétés intéressantes grâce à l'atome d'azote du noyau pyridinique. Le caractère basique de cet atome rend possible diverses réactions sur les poly(vinylpyridine)(s).

I.2.2.2. Polymérisations des vinylpyridines

La polymérisation des vinylpyridines se fait par voie anionique ou radicalaire. La structure et l'état électronique de la vinylpyridine ressemblent à ceux du styrène. Cependant, la présence de l'azote sur la vinylpyridine, introduit un facteur compliqué dans la polymérisation. Ainsi, la polymérisation cationique ne peut pas leur être appliquée à cause de leur caractère basique désactivant les catalyseurs cationiques.

a) Polymérisation radicalaire

La polymérisation radicalaire des monomères vinyliques est une réaction en chaîne. Elle est amorcée par une espèce réactive R' produite à partir d'un composé I appelé initiateur :



Cette espèce réactive est un radical libre pour la polymérisation radicalaire. Il se fixe sur une molécule de monomère au niveau de la liaison (C = C) pour former un nouveau radical. Ce processus se répète et permet l'addition successive de nombreuses molécules de monomères sur la chaîne radicalaire en croissance. Ceci constitue la phase de propagation. A un moment donné, la croissance de la chaîne se termine par la disparition du centre réactif radicalaire.

b) Polymérisation anionique ou par coordination

Les vinylpyridines (VP) se polymérisent aussi par voie anionique. Ils se polymérisent également par coordination. Si la position de l'atome d'azote dans le cycle des VP est sans influence sur la technique anionique, elle devient un facteur déterminant l'efficacité de la

technique de coordination. En effet, la position de l'azote dans la 2VP favorise la polymérisation par coordination en présence des métaux tels que le magnésium, le béryllium et le lithium. La polymérisation du 4-vinylpyridine par cette technique est très difficile à cause de l'éloignement des atomes d'azote du groupe vinyle induisant une très faible coordination des métaux par le monomère 4VP [11].

I.2.2.3. Applications

L'application importante du poly(4-vinylpyridine) repose sur son utilisation comme polymère support dans des réactions catalytiques d'oxydation et de réduction [12]. Nous pouvons fabriquer des membranes à base des P4VP. Ces derniers ont une excellente stabilité thermique (décomposition thermique entre 270 et 350 °C) et une très bonne conductivité [13].

Des poly(4-vinylpyridine)(s) réticulés par le 1,4-dibromobutane ont été greffés sur du charbon noir et utilisés comme adsorbants d'humidité [14].

Les copolymères dérivés des VP ont des utilisations dans les produits synthétiques, dans les caoutchoucs et dans la teinture des fibres acryliques. Les polyélectrolytes à bases des vinylpyridines sont utilisés comme échangeurs d'ions, flocculants ou émulsifiants [15]. Les copolymères VP-acide acrylique ou acide méthacrylique ont été utilisés dans l'industrie pharmaceutique [16].

I.2.3. Rappel sur les composites :

I.2.3.1. Introduction :

Les argiles de type bentonite sont très utilisés dans de nombreux produits industriels tels que les céramiques, les peintures, les revêtements... etc. L'adsorption de macromolécules sur la surface de ces matériaux modifie leurs propriétés et leur donne un grand pouvoir d'adsorption pour la rétention des déchets de polymère et de colorants. Leurs coûts sont plus faibles que ceux des adsorbants habituels tels que le charbon actif.

La modification des argiles par les polymères suscite un très grand intérêt puisque les suspensions d'argile sont des adsorbants très efficaces pour les polymères présents dans les déchets liquides [17]. L'utilisation des argiles a fait l'objet de plusieurs études. La rétention des colorants par les argiles a été très étudiée [18] L'adsorption ou l'enrobage des polymères neutres par des supports minéraux (gel de silice, alumine, etc..) ont été largement étudiés [19]. Par contre, les études portant sur la modification des bentonites utilisant des polymères organiques sont relativement nouvelles [20-21].

Dans ce travail, nous allons nous intéresser à la préparation de composites terre décolorante/poly(4-vinylpyridine) et leur application dans l'adsorption d'un colorant textile l'orange de Téton.

I.2.3.2. Composite terre décolorante/Poly(4vinylpyridine) :

Les matériaux composites (terre décolorante/P4VP) sont obtenus par adsorption de la macromolécule sur la surface de l'argile

L'adsorption du P4VP sur l'argile traitée a un caractère cationique dans une solution aqueuse par formation de sel pyridinium. Les interactions électrostatiques entre les espèces anioniques du colorant et ceux cationiques du polymère seront favorisées

On expliquera le mode de synthèse dans le chapitre qui va suivre.

Partie 3 : THEORIE SUR L'ADSORPTION

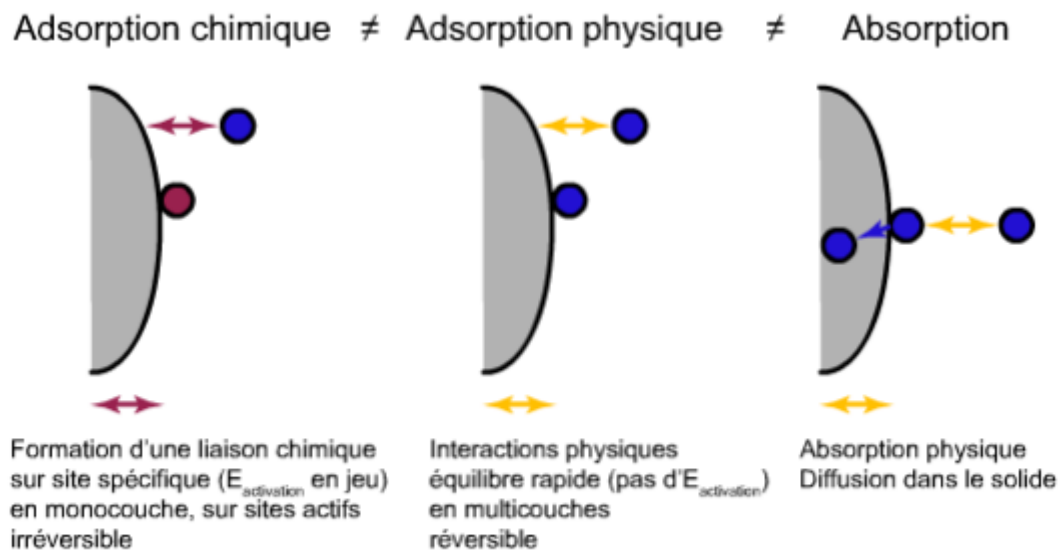
I.3.1. Définition et historique :

L'adsorption est un phénomène dans lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption. De plus, l'adsorption est un phénomène spontané et se produit dès qu'une surface solide est mise en contact avec un gaz ou un liquide, il est le principe de base de procédés de séparation [22].

Elle a été utilisée dès l'Antiquité où les propriétés adsorbantes des argiles ou des charbons étaient déjà connues, pour la purification d'huiles ou la désalinisation d'eau par exemple [23], le terme « adsorption » va être introduit par Kayser en 1881.

I.3.2. Types d'adsorption :

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule sur la surface d'un solide ont permis de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique [24, 25].



Représentation de l'adsorption et de l'absorption.

- Adsorption physique :

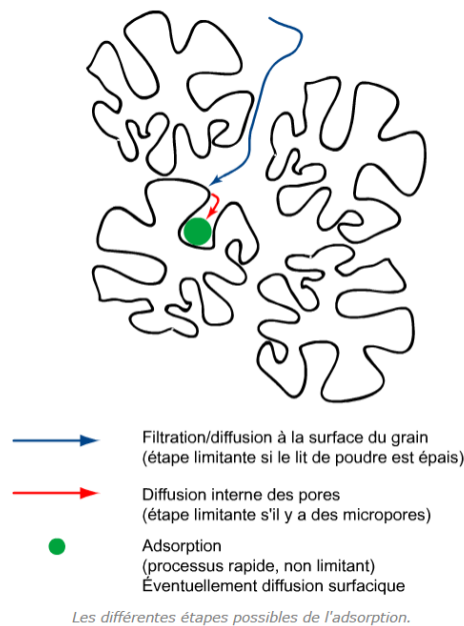
L'adsorption physique se fait par des forces d'interactions physiques de nature électrostatique de type Van Der Waals [26]. Elle se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible.

- Adsorption chimique :

Lors de l'adsorption chimique ou « sorption », il y a réaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat. Elle est aussi favorisée à température élevée. L'énergie mise en jeu est alors une énergie de liaison et le processus est moins réversible, voire irréversible.

I.3.3. Mécanisme d'adsorption :

Si l'adsorption de l'adsorbat se fait sur un solide à la fois finement divisé et ayant une porosité interne, elle se décompose suivant différentes étapes schématisées ci-après :



I.3.4. Calcul des quantités adsorbées :

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

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

Avec, q : 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_e : concentrations à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

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_e) en fonction de (C_e) [27].

Le taux de fixation (adsorption) du colorant sur l'adsorbant est calculé par la formule suivante :

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

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

C₀ : Concentration initiale.

C_t : Concentration de colorant après fixation au temps t.

I.3.5. Modèles cinétiques d'adsorption :

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide-solide où sont localisées toutes les résistances au transfert. L'équation fondamentale est celle qui régit les phénomènes de transfert de matière en général entre deux phases, en exprimant le flux d'adsorption proportionnellement à l'écart entre la quantité adsorbée q à l'instant t et la quantité adsorbée à l'équilibre q_e. Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption. Nous avons utilisé dans cette étude, les lois cinétiques du modèle de pseudo premier ordre, du pseudo second ordre et de la diffusion intra-particulaire.

Les formes linéaires du modèle du pseudo premier ordre et pseudo second ordre sont exprimés par les équations suivantes respectivement :

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

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

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

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

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

Les constantes de vitesse d'adsorption du colorant sur les différents adsorbants pour les deux modèles sont déterminées graphiquement.

Généralement trois étapes sont impliquées durant le processus d'adsorption par l'adsorbant poreux : i) transfert de la molécule adsorbée du sein de la solution à la surface externe de l'adsorbant (diffusion externe), ii) pénétration de la molécule adsorbée à l'intérieur

des pores de l'adsorbant (diffusion intra particule, dans les pores), iii) adsorption de la molécule sur la surface interne de pore [28].

A partir de la seconde loi de Fick, Weber et Morris [29] ont indiqué que dans le cas où l'adsorption est influencée par la diffusion intra-particulaire, la rétention d'un adsorbat (q_t) varie linéairement avec $t^{1/2}$, selon l'équation :

$$q_t = K_{id} * t^{\frac{1}{2}} + C$$

Avec :

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

C : constante (mg/g)

I.3.6. Thermodynamique d'adsorption :

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un processus thermique, soit exothermique ou endothermique. La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. La chaleur d'adsorption (ΔH) est donnée par la relation de Van't Hoff :

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

Avec :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e}$$

K_d : constante de distribution (L/g)

ΔH : Variation de l'Enthalpie (KJ/mole) ; ΔS variation de l'Entropie (J/mole K)

C_0 : concentration initiale de l'adsorbât (mg/L), C_e : concentration de l'adsorbât à l'équilibre (mg/L)

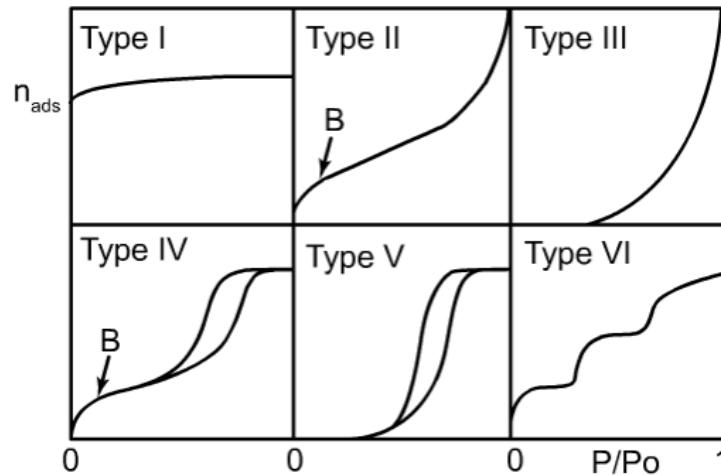
T : température absolue (K).

I.3.7. Isothermes et classification :

On parle d'isothermes d'adsorption pour une série de points donnant la quantité adsorbée sur un solide en fonction de la pression ou concentration, à température maintenue constante. C'est en 1907 que la 1^{ère} relation décrivant une courbe d'adsorption est proposée par Freundlich.

Puis les études théoriques d'interprétation de données d'adsorption vont se succéder avec Zsigmondy (1911), Polanyi (1914), Langmuir (1916).

L'isotherme d'adsorption est le reflet des interactions entre un solide et un adsorbat. On admet généralement la classification suivante :



Classification généralement admise des isothermes d'adsorption/désorption.

Le point B correspondant au remplissage d'une monocouche

- Type I : présence d'un plateau horizontal jusqu'à saturation $P/P_o=1$. Ce type d'isotherme est caractérisé par le remplissage de micropores à faibles pressions relatives, souvent décrit par une isotherme de Langmuir. Ici, il peut y avoir de fortes interactions en jeu (éventuellement chimisorption). C'est une adsorption essentiellement monomoléculaire. (En monocouche)

- Type II : ces isothermes sont très répandues, pour des solides non poreux ou macroporeux. Le fait qu'il n'y ait pas de point B clairement identifiable, et une montée continue de la quantité adsorbée est le signe d'une hétérogénéité énergétique de la surface vis à vis des interactions adsorbat/adsorbant. Contrairement au cas où un point B est identifiable, ici il y a superposition de l'adsorption monocouche et multicouche.

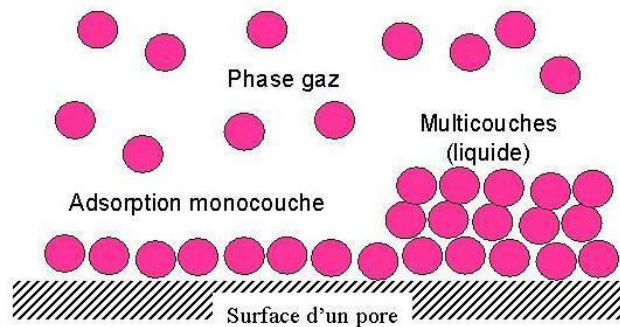
On distingue le type IIa qui est une isotherme réversible sur une surface externe stable et le type IIb qui peut être obtenu pour des agrégats ou des particules en feuillets présentant des pores en fentes non stables.

- Type III : ces isothermes correspondent à des solides non poreux ou macroporeux, caractéristiques de faibles interactions adsorbat/adsorbant comparées aux interactions adsorbant/adsorbant (surface/surface). L'adsorption est plus facile sur la première couche adsorbée que sur la surface. La constante C de la théorie BET reste inférieurs à 2.

- **Type IV** : Ici il y a remplissage de mésopores et condensation capillaire dans les pores. Ce type d'isotherme peut présenter différents types d'hystérèses : H1 (type IVa) où les branches d'adsorption et de désorption sont quasiment parallèles, H2 (type IVb) où la branche de désorption présente une plus grande pente que la branche d'adsorption. Le type IVc, peu fréquent, ne présente pas d'hystérèse et est complètement réversible ; il serait dû à des pores cylindriques, monodisperses.

