

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**



**UNIVERSITE DJILALI LIABES – SIDI – BELABBES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES**

DEPARTEMENT DE CHIMIE

THESE

Présentée par

Mr. Djelloul BENDAHO

Pour l'obtention du

DIPLOME DE DOCTORAT

Spécialité : Chimie

Option : Chimie macromoléculaire

**Elaboration de Copolymères à base de N-vinyl-2-pyrrolidone, catalysé par
la bentonite, Application pour l'adsorption de colorants organiques**

Soutenu le 20/06/2018 devant le jury composé de :

Mme. Zizi Zahia	Pr.	Université de Sidi Bel Abbes	Présidente
Mr. Meghabar Rachid	Pr.	Université AB Oran1	Examineur
Mr. Allali Hocine	Pr.	Université de Tlemcen	Examineur
Mr. Ghelamallah Madani	Pr.	Université de Mascara	Examineur
Mr. Guemra Kaddour	Pr.	Université Sidi Bel Abbes	Encadreur

Année universitaire : 2017/2018

Remerciements

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à mon encadreur **Mr. GUEMRA KADDOUR** Professeur à l'université Djililali Liabes de Sidi-Belabbes pour sa disponibilité, son dévouement et de ses conseils judicieux qui m'ont été d'un grand soutien moral et qui m'ont amené à réaliser ce travail.

Je souhaite exprimer mes sincères et respectueuses reconnaissances et remerciements au Pr. Mme **ZIZI ZAHIA** Professeur à l'université Djililali Liabes de Sidi-Belabbes, Pour le grand honneur qu'elle me fait en présidant ce jury

Toute ma gratitude et mes remerciements au Professeur **Mr. MEGHABAR RACHID** de l'université Ahmed Benbela d'Oran pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'examiner ce travail.

Je tiens à adresser mes vifs remerciements au Professeur **Mr. ALLALI HOCINE** de l'université Aboubaker Belkaid de Tlemcen d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens également à remercier **Mr. GHELAMALLAH MADANI**, Professeur à l'université de Mascara, de m'avoir fait l'honneur de participer au jury.

Je remercie profondément **Mr. BASSOU DJILALI** Maître de conférences à l'université Djililali Liabes de Sidi-Belabbes pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail.

Je remercie Mme. **SEMGHOUNI SOUAAD** responsable de laboratoire d'INSFP de Naama, de sa disponibilité et son aide.

Je remercie **Mr. MILOUDI MILOUD** directeur d'INSFP Naama de son aide

Je tiens à remercier tous ceux qui ont mont apporté aide et conseils pendant tout mon travail.

Dédicaces

A la mémoire de ma chère sœur

A ma mère

A ma femme

A mes enfants

A tous ceux qui me sont chers

Liste d'abréviation

ATD : Analyse thermique différentielle.

ATG : Analyse thermogravimétrique.

BET : Brunauer, Emmett et Teller

CEC : capacité d'échange cationique.

MEB : **Microscopie électronique à balayage**

DRX : Diffraction des rayons X.

IR : Spectrométrie infrarouge.

RMN¹H Résonance magnétique nucléaire du proton

MO : Méthyle orange.

BM : Bleu de méthylène.

NVP N-vinyl-2-pyrrolidone

OP Oxyde de propylène

POP Poly (Oxyde de propylène)

PVP **Poly (N-vinyl-2-pyrrolidone)**

[η] Viscosité intrinsèque

m : Masse de l'adsorbant g.

C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbant (mg/l).

C_r : Concentration résiduelle à l'équilibre (mg/l).

C_0 : concentration initiale de l'adsorbant (mg/l).

q_t : Quantité de colorant par unité de masse (mg/g).

q_e : la quantité d'adsorbant présente sur l'adsorbant (mg/g).

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

t : temps (min).

V : le volume de la solution (L).

¹³⁷Cs : Césium 137.

k_v : Constante de vitesse d'adsorption pour une cinétique du **pseudo- premier-ordre** (min⁻¹)

k' : Constante de vitesse d'adsorption pour une cinétique du pseudo second ordre (**g. min/mg**).

K_c : constante de distribution de sorption

ΔG : variation de l'enthalpie libre (joule.mole⁻¹).

ΔH : variation d'enthalpie (joule.mole⁻¹).

ΔS : variation d'entropie (joule.mole⁻¹.K⁻¹).

R: la constante de gaz parfaits ($\text{kJ K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$).

T: température ($^{\circ}\text{C}$) de la solution.

q_{max} : capacité maximal d'adsorption ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

b : représente le rapport des constantes de vitesses d'adsorption et de désorption ($\text{l} \cdot \text{mg}^{-1}$).

k_F : capacité d'adsorbant.

1/n : facteur d'hétérogénéité.

Liste des figures

Chapitre I

Partie I. Généralités sur les argiles

Figure. I.1: Domaines d'études des argiles.

Figure. I.2. Structure cristallographique de la pyrophyllite.

Figure. I.3. Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux (cas de la kaolinite).

Figure. I.4. Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et D'octaèdres alumineux (cas d'une illite).

Figure. I.5. Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaire dans une argile (cas d'une smectite).

Figure. I. 6. Structure multi-échelle de la montmorillonite.

Figure. I.7. Structure cristalline de la montmorillonite.

Partie III. Généralités sur les colorants

Figure. I.8. structure du rouge para.

Figure. I.9. structure de triphénylméthane.

Figure .I.10. Structure de l'indigo.

Figure. I.11. structure d'un colorant xanthène.

Figure. I.12. structure d'anthraquinone.

Figure. I.13. Structure de la phtalocyanine.

Figure. I.14. Structure de colorant Nitrosés.

Figure. I.15. Structure du colorant C.I. Acid red 27.

Figure. I.16. Structure du colorant bleu de méthylène.

Figure. I.17. Structure d'un colorant de cuve.

Figure. I.18. Structure du colorant méthyle orange.

Figure. I.19. Comportement du colorant direct en présence des fibres.

Figure. I.20. Comportement du colorant à mordant en présence du textile.

Partie IV Phénomène d'adsorption

Figure. I.21 Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.

Figure. I.22. classification des isothermes d'adsorption.

Chapitre II

Copolymérisation de NVP par OP catalysée par la bentonite

- Figure. II.1. Spectre RMN ^1H 300 MHz du poly NVP-g-poly OP dans le CDCl_3
- Figure .II.2. Spectre RMN ^1H Poly (OE)-b-poly (OP)-b-poly (OE)-g-poly NVP Dans le CDCl_3 .
- Figure. II.3. Spectre IR du poly NVP-g-poly OP dans le KBr.
- Figure. II.4. ATG du poly NVP-g-poly OP Catalysé par Maghnite H^+ .
- Figure. II.5. DSC du poly NVP-g-poly OP Catalysé par Maghnite H^+ .
- Figure II.6. Effet du temps sur le rendement du poly NVP-g-poly OP.
- Figure. II.7. Effet du temps sur la viscosité intrinsèque du poly NVP-g-poly OP.
- Figure. II.8. Effet de la température sur le rendement du poly NVP-g-poly OP.
- Figure. II.9. Effet de la température sur la viscosité intrinsèque Du poly NVP-g-poly OP.
- Figure. II.10. Effet de la quantité du catalyseur le de rendement du poly NVP-g-poly OP.
- Figure. II.11. Effet de la quantité du catalyseur sur la viscosité intrinsèque du poly NVP-g-poly OP.
- Figure. II.12. Effet du dichloro-méthane sur le rendement de la copolymérisation du poly NVP-g-poly OP.
- Figure. II.13. Effet du solvant sur la viscosité intrinsèque Du poly NVP-g-poly OP.

Chapitre III

- Figure.III.1. Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plan réticulaire.
- Figure.III.2. Spectre de diffraction des rayons : ordre de diffraction.
- Figure.III.3. Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge.
- Figure. III.4. L'appareillage d'un spectrophotomètre UV-visible

Chapitre IV

- Figure IV.1. Spectre de diffraction X de l'argile brute et activée de Tiout-Naama.
- Figure. IV.2.1. Spectre IR de l'argile brute de Tiout-Naama.
- Figure IV.2.2. Spectre IR de l'argile activée de Tiout-Naama.
- Figure IV.3.1.** Morphologie des plaquettes argileuses brute.
- Figure IV.3.2.** Morphologie des plaquettes argileuses activée.

Chapitre V

Figure. V. Spectres d'absorption en UV-visible du BM et MO.

Figure. V.2. Courbe d'étalonnage au maximum d'absorption du BM.

Figure. V.3. Courbe d'étalonnage au maximum d'absorption du MO

Figure. V.A.1. Structure de la molécule du BM.

Figure. V.A.2. Cinétique d'adsorption du BM sur l'argile brute et activée de Tiout-Naama.

Figure. V.A.3. Détermination de la constante de vitesse du pseudo-premier-ordre de l'adsorption du BM par l'argile activée.

Figure. V.A.4. Détermination de la constante de vitesse du pseudo-premier-ordre de l'adsorption du BM par l'argile brute.

Figure. V.A.5. Détermination de la constante de vitesse du pseudo-second-ordre de l'adsorption du BM par argile brute et activée.

Figure. V.A.6. Effet de la masse d'argile brute et activée sur l'adsorption du BM

Figure. V.A.7. Effet du pH sur l'adsorption du BM par l'argile brute et activée.

Figure. V.A.8. Effet de la température sur l'adsorption du BM par l'argile brute et activée de la région de Tiout-Naama.

Figure. V.A.9. Isotherme d'adsorption du BM sur l'argile brute.

Figure. V.A.10. Isotherme d'adsorption du BM sur l'argile activée.

Figure. V.A.11. Modélisation d'isotherme d'adsorption du BM par l'argile brute selon le modèle de Freundlich.

Figure. V.A.12. Modélisation d'isotherme d'adsorption du BM par l'argile activée selon le modèle de Freundlich.

Figure. V.A.13. Modélisation d'isotherme d'adsorption du BM par l'argile brute selon le modèle de Langmuir.

Figure. V.A.14. Modélisation d'isotherme d'adsorption du BM par l'argile activée selon le modèle de Langmuir.

Figure V.B.1. Utilisation du MO comme indicateur coloré dans les titrages acido-basiques.

Figure. V.B.2. Cinétique d'adsorption de MO sur les argiles étudiées.

Figure. V.B.3. Détermination de la constante de vitesse du premier ordre de l'adsorption du MO par l'argile brute.

Figure. V.B.4. Détermination de la constante de vitesse du premier ordre de l'adsorption du MO par l'argile activée.

Figure. V.B.5. Détermination de la constante de vitesse du pseudo-second - ordre de l'adsorption du MO par l'argile brute

Figure. V.B.6. Détermination de la constante de vitesse du pseudo-second - ordre de l'adsorption du MO par l'argile activée.

Figure. V.B.7. Effet de la masse d'argile brute et activée sur l'adsorption MO.

Figure. V.B.8. Effet de la température sur l'adsorption du MO par l'argile brute et activée de la région de Tiout-Naama.

Figure. V.B.9. Détermination d'enthalpie et de l'entropie de l'adsorption du MO sur l'argile brute.

Figure. V.B.10. Détermination d'enthalpie et de l'entropie de l'adsorption MO sur l'argile activée.

Figure. V.B.11. Influence du pH sur la capacité d'adsorption du MO sur l'argile brute.

Figure. V.B.12. Influence du pH sur la capacité d'adsorption du MO sur l'argile activée.

Figure. V.B.13. Effet de la concentration sur l'adsorption du colorant MO par l'argile brute.

Figure. V.B.14. Effet de la concentration sur l'adsorption du colorant MO par l'argile activée.

Figure. V.B.15. Modélisation des isothermes d'adsorption du MO sur l'argile brute modèle de Freundlich.

Figure. V.B.16. Modélisation des isothermes d'adsorption du MO sur l'argile brute modèle de Langmuir.

Liste des Tableaux

Chapitre I

Partie I Généralités sur les argiles

Tableau. 1.1 : Schéma simplifié montrant la classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces.

Tableau. I.2. Capacité d'échange cationique.

Tableau. I.3.valeurs standards caractéristiques des surfaces spécifiques de quelques familles argileuses.

Partie II Généralités sur les polymères

Tableau I.4 : Monomères vinyliques utilisés en polymérisation cationique.

Partie III Généralités sur les colorants

Tableau. I.5. Principaux groupements chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.

Partie VI Phénomène d'adsorption

Tableau. I.6. Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

*Chapitre III Copolymérisation de NVP par OP **catalysée** par la bentonite*

Tableau. III.1 : **D**éplacements chimiques des différents protons de Poly NVP-g-poly OP Dans le CDCl₃.

Tableau. III.2. Déplacements chimiques des différents protons de Poly (OE)-b-poly (OP)-b-poly (OE)-g-poly NVP dans le CDCl₃.

Tableau. III.3. vibrations en cm⁻¹ des bandes des groupements caractéristiques de poly NVP-g-poly OP:

Chapitre IV Caractérisations physico-chimiques de l'argile brute et activée de la région de Naama

Tableau IV. 1. Composition chimique de l'argile brute de Tiout-Naama.

Tableau IV.2. Valeurs de surfaces spécifiques mesurées par la méthode analytique des argiles brutes et activées.

Tableau IV.3. Valeurs de capacités d'échanges cationiques des argiles brutes et activées

Tableau IV.4. Valeur de Taux d'humidité d'argile brute et activée.

Tableau IV.5. Valeur de colloïdalité d'argile brute et activée.

Chapitre V Application de l'argile de Tiout-Naama à l'adsorption de colorants organiques

Tableau V.1. Caractéristiques des colorants étudiés.

Tableau V.2. Détermination de λ_{max} des colorants utilisés.

Tableau V.3. Étalonnage du méthyle orange.

Tableau V.4. Étalonnage du bleu de méthylène.

Tableau V.A.1. Constante de vitesse du pseudo-second-ordre.

Tableau V.A.2. Constantes de vitesse de pseudo-second-ordre.

Tableau. V.A.3. paramètres thermodynamiques de l'adsorption du bleu de méthylène sur les deux adsorbants.

Tableau V.A.4 : constantes des modèles de Langmuir et de Freundlich.

Tableau V.B.1. Constantes de vitesse de pseudo-premier-ordre et pseudo-second-ordre.

Tableau V.B.2. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du méthyle orange sur l'argile brute et activée.

Tableau V.B.3. Les paramètres des deux modèles de Langmuir et de Freundlich.

Table de matière

Introduction générale	24
------------------------------	-----------

Chapitre I

Partie I Généralités sur les argiles

I. Généralités	27
I. 1. Propriétés et applications	27
I.2. Classification des minéraux argileux	28
I.3. Structure cristallographique	30
I.4. Principaux minéraux argileux	32
I.4.1. La kaolinite	32
I.4.2. L'illite	33
I.4.3. La smectite	33
I.5. La montmorillonite	34
I.5.1. Microstructure de montmorillonite	35
I.5.2. Le feuillet	35
I.5.3. La particule primaire	36
I.5.4. L'agrégat	36
I.6. Structure de la montmorillonite	36
I.7. Les propriétés des argiles	38
I.7.1. La charge permanente	38
I.7.2. La charge variable	38
I.7.3. Capacité d'échange cationique	38
I.7.4. La surface spécifique	39
I.7.5. La capacité de gonflement et d'adsorption d'eau	40
I.7.6. État colloïdal	40
I.7.7. Propriétés catalytiques des argiles	41
I.7.8. Réactions catalysées par les argiles	41
I.7.9. Réactions catalysées par la bentonite de Maghnia	42
Références.	44

Partie II Généralités sur les polymères

Introduction	48
I.8. Importance de la copolymérisation	49
I.9. Classification et nomenclature des copolymères	49

I.9.1. le mode statistique	49
I.9.2. le mode alterné	49
I.9.3. le mode séquencé	49
I.9.4. Le mode greffé	50
I.9.5. Copolymères à variantes	51
I.10. Polymérisation de monomères vinyliques	52
I.10.1. Polymérisation cationique des monomères vinyliques	53
I.10.2. Caractéristique de Poly (N-vinyl-2-pyrrolidone)	54
I.11. Polymérisation par ouverture de cycle	55
I.11.1. Polymérisation cationique par ouverture de cycle	55
I.11.2. Poly (oxyde de propylène)	55
I.12. Importance industrielle des polyéthers	56
I.13. Copolymérisation de N-vinyl-2-pyrrolidone	56
I.14. Copolymérisation cationique par catalyse hétérogène	56
Références	58

Partie III Généralités sur les colorants

Introduction	62
Les colorants synthétiques	62
I.15. Généralités	62
I.16. Classification des colorants	63
I.16.1 Classification chimique	63
I.16.2. Classification tinctoriale	67
I.17. Toxicité des colorants synthétiques	70
I.17.1. Toxicité des colorants azoïques	71
I.17.2. Toxicité des triphénylméthanés	72
I.17.3. Toxicité des colorants Indigoïdes	72
I.17.4. Toxicité des colorants xanthènes	72
I.18. Problèmes environnementaux issus de l'industrie textile	73
I.18.1. Eutrophisation	73
I.18.2. Sous-oxygénation	73
I.18.3. Couleur, turbidité, odeur	73
I.19. Méthodes utilisées pour la décoloration des eaux de rejet textiles	73
I.19.1. Méthodes biologiques	73
I.19.2. Traitement aérobie	74

I.19.3. Traitement anaérobie	74
I.19.4. Adsorption sur charbon actif et autres matériaux	74
I.19.5. Filtration sur membrane	75
I.19.6. Coagulation – floculation	75
Références	76

Partie VI phénomène d'adsorption

Introduction	82
I. 20. Définition	82
I. 21. Types de l'adsorption	82
I. 21.1. Adsorption chimique (ou chimisorption)	82
I. 21.2. Adsorption physique (ou physisorption)	83
I.22. Description du mécanisme d'adsorption	84
I.22.1. Adsorption par liaison ionique ou échange d'ions	84
I.22.2 Adsorption par liaison hydrogène	85
I.22.3. Adsorption par les forces de Van der Waals	85
I.22.4. Rétenion hydrophobe	85
I.23. Paramètres affectant l'adsorption	85
I.23.1. Caractéristiques de la molécule	87
I.23.2. Structure de l'adsorbant	87
I.24. Cinétique d'adsorption	87
I.24.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre	88
I.24.2. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre	88
I.25. Isothermes d'adsorption	88
I.25.1. Classification des isothermes d'adsorption	89
I.26. Modèles d'isothermes	90
I.26.1. Isotherme de Langmuir	91
I.26.2. Isotherme de Freundlich	91
I.26.3. Isotherme de Langmuir–Freundlich	92
I.26.4. Isotherme de Temkin	92
I.26.5. Isotherme BET (Brunauer, Emmett, Teller)	92
I.27. Critères du choix d'un adsorbant	92
Références	93