- **Type V** : Ici il y a remplissage de mésopores et condensation capillaire dans les pores, comme pour le type IV, mais les interactions adsorbat/adsorbant sont plus faibles.

- **Type VI** : Ce type d'isotherme en « marches » est très rare : il ne se rencontre que pour des surfaces très homogènes.



Adsorption en monocouche et en multicouche

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

classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.

I.3.8. Modèle d'adsorption :

- Modélé de Langmuir :

C'est un modèle simple et largement utilisé. Il est basé sur les hypothèses suivantes :

- l'espèce adsorbée est située sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée).
- chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée.
- l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées).

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'adsorbat en phase liquide :

$$q_e = q_m \times K_L \times C_e$$

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 .

Par ailleurs, la linéarisation de la fonction de saturation par passage aux inverses donne :

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

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

D'après le paramètre d'équilibre R_L , définit comme suit [30] :

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L \times C_0)}$$

Ou :

C_0 : la concentration à q_e .

Si $R_L = 0$ l'isotherme est irréversible

Si ($0 < R_L < 1$) alors elle est favorable

Si ($R_L = 1$) elle est linéaire

Et si ($R_L > 1$) elle est défavorable.

- Modèle de Freundlich :

Il s'agit d'une équation qui est souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface d'un adsorbant. Elle se présente sous la forme :

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n}$$

Les valeurs du paramètre d'intensité, n , indiquent la déviation de l'isotherme d'adsorption de la linéarité :

- Lorsque $n=1$, l'adsorption est linéaire, c'est à dire que les sites sont homogènes et qu'il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées.

- Lorsque $n > 1$, l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent.

- Et lorsque $n < 1$, l'adsorption n'est pas favorable, les liaisons d'adsorption deviennent faibles et la capacité d'adsorption diminue [31].

La linéarisation par changement d'échelle de la relation de Freundlich conduit à l'équation suivante :

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

Il s'agit de l'équation d'une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log K_F$. L'extrapolation de cette équation pour $C = C_0$, à condition que $C_0 = \text{Constante}$, (concentration initiale en soluté), donne la capacité ultime d'adsorption (q_m) dans le domaine de concentration étudiée.

I.3.9. Paramètres influençant l'adsorption :

La capacité d'adsorption d'un matériau est influencée par les propriétés physicochimiques de l'adsorbant (surface spécifique, granulométrie, fonctions de surface, porosité...), de l'adsorbat (concentration dans la solution, solubilité, taille, fonctions chimiques présentes, compétition entre les différentes molécules...) et celles du milieu (force ionique, pH, température, agitation, caractéristiques hydrodynamiques...) [32].

Partie 4 : ETUDES SUR LE SUJET

Medjahed et al [33] ont utilisé des copolymères à base de poly(4-vinylpyridine) de différentes tailles quaternisés par le bromodécane pour la rétention du colorant textile, le bleu basique. Ils ont montré que le taux d'interaction du colorant atteint son maximum pour un rapport (colorant / polymère) égal à $7,16 \times 10^{-4}$ et dans un temps de contact de 06 heures.

B. Bouras et al [34] ont utilisé le composite AMVP-FB25* pour la rétention du colorant bleu d'aniline. Le taux de rétention composite/colorant était de 69.31mg/g après 50minutes de contact pour une masse de composite de 2.34 g dans un volume de 2600 mL de solution de colorant de concentration 70mg/L et à un pH de 6.71.

*(1 g de copolymère poly(acrylamide-co-4-vinylpyridine) + 5g de charbon actif FB25)

Deux types de composites à base de chitosane et de bentonite sodique ont été préparés [35]. Une étude comparative a été faite entre le chitosane, le composite bentonite sodique-chitosane et bentonite sodique-chitosane modifié. Les capacités de rétention maximales pour le colorant orange télon étaient de 259, 1293 et 591 mg/g pour les trois systèmes respectivement.

Le temps maximal pour ces rétentions était de 640, 360, 120 et 60 minutes sur les différents adsorbants bentonite sodique-chitosane, chitosane, bentonite sodique-chitosane modifié et bentonite sodique respectivement dans une solution à pH=6.2 pour une masse de composite de 0.01g.

D'autres auteurs ont utilisé deux sortes de polymère poly(4-vinylpyridine) alkylbromé pour l'adsorption du colorant orange télon. Les quantités adsorbées après 15min de contact étaient de 36mg/g et de 32mg/g pour le P4VP-C₈Br et le P4VP-C₁₂Br respectivement [36].

References bibliographiques:

- [1] Booth G, Zollinge H R, McLaren H, Sharples W G, Westwell A. "Dyes, General Survey», in Ulmann's encyclopedia of industrial chemistry, VCH, Weinheim. A9,79, 1986.
- [2] INRS « Dermatoses professionnelles aux colorants », Document pour le médecin de travail. N°100, 4ème trimestre 2004.
- [3] Barclay S, Buckley C, Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production. The pollution research group, Water research Commission. 1, 2000.
- [4] Benaïssa E. Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textile ar certain matériaux déchet d'origine naturel. Mémoire de Master, Université de Tlemcen, 2012.
- [5] Caillère S, Hénin S, Rautureau M. Minéralogie des argiles, MassonetCie, 1, 1982.
- [6] Millot G. Géologie des Argiles, altérations, sédimentologie, géochimie, Masson. 47, 387-388, 1954.
- [7] Güven N. Smectites, in hydrous phyllosilicates (exclusive of micas), Rev. Mineral. 19, 497– 559 1988
- [8] Bendou S. Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, mémoire de magister, Université de Boumerdes, 2009
- [9] Hernandez G M, Etude Expérimentale de la sorption d'eau et du gonflement des argiles par Microscopie à Balayage Environnementale (ESEM) Et l'analyse digitale d'images, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg 2002
- [10] Benabadji I K, préparation des nouveaux matériaux P4VP-bentonite application à la rétention des métaux lourds, thèse doctorat, Université Tlemcen, 2009
- [11] Rouge M D, Sigwalt P, Eur. Polym. J 3 85, 1967
- [12] Frechet, J. Polym Prepr Am Chem Soc. Div Polym Chem, 24, 340, (1983)
- [13] Kerres J , Andreas U, Meier F, Haring T. Solid State Ionics, 125, 243, (1999)
- [14] Yang L, Honga L, Yousi C, Wang H, Lu H and Yang M , Sensors and Actuators., B 123, 554, 2007.
- [15] yluk W , J. Polym Sci 1969, 6 (A-2), 2009.

- [16] Shyluk W , J. Polym Sci, 7 (A-2), 27,1969.
- [17] Billingham J, Breen C, Rawson J O, J. Yarwood and B. E. Mann, J. Colloid Int. Science. 193, 183–189, 1997.
- [18] Özcan SafaA, Erdem B and Özcan A, J. Hazard. Mater. B133, 154-161 2006.
- [19] Gailliez-Degremont E, Bacquet M, Laureyns J, Morcellet M J Appl Polym Sci. 65, 871–882, 1997
- [20] Oztekin N, Alemdar A, Gungor N and Erim, F B Lett. 55, 73-76 2002.
- [21] Churchman Jock G Sci. 21, 177-189, 2002.
- [22] Support de cours école des mines d'albi
- [23] Rouquerol F, Rouquerol J, Sing K, Academic Press, London, 1,467 pp 1998
- [24] M. El Azzouzi , Persistance, mobilite et photodegradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau, thèse de doctorat université de Mohammed V Rbat 1999
- [25] R. Desjardins, Le traitement des eaux 2^{eme} Edition revue 1990.
- [26] H. Montacer, Contribution à l'étude du devenir de la Therbutylazine dans le sol et l'eau 1999.
- [27] Ma, J Yu F, Zhou L, Jin L, Yang M X, Luan J S, Tang Y H, Fan H B, Yuan Z W, Chen J H.. Appl. Mater. Interfaces 4, 5749-5760, 2012
- [28] Djab M , "Modification de la bentonite par des sels de Bis imidazolium – Applications à l'adsorption d'un colorant textile (Orange Téton) ", Mémoire de Master, Université de Tlemcen, 28, 2012.
- [29] W. J. Neber, J.C. Morris, Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution J-Sanitary Eng. Division 89(1963) 31-60.
- [30] Ahmad M A, Rahman N K. Chem. Eng. J. 170 154-161, 2011.
- [31] HASNAIN M I, SIEWLANG L, FARIDHA A, ASAARI H, HAMIDI A , AZAM RAMLI N, DHAS A. 74, 2, 446-453, 2007.
- [32] Abouzaid A, "Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile", Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, 2001.

[33] Medjahed K, Tennouga L, Mansri A, Chetouani A, Hammouti B, Desbrières, Res Chem Intermed, 39, 7, 3199-3208, 2012.

[34] Bouras B nouveaux copolymères poly(acrylamide-co-4-vinylpyridine) - propriétés et applications, thèse de doctorat, université de Tlemcen 2013

[35] Benali A préparation des composites argile-chitosane, application à la rétention des colorants, mémoire de master, université de Tlemcen 2013

[36] Heddi D Interaction des copolymères P4VP-alkylbromé avec les colorants textiles, mémoire de master, université de Tlemcen 2013

CHAPITRE II
MATERIELS ET
METHODES

II.1. Matériels :

II.1.1. Petit matériel :

- 1- Verrerie de laboratoire : fioles jaugées, béchers, pipettes, tubes à essai, éprouvettes, flacons, cristallisoirs ...
- 2- Thermomètre
- 3- Cuve pour le spectrophotomètre
- 4- Chronomètre

II.1.2. Appareillage :

- 1- Spectrophotomètre Infrarouge FT-IR de marque Agilent Technologies Cary 600 Serie Spectrometer
- 2- Balance de précision, de marque Sartorius, modèle BP211D
- 3- Spectrophotomètre UV-Visible de marque OPTIZEN 1412V
- 4- Centrifugeuse de marque Hettich
- 5- Agitateur magnétique chauffant de marque Ika, laboratechnik, modèle D79219.
- 6- Multi agitateur a huit postes de marque WiseStar, modèle MS-MP8
- 7- pH mètre, de marque OHAUS strater 2C
- 8- Étuve de marque Haier HRDP-modèle 150AB

II.1.3. Produits utilisés :

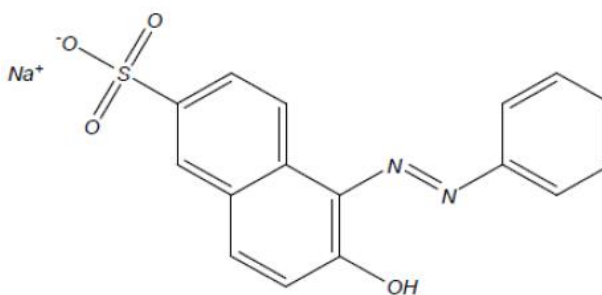
- 1- Acide chlorhydrique HCl
- 2- Hydroxyde de sodium (NaOH) (Riedel-de Haen)
- 3- Chlorure de Sodium (NaCl)
- 4- La terre décolorante (TD) obtenue le traitement industriel de la bentonite de forage par une solution d'acide sulfurique concentré.
- 5- Les composites TD55 et TD155.
- 6- Orange télon : origine de la société BENEMA (Suisse) et fournit par l'usine de textile SOITEX (Tlemcen). C'est un colorant acide sous forme de sel (poudre très fine) soluble dans l'eau grâce aux groupements sulfonates qui rend les molécules anioniques en milieux aqueux. Il est destiné à la teinture des fibres textiles et particulièrement les polyamides.

Nom UIPAC : Sel Monosodique Hydroxy-6 (Phenylazo)-5 Naphtalene Sulfonique
acide

Formule brute : $C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$

Masse molaire : 350,32 g/mol

Etat physique : poudre orange



Structure chimique de l'orange télon

II.2. Méthodes :

II.2. 1. Préparation des adsorbants :

Les adsorbants TD, TD55 et TD155 utilisés ont été préparés au laboratoire dans un précédent travail [1]

ACTIVATION ACIDE DE LA BENTONITE POUR L'OBTENTION DE LA TERRE DECOLORANTE :

Le procédé d'activation consiste à mettre 5g de bentonite dans l'acide sulfurique 0.1N durant 4 heures d'agitation (500tr/min) à une température ambiante. Après filtration, le produit est lavé quatre fois avec l'eau distillée afin d'éliminer l'acide résiduaire, séché à une température de 60°C pendant 12heures et enfin broyé pour avoir des particules très fines.

PROCESSUS D'ADSORPTION DU P4VP SUR LES ARGILES :

Comme exemple de la préparation des supports argile/polymère, on peut citer le mode opératoire suivant : dans un ballon de 100mL, muni d'une agitation magnétique et à température ambiante, introduire sous flux d'azote 5g de bentonite dans 50mL de méthanol distillé. Une masse de 0.5g de P4VP est préalablement dissoute sous flux d'azote dans 7mL de méthanol. Cette solution est ajoutée goutte à goutte à la suspension de bentonite. Le mélange solution de polymère et suspension de bentonite est agité pendant 24h. Il est ensuite précipité 3 fois dans l'éther, filtré et enfin séché à 75°C pendant 24h.

La nomenclature de ces supports est faite suivant la quantité de bentonite utilisée suivie des quantités de P4VP respectivement (exemple, TD 5-0.5 veut dire 5g de TD enrobée en présence de 0.5 g de P4VP).

II.2. 2. Adsorption du colorant orange télon :

Préparation des solutions de colorants et détermination de la valeur de l'absorbance :

Afin d'étudier les différents effets pour déterminer les conditions optimales pour une meilleur adsorption, des solutions de colorant ont été préparées par dilution de la solution mère de 1g/L préalablement préparée. La solution de concentration de 1g/L a été préparée par dissolution de 250mg de colorant orange télon dans 250mL d'eau bidistillée.

Pour déterminer la quantité de colorant orange télon retenue en fonction du temps, on doit doser par spectrophotométrie visible la solution après l'interaction avec les différents adsorbants. Pour ce fait, le mélange adsorbant/solution de colorant est centrifugé à 4000 tr/min pendant 10 minutes. Le surnageant est récupéré et son absorbance est mesurée à la longueur d'onde d'absorption maximale.

Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}) :

a- A différents pH :

Un spectre visible a été établi sur une solution de colorant orange télon de concentrations de 50 mg/L en variant les pH des solutions (de 2.2 à 9.4). Les spectres obtenus sont présentés dans la partie résultats et discussions, et les longueurs d'onde d'absorption maximales ont été déterminées.

b- A différentes concentrations :

Un spectre visible a été établi sur une série solutions de colorant orange télon de pH 6.11 en variant les concentrations initiales en colorant (de 50mg/L a 100mg/L). Les spectres obtenus sont présentés dans la partie résultats et discussions, et les longueurs d'onde d'absorption maximales ont été déterminées.

Vérification de la loi de Beer-Lambert :

Plusieurs courbes d'étalonnage à différents pH (4, 6 et 8) ont été établies, les absorbances de solutions de colorant à différentes concentrations ont été mesurées à la longueur d'onde maximale $\lambda_{max}=492nm$, et les droites ont été tracées suivant l'équation de la loi de Beer-Lambert $A = \epsilon C l$.

A partir des droites, les coefficients d'extinction molaire ont été calculés.

Effet du pH :

a- Influence des adsorbants sur le pH de la solution de colorant :

Pour voir l'influence du pH sur la structure des molécules de colorant, 10mg d'adsorbant (TD ou TD 55) est mélangé avec 40mL d'une solution de colorant de concentration de 50mg/L. Le pH a été ajusté à 4.11. Après 1h d'agitation le pH de la solution est mesuré.

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

Les pH de charges nulles permettent une estimation de la charge de surface portée par les adsorbants et par conséquent, peut conduire à une interprétation des résultats obtenus lors de l'adsorption des polluants organiques et inorganiques. Pour ce fait, 100mL d'une solution de chlorure de sodium (NaCl 0.1N) sont ajoutés à 30mg d'adsorbant (TD et TD55) à des pH variant de 1 à 12. Après 60 minutes d'agitation, le pH final est mesuré et la courbe $pH=f(pH_{\text{final}}-pH_{\text{initial}})$ est représentée dans le chapitre résultats et discussions.

c- Effet du pH sur la capacité d'adsorption :

Afin d'étudier l'influence du pH des solutions de colorant orange télon sur l'adsorption, une concentration de 50 mg/L en colorant avec un volume de 40 mL sont mis en contact avec 30 mg d'adsorbant. Le pH des solutions de colorant a été varié entre 2 et 9 en utilisant une solution de soude NaOH à (0,1M ou 1M) ou une solution d'acide chlorhydrique HCl à (1M ou 0,1M). Pendant les expériences, nous avons respecté les temps d'équilibres de 3 heures pour les interactions du colorant avec la terre décolorante seule et les deux composites.

Cinétique d'absorption du colorant orange de télon :

L'estimation du temps de contact pour avoir un équilibre d'interaction entre le colorant orange télon et les différents composites a été réalisé. Un volume de 40mL de solution de colorant orange télon de concentration de 50mg/L à pH=4.11 a été mis en contact avec 30mg d'adsorbant pendant 2min, 5min, 10min, 15min, 20min, 30min, 45min, 1h, 3h et 5h.

Effet de la masse :

Afin d'étudier l'influence de la masse sur l'absorption, des masses de 10mg 30mg 50mg 70mg et 100mg ont été mise en contact avec 40mL d'une solution de colorant orange télon de 50mg/L pendant 1 heure à pH=4.11.

Effet de la concentration initiale en colorant :

Les concentrations du colorant et de l'adsorbant sont des facteurs très importants pour une adsorption efficace. Pour démontrer l'effet de la concentration du colorant sur l'adsorption, des expériences ont été effectuées à différentes concentrations en colorant, elles étaient comprises entre 10 et 240 mg/L avec un volume de 40 mL. Le pH des solutions a été ajusté à 4.11.

Effet de la température :

La température a un rôle essentiel dans la détermination des chaleurs d'adsorption du colorant sur l'adsorbant, Après la détermination du temps de contact à l'équilibre, le pH du milieu et la masse d'adsorbant utilisé, les températures 22°C, 35°C, 45°C, et 55°C ont été choisis pour voir l'influence de la température sur l'adsorption de l'orange de télon sur les différents adsorbants. Les conditions opératoires suivantes ont été suivies : Volume de la solution de colorant 40mL, masse d'adsorbant 10mg, temps de contact 60 minutes et pH=4.11. Les grandeurs, énergie libre, entropie et la chaleur d'adsorption ont été calculées.

Régénération des adsorbants :

Les composites préparés peuvent être utilisés plusieurs fois pour l'adsorption. 200mg d'adsorbant sont mélangés avec 100mL d'une solution de colorant orange télon de concentration de 50mg/L pendant 2 heures. Après centrifugation, le surnageant est dosé et le solide est lavé en utilisant 100mL d'une solution d'acide chlorhydrique HCl (0.5M) suivi d'un lavage avec 100mL d'eau bidistillée. Après chaque expérience d'adsorption, les adsorbants sont séchés à l'étuve à 80°C pendant 24 h et pesés pour les expériences prochaines. Cette opération a été refaite jusqu'à épuisement des capacités d'adsorption.

Reference bibliographique:

[1] Bacquet Martel B, Morcellet B, Benabadji K I, Medjahed K, Mansri A, Meniai A H, Bencheikh Lehocine M. J. Materials Letters. 58 (2004) 455– 459

CHAPITRE III
RESULTATS ET
DISCUSSIONS

III. 1. Synthèse et caractérisation :

III. 1. 1 – Analyse Infrarouge

A- Terre Décolorante :

Le spectre obtenu est représenté ci-dessus :

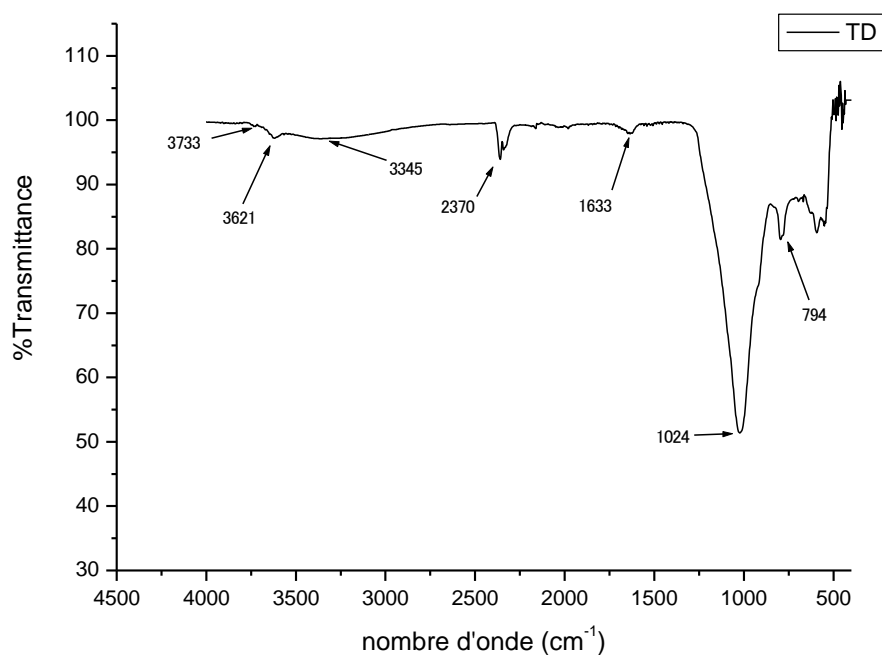


Figure1 : Spectre Infra-rouge de la terre décolorante (TD)

Tableau1 : Principales bandes d’absorption de la terre décolorante

Bandes (cm ⁻¹)	3621	1633	1024	794
Groupement	OH	OH	Si-O	Si-O-Al

➤ **Bandes d’absorption caractéristiques de la phase argileuse :**

Ces bandes correspondent aux liaisons Si–O, Si–O–M, M–O–H où (M= Al, Fe et Mg) existantes entre les anions et les cations situés en sites octaédriques ou tétraédriques, ainsi qu’un grand nombre des groupements OH :

- Liaisons O–H :

- La bande moyenne qui est centrée à 1633 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations de valence (allongement) de la liaison O-H de l'eau de constitution.

- La bande large située dans l'intervalle $3200-3700\text{ cm}^{-1}$, est très caractéristique des montmorillonites. Ce dernier pic correspond aux vibrations d'allongement de la liaison des groupements OH de la couche octaédrique, soit à un atome d'aluminium et un atome de magnésium (3621 cm^{-1}) soit à deux atomes d'aluminium (3345 cm^{-1}).
- La bande à 2370 cm^{-1} , correspond aux vibrations de déformation des liaisons des molécules d'eau.

-Les liaisons Si-O :

- La bande moyenne située entre $900-1200\text{ cm}^{-1}$ et centrée vers 1024 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O.
- **Bandes d'absorption caractéristiques des impuretés cristallines :**
- Une très faible bande à 794 cm^{-1} correspond aux vibrations des liaisons Si-O du quartz

B- Composite TD 255 et le polymère P4VP

Le spectre Infrarouge des composites TD 55 et TD155 doit être le même que celui de la TD255 déjà établi.

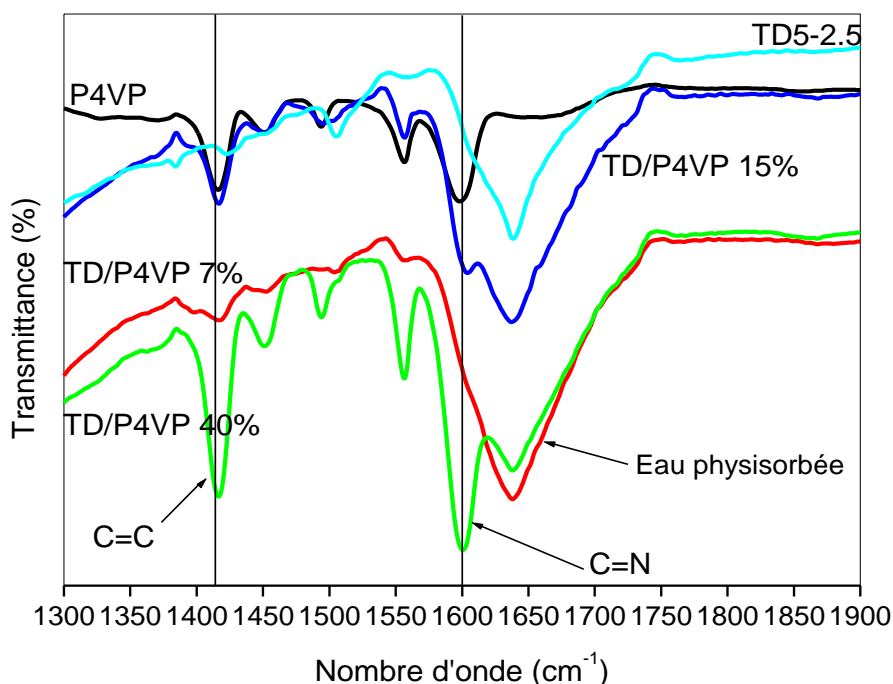


Figure2 : Spectres infra-rouge du P4VP, du support TD5-2.5 et des mélanges physiques TD/P4VP 7%, TD/P4VP 15% et TD/P4VP 40%.

Sur le spectre IR de la TD255 (contenant 8.2 % de P4VP) (**Figure 2**), la présence de P4VP est justifiée par un léger épaulement à 1600cm^{-1} (vibration d'élongation de la liaison C=N dans le noyau aromatique) et un léger pic à 1420cm^{-1} (vibration d'élongation de la liaison C=C dans le noyau aromatique). La comparaison avec les spectres des mélanges physiques terre décolorante et du P4VP montre que le polymère n'est détectable par IR qu'au-delà d'un seuil d'environ 7 %. [1]

III.1.2 – Analyse Thermogravimétrique :

L'analyse thermogravimétrique peut nous renseigner sur la quantité de polymère enrobé sur la bentonite. **La figure 3** ATG montre que le polymère seul se décompose à une température voisine de 280°C . Quand le support polymère-argile est formé **Figure 4**, la température de décomposition du polymère augmente vers 340°C , ce qui montre que les chaînes de polymère sont plus stables en présence de l'argile. A partir de la perte en masse, on peut déterminer la quantité de P4VP adsorbé.

Les résultats du **Tableau 2** montrent clairement que la quantité de polymère adsorbé augmente avec la quantité initiale de P4VP, elle atteint un plateau vers 8.8%. Ce résultat représente le comportement de saturation déjà observé pour d'autres matériaux. On note que les chaînes de polymère non adsorbées par l'argile sont solubles dans les solvants de lavage.

Tableau2 : Pourcentage en poids de P4VP adsorbé sur la terre décolorante (5g) en fonction de la masse initiale de P4VP (masse de P4VP initiale dans 57ml de méthanol, temps de contact=24h). [1]

Echantillon	Masse initiale de P4VP (g)	Perte en masse (%)	
		entre 20 et 200°C (eau)	entre 300 et 800°C (P4VP)
P4VP			92.5
TD		0.5	3.9
TD55	0.5	7.2	7.3
TD155	1.5	5.9	8.8

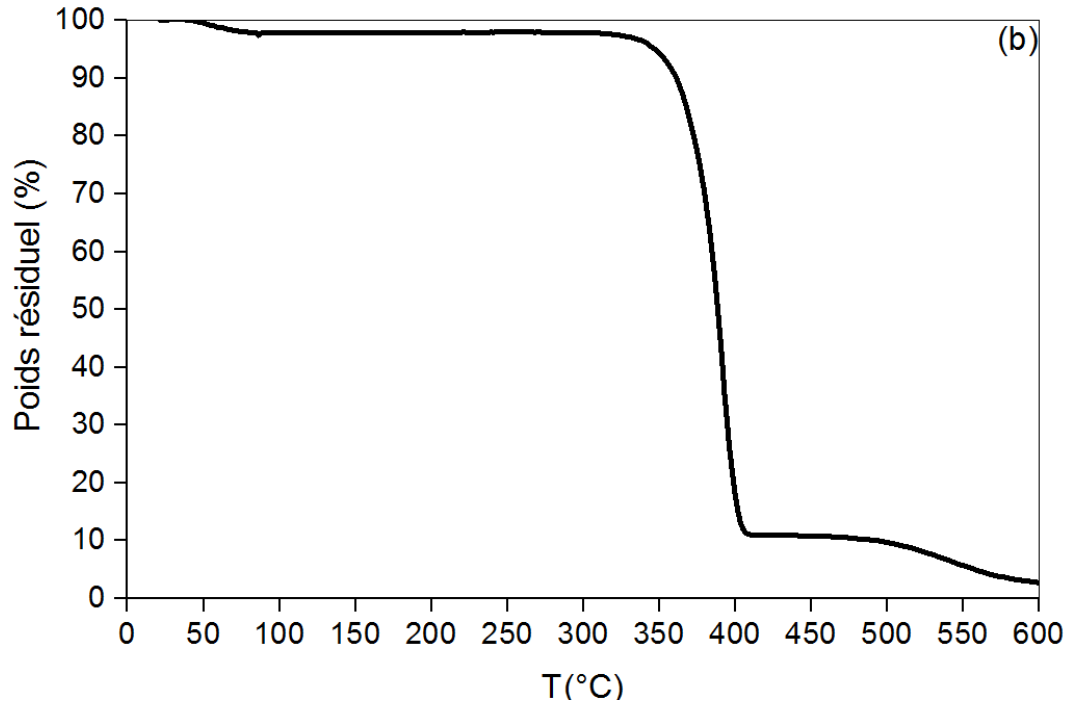


Figure3 : Thermogramme du P4VP.