Chapitre II Matériels et méthodes de caractérisation

Introduction	97
II.1. Analyse chimique quantitative	97
II.2. Analyse par diffraction aux rayons X	97
II.2.1. Principe de la diffraction des rayons X	97
II.2.2. Conditions expérimentales	98
II.2.3. Traitement des spectres et identifications des minéraux argileux simples	99
II.3. Analyse par spectroscopie infrarouge FTIR	100
II.4. Analyse Thermique différentielle et Gravimétrie	101
II.4.1. Analyse thermique différentielle ATD	101
II.4.2. Analyse thermique gravimétrie ATG	101
II.5. Analyse par spectroscopie électronique à balayage MEB	102
II.6. La surface spécifique	102
II.6.1. Méthode de Brunauer Emmet et Teller (BET)	103
II.6.2. Méthode analytique	103
II.7. Capacité d'échange cationique CEC	103
II.7.1. Principe Échange d'ions	103
II.7.2. Capacité d'échange cationique	104
II.7.3. Méthode de mesure de CEC	104
II.8. Taux d'humidité	105
II.9. Propriété colloïdale	105
II.10. Perte au feu	106
II.11. Spectrophotométrie Ultraviolet /Visible	107
II.11.1. Spectroscopie UV-visible :	107
II.11.2. Principe d'une détermination par spectroscopie d'absorption	107
II.11.3. La loi de Béer Lambert	107
II.11.4. La spectrophotométrie d'absorption UV visible	107
II.11.5. Principe de fonctionnement	108
Références	110

Chapitre III Copolymérisation de NVP par OP

Introduction.	112
III. synthèse de poly NVP-g-poly OP.	112
III.1. Description des expériences	112

III.2. Caractérisation des produits	113
III.2.1. Caractérisation par RMN 1H	113
III.2.2. Caractérisation par IR	116
III.2.3. Analyse par ATG	117
III.2.4. Etude par DSC	118
III.3. Etude cinétique de la copo NVP avec OP catalysée par la MaghmitH+	120
III.3. 1. Etude de l'évolution du rendement en fonction du temps	120
III.3.2. L'effet du temps sur la viscosité intrinsèque	121
III.3.3. Influence de la température sur le rendement	121
III.3. 4. Effet de la température sur la viscosité intrinsèque	122
III.3. 5. Influence de la quantité du catalyseur sur le rendement	123
III.3. 6. Effet de la quantité du catalyseur sur la viscosité intrinsèque	124
III.3. 7. Effet du solvant sur le rendement de la copolymérisation	125
III.3. 8. Influence du solvant sur la viscosité intrinsèque	126
Conclusion	127
Références	128

Chapitre IV

Caractérisations physicochimiques de l'argile brute et activée de Naama

IV. Caractérisation de l'argile brute et activée de la région de Tiout-Naama	130
IV.1. Analyse chimique quantitative	130
IV.2. Analyse par diffraction aux rayons X	130
IV.3. Analyse par spectroscopie infrarouge IR	132
IV.4. Analyse par spectroscopie électronique à balayage MEB	134
IV.5. La surface spécifique	136
IV.5.1. Méthode analytique	136
IV.6. Capacité d'échange cationique CEC	136
IV.7. Taux d'humidité	137
IV.8. colloïdalité	137
Références	138

Chapitre V

Application de l'argile de Naama à l'adsorption de colorants organiques

Introduction	141
V.1. Protocole expérimentale : Protocole de traitement de l'argile	141

V.1. 1. Traitement de l'argile brute	141
V.1. 2. Activation de l'argile	141
V.1. 3. Protocole d'activation	142
V.2. Caractéristiques des colorants étudiés	142
V.3. Matériels utilisés	143
V.4. Spectres d'absorption en UV-visible des colorants	144
V.4.1. Courbe d'étalonnage des colorants	144
V.4.2. Méthodes de dosages	146
V.4.3. Tests d'adsorption	147
V.4.3.1. Cinétique d'adsorption	147
V.4.3.2. Calcul des quantités adsorbées	147
V.4.3.3. Influence du pH	147
V.4.3.4. Influence de la température	148
V.4.4. Isothermes d'adsorption	148

Partie A Adsorption du Bleu de Méthylène sur l'argile brute et activée

Introduction	150
V.A. Adsorption du bleu de méthylène sur l'argile brute et argile activée	150
V.A.1. Protocole expérimental	150
V.A.2. Etude de l'influence des paramètres sur l'adsorption du BM	151
V.A.2.1. Influence du temps de contact	151
V.A.2.3. Effet de la masse d'argile brute sur l'adsorption	156
V.A.2.4. Influence de la valeur du pH sur le milieu de l'adsorption	157
V.A.2.5. Influence de la température	158
V.A.2.5.1. Détermination des paramètres thermodynamique	159
V.A.2.6. Effet de la concentration BM sur l'adsorption par l'argile brute et activée	160
V.A.2.7. Modélisation de l'isotherme d'adsorption	161
Références bibliographiques	166

Partie B Adsorption du Méthyle Orange sur l'argile brute et activée

Introduction	169
V.B. Adsorption du méthyle orange sur l'argile brute et argile activée	169
V.B.1 Caractéristiques physico-chimiques du méthyle orange	169
V.B.2. Expériences d'adsorption	170

V.B.3. Effet de la masse d'argile brute sur l'adsorption du méthyle orange	175
V.B.4. Effet de la température	177
V.B.5. Effet du PH	180
V.B.6. Isotherme d'adsorption	182
V.B.7 Modélisation des isothermes d'adsorption	183
Conclusion	186
Références	187
Conclusion générale	188

Résumé :

Ce travail a pour but, d'une part, la synthèse d'un copolymère par voie cationique, à partir du N-vinyl-2-pyrrolidone avec Oxyde de propylène, à cette fin, une nouvelle méthode de synthèse a été proposée, en utilisant un nouveau catalyseur solide, local à base de bentonite de la région de Maghnia activée par l'acide sulfurique, efficace et économique qui répond aux conditions d'exigences de la protection de l'environnement. Afin de vérifier la structure du produit obtenu, plusieurs méthodes de caractérisation ont été utilisées la RMN¹H, IR, ATG, DSC, et la viscosimétrie, une étude cinétique de copolymérisation a été élaborée. D'autre part une étude sur la rétention de deux classes de colorants synthétiques, l'un cationique le bleu de Méthylène et l'autre anionique le Méthyle orange, par adsorption, on utilisant une argile locale, provenant de la région de Tiout-Naama, est cela, dans le but de sa valorisation. Les deux supports sont caractérisées par plusieurs méthodes telles que : analyse chimique quantitative, DRX, IR et par MEB, la caractérisation relève, que l'argile de Tiout-Naama est une montmorillonite avec des impuretés minérales qui sont la calcite et des quarts, l'activation peut être avantageusement utilisée pour la dépollution des eaux usées, L'étude de l'adsorption consiste à discuter les effets du temps de contact, du pH, de la masse d'adsorbants, de la température et de la concentration initiale. Le processus d'adsorption est de pseudo-second-ordre, spontané et endothermique, décrit par le modèle de Langmuir ainsi que le modèle de Freundlich.

Mots clés: Bentonite, copolymérisation, adsorption, colorants, isothermes

Abstract:

the aim of this study the synthesis of copolymer by cationic way, from N-vinyl-2-pyrrolidone with propylene oxide, for this purpose, a new method of synthesis has been proposed, using a new catalyst activated by sulfuric acid, efficient and economical that meets the requirements of environmental protection requirements. In order to verify the structure of the product obtained, several characterization methods were used: ¹H NMR, IR, ATG, DSC, and viscometry, a kinetic copolymerization study was developed. On the other hand, a study on the retention of two classes of synthetic dyes, one cationic methylene blue and the other anionic orange methyl, by adsorption, using local clay, from the region of Tiout-Naama, is that for the purpose of its valuation. Both supports are characterized by several methods such as: quantitative chemical analysis, XRD, IR and SEM, the characterization revealed, that the Tiout-Naama clay is a montmorillonite with mineral impurities calcite and quarts the activation can be advantageously used for the depollution of the wastewater, The study of the adsorption consists in discussing the effects of the time of contact, the pH, the mass of adsorbents, the temperature and the initial concentration. The adsorption process is pseudo-second-order, spontaneous and endothermic, described by the Langmuir model and the Freundlich model.

Key words: Bentonite, copolymerization, adsorption, dyes, isotherms.

المخلص

الهدف من هذه الدراسة تجميع البوليمرات بواسطة الطريقة لكتيونية بواسطة N-فينيل-2-بيروليدون مع أكسيد البروبيلين، لهذا الغرض طريقة جديدة قد اقترحت، استخدام محفز جديد تم تفعيلها من خلال حامض الكبريتيك فعالة واقتصادية تلي متطلبات حماية البيئة. من أجل تحديد مميزات هذه المد مصات استعملنا تقنيات مختلفة، ¹H NMR, IR, ATG, DSC, viscometry، من ناحية أخرى، دراسة بشأن إزالة فنتين من الأصباغ الاصطناعية، الموجبة واحد الأزرق الميثيلين و الميثيل البرتقالي، عن طريق امتصاص، وذلك باستخدام الطين المحلي، من منطقة تيوت النعامية. من أجل تحديد مميزات هذه المد مصات استعملنا تقنيات مختلفة، MEB، BET, DRX, IFTR. هذه الدراسة تبعت بتأثير العوامل التالية: PH: التركيز الحراره و زمن الادمصاص. اظهرت النتائج المحصلة عنها ان هذه المد مصات لها القدرة على معالجة المياه الملوثة و ان عملية الادمصاص على المد مصات المستعملة موصوفة جيدا بعلاقة فرنشلش و إن حركية التفاعل من الدرجة الثانية و أظهرت الدراسة الحرارية ان عملية الاحتفاظ هي تلقائية ناشرة للحرارة.

الكلمات المفتاحية : البانتونيت الادمصاص الاصبغة أيسوثرم.

Introduction générale

La croissance exponentielle de l'industrie des polymères après la seconde guerre mondiale a conduit à la découverte de nouveaux matériaux présentant des propriétés spécifiques pour diverses applications. Ils présentent un grand intérêt dans divers domaines de la vie quotidienne tels que l'agriculture, l'emballage, l'environnement, ainsi que dans des domaines tels la chirurgie, la pharmacologie, etc. Les monomères vinyliques ont fait l'objet de plusieurs travaux de polymérisation : cationiques, anioniques et radicalaires [1]. La copolymérisation d'un monomère vinylique hydrosoluble qui présente une bonne solubilité dans l'eau et dans la majorité des solvants organiques ; tels que le N-vinyl-2-pyrrolidone (NVP) avec des monomères eux mêmes hydrosolubles, comme l'épichlorhydrine (ECH) et l'oxyde de propylène (OP), permet d'accéder à une formulation type, directement utilisable dans les conditions habituelles de mise en œuvre. Le poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) et ses copolymères sont largement utilisés dans des domaines variés en citant comme exemple le textile, l'industrie pharmaceutique, la cosmétique, la médecine et les membranes d'ultrafiltration. La copolymérisation de PVP avec le POP utilisé couramment comme élastomère, a été visée pour combiner les avantages de PVP avec ceux de POP pour élargir le champ d'application du produit. La plupart de ces polymérisations ont été réalisées en solution, amorcées soit par les acides de Lewis et leurs dérivés, thermiquement, ou par des radiations. Ces processus de synthèses ont plusieurs inconvénients, les acides ne sont pas récupérables, leur élimination est difficile et extrêmement coûteuse. Pour cela, de nouvelles méthodes efficaces et économiques ont été utilisées. Ce travail a été également réalisé dans le but de limiter la production de polluants et de déchets, économiser la quantité de matière première et d'énergie [2]. Dans ce contexte nous proposons une nouvelle méthode de synthèse sans solvant en utilisant un nouveau catalyseur solide local qui répond à ces critères, "la bentonite de Maghnia activée par l'acide sulfurique."

Les colorants organiques synthétiques occupent actuellement une place importante dans le secteur industriel. Ils sont largement utilisés dans l'industrie du papier, cosmétique, agroalimentaire et notamment dans l'industrie textile [3]. De leur côté, les eaux résiduaires des industries textiles sont, elles aussi, chargées de nombreux micropolluants organiques, notamment certains détergents et colorants. Ces derniers sont souvent utilisés en excès pour améliorer la teinture et de ce fait les eaux de rejet se trouvent fortement concentrées en colorants, leur présence dans les rejets textiles provoque de véritables problèmes pour l'environnement quand ils sont déversés directement dans l'environnement aquatique sons

aucun traitement préalable. De nouveaux procédés de traitement ont émergé au cours de ces dernières années parmi lesquels, les procédés de traitement biologique qui sont très peu utilisés dans le traitement des eaux polluées par des colorants à cause de leur faible biodégradabilité, l'adsorption sur le charbon actif qui est considéré comme l'un des adsorbants les plus polyvalents et de nombreux travaux font ressortir son efficacité, mais son utilisation reste limitée à cause des difficultés de sa régénération et de son coût élevé, la technique d'Oxydation Avancée (TOA), qui se considère très intéressante pour la dégradation de molécules organiques récalcitrantes. D'autres traitements physico-chimiques sont actuellement utilisés incluant la chloration, l'ozonation et l'osmose inverse [4]. Toutes ces méthodes sont sensiblement différentes en termes d'élimination de la couleur, de fonctionnement et du coût financier. Il est donc nécessaire pour l'industrie de trouver des procédés de décoloration qui sont de plus en plus spécifiques et efficaces. L'adsorption s'est avérée efficace et relativement bon marché pour l'adsorption des colorants, à cause de sa grande capacité d'épuration des eaux contaminées. Le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment utilisé mais reste très onéreux et nécessite une régénération difficile, constituant un facteur limitant [5].

L'abondance d'argiles naturelles, à bas coût, à hautes propriétés d'adsorption et de potentiel élevé pour l'échange ionique, semble faire de ces matériaux argileux une alternative intéressante pour l'adsorption des colorants organiques et les métaux lourds.

L'objectif de ce travail est donc l'application de ce matériau argileux (argile de la région de Tiout) dans la l'élimination des colorants synthétiques. Dans ce contexte, notre étude est orientée vers l'utilisation des supports solides naturelle et modifié dans le domaine de traitement des eaux chargés en colorants organique .

Ce document sera reparti en cinq chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique. Il est divisé en quatre parties, la première partie résume les généralités sur les argiles, la deuxième donne un rappel bibliographique sur la polymérisation de monomères vinyliques et hétérocycliques ainsi que leurs copolymérisation, la troisième partie on a donné un aperçu sur les colorants synthétiques et enfin la quatrième partie est consacré au phénomène de l'adsorption où une étude détaillée est présentée en définissant tous les types et les mécanismes d'adsorption.
- Dans le deuxième chapitre on a décrit la copolymérisation de N-vinyl-2-pyrrolidone (NVP) avec l'oxyde de propylène (OP), en utilisant la bentonite de Maghnia activée par l'acide sulfurique (H_2SO_4) comme catalyseur ainsi que l'étude cinétique.

- Dans le troisième chapitre, **on a abordé** l'aspect expérimental en présentant les différentes techniques d'analyse utilisées pour la caractérisation des matrices argileuses notamment utilisées dans l'élimination **de** deux colorants étudiés tels que, la diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge (IR), analyse microscopique à balayage (MEB), et la BET.
- Le quatrième chapitre est consacré à l'interprétation des caractérisations physique et chimique des deux adsorbants utilisés dans l'élimination des colorants organiques.
- **Dans** le cinquième chapitre **on a** présenté les résultats et les discussions concernant l'application de l'adsorption de deux colorants **appartenant** à deux familles différentes à savoir le Méthyle orange (colorant anionique acide) et le **Bleu** de Méthylène (colorant cationique) par l'argile brute et activée. L'influence de certains paramètres comme le temps de contact, la température et le pH, seront **exposés**. Les isothermes, les modèles d'adsorption **suivie d'études** cinétiques et thermodynamiques sont également présentées. Pour l'étude cinétique, **on a** utilisé deux modèles, le pseudo-premier ordre et pseudo second ordre. Enfin, une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail, ainsi que, des perspectives envisageables afin de poursuivre et d'élargir cette étude vers d'autres applications.

Références

- [1]. Y. Zhang, Y. Ming Lam. Journal of Colloid and Interface Science. 285, 80–85, (2005).
- [2] Y. Kehila et al. Approche méthodologique pour la mise en place d'outils de conception, de suivi et de contrôle des installations de traitement et d'élimination des déchets solides urbains dans les Pays en Développement (PED): rôle de la recherche interuniversitaire. Mostaganem. Algérie, Revue, (2006).
- [3] F.A.: Batzias, D.K.Sidiras. Dye adsorption by prehydrolysed beech sawdust in batch and fixed-bed systems. Bioresour. Technol, 98, 1208- 1217 (2007).
- [4] A. Thekkedath, W. M. Naceur, K. Kecili, M.D. Sbai, A. Elana, L. Auret, H. Suty, C. Machinal, Comptes Rendus Chimie. 10 (9), 803-812, (2007).
- [5] B. Makhoukhi. B; Didi. M.A; Moulessehoul. H ; Azzouz. A; Villemin. D, Diposponium ion-exchanged montmorillonite for Telon dye removal from aqueous media. Applied Clay Science 50 354–361 (2010).

Chapitre I
Etude bibliographique

Partie I
Généralités sur les argiles

I. Généralités :

Le mot argile désigne, en général, l'ensemble des matériaux polyphasiques, composés à la fois de phases minérales et organiques [1]. La phase minérale désigne les particules faites des minéraux argileux dont les cristaux ne dépassent pas $2\mu\text{m}$, qui proviennent essentiellement de l'altération chimique de certains minéraux composant la roche. Le processus d'altération est principalement régi par un mécanisme chimique sous l'effet de l'eau, des composés solubles dans l'eau et de la température. La fraction organique peut être définie comme une matière hydrocarbonée provenant d'êtres vivants végétaux et animaux. L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie, et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles.

I. 1. Propriétés et applications :

Les diverses applications des argiles sont liées à leurs propriétés spécifiques, l'adsorption, l'échange d'ions et la nature de leurs surfaces. Grâce à ces dernières, les argiles sont utilisables dans la fabrication des matériaux de construction, synthèse de polymères, copolymères, nano composites / polymères après activation par l'acide, l'industrie chimique (craquage des huiles minérales). Les **smectites** (ensemble des argiles gonflantes), quant à elles, ont des capacités d'adsorption très poussées et sont de ce fait employées pour filtrer les vins, bières, **clarifiées** les eaux souillées, **dégraissées** les laines par piégeage des impuretés. Les argiles sont aussi exploitées pour leurs propriétés catalytiques : la surface étendue que forment leurs microcristaux favorise les propriétés physico-chimiques de ces surfaces. Dans les industries pharmaceutiques et médicales, l'argile trouve aussi un usage. Elle constitue la base des pansements stomacaux et intestinaux. Leurs propriétés absorbantes permettent la fabrication de médicaments à effets retardés. Les smectites en particulier interviennent dans la fabrication de nombreux cosmétiques: savons et shampoings, pommades, crèmes dentifrice où elles remplacent les matières grasses. Notons cependant **que certaines argiles** fibreuses très utilisées pour leurs propriétés isolantes peuvent avoir des effets néfastes ; c'est le cas par exemple du chrysotile ou amiante qui s'est révélée être

une substance cancérigène. Dans le milieu naturel, les argiles favorisent aussi bien la fertilité des sols, la rétention de polluants (pesticides, colorants organiques, colorants acides *etc.*), la formation de barrières géochimiques pour le stockage des déchets, les propriétés rhéologiques des boues de forage [2]. Les matériaux argileux sont également des traceurs pétro-géochimiques : produits d'altération hydrothermale, indicateurs de diagenèse, propriétés chimiques d'adsorption, *etc.* [3- 4]. La figure I.1. Regroupe les domaines d'études des argiles.

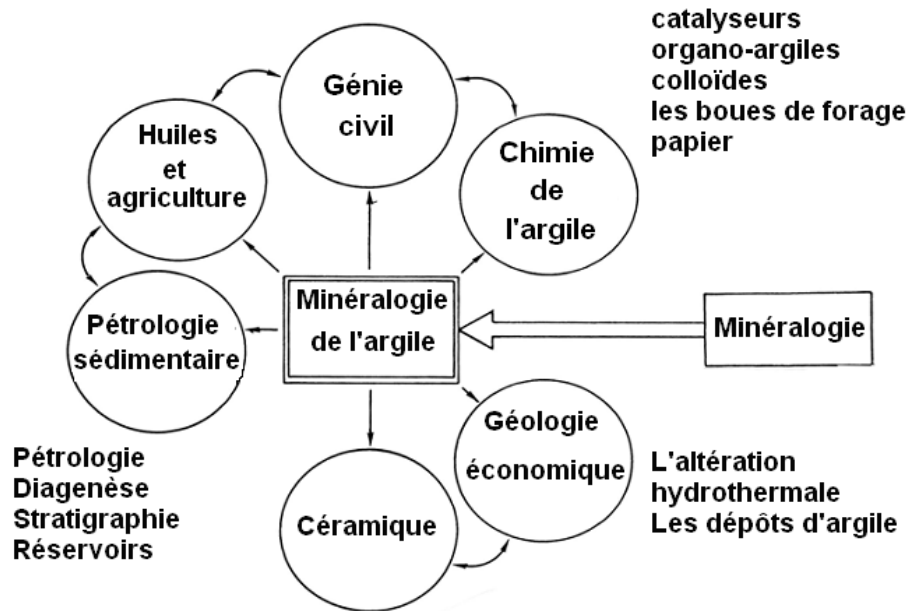


Fig. I.1: Domaines d'études des argiles.

I.2. Classification des minéraux argileux

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi trois groupes (Tableau I.1) [5].

- **Minéraux à 7 Å** : De formule de base : $2\text{SiO}_2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \text{ 2H}_2\text{O}$ c'est la plus pauvre en silice à deux couches ; dans le feuillet élémentaire, une couche de $\text{Al}(\text{OH})_6$ octaédrique est disposée au-dessus de chaque couche de SiO_4 tétraédrique. Les minéraux de type 1:1 (ou T-O) possèdent une couche d'octaèdres et une couche de tétraèdres. L'équidistance caractéristique est d'environ 7,1 Å. A ce type correspond le groupe de la kaolinite-serpentine. L'espace interfoliaire de cette classe de minéraux argileux est vide, par conséquent leur cohésion des couches élémentaires est assurée

par les forces (assez faibles) de Van der Waals et des liaisons hydrogène entravant l'insertion de toute espèce chimique dans ce groupe.

- **Minéraux à 10 Å** : Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å. C'est la famille des smectites.
- **Minéraux à 14 Å** : Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires. Cette couche neutralise les charges portées par les feuillets T-O-T. L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14 Å, C'est la famille des chlorites.

Tableau. I.1 : Schéma simplifié montrant la classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces.

Groupe de Minéraux Argileux	Espèce Minérale	Structure T = couche de tétraèdres O = couche d'octaèdres
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T-O T-O
Smectites	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite	Minéraux à 3 couches T-O-T ▲ T-O-T
Illites Vermiculites Micas	Illite Vermiculite Muscovite Biotite	H ₂ O, cations
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4 couches T-O-T-O T-O-T-O
Sepiolites Palygorskites	Sepiolite (écume de mer) Attapulгите	Minéraux en lattes <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; margin-right: 10px;">T-O-T</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; margin-right: 10px;">T-O-T</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; margin-top: 10px;">T-O-T</div> </div>

I.3. Structure cristallographique

Les phyllosilicates forment une grande famille minérale au sein de laquelle se côtoient des argiles de structure, de texture et de morphologies variées. Ainsi, la montmorillonite se présente sous la forme de particules souples, anisotropes, et de grande taille (quelques centaines de nanomètres). Par contre l'hectorite, qui appartient également à la famille des smectites, est constituée de lamelles avec une dimension latérale allant de 300 nanomètres à un micron. Son homologue synthétique, la laponite, se présente sous la forme de mono feuillets de quelques dizaines de nanomètres de longueur. La structure cristalline de la montmorillonite est basée sur celle de la pyrophyllite depuis que le modèle structural proposé par Hofmann [6], La formule de la pyrophyllite est $[\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$. Dans le cas de la montmorillonite cette formule devient $[\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Al}_{3+(2-x)}\text{Mg}_{2+x}(\text{OH})_2]$, du fait de substitutions isomorphes dans la couche d'oxyde d'aluminium. Ces substitutions entraînent un déficit de charge au sein du feuillet. Cette charge négative est contrebalancée par la présence de cations dits "compensateurs" entre les feuillets. La demi-maille cristalline à la base des feuillets bidimensionnels des smectites est constituée de sept couches atomiques superposées. Le terme de demi-maille est employé car la répétition du motif dans la direction (001) nécessite la prise en compte de deux feuillets; or, la distance interfoliaire est plus liée à la texture qu'à la structure cristallographique. La demi-maille se décompose en une couche d'octaèdres comprise entre deux couches de tétraèdres. On peut également la décomposer en une couche médiane d'oxyde métallique comprise entre deux couches de silice. La structure cristallographique de la pyrophyllite est présentée sur la Figure. I.2. [7].

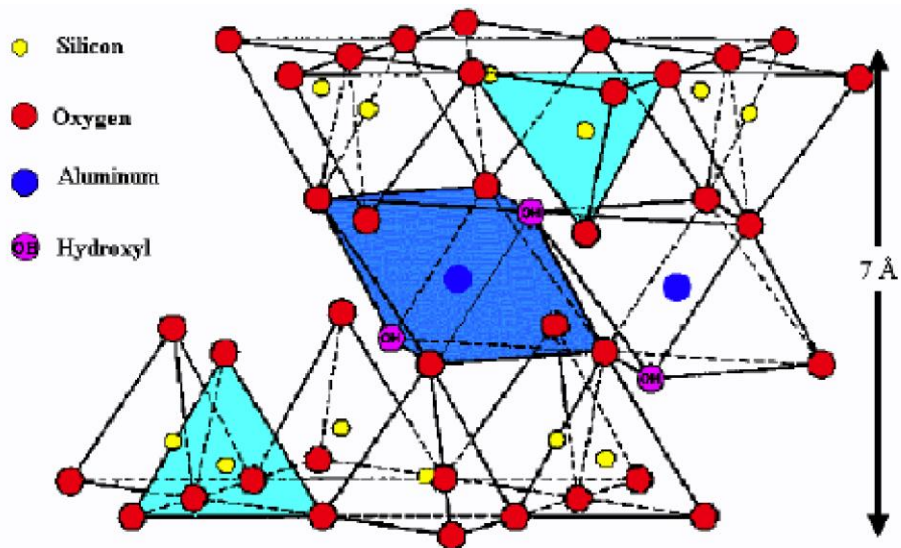


Fig. I.2. Structure cristallographique de la pyrophyllite.

Un feuillet est constitué d'un enchaînement de demi-mailles dans les directions x et y. Les périodes de la demi-maille élémentaire proposées par Hofmann et al. [8] sont $a = 5,10$ Angströms et $b = 8,83$ Angströms. La distance entre feuillets que nous appellerons distance inter foliaire (notée d_{001}), varie selon le type de phyllosilicates. Elle correspond à la dimension de la maille cristalline dans la direction (001). Elle est fonction du type de cation compensateur et de l'état d'hydratation du silicate. Dans le cas d'une montmorillonite anhydre, elle vaut environ $9,6 \text{ \AA}$ [7]. Comme nous l'avons évoqué, les phyllosilicates TOT présentent des substitutions isomorphes. Ainsi, les atomes de silicium des couches tétraédriques peuvent être remplacés par des ions Al^{3+} . De même, les atomes métalliques de la couche octaédrique peuvent être remplacés par des ions de valence inférieure. Il en résulte un déficit de charge, compensé par la présence, entre les feuillets, de cations (Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+}) qui permettent de contre balancer la charge négative des feuillets. Ces cations compensateurs se situent aux endroits stériquement les moins encombrés et les plus proches des centres déficitaires [9]. La charge globale de ces minéraux varie de 0.4 à 1.2 électrons par maille. Les différentes argiles appartenant à la famille des phyllosilicates se distinguent par le taux d'occupation des sites octaédriques, le lieu des substitutions isomorphes, le caractère ordonné ou désordonné de ces substitutions, la charge de la maille, et le type de cation compensateur. C'est cette classification, et la place occupée par la montmorillonite au sein de cette classification, que nous exposons dans la partie suivante. Les

différentes argiles appartenant à la famille des phyllosilicates se distinguent par le taux d'occupation des sites octaédriques, le lieu des substitutions isomorphes, le caractère ordonné ou désordonné de ces substitutions, la charge de la maille, et le type de cation compensateur.

I.4. Principaux minéraux argileux

I.4.1. La kaolinite :

Le feuillet élémentaire est composé d'une couche de silice et d'une couche d'alumine. La liaison entre les deux couches se fait par substitution de certains (OH⁻) par des oxygènes O²⁻. Entre différents feuillets de kaolinite, le contact se fait entre un plan contenant les ions hydroxyles (OH⁻) de l'octaèdre et celui contenant les atomes d'oxygène O²⁻ du tétraèdre. Les liaisons entre feuillets sont l'effet composé de liaisons hydrogène et de forces de Van der Waals qui confèrent à l'ensemble une structure stable qui n'est pas affectée par la présence d'eau. La particule de kaolinite comporte 100 à 150 feuillets qui lui donnent une épaisseur de 0,1 mm et une largeur de 1 mm. Cette famille d'argile est caractérisée par les réflexions suivantes : d₀₀₁ aux environs de 7,14 Å et d₀₀₂ aux environs de 3,57 Å, et leurs raies dérivées. La première correspond à la distance interlamellaire. Figure. I. 3.

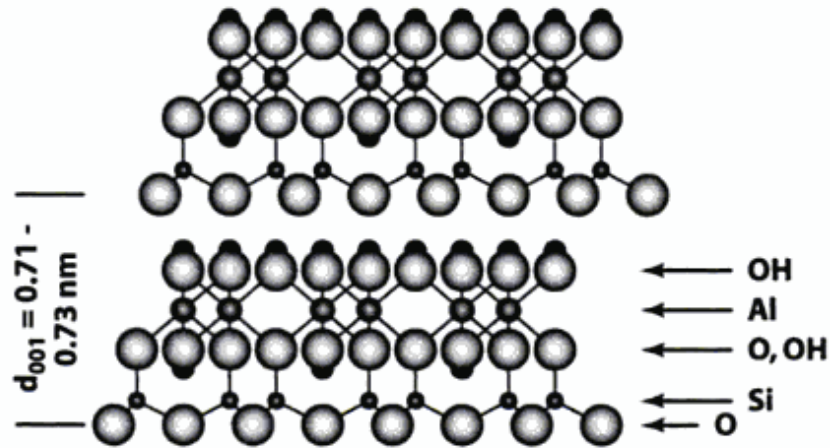


Fig. I.3. Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux (cas de la kaolinite).

I.4.2. L'illite :

Le feuillet élémentaire est composé d'une couche d'alumine entre deux couches de silice. Dans les couches de silice un ion Si^{4+} sur quatre est remplacé par un ion Al^{3+} . Le déficit de charge qui en résulte est compensé par les ions potassium K^+ qui assurent des liaisons assez fortes entre les feuillets. La particule d'illite comporte une dizaine de feuillets qui lui donne une épaisseur de 10 nm et une épaisseur de 0,3 μm . Le trou hexagonal du feuillet de silice correspond à l'atome K^+ qui en le comblant crée un lien fort entre les couches qui lui donne une épaisseur de 10 nm et une épaisseur de 0,3 μm . Le trou hexagonal du feuillet de silice correspond à l'atome K^+ qui en le comblant crée un lien fort entre les couches [10].

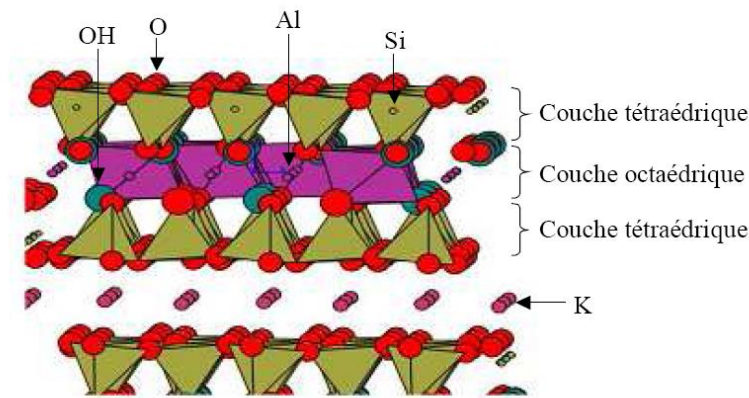


Fig. I.4. Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et D'octaèdres alumineux (cas d'une illite).

I.4.3. La smectite :

Le feuillet élémentaire est composé d'une couche d'alumine entre deux couches de silice comme l'illite. Dans les couches d'alumine un ion Al^{3+} sur quatre est remplacé par un ion Mg^{2+} . Le déficit de charge qui en résulte est compensé par des ions Ca^{2+} (montmorillonite calcique) ou par des ions Na^+ (montmorillonite sodique). La valence des ions sodium étant plus faible que celle des ions calcium, c'est la montmorillonite sodique qui aura la plus grande surface spécifique et la plus grande C.E.C. Les liaisons entre feuillets étant très faibles, ces argiles sont très sensibles à la teneur en eau et ont un fort potentiel de gonflement et de retrait. L'épaisseur d'une particule de montmorillonite peut être très faible puisque, contrairement aux autres argiles, on peut isoler un feuillet élémentaire. Les smectites comprenant des cations divalents Mg ou Ca contiennent 2

couches d'eau dans l'interfoliaires (espace basal = 14-15 Å). Par contre, les smectites avec des cations monovalents comme le Na ne contiennent qu'une couche d'eau dans l'interfoliaires [11].

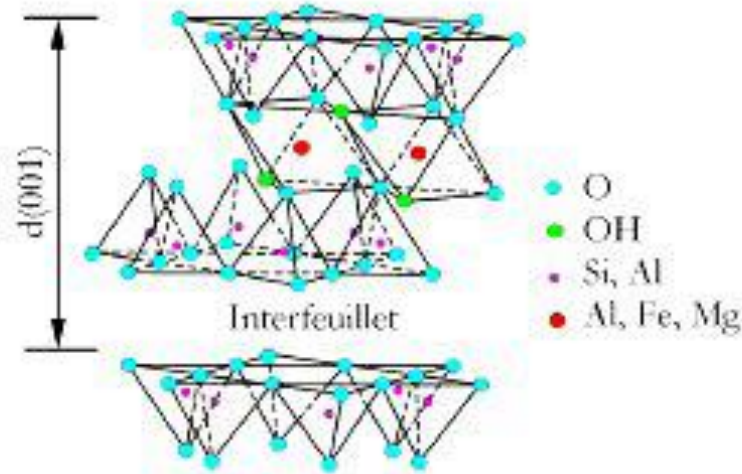


Fig. I.5. Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaire dans Une argile (cas d'une smectite).

Les smectites se forment fréquemment dans des milieux confinés lors de l'altération de roches mères, où le drainage n'est pas trop important de façon à conserver certains cations comme le magnésium et le fer, si non c'est la kaolinite qui se forme. On les trouve également en produits d'altération des cendres et des tufs volcaniques déposés en milieu marin. Plus rarement, notamment en ce qui concerne la montmorillonite, elles sont rencontrées comme produit d'altération hydrothermale des plagioclases aux épontes de filons métallifères, généralement mélangées à de la kaolinite ou en inter-stratification avec de l'illite. Enfin, la montmorillonite est fréquemment présente dans les sols argileux, en association avec la kaolinite et d'autres phyllites.

I.5. La montmorillonite

Les montmorillonites sont des argiles présentes en abondance à l'état naturel. Elles suscitent depuis longtemps l'intérêt des chercheurs pour des applications dans la dépollution [12] et la catalyse [13]. La montmorillonite fut découverte pour la première fois en 1847 dans la montagne de Montmorillon dans la Vienne (France). La montmorillonite est formée d'un empilement régulier de feuillets de phyllosilicates (Figure I.2), dont la distance séparant deux feuillets

successifs est appelée distance interfoliaire (notée d_{001}). Cette distance varie selon le type du cation interfoliaire et l'état d'hydratation du milieu où elle se trouve. Les feuillets sont maintenus entre eux par des forces de Van Der Waals régies par les interactions entre les cations interfoliaires et les charges négatives portées par la surface des feuillets [14]. La formule générale de la montmorillonite est : $\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Al}_{2-x}\text{MgX}(\text{OH})_2\text{M}_x$

I.5.1. Microstructure de montmorillonite

Les montmorillonites ont la particularité de présenter différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation [15]. Nous présentons dans cette partie les différents "objets" caractéristiques de cette structure multi-échelle. Ces différentes unités structurales sont représentées schématiquement sur la Figure I. 6.



Fig. I. 6. Structure multi-échelle de la montmorillonite.

I.5.2. Le feuillet

C'est la répétition horizontale de la demi-maille dans les directions x et y . Il est assimilable à un disque ou à une plaquette, possédant des dimensions latérales de l'ordre du micron, et faisant à peu près un nanomètre d'épaisseur. Ces plaquettes sont considérées comme souples et relativement déformables. L'anisotropie des feuillets est très importante. Dans la famille des smectites, la charge d'un feuillet varie de 0,2 à 0,6 électron par maille, selon la localisation des substitutions, et le taux d'occupation des couches octaédriques. La montmorillonite possède environ 0,3 à 0,4 électron par maille. Les cations compensateurs à la surface des feuillets de montmorillonite sont généralement des ions calcium ou sodium. On emploie généralement les termes de montmorillonite "calcique" et de montmorillonite "sodique" pour faire référence à la nature de ces cations.