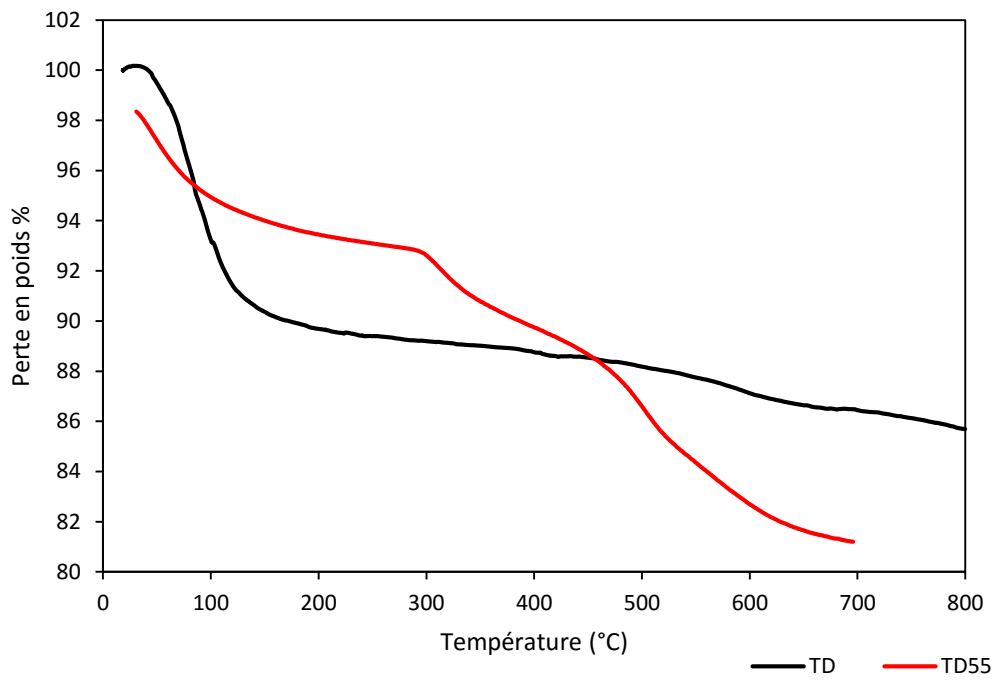


Figure 4 : Thermogrammes de la TD, des supports TD55 et TD155.

III.2 - Adsorption du colorant l'orange télon par la terre décolorante (TD) et les composites terre décolorante/ poly(4-vinylpyridine) (TD55 et TD155)

III.2.1 - Détermination de la longueur d'onde maximale :

Avant d'effectuer l'étude de l'adsorption, il est nécessaire de déterminer la longueur d'adsorption maximale (λ_{\max}).

Nous avons établi les spectres d'absorption représentés sur la **Figure 5** pour cinq solutions de colorant orange télon de différentes concentrations.

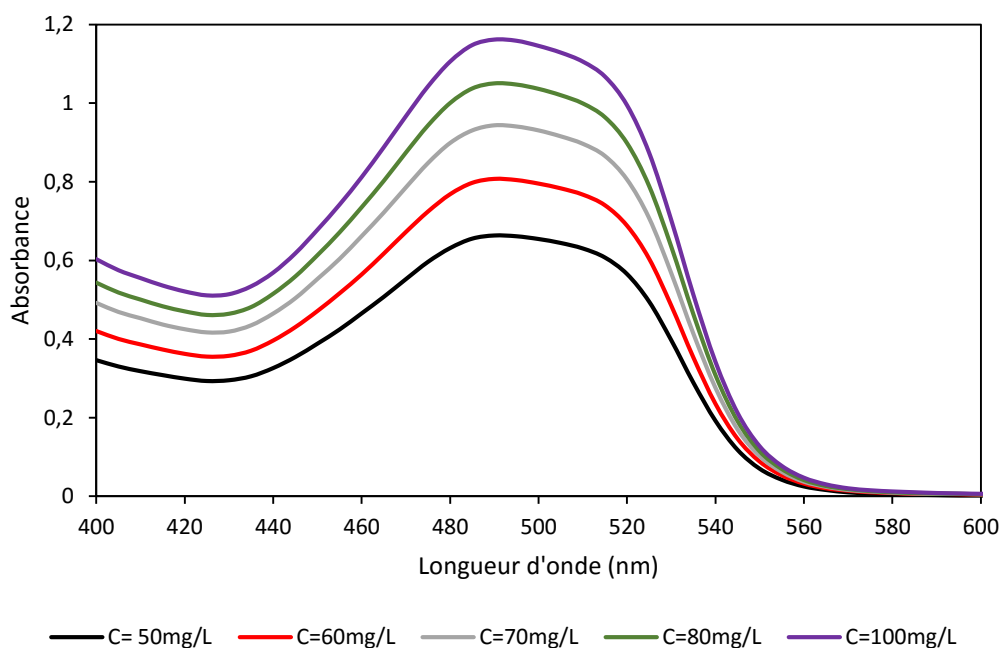


Figure 5 : Spectre visible du colorant orange télon à différentes concentrations (pH=6,1)

On remarque sur la **Figure 5** que l'absorption maximale correspond à une longueur d'onde $\lambda_{\max}= 492$ nm. A cette longueur d'onde maximale, nous avons établi la courbe d'étalonnage pour le colorant orange télon. Cette courbe nous permet de déterminer le domaine de concentration pour lequel la loi de Beer Lambert est respectée.

III.2.2 - Vérification de la loi de Beer-Lambert :

Pour établir la courbe d'étalonnage, nous avons mesuré à la longueur d'onde maximale, les absorbances des échantillons des solutions de colorant de différentes concentrations préparées à partir de la solution mère (1g/L).

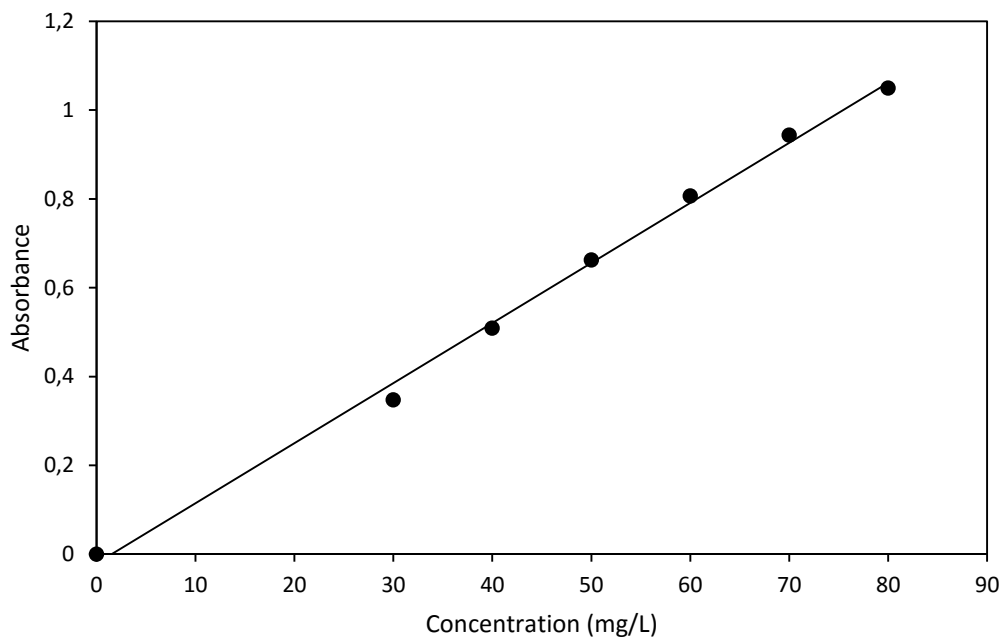


Figure 6 : Courbe d'étalonnage du colorant orange télon à $\lambda_{\max}= 492$ nm (pH=6)

L'équation de la Loi de Beer-Lambert est représentée par une droite et nous permet de calculer les coefficients d'extinction molaire. L'équation de Beer-Lambert s'écrit $A= 4729.C$ avec un coefficient de régression ($R^2=0.996$). La concentration en colorant C est exprimée en mol/L.

III.2.3 - Étude du comportement du colorant orange télon en fonction du pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbât.

On prépare cinq solutions de colorant orange télon de concentration 50mg/L. On varie le pH de 2,2 à 9.4 en l'ajustant avec des solutions d'acide chlorhydrique HCl (1M, 0,1M) ou de soude NaOH (1M, 0,1M). Les spectres obtenus sont représentés dans la **Figure 7**.

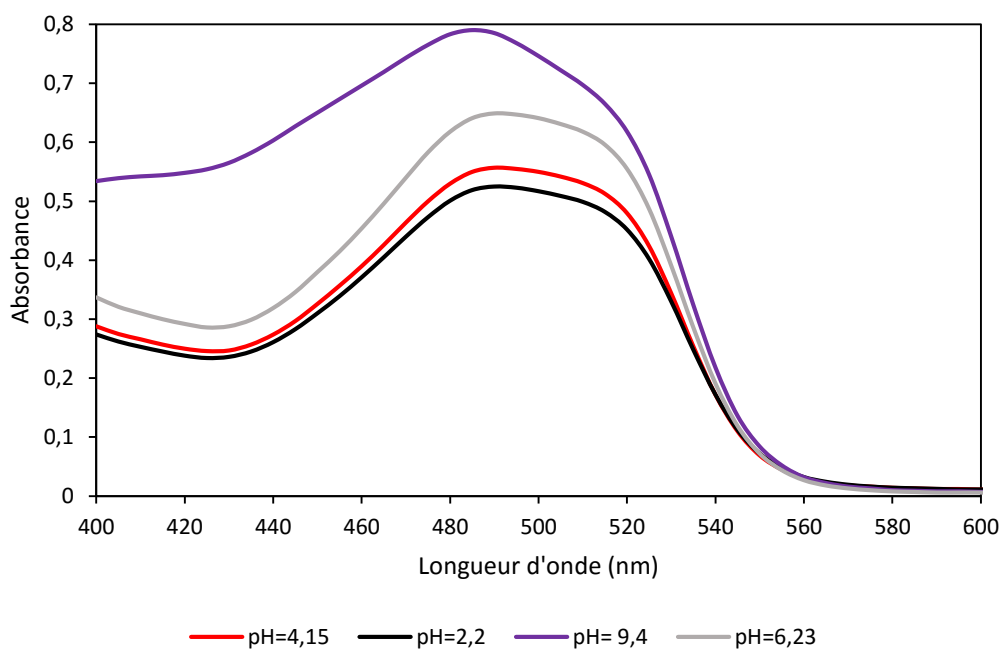


Figure 7 : Spectre visible d’une solution d’Orange télon (C=50mg/L) a différents pH

On remarque que pour la même concentration en colorant orange télon, les absorbances ont des valeurs différentes. De ce fait, la pente qui représente la valeur du coefficient d’extinction molaire (ϵ) sera légèrement différente en fonction du pH de la solution de colorant. Nous avons établi les courbes d’étalonnage pour calculer les coefficients d’extinction molaire aux pH de 4.11, 6 et 8. Dans la suite de l’étude la variation du coefficient d’extinction molaire en fonction du pH de la solution sera prise en considération.

Le **Tableau 3** résume les valeurs des coefficients d’extinction molaire en fonction du pH du milieu de la solution.

Tableau 3: Coefficients d’extinction molaire en fonction du pH d’une solution d’Orange télon (C=50mg/L)

pH	Coefficient d’extinction molaire (L/mole.cm)
4.11	4589.192
6	4729.192
8	4659.256

III.2.4 - Etude de l'adsorption du colorant orange télon

A- Analyse Infrarouge :

Les spectres obtenus avant et après adsorption du colorant orange télon sont superposés dans les graphes suivants:

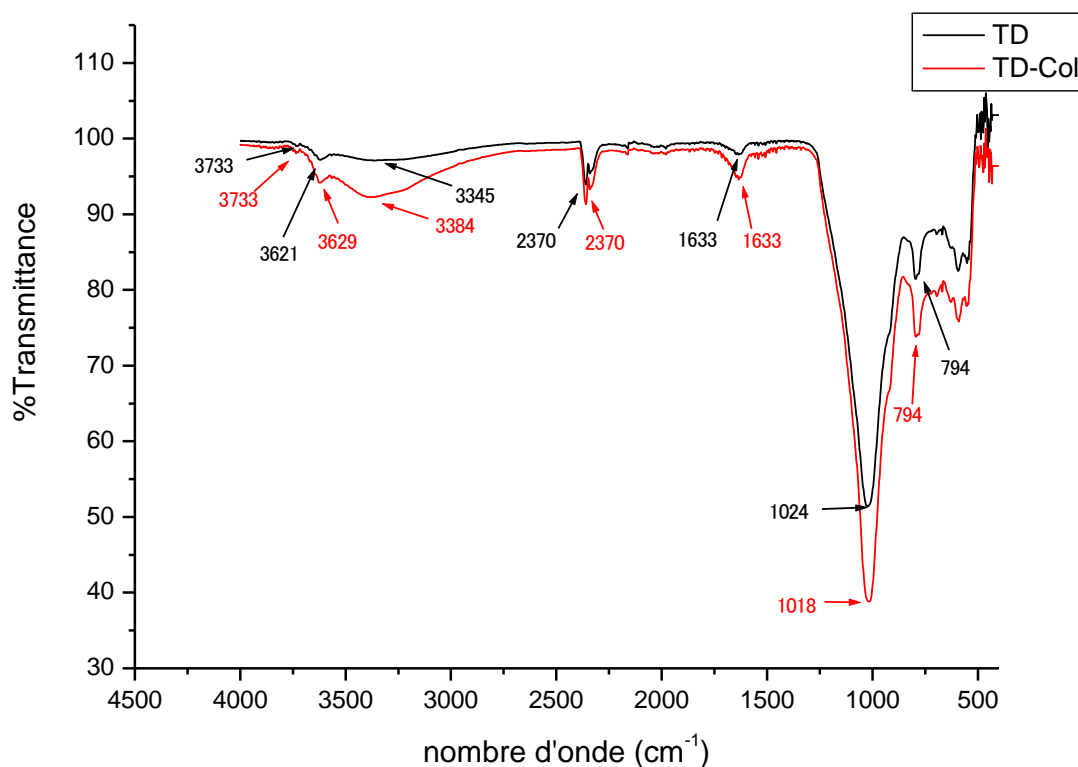


Figure 8 : Spectre Infra-rouge de la terre décolorante avant (TD) et après adsorption du colorant orange télon (TD-Col)

On peut voir que la bande de la fonction Si-O-Al n'a subi aucun déplacement par conséquent elle n'est pas responsable de l'adsorption du colorant.

Aucun déplacement n'a été remarqué pour les bandes 1633cm⁻¹ et 2370 cm⁻¹. En effet, il s'agit des élongations et des vibrations des fonctions OH présentes dans les molécules d'eau.

Un léger déplacement de la bande de la fonction Si-O a été observé de 1024cm⁻¹ à 1018m⁻¹, ainsi qu'un important déplacement de la bande de OH lié à deux atomes d'Aluminium a été observé de 3345cm⁻¹ à 3384cm⁻¹. On observe aussi un faible déplacement de la bande OH

lié aux atomes d'Aluminium et de Magnésium laisse supposer que ces fonctions sont responsables de l'adsorption du colorant orange télon.

En conclusion, ces résultats prouvent que le colorant orange télon a bien été fixé sur la terre décolorante principalement en établissant des liaisons par ponts d'hydrogène.

B- Effet de pH

Le pH de la solution a un rôle très important dans le processus d'adsorption.

Pour voir l'influence de l'ajout des différents adsorbants, TD, TD55 et TD155 sur le pH de la solution de colorant, nous avons effectué plusieurs mélanges adsorbant/colorant et mesuré la variation du pH.

En effet, la variation du pH de la solution de colorant pourrait influencer sur la structure du colorant.

Le pH est mesuré avant et après la mise en contact de 30mg des adsorbants (TD, TD55 et TD155) avec un volume de 40mL de solution de colorant orange télon pendant 60min. Les valeurs sont reportées dans le **Tableau 4** ci-dessous

Tableau 4: Variation du pH après adsorption du colorant. Concentration initiale en colorant orange télon=50mg/L, masse de l'adsorbant=0.03g, volume de la solution de colorant=40mL temps d'agitation= 60min, T=295K

Adsorbant	TD	TD55	TD155
pH _{initial}	4.11	4.11	4.11
pH _{final}	4.11	4.10	4.12

On remarque que les adsorbants n'ont aucun effet sur la valeur du pH de la solution du colorant orange télon. La structure des molécules de colorant ne change pas au cours des expériences d'adsorption.

C- Le pH de point de charge nulle (pH_{pzc}) :

Le pH_{pzc}, correspond à la valeur de pH pour laquelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle [2]. On porte sur un graphe pH_{initial} = (pH_{final}-pH_{initial}). L'intersection de la courbe avec l'axe qui passe par le zéro donne le point isoélectrique ou le point de pH de charge nulle.

Les résultats sont reportés dans la **Figure 8** et le **Tableau 5**

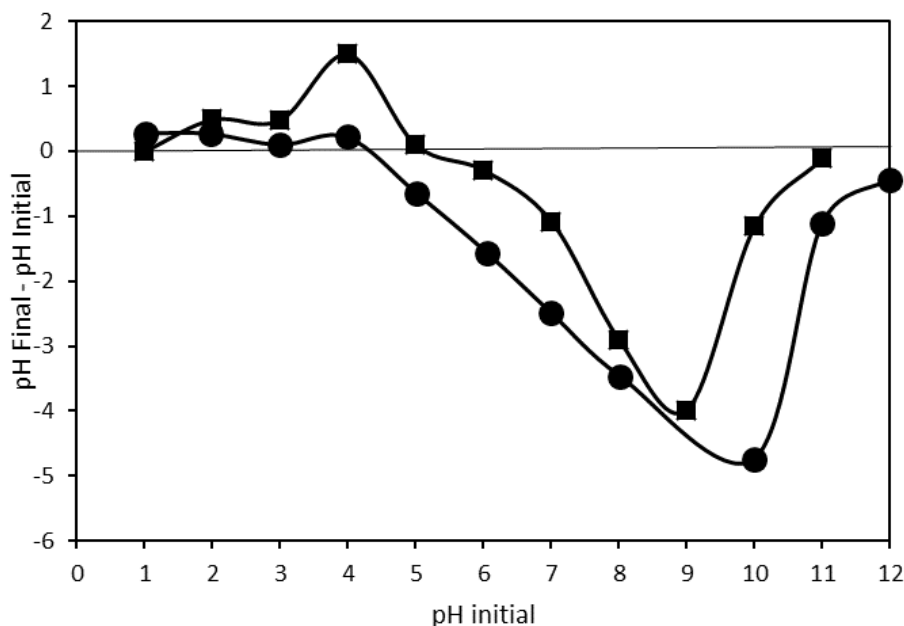


Figure 9 : Détermination du pH_{PZC} pour la TD (●) et TD55 (■) : (NaCl (concentration, Volume)) = (0,1 N, 50mL) ; $m_{TD,TD55} = 30\text{mg/L}$.

Tableau 5 : Valeurs de pH_{PZC} , NaCl (concentration, Volume)) = (0,1 N, 50mL) ; $m_{TD,TD55}=30\text{mg/L}$

Adsorbant	pH_{pzc}
TD	4.3
TD55	5.1

Si le pH de la solution est inférieur au pH_{pzc} , les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront chargés positivement à cause de l'excès de protons (H^+) dans la solution.

Si le pH de la solution est supérieur au pH_{pzc} les groupes fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence des ions (OH^-) de la solution et seront chargés négativement.

La valeur de pH_{pzc} de 5.1 montre l'effet de l'ajout du poly(4-vinylpyridine) à la terre décolorante. En effet, son caractère basique fait varier la charge à la surface des deux composites.

L'étude de ce paramètre nous aidera à proposer un mécanisme d'adsorption en fonction du pH du milieu.

D - Effet de pH de la solution de colorant sur la capacité d'adsorption :

Le taux d'adsorption à l'équilibre est important à pH=2 pour la terre décolorante seule. En effet, à ce pH, ce type d'argile est chargé positivement comme l'a montré la **Figure 9**. Des interactions de type électrostatique s'établissent entre les charges positives de la surface de la terre décolorante et les ions (SO_3^-) présents sur la molécule de colorant. A pH=4, le taux d'adsorption diminue de 57%. Ce pH est proche pH_{pzc} pour lequel la charge de la surface change de signe pour devenir négative diminuant ainsi les interactions avec les ions SO_3^- . Au-delà de pH=4, on ne note pas de variation considérable du taux d'adsorption qui se stabilise à 21% pour un pH=9. Ce type de comportements a été observé par d'autres auteurs[3].

Les composites TD55 et TD155 manifestent un fort caractère d'adsorption à pH=4. Un taux d'adsorption de 99% a été observé. Le polymère adsorbé à la surface de la terre décolorante possède des charges positives en milieu acide de type pyridinium qui favorisent les interactions de type électrostatique avec les ions SO_3^- .

Le taux d'adsorption en milieu pH=2, n'est pas aussi prononcé. Ceci peut être expliqué par le fait qu'une partie des ions SO_3^- se trouve sous la forme SO_3H empêchant ainsi les interactions de type électrostatique.

Selon la **Figure 9**, au-delà de pH=5.1, les adsorbants TD55 et TD155 commencent à perdre leurs charges positives au profit d'une surface chargée négativement. En effet en milieu basique les groupes pyridiniums retrouvent la forme pyridine réduisant probablement les interactions de type électrostatique. La présence des ions OH^- crée une compétition et gêne les interactions composite/colorant. Les liaisons de type hydrogène deviennent prépondérantes pour un taux d'adsorption moins important.

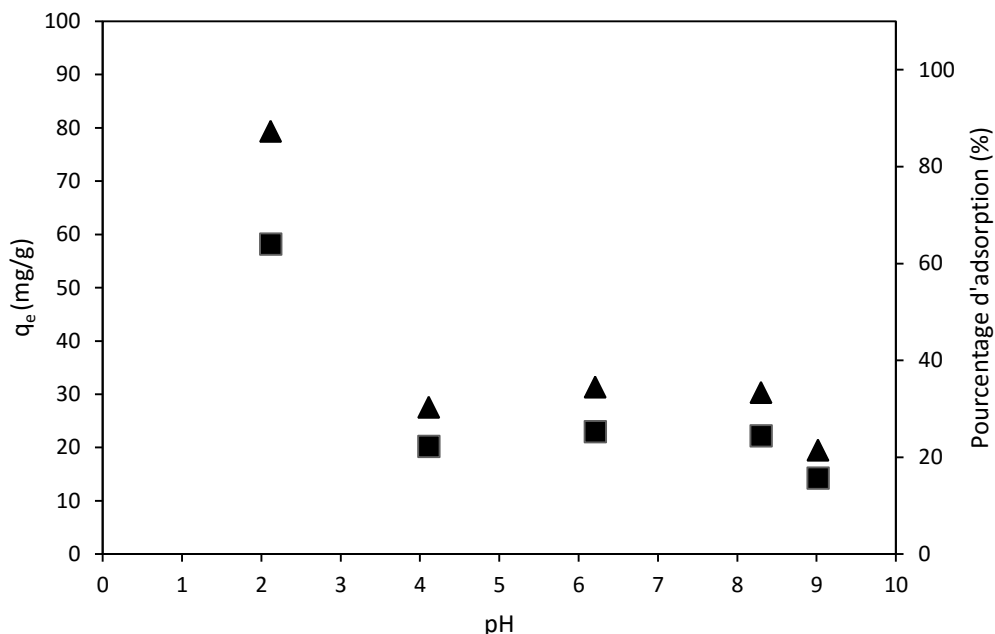


Figure 10: Variation de la quantité retenue (■) et du pourcentage d'adsorption (▲) du colorant en fonction du pH. (Adsorbant : TD, concentration initiale en orange télon=50mg/L, masse de l'adsorbant=0.03g, volume de la solution de colorant=40mL, t=3h , T=295K)

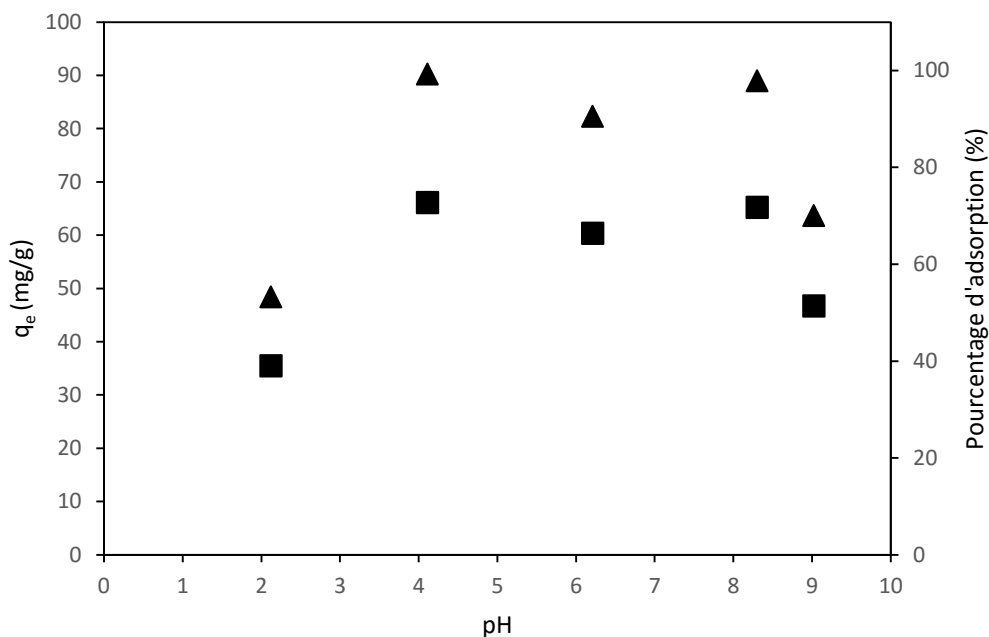


Figure 11: Variation de la quantité retenue (■) et du pourcentage d'adsorption (▲) du colorant en fonction du pH. (Adsorbant :TD55, concentration initiale en orange télon=50mg/L, masse de l'adsorbant=0.03g, volume de la solution de colorant=40mL, t=3h, T=295K)

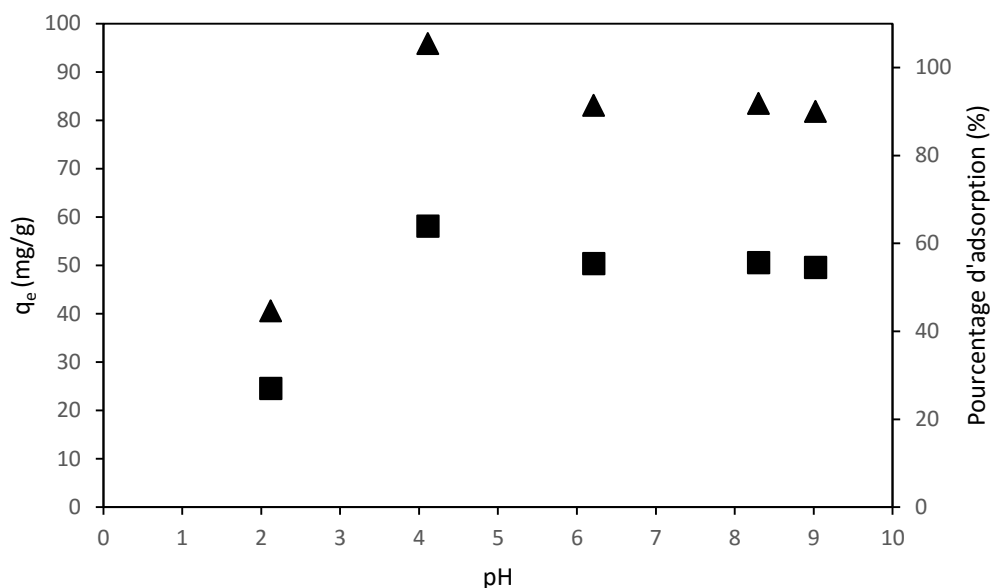


Figure 12: Variation de la quantité retenue (■) et du pourcentage d'adsorption (▲) du colorant en fonction du pH. (Adsorbant: TD155, concentration initiale en orange télon=50mg/L, masse de l'adsorbant=0.03g, volume de la solution de colorant=40mL, t=3h, T=295K)

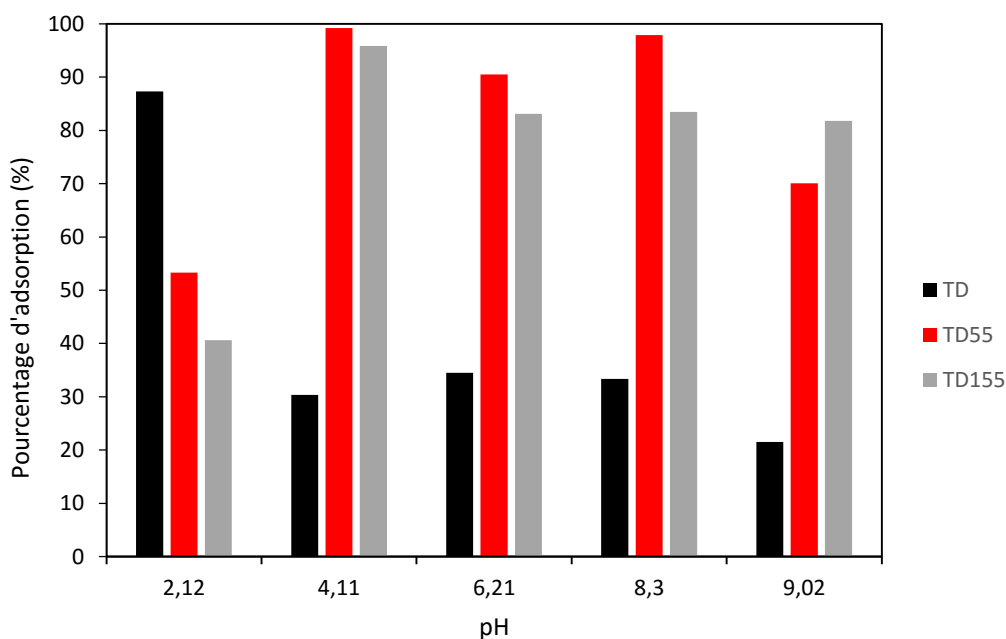


Figure 13: Variation des pourcentages d'adsorption du colorant (orange télon) en fonction du pH de la solution pour la TD et les deux composites TD55 et TD155 (concentration initiale en orange télon=50mg/L, masse de l'adsorbant=0.03g, volume de la solution de colorant=40mL, T=295K)

Au vu de ces résultats, un pH=4 de la solution de colorant est utilisé pour le reste de l'étude.

E - Cinétiques d'adsorption du colorant orange télon par la TD et les composites TD55 et TD155

Effet du temps de contact :

Pour les conditions expérimentales de l'étude de l'effet du temps de contact (voir partie expérimentale).

La détermination du temps d'équilibre d'adsorption est primordiale dans notre étude, pour ce fait la variation de la quantité retenue en fonction du temps a été établie.

La **Figure 14** représente l'effet du temps de contact sur l'adsorption de l'orange télon. On remarque qu'il y'a une forte adsorption de colorant sur les différents adsorbants dès les premières minutes de l'interaction entre le colorant et l'adsorbant.

La quantité retenue de colorant orange télon pour le système terre décolorante est plus faible par rapport aux autres types d'adsorbants.

Il est clair que la présence du polymère sur les composites contribue de façon remarquable à l'adsorption. Le temps d'équilibre est atteint après 60 minutes pour les trois adsorbants.