I.5. 3. La particule primaire

Elle est constituée de cinq à dix feuillets empilés, maintenus par les forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets. Elle fait généralement 8 à 10 nanomètres d'épaisseur. La taille des particules est à peu près constante, c'est à dire que lorsqu'une montmorillonite est gonflée, l'espace interfoliaire est augmenté et il y a moins de feuillets dans une particule. La montmorillonite présente des substitutions isomorphes de type dioctaédrique. Ce type de localisation des charges empêche les cavités hexagonales de deux feuillets adjacents de se superposer. L'arrangement global des feuillets, au sein d'une particule primaire de montmorillonite, est donc turbo-stratique. Ils présentent un désordre dans le plan (x, y) mais sont tous perpendiculaires à la direction z [16].

I.5. 4. L'agrégat

C'est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0,1 à 10 microns. Cette structure multi-échelle développe différents niveaux de porosité, qui expliquent l'aptitude de la montmorillonite au gonflement. L'absorption d'eau se fait à plusieurs niveaux : par l'hydratation des cations compensateurs mais aussi par capillarité au sein des galeries et des porosités interparticulaires et inter-agrégats [17].

I.6. Structure de la montmorillonite

La structure de la montmorillonite a été définie par U. Hofman et al, Ils ont déduit la structure des feuillets de la montmorillonite sur la base de sa similarité avec le pyrophyllite [10]. La montmorillonite est une argile de type smectite constituée d'un empilement de feuillets unitaires. Ces feuillets sont constitués d'une couche octaédrique d'aluminium emprisonnée entre deux couches tétraédriques de silice (structure: T.O.T. ou 2: 1) selon la représentation schématique suivante.

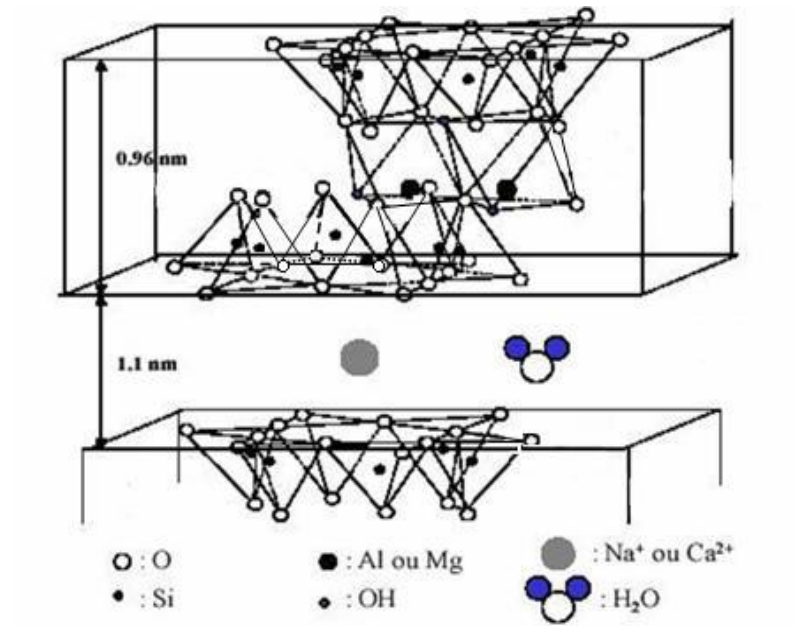


Fig. I.7. Structure cristalline de la montmorillonite.

Une partie des ions Al^{3+} de la couche octaédrique est remplacée par Mg^{2+} ou Fe^{2+} qui ont une charge inférieure. Ceci implique, pour que le cristal soit neutre, une adjonction correspondante de cations comme le sodium. La montmorillonite, qui forme des cristaux de deux microns de diamètre ou moins comme formule structurale idéale: $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca}, \text{Mg})_{0,33} (\text{Al}_{1,67} \text{Mg}_{0,33}) \text{Si}_4\text{O}_{10} (\text{OH})_2$. L'eau dans la montmorillonite existe sous différentes formes. L'eau adsorbée qui est attachée à la montmorillonite par des attractions faibles. Ces molécules d'eau se trouvent à la surface de la montmorillonite dans les sites défectueux ou sur les bordures des liaisons rompues de la structure de silicate. Ce type d'eau se trouve, en général, en faibles quantités et peut être éliminé après chauffage à 80-90°C (L'eau liée qui est associée en structure géométrique autour d'un cation. Elle se trouve entre les feuillets de la smectite et elle peut être éliminée après chauffage à 100-200°C (L'eau cristalline qui se trouve à l'intérieur des feuillets sous forme (OH). Elle est fortement liée à la structure et une température de plus de 500°C est nécessaire pour l'éliminer [18].

I.7. Les propriétés des argiles

Les propriétés particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille, à la structure en feuillet et à la charge négative des particules, [19] donc pour définir ces minéraux argileux de façon très précise, nous présentons ci-dessous les propriétés les plus importants des argiles :

I.7.1. La charge permanente

La charge permanente est principalement négative et située à la surface. Elle provient des substitutions isomorphiques au sein du feuillet, résultant du remplacement des cations métalliques par ceux d'un autre métal, de valence plus faible. Il conduit donc à un déficit de charge en surface des feuillets, compensé par la présence des cations compensateurs tels que, Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ ou Mg^{2+} .

I.7.2. La charge variable

Elle peut être positive ou négative est située aux bords des feuillets. Elle n'apparaît qu'en suspension. Il s'agit donc ici d'une charge dépendante du pH de la solution. En milieu acide, l'espèce positivement chargée est prédominante, alors qu'en milieu basique, c'est l'espèce négativement chargée qui est majoritaire.

I.7.3. Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique de la montmorillonite est sa capacité à échanger des cations par d'autres présents dans une solution. Marshall en 1935 a montré l'importance de la structure réticulaire de la montmorillonite dans sa capacité d'échanges. Dans les pyrophyllites, les unités réticulaires sont simplement empilées les unes sur les autres et il n'y a pas de possibilités d'échanges. Par contre, lorsque ces unités sont séparées par des espaces plus ou moins larges contenant de l'eau et des cations échangeables, le phénomène devient possible [20]. La capacité d'adsorption de la surface de la montmorillonite dépend largement des dimensions des particules, des liaisons rompues et des défauts présents. Cette capacité augmente avec la diminution de la grandeur des particules. La capacité d'échange interne est plus intéressante parce qu'elle reflète le déficit de charge dans la structure des feuillets et la capacité d'adsorption des argiles. La capacité d'échange est la somme du nombre d'ions absorbés entre les feuillets de la structure de l'argile et de ceux adsorbés sur la surface externe [21]. Cette capacité se trouve typiquement dans un intervalle de 70 à 160 meq/100 g (Tableau I.2), elle permet, étant donné la

grande surface de la montmorillonite, de fixer très efficacement les cations des métaux lourds, des cations organiques et quelques hydrocarbures.

Tableau. I.2. Capacité d'échange cationique.

Minerai	La capacité d'échange cationique (meq /100g)
Kaolinite	3-15
Montmorillonite	80-150
Illite	10-40
Chlorite	10-40
Vermiculite	100-150

La capacité d'échange cationique de la montmorillonite est la plus importante (elle varie de 80-150 meq /100g) parmi tous les minerais d'argile en raison de leur substitution isomorphe élevée dans les couches octaédriques et tétraédriques respectivement. [22].

I.7.4. La surface spécifique

Malgré leur taille fine, les argiles possèdent une grande surface spécifique qui dépend de la nature du minéral argileux. La surface totale des argiles comprend une surface externe facilement accessible et une surface interne qui correspond à celle développée par l'espace interfoliaire durant son expansion. Les minéraux de la famille des smectites se caractérisent par une surface spécifique très importante par rapport à celle des autres types d'argiles due à leurs propriétés de gonflements. Elle peut atteindre les 800 m²/g si les particules sont complètement hydratés. Parmi les méthodes les plus utilisées pour déterminer la surface spécifique, on cite la volumétrie d'adsorption d'azote exploitée par la méthode Brunnauer, Emmett et Teller (BET). Cette approche consiste à faire adsorber sur une surface argileuse préalablement activée par un traitement thermique, des molécules dont on connaît leur dimension et leurs possibilités d'arrangement. L'azote N₂ est le gaz le plus utilisé dans cette méthode car aucune interaction spécifique n'intervient durant son mécanisme d'adsorption. Mais ce gaz inerte présente une faible affinité pour les liaisons au niveau de l'espace interfoliaire et par conséquent, il nous permet de mesurer juste la surface externe. Le tableau (I.3) résume les valeurs standards caractéristiques des surfaces de quelques familles argileuses. [23-24].

Tableau. I.3. valeurs standards caractéristiques des surfaces de quelques familles argileuses.

Argiles	Surface interne (m ² /g)	Surface externe (m ² /g)	Surface total (m ² /g)
Kaolinite	0	15	15
Illite	5	25	30
Smectite	750	50	800
Vermiculite	750	1	751
Chlorite	0	15	15

I.7.5. La capacité de gonflement et d'adsorption d'eau

Généralement, toutes les argiles possèdent une capacité de rétention des molécules d'eau plus au moins importantes. Mais seulement quelques uns sont capables d'incorporer des quantités appréciables de molécules d'eau dans leur espace interfoliaire. Les smectites, les vermiculites et les minéraux interstatifiés sont parmi les argiles qui se caractérisent par une forte capacité d'adsorption d'eau entre les feuillets de leur structure ce qui provoque une variation de leurs volumes et provoque ainsi leur gonflement. Il est à préciser que le gonflement des argiles est tributaire aussi de sa composition puisque ces matériaux sont constitués par des minéraux argileux et d'autres minéraux associés. La texture des argiles joue aussi un rôle primordial dans ce processus d'expansion. Pour les argiles naturelles, cette propriété est liée aussi au site d'échantillonnage ce qui génère une spécificité pour chaque type d'argile selon sa genèse et son milieu de formation. Les minéraux gonflants ont une structure de base à 10 Å. Cette distance est variable selon l'état d'hydratation. Ainsi, elle est d'environ 12,5 Å pour l'incorporation d'une couche d'eau au tour du cation interfoliaire et de 15 Å pour deux couches. Cette hydratation conduit à une augmentation du volume pouvant atteindre les 95 %. Par ailleurs, il y a des minéraux argileux contenant de l'eau adsorbée mais qui n'ont pas pour autant de propriétés de gonflement, il s'agit des argiles fibreuses. [25-26].

I.7.6. État colloïdal

Conformément aux lois physiques classiques, la grande stabilité des suspensions colloïdales de la montmorillonite est due, tout d'abord, à l'extrême finesse de ses particules, et aussi à l'importance relative de sa charge négative. En effet, les particules de bentonite sont dotées de charges électriques négatives importantes. En conséquence, elles se repoussent les unes des

autres lorsque elles flottent dans l'eau et demeurent en mouvement constant, ce qu'on appelle le mouvement brownien. La montmorillonite en poudre sèche ou sous forme brute naturelle également sèche est inerte vis-à-vis des matériaux entrant en contact avec elle. Il n'en est pas de même pour la montmorillonite qui entre en contact avec l'eau. [27-28].

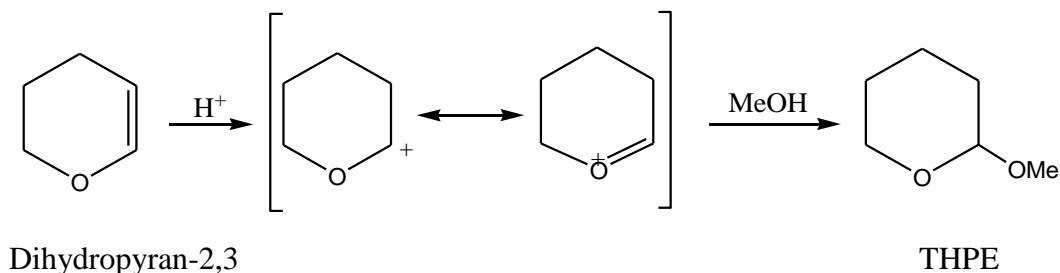
I.7.7. Propriétés catalytiques des argiles :

L'utilisation des argiles comme catalyseur dans les réactions de polymérisation a été largement étudiée [29-30]. Cependant, ce sont Solomon et Rosser [31], sont les premiers, qui ont étudiés en détail la polymérisation du styrène catalysée par la montmorillonite échangées par divers cations minéraux en particulier le sodium, à température élevée. Le mécanisme de la réaction de polymérisation fait intervenir simultanément un amorçage radicalaire et ionique.

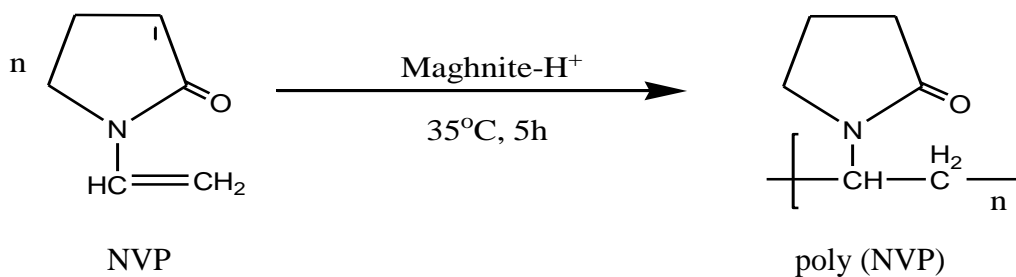
D'autres travaux ont été réalisés sur la polymérisation de monomères vinyliques, comme par exemple : Le styrène [32] et le chlorure d'éthylène [33], catalysée par des argiles activées par des acides.

I.7.8. Réactions catalysées par les argiles :

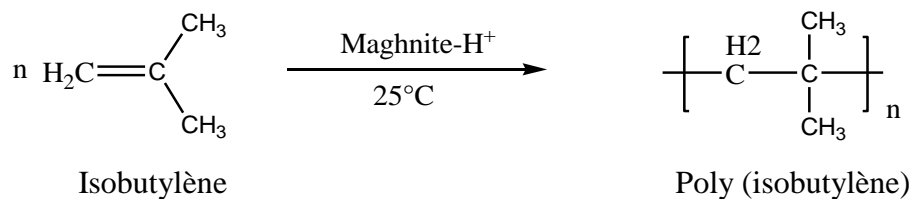
Récemment, l'utilisation des argiles activées par les acides est devenue source de protons de plusieurs réactions, tels que Les travaux de C.Breen et col [34], ont utilisé une montmorillonite activée par l'acide sulfurique pour obtenir le tétrahydropyranyl éther (THPE) à partir de dihydropyran-2,3 et du méthanol.



En additionnant un alcool à l'oxyde d'éthylène en présence d'une montmorillonite échangée ou activée par un acide à 70°C ; M.P. Atkins et col [35], ont préparé les 1-alkoxy-2-hydroxyalcane.



Haranne [38], a polymérisé l'iso butylène ainsi sa copolymérisation avec le styrène et le méthyl styrène, catalysée par Maghnite-H⁺ 0.25M, en masse et à température ambiante.



References

- [1] J. Cuadros, Clay as sealing material in nuclear waste repositories, *Geol Today*, 24 99 –103, **(2008)**.
- [2] H.P. He; J.G. Guo, X.D. Xie, J.L. Peng, Location and migration of cations in Cu²⁺ adsorbed montmorillonite, *Environ. Int.* 26, 347–352, **(2001)**.
- [3] W.F. Jaynes; G.F. Vance, Btex sorption by organo-clays cosorptive enhancement and equivalence of interlayer complexes, *soil. Sci.Soc. Am. J.*, 60, 1742-1749, **(1996)**.
- [4] J.W. Jordan., Alteration of the properties of bentonite by reaction with amine, *Mineralogy Magazine*, 28, 598-605, **(1949)**.
- [5] N. Jozja, "Étude de matériaux argileux Albanais. Caractérisation "multi-échelle" d'une bentoniteNmagnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité." Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans, **(2003)**.
- [6]. S.E. Bailey; T.J. Olin; R.M. Bricka; D.D. Adrian, A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, *Water Res.* 33, 2469–2479, **(1999)**.
- [7] R..G.DeKretser; P. J. Scales and D. V. Boger, "Surface chemistry-rheology inter-relationships in clay suspensions" *Colloids Surf. A* 137, 307-318, **(1998)**.
- [8] U. Hofmann, K. Endel, D. Wilm, *Zeolit. Crisr, A* 86, 340-348, **(1933)**.
- [9] D. Chen; J. Chen; X. Luan; H. Ji ; Z Xia, Characterization of anion–cationic surfactants modified montmorillonite and its application for the removal of methyl orange, *J Chem Eng*, 171, 1150– 1158, **(2011)**.
- [10] D.Touhtouh ; E.M Elfaleh ; Y.Moujahid , *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (S2), 2535, **(2014)**.
- [11] W.F.Jaynes; G.F.Vance; Btex sorption by organo-clays cosorptive enhancement and equivalence of interlayer complexes, *soil. Sci.Soc. Am. J.*, 60 1742-1749, **(1996)**.
- [12]Chunjie. W; Xiaohui. J; Limei. Z; Guangqiang. X; Zhengjun. C ; Ming. D; Xiaomin. J; The preparation of organo-bentonite by a new gemini and its monomer surfactants and the application in MO removal: A comparative study, *J Chem Eng*, 21,9 469–477, **(2013)**.
- [13] C.Jian C.Xinlong Luan; J. Haipeng ; Z. Xia, Characterization of anion–cationic surfactants modified montmorillonite and its application for the removal of methyl orange, *J Chem Eng*, 171, 1150– 1158, **(2011)**.
- [14] A. Betega et al. Organoclays properties, preparation and application. *Appl. Clay Sci.*, 42, 8- 24, **(2008)**.