On remarque aussi que les deux composites TD55 et TD155 adsorbent pratiquement la même quantité de colorant. En effet, les quantités effectives de polymère adsorbées sur la terre décolorante dans les deux cas et calculées par analyse thermique avoisinent les 8% [1]. De ce fait, l'efficacité d'adsorption de ces deux adsorbants vis-à-vis du colorant est presque la même.

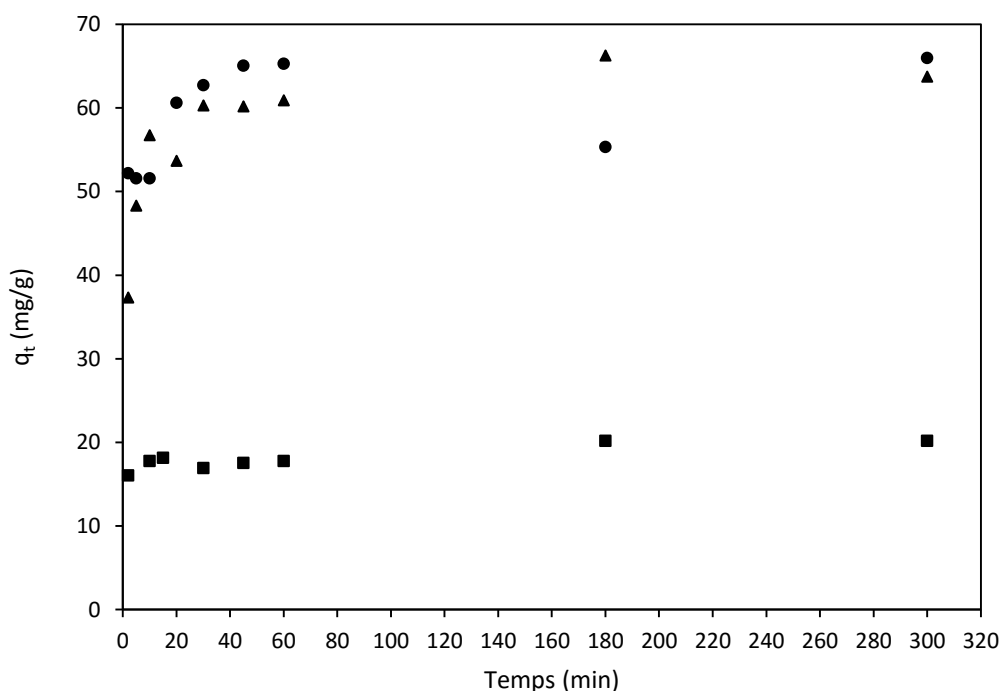


Figure 14: Cinétiques d'adsorption de l'orange télon sur la TD (■), les composites TD55 (●) et TD155(▲) en solution à pH= 4.11, (V solution, m adsorbant) (40mL, 0.03g), concentration initiale de la solution de colorant 50 mg/L, T=295K).

Détermination des constantes de vitesse :

Plusieurs formalismes sont donnés dans la partie bibliographique pour décrire la cinétique d'adsorption. Nous avons utilisé dans cette étude, les lois cinétiques du pseudo premier ordre et du pseudo second ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire.

Les constantes de vitesse d'adsorption du colorant sur les différents adsorbants pour le pseudo premier et pseudo second ordre sont déterminées graphiquement en portant $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps pour la détermination de K_1 , t/q_t en fonction du temps pour la détermination de K_2 et q_t en fonction de $t^{1/2}$ pour la détermination de K_{id1} et K_{id2} .

Les **Figures 15- 16** ainsi que les **Tableaux 6** présentent les valeurs des constantes de vitesse dans le cas de l'adsorption du colorant orange télon sur les différents adsorbants (TD, TD55 et TD155).

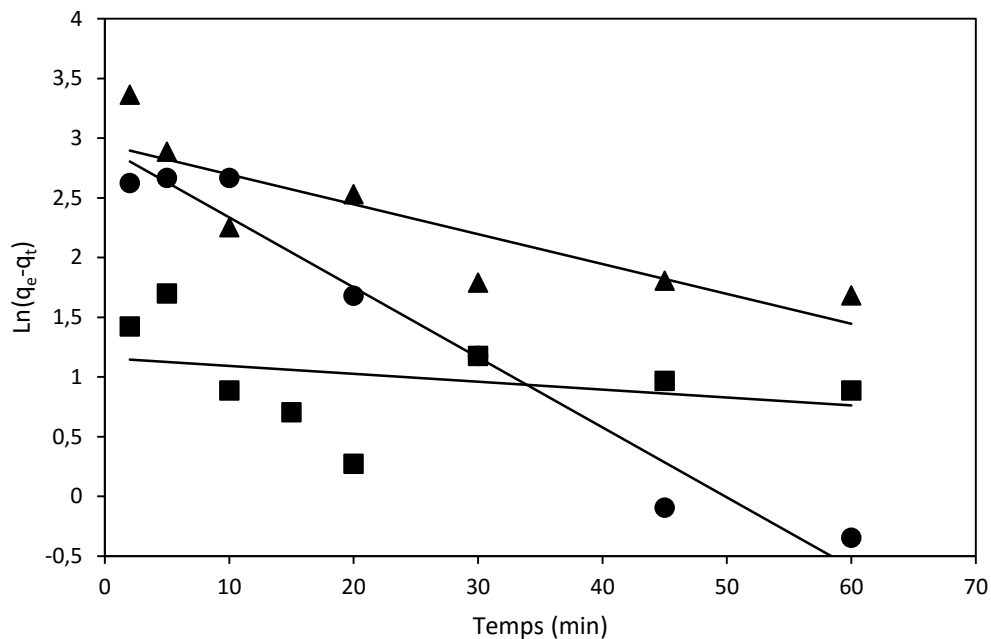


Figure 15: Détermination des constantes de vitesse du pseudo premier ordre de l'adsorption de l'orange télon sur la TD (■), les composites TD55 (●) et TD155(▲) (0.03g d'adsorbant, volume de la solution=40mL, concentration initiale en colorant=50mg/L à pH= 4.11, T=295K)

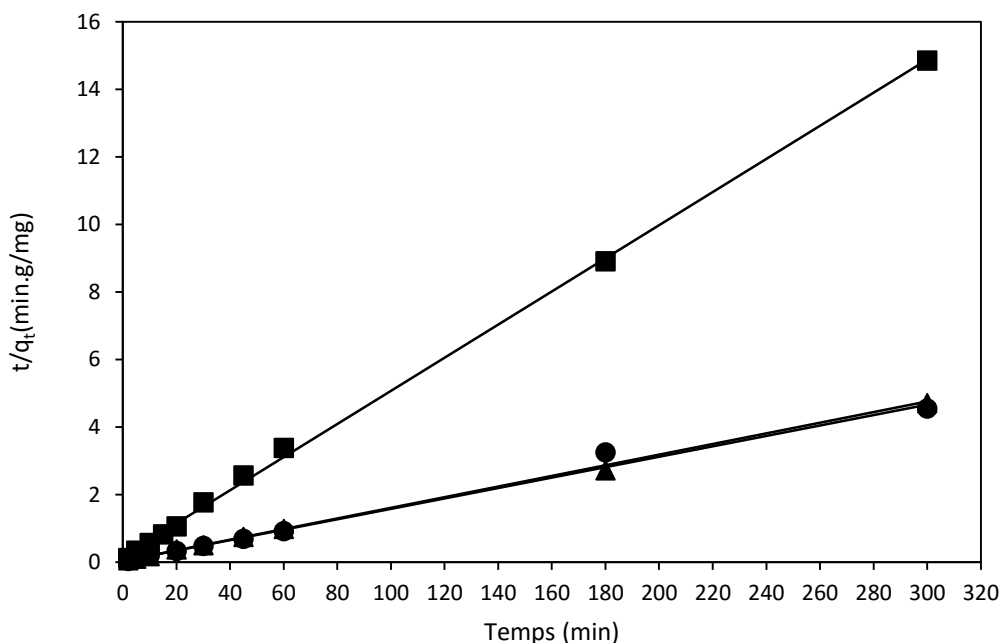


Figure 16: Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption de l'orange télon sur la TD (■), les composites TD55 (●) et TD155(▲) (0.030g d'adsorbant, volume de la solution=40mL, concentration initiale en colorant=50mg/L à pH= 4.11, T=295K)

Tableau 6 : Constantes du pseudo premier ordre et pseudo second ordre 30mg d'adsorbant, volume de la solution=40mL, concentration initiale en colorant=50mg/L à pH= 4.11, T=295K

	q_e (<i>é</i> xpérimental) (mg/g)	Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre		
		q_e (calculé) (mg/g)	K_1 (min^{-1}) $\cdot 10^{-2}$	R^2	q_e (calculé) (mg/g)	K_2 (g/mg.min). 10^{-2}	R^2
TD	20.20	3.182	0.66	-	20.40	1.43	0.999
TD55	65.99	18.611	5.86	0.964	63.29	0.807	0.990
TD155	66.3	19.033	2.5	0.732	64.93	0.701	0.999

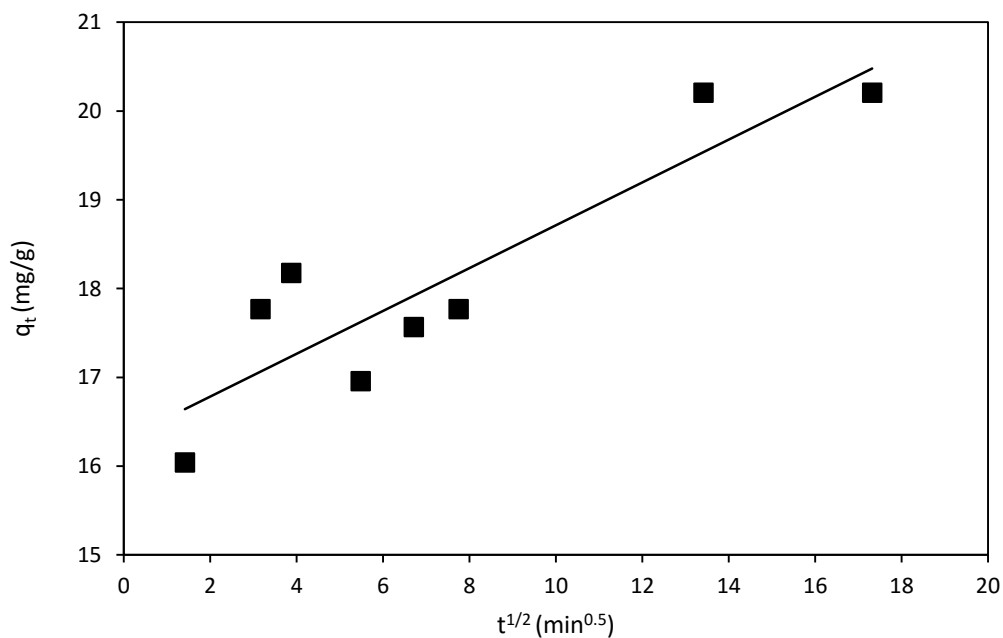


Figure 17 : Application du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption du colorant l'orange télon sur la TD (■) (0.03g d'adsorbant, volume de la solution=40mL, concentration initiale en colorant=50mg/L à pH= 4.11, T=295K)

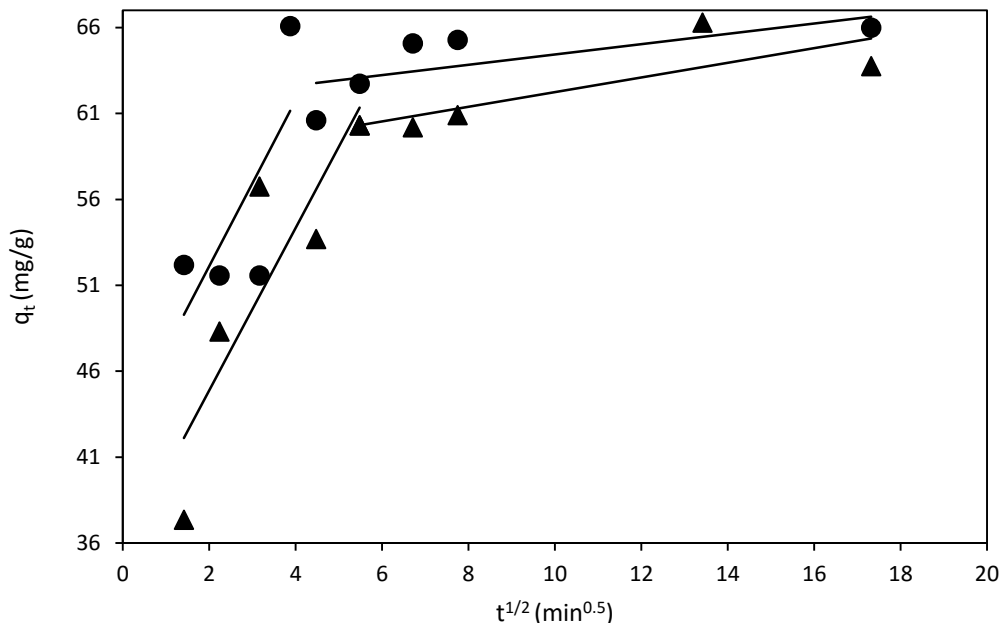


Figure 18 : Application du modèle de diffusion intra-particulaire à l’adsorption du colorant l’orange télon sur les composites TD55 (●) et TD155(▲) (0.03g d’adsorbant, volume de la solution=40mL, concentration initiale en colorant=50mg/L à pH= 4.11, T=295K)

Le meilleur modèle établi pour l’étude de la cinétique d’adsorption est choisi selon le facteur de corrélation. Plus ce facteur est élevé plus le modèle est favorable pour l’étude du processus d’adsorption [4].

D’après les valeurs des coefficients de corrélation montrés sur le **Tableau 6**, on remarque que le modèle de pseudo second ordre $R^2 = 0.999$, $R^2 = 0.999$, $R^2 = 0.990$, est plus adapté que les modèles de pseudo premier ordre $R^2 = 0.964$, $R^2 = 0.732$.

On remarque aussi que les valeurs de la quantité d’adsorption calculées s’approchent des valeurs expérimentales.

On peut dire que les cinétiques d’adsorption des colorants sur les différents adsorbants TD, TD55 et TD155 suivent le modèle du pseudo seconde ordre.

Pour le modèle cinétique de diffusion intra-particulaire, on remarque sur la **Figure 18** qu’il y a deux étapes différentes. La première partie de la courbe qui est la première étape représente la diffusion des molécules dans le solide qui est généralement l’étape la plus longue. La deuxième étape représente l’équilibre d’adsorption où a lieu la réaction. Cette remarque n’est pas valable dans le cas de la terre décolorante seule **Figure 17** où on remarque qu’une seule pente est traduite probablement par la diffusion uniquement.

Tableau 7 : Constantes du modèle cinétique de la diffusion intra-particulaire. 0.03g d'adsorbant, volume de la solution=40mL, concentration initiale en colorant=50mg/L à pH= 4.11, T=295K

	Diffusion intra-particulaire			
	$K_{id1}(mg/g.min^{1/2})$	$K_{id2}(mg/g.min^{1/2})$	$l(mg/g)$	R^2
TD	0.2411	-	16.303	0.7996
TD55	4.8279	-	42.46	0.5231
	-	0.3003	61.436	0.486
TD155	4.731	-	35.431	0.7565
	-	0.4271	57.969	0.6526

A partir de ces résultats, un temps d'équilibre de 60 minutes est utilisé dans le reste de l'étude

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

Sur la **Figure 19**, nous avons représenté la variation des quantités adsorbées de colorant en fonction de la masse d'adsorbant.

Les quantités adsorbées du colorant orange télon et pour une masse de 10mg d'adsorbant sont de 197, 119 et 90 mg/g pour les adsorbants TD55, TD et TD155 respectivement. Notons que la quantité retenue d'adsorbant passe de 11 mg/g à 197 mg/g pour la TD55, de 4.7 mg/g à 119 mg/g pour la TD et de 19.81mg/g à 90 mg/g pour la TD155 en utilisant que 10 mg d'adsorbant au lieu de 100 mg, ce qui représente une augmentation importante de la quantité adsorbée.

Les quantités retenues sont plus élevées pour les faibles masses d'adsorbant. Cette proportionnalité inversée de l'adsorption résulte d'après la littérature [5] de la faible capacité d'adsorption de l'adsorbant qui est due à l'interaction entre des particules qui augmente par diffusion et diminuent l'aire de la surface de l'adsorbant. En effet, l'augmentation de l'aire superficielle libre des grains pour les faibles masses peut être due à la diminution de la concentration de la suspension d'adsorbant ce qui entraîne la dispersion des grains dans la phase aqueuse. Par conséquent, les surfaces adsorbantes seront plus exposées. Ceci facilitera l'accessibilité à un grand nombre de sites libres du support aux molécules. Une dose d'adsorbant au-delà de 50mg n'influence pas sur l'adsorption.

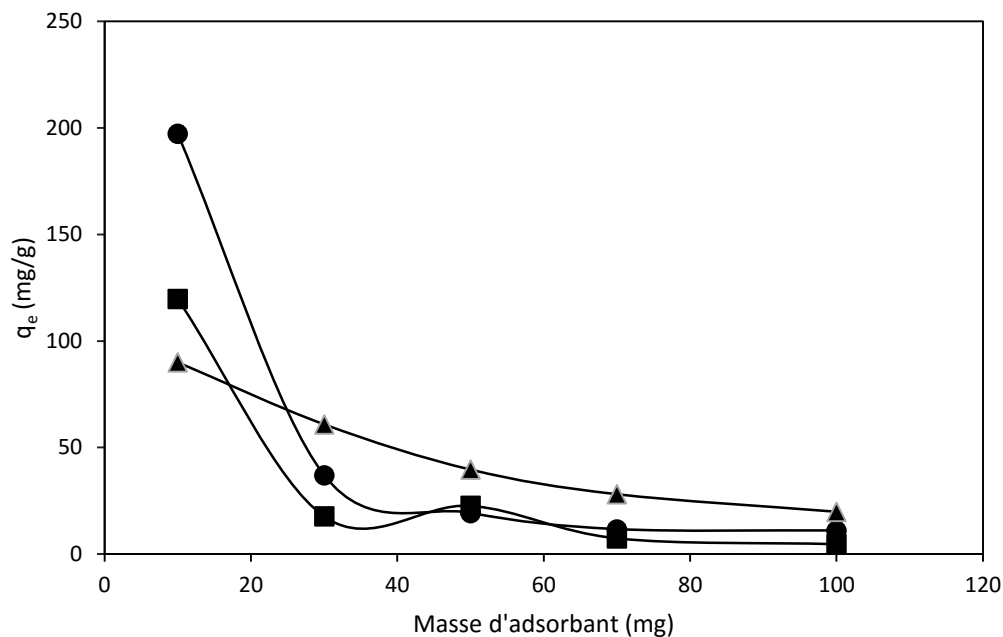


Figure 19 : Effet de la masse de la TD (■), les composites TD55 (●) et TD155(▲) sur la quantité adsorbée du colorant orange télon (volume de la solution=40mL, concentration initiale en colorant=50mg/L à pH= 4.11, temps= 60min, T=295K)

A l'issue de cette étude, nous avons choisi 10mg d'adsorbant pour le reste de l'étude.

G - Effet de la concentration sur l'adsorption :

Les isothermes d'adsorption :

Les concentrations en colorant et les masses d'adsorbant sont des facteurs très importants pour une adsorption efficace. Pour démontrer l'effet de la concentration de l'orange télon sur l'adsorption, des expériences ont été effectuées à différentes concentrations en colorants, elles étaient comprises entre 10 et 240 mg/L (**Figure 20**). A faibles concentrations en colorant, les sites d'adsorption disponibles sont facilement occupés par les anions SO_3^- ce qui implique une très grande efficacité d'adsorption.

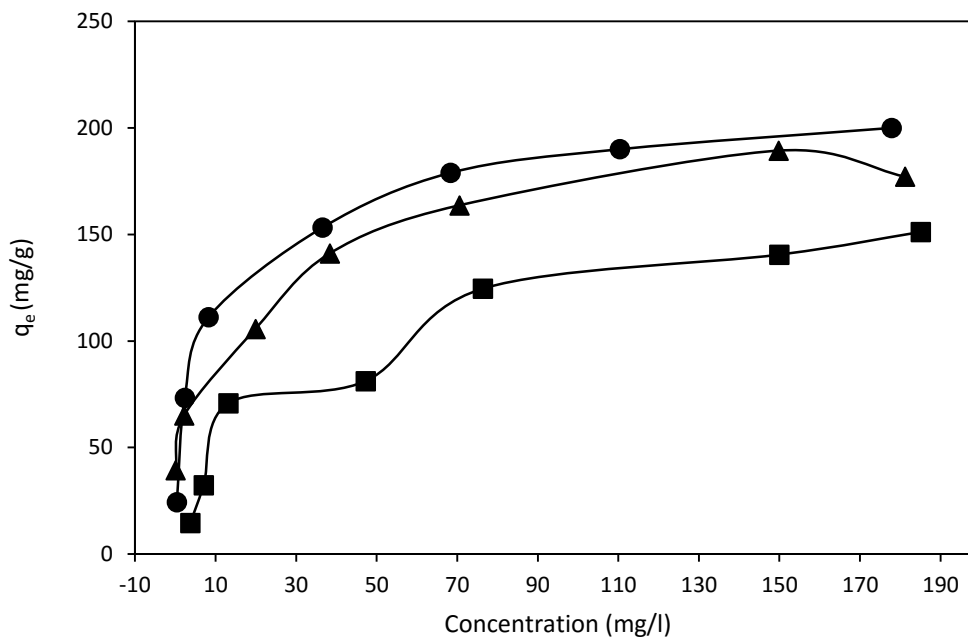


Figure 20: Isothermes d'adsorption de l'orange télon sur la TD (■), les composites TD55 (●) et TD155(▲) (volume de la solution=40mL, masse=10mg à pH= 4.11, temps= 60min, T=295K)

Quand la concentration initiale en colorant augmente, les sites d'adsorption disponibles sont de plus en plus occupés ce qui fait diminuer l'efficacité de l'adsorption.

La **Figure 20** montre des isothermes classiques d'adsorption de type L pour les composites TD55 et TD155 et de type S pour la TD selon la classification de Gilles et al. [6].

Ces isothermes confirment que les composites à base de P4VP ont une capacité d'adsorption plus importante envers le colorant que celles de l'argile activée seule.

Détermination des constantes :

Pour évaluer les résultats de l'adsorption, les formes linéarisées des isothermes d'adsorption du colorant sur les systèmes TD, TD55 et TD155 suivant Langmuir et Freundlich sont données sur les **Figures 21 - 22**.

1- Isothermes de Langmuir

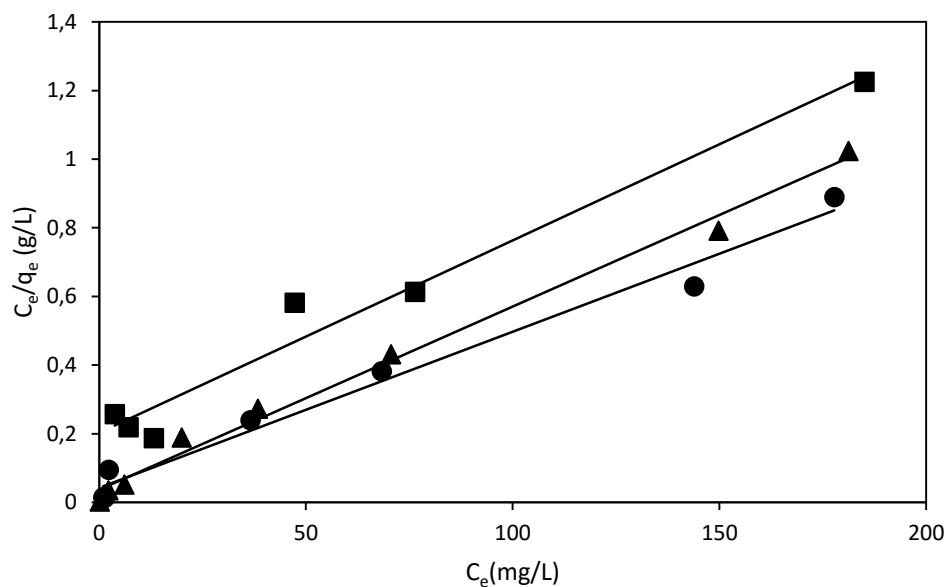


Figure 21: Linéarisation de l'isotherme d'adsorption du colorant orange télon sur la TD (■), les composites TD55 (●) et TD155(▲) selon Langmuir (volume de la solution=40mL, masse=0.01g à pH= 4.11, temps= 60min, T=295K)

2- Isothermes de Freundlich :

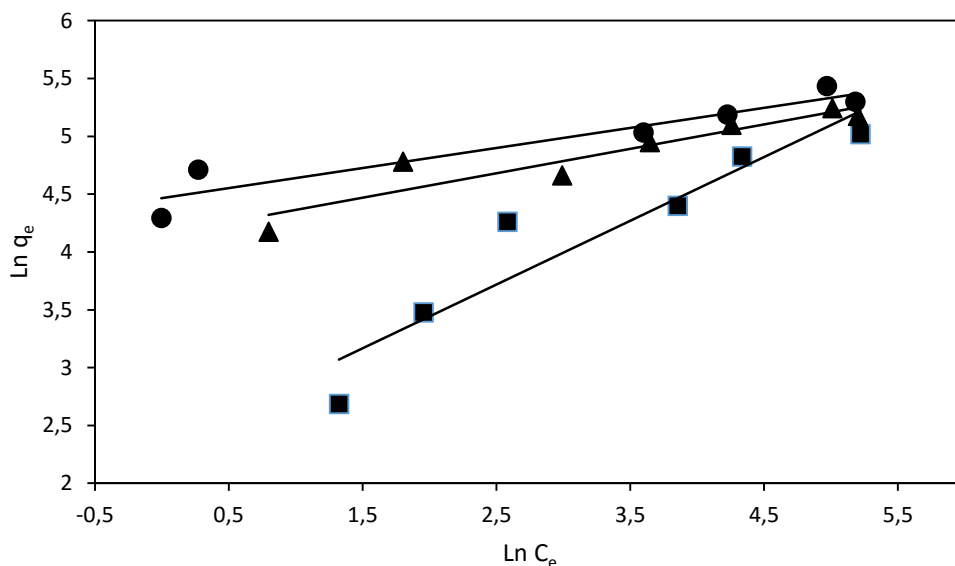


Figure 22 : Linéarisation de l'isotherme d'adsorption du colorant orange télon sur la TD (■), les composites TD55 (●) et TD155(▲) selon Freundlich (volume de la solution=40mL, masse=0.01g à pH= 4.11, temps= 60min, T=295K)

Tous les résultats déduits à partir des courbes de modélisation selon Langmuir et Freundlich sont regroupés dans le **Tableau 8**.

Tableau 8: Coefficients de Freundlich et de Langmuir pour l'adsorption du colorant l'orange télon, volume de la solution=40mL, masse=0.01g à pH= 4.11, temps= 60min, T= 295K

	Langmuir				Freundlich		
	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R_L	R^2	K_F (L/g)	n	R^2
TD	178.57	0.027	0.187	0.9701	87.06	5.78	0.8831
TD55	222.22	0.106	0.057	0.982	87.64	4.738	0.9023
TD155	188.67	0.143	0.0006	0.9925	10.38	1.814	0.8708

Pour l'isotherme de Langmuir, les constantes R_L nous renseignent sur la qualité de l'adsorption. On remarque que toutes les valeurs de R_L sont comprises entre 0 et 1 ce qui confirme que l'adsorption est favorable sur les trois types d'adsorbant.

On remarque aussi que le paramètre « n » du modèle de Freundlich est toujours supérieur à 1 ce qui confirme aussi que l'adsorption est favorable pour les trois types d'adsorbant.

Les graphes représentant C_e/q_e en fonction C_e montrent que l'adsorption est plus proche du modèle de Langmuir pour tous les types d'adsorbants. En utilisant l'isotherme de Langmuir, on a calculé les capacités d'adsorption à l'équilibre, elles sont de 178, 222 et 188mg/g pour la TD, les composites TD55 et TD155 respectivement.

On retrouve de nouveau qu'une plus grande capacité d'adsorption est obtenue pour les deux composites, TD55 et TD155 par rapport à la TD.

D'après tous ces résultats, on peut conclure que nos composites ont une bonne capacité d'adsorption du colorant l'orange télon.

H - Effet de température :

La température a deux effets majeurs sur le processus de l'adsorption. D'une part, son augmentation favorise la diffusion des molécules à travers la couche limite externe et les pores

internes des particules de l'adsorbant, suite probablement à la diminution de la viscosité de la solution. Cette augmentation aura aussi un effet sur la capacité d'adsorption [7].

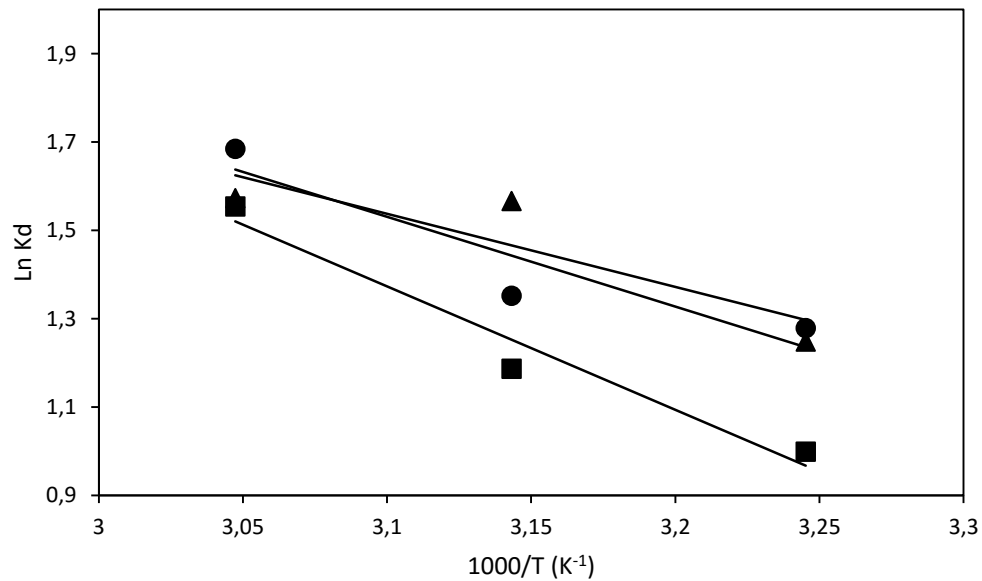


Figure 23 : Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du colorant orange télon sur la TD (■), les composites TD55 (●) et TD155(▲) (volume de la solution=40mL, concentration initiale en colorant=50mg/L, masse=0.01g à pH= 4.11, temps= 60min)

Les résultats obtenus indiquent que la quantité adsorbée du colorant augmente avec la température ce qui laisse présager que le processus d'adsorption est probablement endothermique.