- [15] A.O'zcan et al. Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19. *Journal of Hazardous Materials*. 140, 173–179, (2007).
- [16] Adel Benchabane. Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles - polymères Effets de l'ajout de polymères, thèse doctorat, université de Louis PasteurStrasbourg, (2006).
- [17] G. Akcay, M. Akcay, K. Yurdakoc. The characterization of prepared organomontmorillonite (DEDMAM) and sorption of phenoxyalkanoic acid herbicides from aqueous solution, *J. Colloid and Interface Sci.* 296, 428-433, (2006).
- [18] F. Azzouz. Contribution à l'étude de la stabilisation chimique de quelques argiles gonflantes de la région de Tlemcen, thèse de magister, Université Abou Bekr Belkaid - Tlemcen, p12-14, (2006).
- [119] O. Bouras. Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, (2003).
- [20] N.C. Amin, Y. Andji., M. Ake, S.F Yolou, *J. Sci. Pharm. Biol.* 10, (2009).
- [21] Witthuhn et al. Sorption and biodegradation of 2,4-dichlorophenol in the presence of organoclays. *Appl. Clay. Sci.* 28, 55-66, (2005).
- [22] R.M. Barrer; D.M. MacLeod, Activation of montmorillonite by ion exchange and sorption complexes of tetra-alkyl ammonium montmorillonites; *Trans Faraday Soc* , 51 1290, (1955).
- [23] Y. Ma et al. Infrared investigation of organo-montmorillonites prepared from different surfactants. *Spectrochimica Acta Part A* 76, 122–129, (2010).
- [24] H. He et al. Organoclays prepared from montmorillonites with different cation exchange capacity and surfactant configuration. *Applied Clay Science* 48, 67–72, (2010).
- [25] M. Borisover et al. The potential of thermally treated organobentonites to adsorb organic compounds from water. *Applied Clay Science*, (2011).
- [26] Y. Zhou et al. Synthesis, characterization and potential application of organobentonite in removing 2, 4-DCP from industrial waste water. *Chemical Engineering Journal* 166, 176–183, (2011).
- [27] K.S.Abou-El-Sherbini, M.M.Hassanien. Study of organically-modified montmorillonite clay for the removal of copper (II). *Journal of Hazardous Materials* 184, 654–661, (2010).
- [28] Y. El Mouzdahir et al. Equilibrium modeling for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions on activated clay minerals. *Desalination* 250, 335–338, (2010).

- [29]. E.A.Hausser, et E.M.Dannenberg; Modeling composition, Model products and Method of Marking same U.S .Patent. 2, 401-348, **(1946)**.
- [30]. T.Agotenhirs; High polymers with cheically bonded Reinforcing and Method of Marking same; U.S .Patent.2, 841,566, **(1958)**.
- [31]. D.H.Solomon et M.J.Rosser; Manuscript **(1965)**.
- [32]. D.Njopwond, G.Roques and R.Wardji, clay Miner, 22,145, **(1987)**.
- [33]. M.M Morthland and S.A.Boyd, Environ.Sci.Technol. 23,233, **(1989)**.
- [34]. C.Breen, J.Madejava, P.Komadel.,Appl.Clay.Science 10,219-230 **(1995)**.
- [35]. M.P.Atkins, Eur, Part.Appl.EPO, 130,55 **(1985)**.
- [36]. A. Yahiaoui, M. Belbachir, A. Hachemaoui, Int. J. Mol. Sci. 10,548-561, **(2003)**.
- [37]. R. Meghabar, A. Megherbi, M. Belbachir, Polymer 44 2397. **(2003)**.
- [38]. A.Harrane, R. Meghabar , M. Belbachir. Int J Mol Sci; 3:790, **(2002)**.

Partie II
Généralités sur les polymères

Introduction :

Dans cette partie du premier chapitre on va donner un rappel bibliographique sur les différents modes de la copolymérisation, on décrit également la polymérisation cationique des monomères vinyliques et hétérocycliques, ainsi que, le mode de leur copolymérisation et plus précisément sur le N-vinyl-2-pyrrolidone, oxyde de propylène en présence des catalyseurs homogène et hétérogène. On cite aussi quelques études réalisées sur la polymérisation et la copolymérisation des certains monomères catalysés par la bentonite de Maghnia activée par l'acide sulfurique.

Définition:

La copolymérisation est une polymérisation dans laquelle deux ou plusieurs monomères se polymérisent conduisant à un produit dite copolymère.

Les copolymères ont des propriétés et caractéristiques mécaniques, chimiques et physiques qui dépendent de plusieurs facteurs tels que :

- La nature des monomères.
- Leurs propriétés respectives dans la macromolécule.
- La répartition des séquences dans la chaîne.
- Les proportions des monomères constitutifs.

Ces propriétés remarquables sont intermédiaires entre celles des homopolymères correspondants, c'est pour cette raison que les copolymères ont de très nombreuses applications pour lesquelles des mélanges d'homopolymères ne sont pas satisfaisant. La copolymérisation peut avoir lieu entre des monomères de mêmes fonctions par exemple deux monomères cycliques ou entre des monomères de différentes fonctions comme la copolymérisation d'un monomère hétérocyclique avec un monomère vinylique.

La copolymérisation est très utilisée pour la modification de certaines propriétés telles que la cristallinité, la flexibilité, la miscibilité aux solvants organiques.

Les copolymères jouent un rôle très important pour les polymères naturel et plus particulièrement dans le cas des polysaccharides et des protéines pour lesquels les

Propriétés dépendent, pour une grande part, de l'enchaînement des séquences de sucres ou d'aminoacides [20].

I.8. Importance de la copolymérisation:

La copolymérisation permet la synthèse d'un nombre de produit quasi- illimité par simple changement de la nature et des proportions relatives de deux unités monomères du copolymère on cite comme exemple les travaux de P. Bilalis et col [1], qui ont étudié la copolymérisation en bloc de *N*-vinyl-2-pyrrolidone avec *N*-hexylisocyanate, et les études qui ont été faites par K. Matyjaszewski et col [2], sur le mode de greffage de *N*-vinyl-2-pyrrolidone sur le styrène afin d'améliorer les propriétés du polystyrène qui est un plastique fragile aux chocs. Les Etats-Unis produit chaque année plus de quatre millions de tonnes d'homopolymères et copolymères dont plus des deux tiers sous forme de copolymères [3].

I.9. Classification et nomenclature des copolymères :

La manière dont les monomères sont distribués à travers les chaînes macromoléculaires, les copolymères peuvent se classer dans différentes familles. On parle alors de modes de copolymères.

I.9.1. le mode statistique :

Les motifs monomères sont répartis au hasard le long de la chaîne macromoléculaire, à partir de deux monomères A et B, on obtient dans ce cas un copolymère de type :



Ils sont désignés par : poly (A-co-B). [12].

I.9.2. le mode alterné :

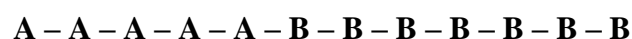
C'est un cas particulier de copolymères statistiques, assez rarement réalisé dans la pratique, il conduit à un copolymère alterné dans lequel les motifs A et B alternent régulièrement :



Ils sont désignés par : poly (A-alt-B) [4].

I.9.3. le mode séquencé :

Les copolymères séquencés linéaires (appelés aussi copolymères en blocs) sont formés par l'association de segments plus ou moins nombreux de polymères A et de polymères B :



Ils sont désignés par: poly (A-b-B).

Au lieu d'une alternance unique pour passer du bloc poly (A) au bloc poly (B), certains copolymères montrent un passage progressif, comme ci-après :



On les appelle copolymères à blocs progressifs. [5].

I.9.3.1. Addition séquentielle des copolymères :

La préparation d'un copolymère à deux blocs de type **AB** peut se faire par action d'un catalyseur sur le monomère **A** jusqu'à conversion totale, après on ajoute le monomère **B** qui se polymérise sur les carbanions situés aux extrémités du polymère **A**. Après la polymérisation totale du monomère **B**, on ajoute, un agent de terminaison tel que l'eau, puis le copolymère peut être isolé [6]. De cette manière on peut préparer n'importe quel type de copolymère à blocs (di, tri, tétra, ou multi blocs) à condition que chaque carbanion puisse amorcer le monomère suivant. Les copolymères à blocs sont utilisés dans la synthèse d'élastomères. Les copolymères ayant un grand nombre de blocs ne présentent aucun avantage significatif [7]. Ce sont les tris blocs qui ont de bonnes propriétés d'élasticité, tel que le (Poly oxyde d'éthylène)-b-(poly oxyde de propylène)-b-(poly oxyde d'éthylène) **utilisé** dans l'industrie biotechnologique et pharmaceutique [8].

I.9.3.1. Polymères téléchéliques :

Les Polymères téléchéliques sont porteurs à l'une de leurs extrémités (ou aux deux) de groupes fonctionnels capables de réagir avec d'autres molécules; ces polymères sont utilisés dans la synthèse de copolymères à blocs [9]. Les polymères téléchéliques monofonctionnels porteurs de la fonction hydroxyle, amine ou carboxyle peuvent donner naissance à des copolymères di blocs par réaction avec un autre polymère téléchélique.

Les téléchéliques peuvent être préparé par n'importe quelle méthode de polymérisation ou par polycondensation ; ceux qui portent des groupements fonctionnels aux deux extrémités sont utilisés dans les copolymères tri ou multi blocs.

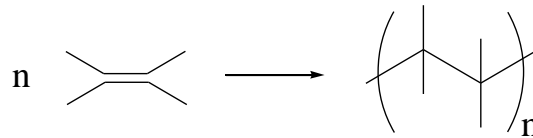
I.9.4. Le mode greffé :

Les copolymères greffés, constitués par un homopolymère **A** (appelée Tronc) portant des ramifications d'un second homopolymère **B** (appelée greffon)

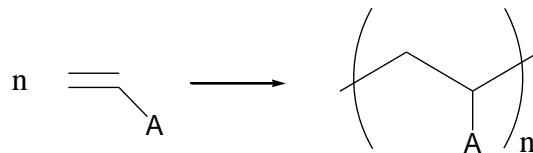
Et ont les désignent par poly (A-b-(B-co-C)). [23].

I.10. Polymérisation des monomères vinyliques :

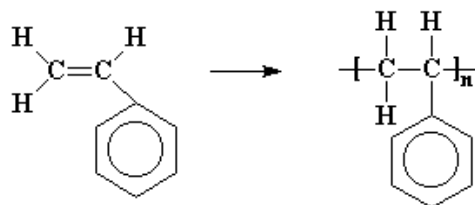
Ils correspondent à une famille de polymères dont la chaîne principale est constituée par l'enchaînement de deux atomes de carbone issus de l'ouverture d'une double liaison éthylénique :



La désignation de polymère vinylique est généralement réservée à ceux issus de la polymérisation d'un groupe vinylique porteur d'un substituant autre qu'un groupe alkyle, soit



Comme le polystyrène et le polychlorure de vinyle.



Styrène

Polystyrène



Chlorure de vinyle

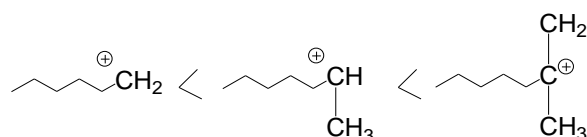
Polychlorure de vinyle

Tous ces polymères possèdent une température de transition vitreuse supérieure à celle de l'ambiante et la plupart d'entre eux sont amorphes. Ceux qui, pour des raisons de taille du substituant ou bien de symétrie moléculaire, sont semi cristallins, possèdent une température de fusion et montrent donc, en fonction de la température, un comportement mécanique plus complexe que celui des polymères polyvinyliques amorphes. Selon la nature des substituant **A** et **B**, les propriétés physico-chimiques des polymères de cette famille peuvent être très

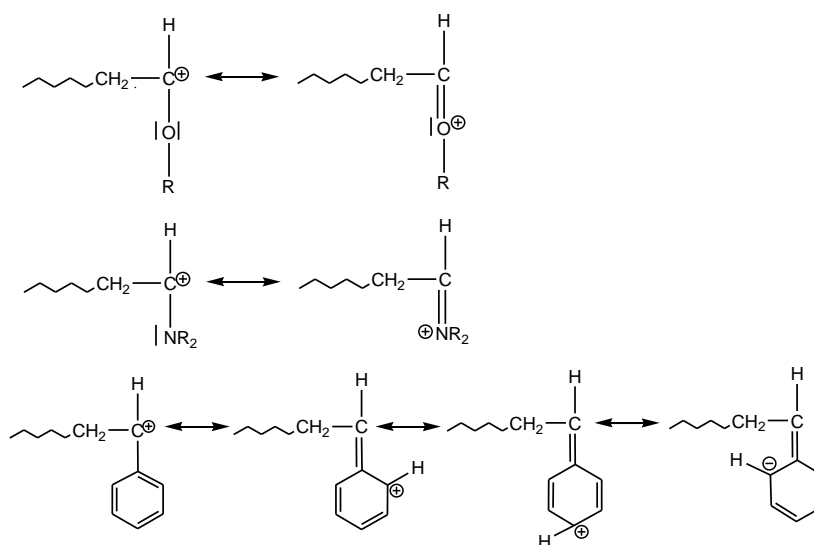
différentes ce qui leur permet d'être utilisés dans une multitude de domaines. Leur importance économique globale est considérable mais variable selon leur structure. [14].

I.10.1. Polymérisation cationique des monomères vinyliques :

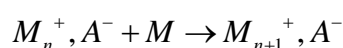
Les polymères obtenus de cette manière sont généralement amorcés par des acides ou des composés électrophiles, par ouverture **hétéro-lytique** de la double liaison C=C. la présence des substituant électro-donneurs portés sur la double liaison entraîne une augmentation de la densité électronique de la double liaison C=C, qui se traduit par une augmentation de la vitesse de la réaction, par conséquent on aura des réactions de transfert, ce qui influe sur la masse moléculaire [15]. D'autre part, l'existence des substituant électro-donneurs stabilisent l'espèce propagatrice par délocalisation de la charge sur l'atome de carbone en α . Ce qui donne l'ordre de stabilité des ions carbenium aliphatiques.



De la même manière les groupements alkoxy, phényle, vinyle stabilisent les ions carbenium par effet mésomère.



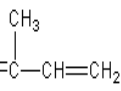
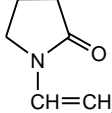
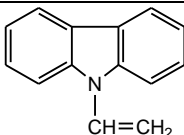


Les monomères vinyliques peuvent être polymérisés par voie cationique, tels que le styrène, le N-vinylcarbazole, l'isoprène le N-vinyl-2-pyrrolidone etc, et la réaction peut être schématisée de la manière suivante.



Dans le quelle M_n^+ représente une espèce chargée ou polarisée positivement porté par la chaîne en croissance et A^- figure un contre ion négatif ou une espèce polarisée négativement assurant la neutralisation de la charge positive.

Tableau I.4 : Monomères vinyliques utilisés en polymérisation cationique.

Monomère	Formule
Styrène	$\text{CH}_2=\text{CH}$ 
Butadiène	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
Isobutène	$\text{CH}_2=\text{C}$ 
Isoprène	$\text{CH}_2=\text{C}$ 
N-vinyl-2-pyrrolidone	
N-vinylcarbazole	

I.10.2. Caractéristique de Poly (N-vinyl-2-pyrrolidone):

Le monomère NVP est un liquide hydrosoluble qui peut être polymérisé par voie radicalaire ou cationique, soit en masse, où en solution dans l'eau, les amorceurs les plus utilisés dans ce cas sont le peroxyde d'hydrogène, H_2O_2 , [16]. Éventuellement avec activation photochimique, mais aussi les peroxydes organiques et les azoïques.

Le polymère est un solide hautement hygroscopique dont la température de transition vitreuse se situe à 175°C . Cette valeur élevée, explique la difficulté de la mise en forme de ce polymère par les techniques habituellement réservées aux thermoplastiques, car il se dégrade thermiquement avant d'atteindre une fluidité suffisante. Il est utilisé dans les plasmas sanguins ou comme adjuvant en raison de sa solubilité dans l'eau et les solvants polaires. Son aptitude à former des films est remarquable [17].

Le poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) est utilisée largement dans les produits pharmaceutiques [18]. Employée également dans la fabrication des textiles à cause de son affinité au colorant et dans la préparation des membranes d'ultrafiltration.

I.11. Polymérisation par ouverture de cycle :

Dans la synthèse des polymères, en plus de la polycondensation et de la polymérisation en chaîne, il existe une autre grande méthode de polymérisation. La polymérisation par ouverture de cycle, qui a été étudiée avec différents groupes de monomères cycliques [19-22].

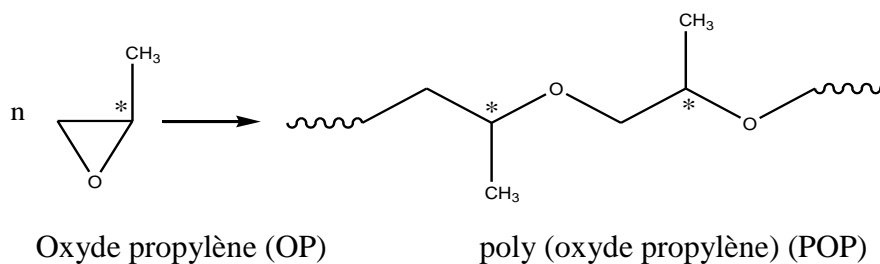
De types éthers, acétal, amide, ester (lactone) et **siloxane**, cette polymérisation est largement utilisée dans l'industrie, en particulier pour l'oxyde d'éthylène. Ainsi, en 1863, Wurtz a obtenu des oligomères par ouverture l'oxyde d'éthylène [40]. Par la suite, Staudinger a essayé d'expliquer la notion de macromolécule, en se basant sur les résultats de la polymérisation de l'oxyde de propylène et du tétrahydrofurane (THF) par Meerwien (1937) [23-26].

I.11.1. Polymérisation cationique par ouverture de cycle :

Les éthers linéaires et cycliques possèdent une liaison carbone - oxygène, l'oxygène de la fonction éther est basique au sens de Lewis, de sorte que leur polymérisation ne peut se produire que par voie cationique. En effet, la tension de cycle de ces dernières autorise aussi l'emploi d'amorceurs anioniques. Les éthers cycliques de différentes tailles polymérisent suivant un mécanisme cationique sauf dans le cas des éthers à 6 membres ceci est du aux restrictions thermodynamiques [27].

I.11.2. Poly (oxyde de propylène) :

Ce polymère est obtenu par polymérisation par ouverture de cycle de l'oxyde de propylène soit par voie anionique en présence de (NaOH) ou (KOH), soit par voie cationique ($\text{BF}_3/\text{Et}_2\text{O}$) ou coordinative ($\text{R}_2\text{Zn}/\text{ROH}$). Car la synthèse de poly (OP) à été réalisé pour la première fois par Pruitt et Baggett [46]. Le polymère obtenu est de haut poids moléculaire.



L'intérêt de ce polymère, réside essentiellement dans sa hydrophilie et son caractère amorphe. Conserve sa flexibilité à basse température et imperméable à l'air, aux hydrocarbures. Il porte des groupes méthyle sur chaque unité de monomère qui accroissent sa hydrophilie et le rend

inapte à la cristallisation à cause de son atacticité. Les POP sont principalement utilisés comme précurseurs de polyuréthanes aux quels ils apportent leurs transition vitreuse à basse température $T_g = -58^\circ\text{C}$ et la grande mobilité de leurs chaînes. [32].

I.12. Importance industrielle des polyéthers :

Les polymérisations d'hétérocycles de type éther connaissent un certain nombre d'utilisations industrielles. La haute Polymérisabilité des oxiranes due à la grande tension de cycle et en particulier celle des monomères comme l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène et l'épichlorhydrine a permis la préparation de polymères de hautes masses moléculaires.

Le poly (oxyde de propylène), le poly (épichlorhydrine) et le poly (tétrahydrofurane), ainsi leurs copolymères, sont connus comme excellents élastomères [28-29]. Ces matériaux possèdent une bonne résistance chimique aux carburants, aux huiles, à l'ozone et à la chaleur, ils conservent leur flexibilité à basse température et sont imperméables à l'air, aux hydrocarbures et aux fluorocarbures. Les élastomères d'épichlorhydrine (ECH) peuvent être chimiquement modifiés par des réactions de substitution nucléophiles du groupe chlorométhyle de la chaîne latérale. De nombreux produits substitués ont trouvé des applications comme retardateurs de flamme, agent de floculations, membranes sélectives, matériaux sensibles à l'action de la lumière.

Le (poly oxyde d'éthylène)-b- (poly oxyde propylène) -b- (poly oxyde d'éthylène) est un copolymère tri bloc, il est utilisé dans l'industrie biotechnologique et pharmaceutique [30].

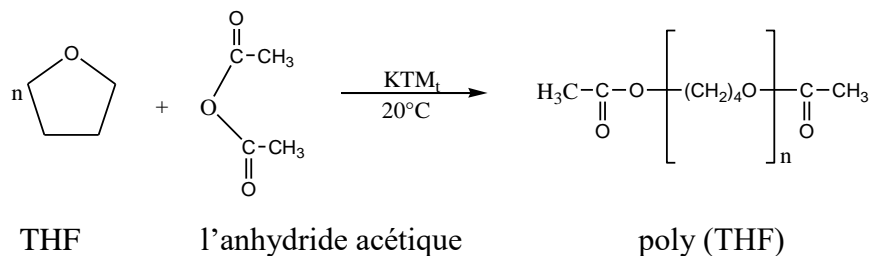
I.13. Copolymérisation de N-vinyl-2-pyrrolidone :

La copolymérisation du polyN-vinyl-2-pyrrolidone avec des monomères hydrophobe permet de moduler l'hydro solubilité selon l'application envisagée : cosmétiques, adhésifs, liants encapsulation de compositions galéniques... Sa copolymérisation en solution est largement étudiée on peut citer les travaux de A. Hadjadj et col [31]. Qui ont préparé des membranes hydrophiles par le greffage radiochimique de la N-vinyl-2-pyrrolidone sur le poly (chlorure de vinyle). Et les travaux de L.Luo et col [32] qui ont préparé le Poly (N-vinylpyrrolidone)-b-poly (d, l-lactide), c'est un copolymère amphiphilique de poids moléculaire élevé.

I.14. Copolymérisation cationique par catalyse hétérogène :

Un catalyseur hétérogène est un catalyseur à l'état solide qui est totalement insoluble dans le milieu réactionnel. Plusieurs catalyseurs hétérogènes ont été utilisés dans la polymérisation cationique des monomères vinyliques et hétérocycliques et aussi dans leur copolymérisation catalysée par des catalyseurs hétérogènes, les plus utilisés sont Le noir de carbone, le carbone

de Whisker, les argiles telles que la bentonite, kaolinite, zéolithe, etc. on donne comme exemple les travaux de N. Ouis et col [33] qui ont étudié la polymérisation cationique par ouverture de cycle en masse du Tétrahydrofurane (THF) à température ambiante, en présence de Kaolin de Tamazert. La polymérisation n'est possible qu'en présence de l'anhydride acétique (AA) selon le schéma réactionnel suivant.



Références

1. V.N. Ushakova, Ye. F. Panarin, D. P. Kiryukhin, V. M. Munikhes, A. I. Lelyukh, N. N. Ulyanova, I. A. Baranovskaya et S. I. Klenin. *Polym. Sci.* 33, 2021, **(1991)**.
2. E. Senogles et R. A. Thomas. *J. Polym. Sci. Symp.* 49, 203, **(1975)**.
3. E. Senogles et R. A. Thomas. *J. Polym. Sci. Polym. L. & T.* 16, 555, **(1978)**.
4. C. H. Bamford, E. Schofield et D. J. Michael. *Polymer.* 26, 945, **(1985)**.
5. T. Narashimaswamy, B.S.R. Reddy, S. Rajadurai. *J. Polym. Mater.* 6, 209, **(1989)**.
6. M. D. B. Desai, B. S. R. Redy, R. Arshady et M. H. George. *Polymer.* 27, 96, **(1986)**.
7. W. K. Czerwinski. *Makromol Chem.* 192, 1297, **(1991)**.
8. J.S. Kang, K. Kim, Y.M Lee. Preparation of PVP immobilized microporous chlorinated polyvinyl chloride membranes on fabric and their hydraulic permeation behaviour. *J Member Sci.* 214, 311–21, **(2003)**.
9. R.W. Body and V.V. Kyllinstad, "Poehers Elastomers Encycpoled, of Polymer Science and Engineering", New York, 62, 3.7-322, **(1986)**.
10. M. Biswas and P.K. Mishra, *polym*, 16, 621, **(1975)**.
11. R. Devasia, R.L. Bindu, N. Mougine and Y. Gnanou, *Macromol Symp.* 229, 8–17 **(2005)**.
12. G. Odian. *La Polymérisation –Principes et Applications*, Polytechnica, Paris **(1994)**.
13. A. Yahiaoui, M. Belbachir, A. Hachemaoui, *Int. J. Mol. Sci.* 10, 548-561, **(2003)**.
14. A. Yahiaoui, M. Belbachir, A. Hachemaoui, *Int. J. Mol. Sci.* 10, 572, **(2003)**.
15. M. D. B. Desai, B. S. R. Redy, R. Arshady et M. H. George. *Polymer.* 27, 96, **(1986)**.
16. S. Homayounian et A.-M. Jendrychowsk A. Bonamour. *European Polymer Journal.* 17, 851 - 856, **(1981)**.
17. M. Belbachir, A. Bensaoula. US Patent, No 7,094,823 B2, **(2006)**.
18. R. Meghabar, Affaf Megherbi, Mohammed Belbachir/*Polymer.* 44, 4097–4100, **(2003)**.
19. A. Harrane, R. Meghabar, M. Belbachir. *Int J Mol Sci.* 3, 790, **(2002)**.
20. R. Solaro and F. Chiellini, Nanoparticles for the targeted delivery of proteins and peptides. In: Kumar Ravi, Editor, *Handbook of particulate drug delivery*, American Scientific Publisher, Chap 10 New York. **(2007)**.
21. P. Bilalis, G. Zorba, M. Pitsilalis and N. Hadjichristidis, *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 44, 5719–5728, **(2006)**.
22. K. Matyjaszewski, K.L. Beers, A. Kern and S.G. Gaynor *J Polym Sci: Part A: Polym Chem.* 36, 823–830, **(1998)**.
23. J.A. Brydson., *Plastics Materials*, Butterworth-Heinemann, **(1999)**.

24. Li. Suming and « Biodegradation of Aliphatic polyesters » G.Scott and D.Gillad. " Biodegradable Polymers Principales Application ".Eds; Chapman and Hall. 43-87 , (1995).
25. M. Chason, R. Langer. " Biodegradable Polymers as Drug Release Systems "; Marcel Dekker, New York. (1995).
26. I. Miksik, A. Eckhardt, E. Forgacs, Electrophoresis. 23, 1882, (2002).
27. J.K. Francis. and H.W.T. Matthew, "Application of chitozen-bozed. Polysaccarid Biomaterials. In Cartilage Tissue Engineering: a review".biomaterials, 21 (24) , 2589-2598, (2000).
28. S. Homayounian , A.Bonamour. European Polymer Journal. 17, 851 - 856, (1981).
29. Y. Zhang, Y.M. Lam , Journal of Colloid and Interface Science 285; 80–85, (2005).
30. K. Matyjaszewski, K.L. Beers, A. Kern and S.G. Gaynor, J Polym Sci: Part A: Polym Chem. 36, 823–830 (1998).
31. X. Lu, S. Gong, L. Meng, C. Li, S. Yang and L. Zhang, Polymer. 48 , pp. 2835–2842, (2007).
32. M. Carrera. et coll., Matériaux polymères, DUNOD, Paris, (1999).
33. J. P. Mercier, Polymérisation des monomères vinyliques, Presses Polytechniques Romandes, (1983).

Partie III
Généralités sur les Colorants

Introduction :

Le premier écrit faisant référence à l'utilisation de teintures naturelles est daté de 2600 ans avant J.C. Ce n'est qu'en 1856 que William Henry Perkin, en essayant de synthétiser de la quinine artificielle à partir d'allyltoluidine pour soigner la malaria, a découvert la première matière colorante synthétique. Il l'appela "mauve", c'est l'aniline qui est un colorant basique. L'industrie des colorants synthétiques était alors née [1]. Les colorants synthétiques représentent un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. La production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/ an, dont 140 000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection [2-3]. Ces rejets, composés de surfactants, composés biocides, suspensions solides, agents de dispersion et de mouillage, colorants et métaux traces, sont toxiques pour la plupart des organismes vivants. L'hétérogénéité de leur composition rend difficile voire quasiment impossible l'obtention de seuils de pollution inférieurs ou égaux à ceux imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques traditionnelles.

Dans ce chapitre nous avons dans un premier temps rappelé les grandes familles chimiques de colorants qui constituent la grande part du marché des colorants industriels. Les techniques de dépollution des rejets textiles les plus répandues, sont succinctement abordées dans cette partie.

Les colorants synthétiques :

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

I.15. Généralités :

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Le tableau. I.5 donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons conjuguées ou des complexes

de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [4].

Tableau. I.5. Principaux groupements chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.

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

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués: résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [5].

I.16. Classification des colorants :

Généralement, il existe deux modes de classification des colorants. Une classification chimique qui se base sur la constitution chimique des colorants et une classification tinctoriale qui repose sur la méthode d'application des colorants sur les substrats (textile, papier, cuir, matières plastiques, etc).

I.16.1 Classification chimique :

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore

I.16.1.1. Les colorants azoïques :

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [6-7]. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories: les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents [8]. Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [9].

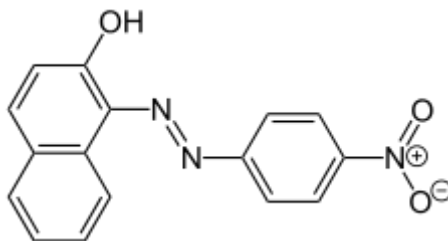


Figure. I.8. : structure du rouge para.

I.16.1.2. Les colorants triphénylméthanés :

Les colorants triphénylméthanés dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central, on retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie, on le retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille.

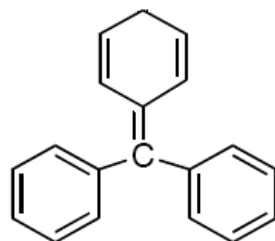


Figure. I.9. structure de triphénylméthane

I.16.1.3. Les colorants indigoïdes :

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales [10-12].

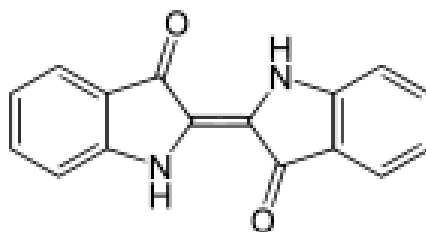


Figure .I.10. Structure de l'indigo

I.16.1.4. Les colorants xanthènes :

Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. [15]

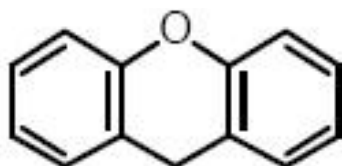


Figure. I.11. structure d'un colorant xanthène.

I.16.1.5. Les colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose [16]

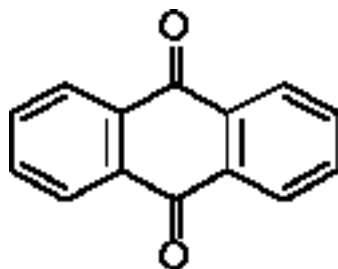


Figure. I.12. structure d'anthraquinone

I.16.1.6. Les phtalocyanines

Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [15].

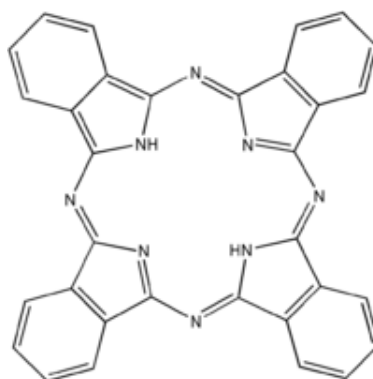


Figure. I.13. Structure de la phtalocyanine

I.16.1.7 Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés).

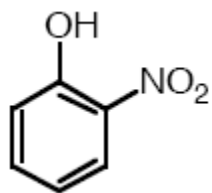


Figure. I.14. Structure de colorant Nitrosés

I.16.2. Classification tinctoriale :

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant - substrat est du types ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes.

I.16.2.1. Les colorants acides ou anioniques :

Très solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonate ou carboxylate, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant - fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles. La figure I-8 représente un exemple de ces colorants.

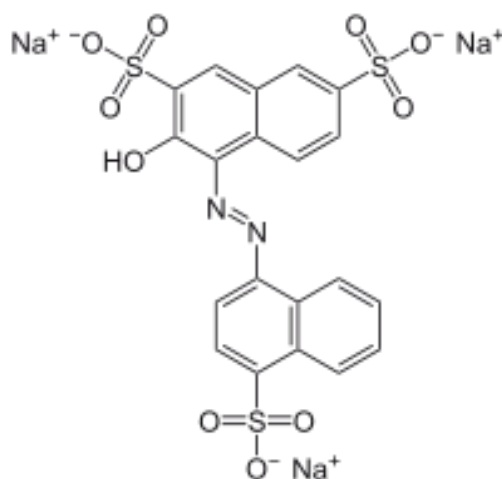


Figure. I.15. Structure du colorant C.I. Acid red 27

I.16.2.2. Les colorants basique ou cationique :

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques. Ils sont solubles dans l'eau et ils établissent des liaisons solides avec les fibres. De nombreux colorants basiques présentent un impact dangereux sur l'environnement. Leurs manipulations doivent se faire correctement. Ce type de colorants peut être appliqué sur le coton, sur certains types de polyamides et de polyester modifiés.

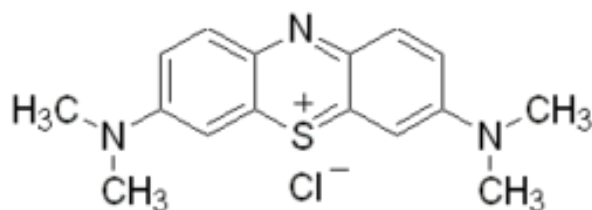


Figure. I.16. Structure du colorant bleu de méthylène

I.16.2.3. Les colorants de cuve :

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leucodérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim.

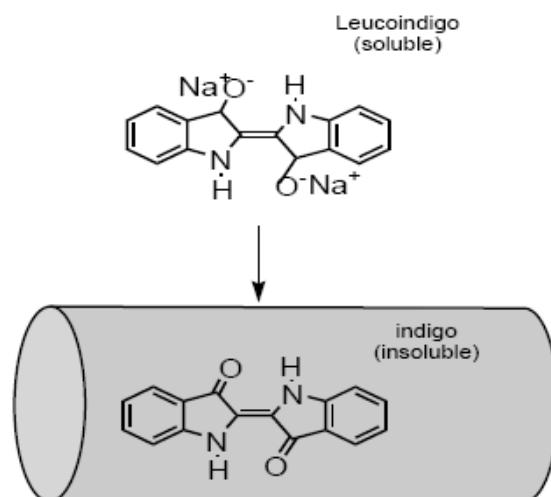


Figure. I.17. Structure d'un colorant de cuve

I.16.2.4. Les colorants réactifs :

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides. Un exemple représentatif de cette famille est illustré sur la figure I-18. [17]

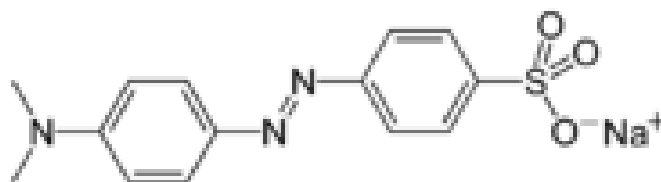


Figure. I.18. Structure du colorant méthyle orange

I.16.2.5. Les colorants directs :

Les colorants directs contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule, sont utilisés à la teinture des tissus de doublures, des fils de laine, des tapis et pour beaucoup d'articles à bon marché [18].

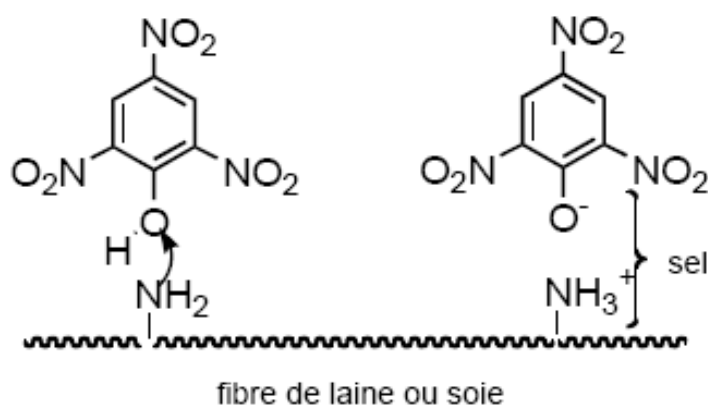


Figure. I.19. Comportement du colorant direct en présence des fibres

I.16.2.6 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. En teinturerie industrielle, les sels les plus utilisés sont à base de bichromate, c'est pourquoi on parle de colorants au chrome. [19]

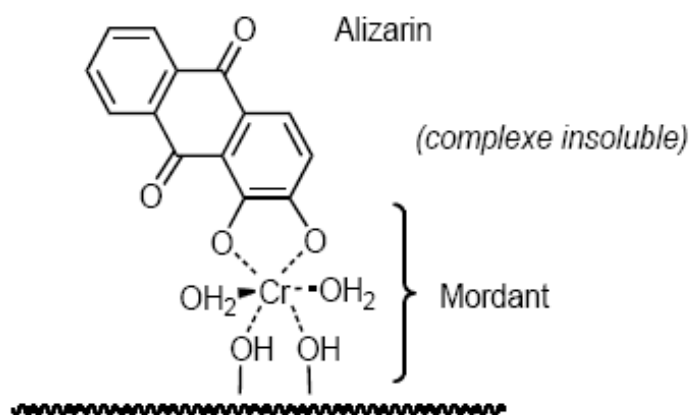


Figure. I.20. Comportement du colorant à mordant en présence du textile

I.16.2.7 Les colorants dispersés :

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer. Les colorants dispersés sont largement utilisés dans la teinture de la plupart des fibres manufacturées, surtout le polyester. [20]

I.16.2.8 Les colorants non dispersés :

Sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol ou copulant. Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres, sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation, entraîne le développement immédiat du colorant azoïque. [21].