L'augmentation de la température favorise la mobilité des ions de colorants et produira un effet de gonflement de la structure interne de l'adsorbant. Elle permettra aussi aux molécules du colorant de pénétrer plus loin [8, 9]. Par conséquent, la capacité d'adsorption devra dépendre en grande partie de l'interaction chimique entre les groupes fonctionnels sur la surface adsorbante et les molécules adsorbées (qui devrait augmenter avec l'augmentation de la température). Cela peut être expliqué par une augmentation de la vitesse de diffusion de l'adsorbat dans les pores.

Tout comme ça a été mentionné dans la partie bibliographique, la pente déterminée à partir de la fonction $\ln \left(\frac{q_e}{C_e}\right) = f(1/T)$ nous permet de déterminer les valeurs des paramètres thermodynamiques qui sont résumés dans le **Tableau 9**

Tableau 9 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant orange télon sur la TD, les composites TD55 et TD155 (volume de la solution=40mL, concentration initiale en colorant=50mg/L, masse=0.01g à pH= 4.11, temps= 60min.

Adsorbant	- ΔG (KJ/mol)			ΔH (KJ/mol)	ΔS (J/mol.K)
	308K	318K	328K		
TD	2,478	3,313	4,147	23,23	83,43
TD55	0,5444	1,196	1,848	19,54	65,179
TD155	3,323	3,878	4,433	13,77	55,472

Les valeurs positives de ΔH montrent que l'adsorption du colorant orange télon sur les différents adsorbants est un processus endothermique. Les faibles valeurs de cette chaleur (< de 40 Kjoule/mole) montrent qu'il s'agit d'une adsorption physique.

Les valeurs de ΔG deviennent de plus en plus négatives avec l'augmentation de la température, ce qui montre que le processus est spontané. Les valeurs positives de ΔS , montrent que l'adsorption du colorant se fait aléatoirement sur les sites actifs à l'interface solide/liquide.

Ces valeurs nous indiquent que l'adsorption du colorant orange télon sur les adsorbants TD, TD55 et TD155 se fait selon un processus de physisorption qui implique plutôt des interactions électrostatiques que des liaisons chimiques.

III.2.5 – Régénération des adsorbants :

Les adsorbants polymériques présentent des avantages intéressants comme la grande capacité d'adsorption, la sélectivité et une bonne stabilité chimique et thermique, les composites sont connus pour leurs habilités à être régénérés [10]. La régénération est une méthode économique, pour minimiser le coût de processus et aussi pour récupérer les polluants extrait des solutions [10].

Avant d'effectuer la régénération de nos composites, on doit s'assurer que ces derniers ne se dégradent pas dans le cas d'une attaque acide. Des travaux antérieurs au laboratoire [11] ont étudié la stabilité chimique des composites TD55 et TD155. Après calcul des quantités de polymère P4VP adsorbé sur la terre décolorante par analyse thermogravimétrique, il a été montré que ces matériaux sont très stables vis-à-vis de l'attaque chimique même en utilisant de fortes concentrations en acide HCl 2N ou en soude NaOH 2N.

Tableau 10 : Phase organique adsorbée après l'attaque chimique des argiles modifiées [12]

	TD 5-2.5			
Traitement	Pas de traitement	2N HCl	2N NaOH	CH ₃ OH
%P4VP	9.8	10.3	9.4	9.6

Tous les résultats du **Tableau 10** montrent qu'aucune de ces solutions agressives est suffisamment réactive pour induire la désorption de la phase organique.

D'après les résultats obtenus, la capacité d'adsorption du composite est remarquable avec une petite diminution au cours de la régénération. En effet, cette diminution est moins importante dans le composite TD155. En effet, le polymère reste adsorbé et efficace même après 4 cycles de régénération. Par contre la TD subit une modification importante de sa structure suite aux lavages acides répétés, d'où sa perte notable d'efficacité vis-à-vis de l'adsorption du colorant orange télon.

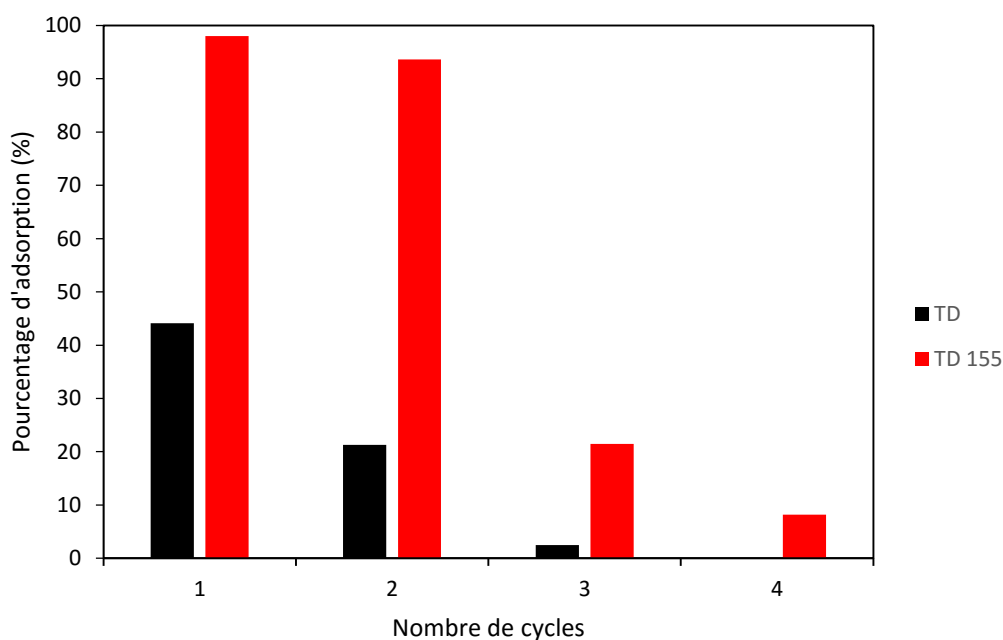


Figure 24 : Régénération de la TD et du composite TD 155 en solution de colorant orange télon à pH= 4,11 (V solution, m adsorbant) (100 mL, 0.2g), concentration initiale en colorant =50mg/L, temps= 120min, lavage (100mL eau bidistillée suivi de 100mL HCl 0.5N) (60min / 60min), T=295K)

On peut voir que le pouvoir d'adsorption de la TD est moins important que celui du composite TD155 après le deuxième cycle, en effet le polymère P4VP donne une meilleure stabilité chimique à l'agile.

References bibliographiques :

- [1] Benabadji I K préparation des nouveaux matériaux P4VP-bentonite application à la rétention des métaux lourds, thèse doctorat, Université Tlemcen, (2004)
- [2] Wibowo N, Setyadhi L, Wibowo D, Setiawan J, Ismadji S. Journal of Hazardous Materials. 146 237-242, (2007)
- [3] Vanaamudan A, Pathan N, Pamidimukkala P. Desalination and Water Treatment. 52 1589–1599, (2014)
- [4] HO Y S. Water Res. 37 2323-2330, (2003)
- [5] Zaghouane-boudiaf H, Boutahala M, Chemical engineering journal. 170 120-126 (2011)
- [6] Gilles C.H, Mac Ewan T.H, Nakhwa S.N, Smith D. Journal of Chemical Society. 10, 3973-3993, (1960)
- [7] Al-qodah Z, Water. Res. 34(17) 4295-4303. (2000)
- [8] Yoshida H, Okamoto A, Kataoka T, Equilibria Chem. Eng. Sci. 48 2267–2272. (1993)
- [9] Venkat S M, Indra D M, Vimal C S. Dyes and Pigments. 73 269–278. (2007)
- [10] Guibal E, McCarrick P, Tobi J M. Sep Sci Technol. 38 12-13 (2003).
- [11] M. Bacquet M, Martel B, Morcellet M, Benabadji I K, Medjahed K, Mansri A, Meniai A H, Bencheikh Lehocine M. Materials Letters. 58 455– 459 (2004)

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de notre travail, consistait à utiliser des composites préparés et caractérisés au laboratoire LAEPO dans le cadre d'un précédent travail comme adsorbants de colorant orange télon.

Dans un premier temps, nous avons analysé les composites TD55 et TD155 par infrarouge. L'analyse nous a montré que le polymère P4VP s'est bien adsorbé sur la terre décolorante. En effet la comparaison établie entre le spectre de la terre décolorante seule et les composites nous a montré qu'il y a apparition de certaines bandes caractéristiques.

Un second spectre établi avant et après adsorption du colorant orange télon nous a montré un déplacement de la bande OH, ce qui nous laisse supposer qu'il s'agit d'une adsorption physique liée aux liaisons par pont d'hydrogène. En fait, La TD interagit avec le colorant en formant principalement des liaisons d'hydrogène, puisque sa charge est négative pour un $\text{pH} > 4$ et ne permet que des interactions ioniques limitées avec les groupes SO_3^- présents sur la structure du colorant. Pour des $\text{pH} < 4$, la terre décolorante sera chargée positivement et manifeste une meilleure adsorption.

Les deux composites TD55 et TD155 sont chargés positivement en milieu acide à cause de la présence des polyvinylpyridiniums. Ces charges établissent des forces électrostatiques attractives envers les ions SO_3^- présents sur la structure du colorant. En milieu basique, l'adsorption est moins importante du fait de la disparition de ces charges positives au profit d'une structure de moins en moins chargée.

- L'influence de différents paramètres comme le temps de contact, le pH de la solution de colorant, la concentration initiale en colorant, la dose en adsorbant et l'effet de la température a été étudiée.
- Les cinétiques d'adsorption des colorants sur les différents adsorbants TD, TD55 et TD155 ont montré que :
- Les matériaux préparés sont de très bons adsorbants pour le colorant orange télon,
- Le taux d'adsorption évolue rapidement dès les premières minutes de contact entre l'adsorbant et le colorant.
- Les composites TD55 et TD155 ont une meilleure adsorption par rapport à la terre décolorante seule.
- 60 minutes sont requises pour atteindre les temps d'équilibres pour l'adsorption du colorant orange télon sur les différents adsorbants TD, TD55 et TD155.
- Toutes les cinétiques d'adsorption suivent le modèle de pseudo second ordre.

- La masse de 10mg d'adsorbants était efficace pour une meilleure d'adsorption sur les trois types d'adsorbants.
- Les isothermes d'adsorption ont été établies pour des concentrations initiales en colorant allant de 10 à 240 mg/L. Ils nous ont permis d'estimer la quantité maximale et le type d'isotherme pour chacun des adsorbants, nous avons alors conclu que la TD suit un isotherme de type S et que les composites TD55 et TD155 suivent un isotherme de type L.
- Les linéarisations suivant les modèles de Freundlich et de Langmuir ont été réalisées. Le modèle de Langmuir reste le plus adapté dans le cas de l'adsorption du colorant orange télon pour tous les types d'adsorbants.
- Des capacités maximales de 178, 222 et 188 mg/g ont été obtenues pour les systèmes TD, TD55 et TD155 respectivement.
- La variation des températures nous a permis quant à elle de noter une augmentation de la quantité retenue par les composites lorsque la température augmente. L'adsorption est endothermique et la valeur du ΔH qui était inférieure à 40KJoule/mol a confirmé qu'il s'agissait d'une adsorption physique. On a aussi noté que l'adsorption était spontanée et qu'elle se fait aléatoirement sur les sites actifs à l'interface.
- Les expériences de régénérations de nos composites ont été réalisées. D'après les résultats obtenus, la capacité d'adsorption du composite est remarquable avec une petite diminution au cours de la régénération. Cette diminution est moins importante dans le composite TD155. En effet, le polymère reste adsorbé et est efficace même après 4 cycles de régénération. Par contre la TD subit une modification importante de sa structure suite aux lavages acides répétés, d'où sa perte notable d'efficacité vis-à-vis de l'adsorption du colorant orange télon.
- A partir de tous ces résultats, nous pouvons dire que les adsorbants utilisés à base de P4VP sont de très bons candidats à l'adsorption du colorant orange télon en particulier, et les colorants anioniques en général.

ملخص

الاعمال المنجزة تصف امتزاز صبغة النسيج طيلون البرتقالي باستعمال مواد، TD 155, TD55, TD محضرة من الطين وبوليمر P4VP. النتائج أظهرت أن الروافد المكونة من P4VP والطين في المركبات TD55 و TD155 تمتص عدد اكبر من الجزيئات صبغة طيلون برتقالي، مقارنة مع الطين في غياب البوليمر. زمن توازن الامتزاز لصبغة الطيلون البرتقالي على الطين.

والروافد TD55 و TD155 هو 60 دقيقة. حركية الامتزاز تخضع لنموذج Langmuir بالنسبة لكل الممتزات. الكميات القصوى للامتزاز بالنسبة ل TD55 و TD155 تحت درجة حرارة 295°K و درجة حموضة (pH=4,11) هي 178, 222, 188 مغ/غ على التوالي.

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

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

الكلمات المفتاحية: طين، 4PVP, امتزاز , صبغة طيلون برتقالي.

Résumé

Le présent travail décrit l'adsorption d'un colorant textile orange télon sur trois matériaux (TD-TD55-TD155) préparés à base de la terre décolorante (TD) et de polymère poly(4-vinylpyridine) (P4VP). Les résultats montrent que les composites qui combinent l'argile et le polymère dans les matériaux (TD55 et TD155) fixent plus de molécules de colorant orange télon que la terre décolorante en absence de polymère. Le temps d'équilibre de l'adsorption de l'orange télon sur la terre décolorante et sur les deux composites est de 60 minutes.

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

Les capacités d'adsorption de la TD et des composites TD55 et TD155 à 295K et à pH=4.1 ils sont de 178, 222 et 188mg/g respectivement. L'étude de l'effet de la température sur le taux d'adsorption indique que la réaction est endothermique avec un désordre du milieu. Les valeurs de l'énergie libre montrent que la nature de l'adsorption est de type physisorption.

La réutilisation des composites utilisant HCl (0.5N) pour plus de quatre cycles indique l'importance économique de ces matériaux comme adsorbants.

Mots clés: Matériaux, terre décolorante, Poly(4-vinylpyridine) (P4VP), adsorption, colorant orange télon.

Abstract

The present work describe the adsorption of textile dye orange telon on three materials (TD-TD55-TD155) based on bleaching earth (TD) and poly (4-vinyl pyridine) (P4VP). The results show that the composites which combine the clay and the polymer in the materials (TD55 and TD155) fixed more orange telon dye molecules than the bleaching earth when the polymer is not present. The orange telon dye adsorption equilibrium time on bleaching earth and the two composites is 60 minutes.

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

The adsorption capacities of TD, TD55 and TD155 composites at 295 K and pH=4.11 were 178, 222 and 188mg / g respectively. The study of the effect of temperature on the adsorption rate indicates that the reaction is endothermic with medium disorder. The values of the free energy show that the nature of the adsorption is physisorption. The reusability of the composites using 0.5N HCl for over four cycles indicates the economic significance of these materials as adsorbents.

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