I.17. Toxicité des colorants synthétiques :

Par définition, la toxicité est la mesure de la capacité d'une substance à provoquer des effets néfastes sur toute forme de vie, telle qu'un être humain, une bactérie ou une plante ou une sous structure de cet organisme tel que le foie. Le sujet d'une étude toxicologique se fait sur

une substance ou sur les conditions externes et leurs effets délétères sur les organismes vivants, tissus, cellules ou organites. Selon la dose on distingue trois formes de toxicité :

- La toxicité aiguë
- La toxicité sub-aiguë
- La toxicité à long terme

L'indicateur quantitatif le plus utilisé de la toxicité est la dose létale 50 (DL50). Il s'agit de la masse de substance nécessaire pour tuer 50 % d'organismes dans un lot. Elle s'exprime en milligrammes de matière active par kilogramme de biomasse.

I.17.1. Toxicité des colorants azoïques

Une étude effectuée sur le recoupement des DL50 avec les classifications chimiques et tinctoriales des colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants di-azo et cationiques [22]. Or le caractère électro-attracteur des groupes azo génère des déficiences électroniques, ce qui rend les azoïques peu disposés au catabolisme oxydatif dans des conditions environnementales aérobies [23]. La toxicité des azoïques par exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [24]. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [25-28]. L'azobenzène est reconnu pour être un composé génotoxique au même titre que l'amarante, la tartrazine et la rouge cochenille figurent parmi les colorants azoïques les plus dangereux pour l'homme [29] et ils ont été retirés des listes de colorants alimentaires dans la plupart des pays. Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment par leurs dérivés amines [25]. La liaison azo est la portion la plus labile de ces molécules et peut facilement se rompre sous l'action enzymatique (enzyme azo-reductase P450 [22]) des organismes mammifères incluant l'homme, pour se transformer en composé amino cancérigène. La toxicité des azoïques est accrue par la présence des substituant sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO₂) et halogènes (particulièrement Cl). Selon l'EPA [29], l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1 µg/L en colorant azoïque dans l'eau potable.

I.17.2. Toxicité des triphénylméthanes

Les composés de la famille des triphénylméthanes sont des composés reconnus comme étant génotoxiques pour les cellules bactériennes et mammifères [22]. Plusieurs études montrent que le vert malachite, colorant couramment utilisé en industrie et comme antifongique, est un

Composé fortement cytotoxique pour les mammifères. La nature cancérigène des triphénylméthanes se manifeste principalement par leurs métabolites leuco dont les dérivés N-déméthylé sont obtenus par voie bactérienne ou levure [30]. Ces composés peuvent subir une activation métabolique semblable à celle observée avec les amines aromatiques, avant de réagir directement sur l'ADN [31]. Dans le cas du vert malachite, c'est suite à l'exposition à son métabolite, le leuco-(vert malachite), que le nombre de cancer chez les rats et les souris augmente [32]. Son homologue, le cristal violet, est dégradé par digestion bactérienne en une cétone de Michler et p-diméthylaminophenol [33]. Or ces composés sont facilement convertis par biodégradation en amines cancérigènes et mutagènes [35]. Par conséquent le traitement par voie biologique de tels composés est susceptible de rendre la solution plus toxique que celle de départ.

I.17.3. Toxicité des colorants Indigoïdes

Les colorants indigoïdes sont considérés très toxiques, leur contact peut causer des irritations de peau et d'œil, Ils peuvent également causer des dommages permanents à la cornée et sa conjonctive. La consommation de ses colorants peut être fatale, car ils sont cancérogènes et peuvent produire et/ou développer une toxicité neuronale aiguë [36]. On a également établi que ces colorants mènent à des tumeurs à l'emplacement de leur application [37]. L'indigo carmine, en injection intraveineuse pour le diagnostic du système urinaire, peut causer des hypertensions graves, effets cardiovasculaires et respiratoires pour les patients [38–40]. Il peut également causer des irritations gastro-intestinales avec la nausée, vomissement et diarrhée [41,42]. Des essais de toxicité du colorant ont indiqué une toxicité à long terme chez les souris [43] et une toxicité à court terme chez le porc [44].

I.17.4. Toxicité des colorants xanthènes :

Les colorants xanthenes ont été démontrés pour être toxique à un large spectre d'insectes [45-50]. Ces études ont été étendues aux nématodes gastro-intestinaux bovins par Hawkins [51] et Hawkins et al. [52-53] quand ils ont démontré que l'érythrosine B, un colorant xanthene décrit chimiquement comme tetraiodofluorescéine, était phototoxique pour la troisième étape des larves (L3) de ces parasites. Le plus récemment, les colorants xanthenes ont été montrés pour rehausser l'activité antivirale de quelques composés spécifiques [54]. Le mécanisme fondamental par lequel les colorants xanthenes ont un effet toxique sur les organismes vivants est la réaction de photooxydation légère dépendante [55], précédemment connu sous le nom d'action photodynamique [56].

I.18. Problèmes environnementaux issus de l'industrie textile:

Le principal problème qui se pose dans l'industrie textile est celui des quantités d'eau rejetée et de leur charge en polluants organiques. Les autres questions importantes sont la consommation énergétique, les émissions dans l'atmosphère, les déchets solides et les odeurs qui peuvent représenter des nuisances significatives dans certains traitements. Les émissions dans l'atmosphère sont habituellement captées à la source. Comme elles sont contrôlées depuis longtemps dans différents pays, on dispose de bonnes données historiques sur les rejets atmosphériques pour chaque procédé spécifique, mais ce n'est pas le cas pour les émissions dans l'eau. En effet, les flux provenant des différents procédés sont mélangés et donnent un effluent final dont les caractéristiques résultent d'une combinaison complexe de facteurs, tel que les types de fibres et les présentations de matières traitées, les techniques mises en œuvre et les types de produits chimiques et d'adjuvants utilisés. Plusieurs phénomènes induits par les rejets teinturiers représentent des dangers pour l'environnement.

I.18.1. 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. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

I.18.2. Sous-oxygénation :

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène estimée que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau. [57].

I.18.3. 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. On a évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ g/L. 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. [58].

I.19. Méthodes utilisées pour la décoloration des eaux de rejet textiles

I.19.1. Méthodes biologiques :

La présence dans les eaux ou dans le sol, de polluants organiques a toujours existée. Leur élimination par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes: traitements en aérobie; ils sont effectués en présence de l'oxygène et traitement en anaérobie; dans ce cas les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène.

I.19.2. Traitement aérobie

Des réacteurs dits à lits bactériens sont utilisés pour cet effet. Ils sont constitués d'une unité de boue activée où les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies et autres microorganismes. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation. Ce procédé est resté longtemps un moyen pour dégrader un grand nombre de polluants organiques Il s'est avéré efficace pour une certaine catégorie de rejets textiles [59]. Notons cependant que des colorants tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs se sont révélés persistants à ce mode de traitement [60-61]. La décoloration observée dans ces cas est attribuée à l'adsorption de ces polluants sur la boue activée et non à leur dégradation.

I.19.3. Traitement anaérobie

En absence de l'oxygène, la digestion anaérobie des composés organiques conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Ce procédé présente une efficacité importante dans le traitement des effluents très chargés caractérisés par une DCO relativement élevée. Ce procédé utilisé dans les stations d'épuration des eaux permet de produire des quantités importantes en méthane. Ce dernier est utilisé comme source d'énergie notamment pour le chauffage ou pour l'éclairage. Des études ont montré que la réduction voire la disparition de la couleur n'est pas accompagnée de la minéralisation des colorants. La formation de composés intermédiaires plus toxiques, notamment des amines a été signalée dans la littérature [62-64].

I.19.4. Adsorption sur charbon actif et autres matériaux

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

Par ce procédé, le polluant est transféré de la phase fluide vers la surface du solide. Même avec le charbon actif considéré comme l'adsorbant le plus efficace, ce mode de traitement

reste très limité pour l'élimination de tous les colorants. Seuls les cationiques, colorant à mordant, dispersés ou dits de cuve et réactifs sont éliminés par cette technique [65].

I.19.5. Filtration sur membrane

Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nanofiltration ou encore l'osmose inverse.

La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une «membrane écran» [66-67].

L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de DCO et des solides en suspension [68], et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation. Actuellement, des recherches sont menées dont le but de mettre en œuvre des membranes nouvelles à prix abordable. En effet, ces procédés restent très limités dans leurs applications car ils nécessitent des investissements importants, à cause du prix des matériaux utilisés.

I.19.6. coagulation – floculation

Sous le terme de coagulation- floculation, on entend tous les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculant chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floccs). Les floccs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et soufrés, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [69]. Par ailleurs, la coagulation floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé: leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires.

Références

- [1]. Encyclopédie UNIVERSALIS, Les colorants, (2003).
- [2]. H. Zollinger, Color chemistry, Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments. (1987).
- [3]. P. Cooper, Colour in dyestuff effluent, the society of dyers and colourists, Oxford: Aden Press, (1995).
- [4]. M. Capon, V. Courilleu, C. Valette, Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, (1999).
- [5]. U. Pagga, D. Brown, Chemosphere 15(4), 479-491, (1986).
- [6]. DEPA (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, (2000).
- [7]. C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, J. Photochem. Photobiol. A: chem. 140, 87-92, (2001).
- [8]. Bauer C., P. Jacques et A. Kalt. Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO₂. J. Photochem. Photobiol. A Chem., 140, 87-92, (2001).
- [9]. A. Pandey, P. Singh et L. Iyengar. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes. Int. Biodeter. Biodegrad., 59, 73-84, (2007).
- [10]. M. Stolte, M. Vieth, Acta Endosc. 31 (2), 125–130, (2001).
- [11]. C.F.I. Jabs, H.P. Drutz, Am. J. Obstet. Gynecol. 185 (6), 1368–1373, (2001).
- [12]. S. Moncada, R.M. Palmer, E.A. Higgs, Pharmacol. Rev. 43, 109–142, (1991).
- [13]. E.R. Nestmann, G.R. Douglas, T.I. Matula, C.E. Grant, D.J. Kowbel, Cancer Res. 39, 4412-4417, (1979).
- [14]. D. Kornbrust, T. Barfknecht, Environ. Mutagen. 7, 101-120, (1985).
- [15.] M. Stolte, M. Vieth, Acta Endosc. 31 (2), 125–130, (2001).
- [16]. M. Capon, V. Courilleu, C. Valette, Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, (1999).
- [17]. K.T.Chung..., A.W. Andrew, Appl. Environ. Microbiol., vol 42, 641-648, (1981).
- [18]. Papic S., Koprivanac N., Bozic A. L. C, Removal of reactive dyes from wastewater using Fe(III) coagulant, Color. Technol. 116, 352-358, (2000).
- [19]. Pande y, A, P. Singh et L. Iyengar. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes. Int. Biodeter. Biodegrad., 59, 73-84, (2007).
- [20]. F.P.Vandeseer, Anaerobic azo dye reduction, Wageningen University, Pays-Bas (2002).
- [21]. T.R. Wallace. Biological Treatment of a Synthetic Dye Water and an Industrial Textile Wastewater Containing Azo Dye Compounds, Institut Polytechnique Juin (2001).

- [22]. H. Zollinger, Color chemistry, Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments. VCH, (1987).
- [23]. D. Robert, S. Parra, C. Pulgarin, A. Krzton, , Appl. Surf. Sci. 167, 51-58, (2000).
- [24]. Klug, H. P. et L. E. Alexander.. «X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials». New York, J. Wiley, 716 p, (1967).
- [25]. Young, M. H., P. J. Wierenga, A. W. Warrick, L. L. Hofmann and S. A. Musil. «Variability of water front velocities during a field-scale infiltration experiment». Water Resources, vol. 35, 3079-3087, (1999).
- [26]. IARC (International Agency for research on cancer), Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human 29 Lyon, France, (1982).
- [27]. R.D. Combes, R.B. Haveland-Smith, Mutation Research/Reviews in genetic toxicology, 98(2), 101-243, (1982).
- [28]. M.A. Brown, S.C. Devito, Critical review in Environ. Sc. Techn. 12(3), 405-414,(1993). [29] S. Tsuda, N. Matsusaka, H. Madarame, Mutation Research 465,11-26, (2000).
- [30]. B.P. Cho, T. Yang, L.R. Blankenship, Chem. Res. Toxicol. 16, 285-294, (2003).
- [31]. C. Fernandes, V.S. Lalitha, K.V.K. Rao, Carcinogenesis 12, 839-845, (1991).
- [32]. W. Azmi, R.K. Sani, U.C. Banerjee, Enz. Microbioal Techn. 22, 185-191, (1998).
- [33]. W. Au, S. Parhak, C.J. Collie, T.C. Hsu, Mutation Research 58, 269-276, (1978).
- [34]. DEPA (Danish Environmental Protection Agency). Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, (2000).
- [35]. C.L. Jenkins, Arch. Environ. Health 40 (5), 7-12, (1978).
- [36]. O. Yoshida, T. Harada, M. Miyagawa, T. Kato, Igaku No. Ayumi 79,421-422, (1971).
- [37]. D.L. Jeffords, P.H. Lance, W.C. Dewolf, Urology 9 (2), 180-181, (1977).
- [38]. J.C. Erickson, B.A. Widmer, Anesthesiology 29, 188-89, (1968).
- [39]. W.F. Kennedy, K. Wirjoatmadja, T.J. Akamatsu, J. Urol. 100 , 775-778, (1968).
- [40] .T.Y. Ng, T.D. Datta, B.I. Kirimli, J. Urol. 116, 132–133, (1976).
- [41]. K. Ikeda, Y. Sannohe, S. Araki, S. Inutsuka, Endoscopy 14 (4), 119–123, (1982).
- [42]. J. Hooson, I.F. Gaunt, I.S. Kiss, P. Grasso, K.R. Butterworth, Food Cosmet. Toxicol. 13 (2), 167–176, (1975).
- [43]. I.F. Gaunt, P. Grasso, I.S. Kiss, S.D. Gangolli, Food Cosmet. Toxicol. 7, 17–24, (1969).
- [44] J.R. Broome, M.F. Callaham, J.R. Heitz, Environ. Entomol. 4, 883-886, (1975).
- [45]. M.F. Callaham, J.R. Broome, O.H. Lindig, Environ. Entomol. 4, 837-841, (1975).
- [46] .T.E. Fairbrother, H.W. Essig, R.L. Combs, Environ. Entomol. 10, 506-510, (1981).

- [47]. T.L. Carpenter, N.C. Respicio, J.R. Heitz, *Environ. Entomol.* 13, 1366-1370, **(1984)**.
- [48]. J.B. Ballard, A.D. Vance, R.E. Gold, *J. Econ. Entomol.* 81, 1641-1644, **(1988)**.
- [49]. J.G. Burg, J.D. Webb, F.W. Knapp, A.H. Cantor, *J. Econ. Entomol.* 82, 171-174, **(1989)**.
- [50]. J.A. Hawkins, M.C. Healey, M.H. Johnson-Delivorias, *Vet. Parasitol.* 16, 35-41, **(1984)**.
- [51]. J.A. Hawkins, R.R. Evans, T.J. Newby, M.H. Johnson-Delivorias T.D.L. Tyler, *Vet. Parasitol.* 17, 229-238, **(1985)**.
- [52]. J.M. Jamison, K. Krabill, A. Hatwalkar, E. Jamison, C. Tsai, *Cell. Biol. Int. Rep.* 14, 1075-1084; **(1990)**.
- [53]. J.R. Broome, M.F. Callaham, L.A. Lewis, C.M. Lander, J.R. Heitz, *Comp. Biochem. Physiol. C*: 51, 117-121, **(1975)**.
- [54]. J.D. Spikes, R. Straight, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 18, 409-436, **(1967)**.
- [55]. T.P. Yoho, J.E. Weaver, L. Butler, *Environ. Entomol.* 2, 1092-1096, **(1973)**.
- [56]. N.J. Willmott, J.T. Guthrie, G. Nelson, *JSDC*, 114, 38-41, **(1998)**.
- [57]. R.K. Sani, U.C. Banerjee, *Enzyme and microbial Tech.* 24, 433-437, **(1999)**.
- [58]. U. Pagga, K. Taeger, *Wat. Res.* 28(5), 1051-1057, **(1994)**.
- [59]. H.R. Hitz, W. Huber, R.H. Reed, *J. Soc. Dyers and colorists* 94(2), 71-76, **(1978)**.
- [60]. E. Weber, N.L. Wolfe, *Environ. Toxicol. Techn.* 6, 911-920, **(1987)**.
- [61]. C.M. Carliell, S.J. Barclay, N. Naidoo, *Water SA* 21(1), 61-69, **(1995)**.
- [62]. M.C. Venceslau, S. Tom, J.J. Simon, *Environ. Technol.* 15, 917-929, **(1994)**.
- [63]. C. Raghavacharya, *Chem. Eng. World.* 32, 53-54, **(1997)**.
- [64]. J.S. Taylor, E.P. Jacobs, *Water treatment membrane processes*, McGraw-Hill, New York, 91-97, **(1996)**.
- [65]. V. Calabro, G. Pantano, R. Kang, R. Molinari, *Desalination* 78(2), 257-277, **(1990)**.
- [66]. B. Van Der Bruggen, L. Lejon, C. Vandecasteele, *Environ. Sci. Techn.* 37(17), 3733-3738, **(2003)**.
- [67]. C. Anselme, E.P. Jacobs, *Water treatment membrane processes*, McGraw Hill, New Yorkp. 401-1087, **(1996)**.
- [68]. P.C. Vendevivere, R. Bianchi, W. Verstraete, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 72,289-302, **(1998)**.
- [69]. S. Parra, J. Olivero, C. Pulgarin, *Appl. Catal. B: Environ.* 946 1-11, **(2001)**.

Partie IV
Phénomène d'adsorption

Introduction

Les adsorbants sont des solides poreux se présentant sous forme de granulés, de poudre. Les premiers adsorbants utilisés il y a plusieurs siècles, furent les argiles et les terres colorantes, puis à la fin du XIX^{ème} siècle furent développés les charbons actifs. La première guerre mondiale vit apparaître les gels de silice, puis dans les années 1939-1940, les alumines activées. Ils sont caractérisés essentiellement par leur surface spécifique plus ou moins grande, celle-ci détermine la capacité d'adsorption qui n'est autre que la quantité de substance fixée par unité de masse du solide. Elle est liée à sa granulométrie et à sa porosité. Ainsi, les distributions de taille des grains et des pores sont des propriétés importantes.

I. 2. Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial et réversible provoquant l'accumulation des molécules de soluté dans l'interface solide-liquide (ou solide-gaz). Il s'agit donc du passage de l'état dissous à celui d'adsorbé. Le processus inverse est la désorption. Cette définition s'applique à toutes les substances dissoutes qu'elles soient ionisées ou pas et à toutes les surfaces solides. L'accès à ces surfaces se fait toujours par diffusion moléculaire dans les pores et peut constituer une limite à la fois cinétique et quantitative à l'adsorption. Elle implique dans tous le cas l'existence d'attractions plus ou moins fortes des solutés par les surfaces, avec des énergies mises en jeu, très variables selon la nature de ces interactions. [1]

I. 2.1. Types de l'adsorption

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption :
Adsorption physique et adsorption chimique

I. 2.1.1. Adsorption chimique (ou chimisorption)

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [2]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [3]. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption.

I. 2.1.2. Adsorption physique (ou physisorption)

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal/mole [4-6]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals [7-9]. La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées. La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles. Le Tableau I.6 résume les principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

Tableau. I.6. Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Température de processus	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbât	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbât
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	facile	difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très Lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 Kcal/mol	Supérieur à 10 Kcal/mol
Energies de liaison	0 et 40 KJ/mol	> 40 KJ/mol
Etat de surface	Adsorption en plusieurs couches possible	Adsorption en monocouche

I.2.2. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure I.21 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide

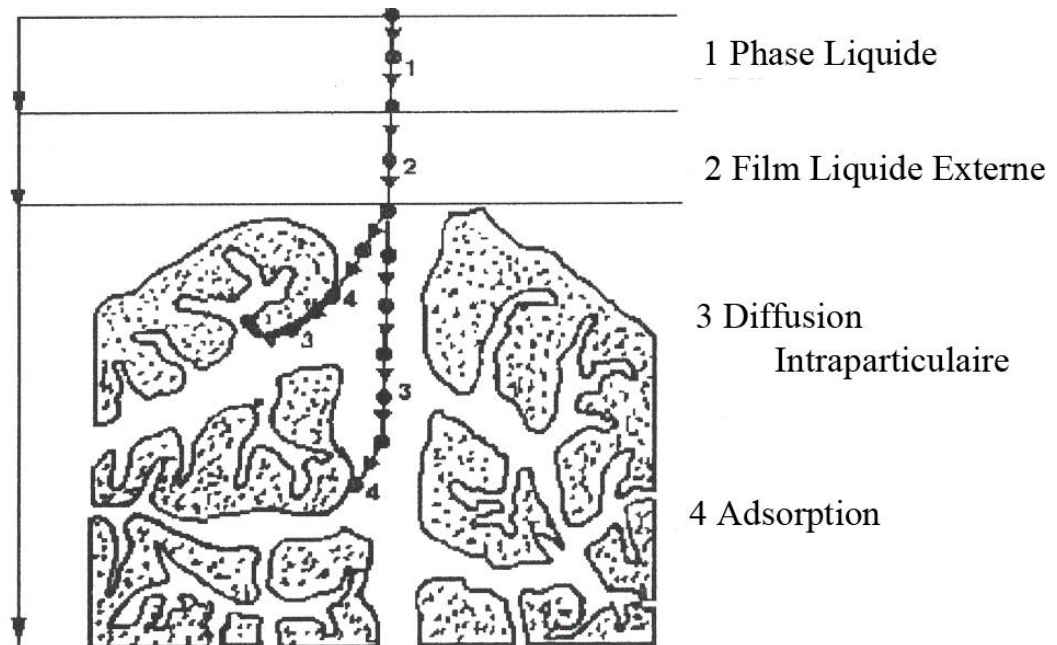


Figure. I.21 Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [10].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).

4)- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

I.2.2.1 Adsorption par liaison ionique ou échange d'ions

Ce mécanisme ne concerne que les produits sous forme cationique ou ceux qui peuvent le devenir, comme les bases faibles. Il s'agit d'une interaction entre la molécule et les groupements ionisés ou facilement ionisables de l'adsorbant, tels que les groupements

phénoliques et carboxyliques présents dans la structure des charbons. Ces liaisons sont le plus souvent peu réactives.

I.2.2.2 Adsorption par liaison hydrogène

Certains supports peuvent présenter à leur surface de nombreuses fonctions (oxygénées, hydroxyles...) qui peuvent interagir par liaisons hydrogène avec les groupes complémentaires des molécules adsorbant, bien qu'il y ait une forte compétition avec les molécules d'eau pour ces sites d'adsorption.

I.2.2.3. Adsorption par les forces de Van der Waals

Les forces de Van der Waals sont des attractions dipolaires de faible intensité qui agissent à courte distance. Leur action s'additionne à d'autres types d'interactions plus fortes. Dans le cas de molécules non-ioniques et apolaires, leur participation à la rétention n'est pas négligeable. Si la molécule est assez volumineuse et qu'elle peut s'adapter à la surface de l'adsorbant, ces forces sont alors additives et leur rôle peut devenir important.

I.2.2.4 Rétention hydrophobe

Ce type de mécanisme concerne en particulier les composés non-ioniques et apolaires. Deux approches peuvent être distinguées : Certains auteurs proposent un mécanisme d'adsorption hydrophobe indépendant du pH [11]. Les molécules des produits phytosanitaires apolaires interagissent avec les sites hydrophobes du support comme les chaînes aliphatiques, les fractions lipidiques, les dérivés de la lignine (riches en carbone avec peu de groupes fonctionnels). Ces sites sont relativement accessibles car il n'y a quasiment aucune compétition avec les molécules d'eau. D'autres auteurs préfèrent ne pas parler d'adsorption mais plutôt d'une partition [12-13]. Ils assimilent la surface de l'adsorbant à un solvant liquide non-miscible à l'eau.

I.2.3. Paramètres affectant l'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés, du support et du substrat, peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention d'une substance sur un support [14-15]. Il s'agit des paramètres suivants :

I.23.1 Caractéristiques de la molécule

➤ Taille de molécules adsorbées

La disposition des molécules sur la surface du matériau peut fortement affecter le processus d'adsorption. Nous citons comme exemple la fixation, sur un support et à la verticale, des acides et des alcools à longue chaîne carbonée par l'intermédiaire de leur groupement carboxylique (-COOH) et hydroxyle (-OH) respectivement dans le cas d'un recouvrement élevé (forte concentration du substrat). Ceci conduit à une fixation forte du substrat [16]. En effet, d'un point de vue purement mécanique, il faut que la taille de la molécule soit inférieure au diamètre du pore d'adsorbant pour que celle-ci puisse diffuser rapidement dans le volume poreux et atteindre le site d'adsorption.

➤ Solubilité :

Plusieurs chercheurs ont montré que les constantes d'adsorption ont tendance à être plus importants quand la solubilité du composé diminue. D'autres chercheurs, présentent un certain nombre de relations entre la constante d'adsorption et diverses propriétés de la molécule organique.

➤ pKa :

Un certain nombre de produits organiques sont caractérisés par des propriétés d'acides faibles ou de bases faibles. Le pH conditionne donc la forme sous laquelle se trouve la molécule (ionisée ou neutre). Ainsi, ce ne sont pas les mêmes éléments de la matrice qui interviendront dans le mécanisme d'adsorption. La majorité des études, montrent que la rétention est maximale lorsque le pH est égal au pKa [17]. Toutefois, il ne faut pas confondre le Ph de l'eau et le pH à la surface des sédiments. En général, ce dernier est inférieur d'environ deux unités, car il dépend de la qualité de groupements carboxyliques et phénoliques [18]. Le pH reste cependant un facteur limitant du milieu puisqu'il ne peut pas être facilement modifié.

➤ Polarité et polarisabilité de la molécule adsorbée :

l'adsorption va être fortement influencée par les dimensions du composé à piéger (surface, volume), mais aussi par les groupements fonctionnels de la molécule (alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, amines, soufre, halogène...) induisant des effets de polarisabilité plus ou moins marqués. Des études importantes ont été entreprises afin de déterminer des relations quantitatives entre la structure moléculaire et les paramètres d'adsorption (capacité d'adsorption, énergie d'interaction) [19]. La forte réactivité de

certaines molécules peut donner lieu à des réactions d'oxydation à la surface de l'adsorbant qui joue alors le rôle de catalyseur. Un mélange de composés impliquera donc une compétition d'adsorption entre les divers composés et réduire les capacités unitaires d'adsorption.

I.23.2. Structure de l'adsorbant

Elle joue un rôle déterminant dans la fixation du substrat, par la taille de ses particules. En effet plus la taille est petite, plus la surface de contact sera grande. Ce qui va alors augmenter son pouvoir de rétention. En outre, cette surface s'accroît lorsque le support est poreux. Les solides dans les milieux naturels (argiles, silice..) possèdent des surfaces spécifiques variables avec l'état physico-chimique du milieu aqueux (pH, nature des cations liés, saturation de la surface par les molécules organiques...). Ainsi certaines argiles comme les bentonites (Montmorillonite par exemple) ont une surface, accessible à la plupart des molécules, variant de 40 à 800 m².g⁻¹. Leur capacité d'adsorption est très variable mais constitue le paramètre essentiel de la régulation des échanges et de la mobilité des éléments dans le milieu naturel . Les adsorbants industriels (essentiellement les charbons actifs) développent des surfaces spécifiques énormes (600 à environ 1200 m².g⁻¹) caractéristiques d'une très forte microporosité [20]. D'autres adsorbants comme les hydroxydes métalliques formés au cours de la coagulation-floculation développent eux aussi de très grandes surfaces dont l'extension est étroitement dépendante du pH [21]. Dans ce cas la capacité d'adsorption de la molécule à éliminer est proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant. Plus la surface est importante, plus grande sera la quantité de molécules adsorbées. Il convient d'utiliser un adsorbant majoritairement microporeux (diamètre de pore < 2 nm) pour la plupart des applications en traitement de l'air afin d'obtenir une bonne adsorption.

I.24. Cinétique 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 de matière. L'équation fondamentale est celle qui régit les phénomènes de transfert de matière en général entre deux phases, dans notre cas elle exprime que le flux d'adsorption est proportionnel à l'écart entre la quantité adsorbée q_t à l'instant t et la quantité adsorbée à l'équilibre q_e .

Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption, ceux qu'on a testés dans notre étude sont les suivants :

I.24.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

Lagergren (1898) a proposé un modèle cinétique du pseudo premier ordre exprimée par la relation suivante
$$dt/t = k \cdot (q_e - q_t) \quad (\text{II-1})$$

Où :

k : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre ;

qt : la capacité d'adsorption à l'instant t

qe : la capacité d'adsorption à l'équilibre

L'intégration de l'équation (II – 1) donne l'équation suivante

$$\log(qe - qt) = \log qe - \frac{k}{2.303} t \quad (\text{II-2})$$

I.24.2. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre:

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

$$dq_t/dq_e = k' \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (\text{II-3})$$

L'intégration de l'équation (11) donne:

$$t/q_t = 1/(k' \cdot q_e^2) + t/q_e \quad (\text{II-4})$$

avec k' constantes de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre ($\text{g mol}^{-1} \text{min}^{-1}$), q_e quantité d'adsorbant à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg g^{-1}).

La quantité d'adsorption à l'équilibre (q_e) et la constante du pseudo second ordre taux k' peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de t/q_t en fonction de t.

I.25. Isothermes d'adsorption

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

La quantité fixée à l'équilibre est déterminée par la relation :

$$q_e = (C_i - C_e) V/m \quad (\text{II-5})$$

Ou m est la masse d'adsorbant, C_i et C_e les concentrations initiales et à l'équilibre du colorant,

I.25.1. Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées:

S (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La figure I.2 illustre la forme de chaque type d'isothermes.

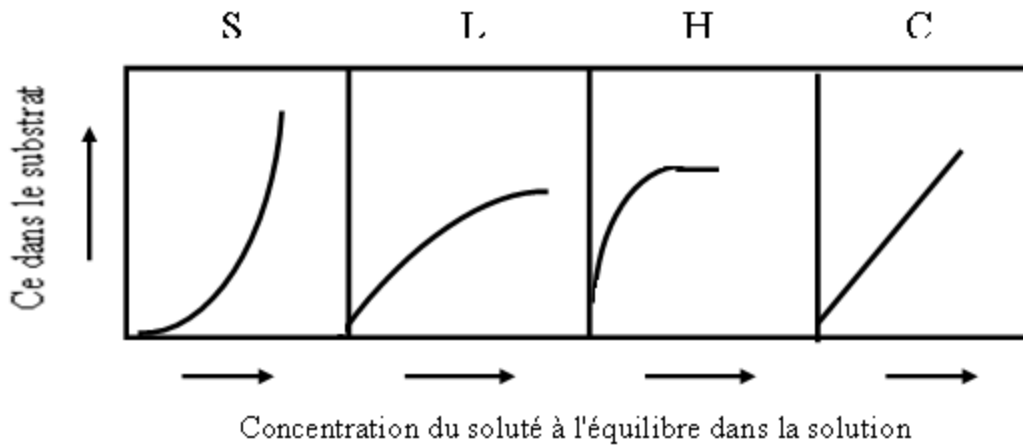


Figure. I.22. classification des isothermes d'adsorption.

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [22]

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

1. Classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. L'allure de la courbe d'adsorption est caractéristique d'un processus de chimisorption, l'isotherme est alors modélisable par

l'équation de Langmuir. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales.

2. Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant.

3. Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté.

4. Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [23].

I.26. Modèles d'isothermes

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée.

Elles permettent essentiellement :

- de déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat,
- d'identifier le type d'adsorption pouvant se produire,
- de choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat.

Cependant, il convient de mentionner que les isothermes d'adsorption n'expliquent pas les mécanismes d'adsorption. Ils conduisent seulement à une comparaison de différents systèmes entre eux [24]. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées.

I.26.1. Isotherme de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. Nous résumons ci-dessous ses principales caractéristiques. A une température constante, la quantité adsorbée Q est liée à la capacité maximale d'adsorption q_{\max} , à la concentration, à l'équilibre C_e du soluté et à la constante d'affinité K par l'équation suivante.

$$q_e = q_{\max} \left[\frac{k_L C_e}{k_L C_e + 1} \right] \quad (\text{II-6})$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation

$$1/q_e = 1/q_{\max} + 1/b \cdot 1/C_e \quad (\text{II-7})$$

En portant $1/q$ en fonction de $1/C_e$ on obtient une droite de pente $1/b$ et d'ordonnée à l'origine $1/q_{\max}$, cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation q_{\max} et b . Parmi les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir, on peut citer sa simplicité et le fait que les paramètres q_{\max} et b qu'il permet d'évaluer, ont un sens physique. La valeur de b est liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide ; la valeur de q_{\max} exprime la quantité de soluté fixée par gramme de solide dont la surface est considérée comme totalement recouverte par une couche monomoléculaire. Cette simplicité est une conséquence des hypothèses restrictives qui permettent d'établir ce modèle l'équivalence de tous les sites d'adsorption et la non-dépendance de l'énergie d'adsorption avec le taux de couverture de la surface. Ceci se traduit par l'absence des interactions entre des espèces adsorbées et adjacents sur la surface.

I.26.2. Isotherme de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles . Elle se présente sous la forme:

$$q_e = C_e^{1/n} k \quad (\text{II-8})$$

q_e : Quantité adsorbée par gramme du solide.

C_e : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

K et $1/n$: constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné. La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique :

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (\text{II-9})$$

En traçant $\log k$ en fonction de $\log C_e$, on obtient une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log k$.

I.26.3. Isotherme de Langmuir–Freundlich

C'est une équation basée sur les isothermes de Langmuir et Freundlich. Elle décrit bien les surfaces hétérogènes. L'équation peut être écrite comme :

$$q_e = Q_0 (K C_e)^n / (1 + (K C_e)^n) \quad (\text{II-10})$$

Où, q_e , K, C_e , Q_0 , et $1/n$ correspondent à ceux dans l'isotherme Langmuir et de Freundlich.

I.26.4. Isotherme de Temkin

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, comme appliqué dans l'équation de Freundlich. L'isotherme de Temkin a été généralement présentée par l'équation suivante :

$$q_e = (RT/b_T) \cdot \ln (A_T C_e) \quad (\text{II-11})$$

Où

b_T et A_T sont des constantes d'isotherme de Temkin,

R: constante de gaz parfait (8.314 K J. mol⁻¹),

C_e : la concentration à l'équilibre des ions métallique (mg/l)

T : la Température absolue.

I.26.5. Isotherme BET (Brunauer, Emmett, Teller)

Ce modèle admet la formation de multicouches d'adsorbant, une distribution homogène des sites sur la surface de l'adsorbant et l'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et une deuxième énergie qui retient les couches suivantes. Le modèle rend compte aussi du phénomène de saturation et fait intervenir la solubilité du solide dans le solvant, sous la forme de concentration C_s de saturation.

L'isotherme de BET est représentée par l'équation suivante [25].

$$\frac{q}{q_m} = \frac{K[C/C_0]}{(1-C/C_0)[1+(K-1)C/C_0]} \quad (\text{II-12})$$

Où :

C : : concentration au temps t

C₀ : concentration initiale (mg/l).

q_t : capacité adsorbée au temps t en (mg/g).

q_m : capacité de rétention monomoléculaire en (mg/g).

I.27. Critères du choix d'un adsorbant

La caractérisation complète d'un adsorbant pourrait se concevoir comme la connaissance de quatre entités.

- la surface spécifique
- la distribution de tailles des grains
- le facteur de forme ou de rugosité
- La distribution des tailles de pores.

Ces grandeurs ne sont pas indépendantes à priori, la surface spécifique est déductible des trois autres grandeurs. En pratique, la détermination de ces grandeurs, est relative et dépendant de la méthode de mesure et par conséquent les relations sont assez approximatives.

Chacune de ces grandeurs donnent une information de nature différente du point de vue pratique. La surface spécifique est une mesure de capacité de sorption de l'adsorbant.

La distribution de tailles de particules détermine les facteurs technologiques tels que la perte de charge lors de l'écoulement. Le facteur de forme est en rapport avec les propriétés mécaniques du solide, en particulier sa résistance à l'attention. La distribution des tailles de pores joue un rôle important dans les cinétiques globales du processus d'adsorption [26].

Références

- [1]. M. Arias, M. Barral, J.C. Mejuto., Enhancement of copper and cadmium adsorption on kaolin by the presence of humic acids. *J. Chemosphere*. 48, 1081–1088, **(2002)**.
- [2] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, *Ann. Agron.* 31, 385-427, **(1980)**.
- [3]. J.M. Montgomery, Consulting engineers, *Water traitement principales and designs*, Ed. J. Wiley & Sons, New York. **(1985)**.
- [4]. W.J. Jr. Weber, P.M. Mc Ginley, L.E. Katz, *Water Res.* 25, 499-528, **(1991)**.
- [5]. M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, *Langmuir*. 14, 1880-1886, **(1998)**.
- [6]. R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, *Ann. Agron.* 31, 33-62, **(1980)**.
- [7]. S.U. Khan, *Fundamental aspects of pollution control and environmental science*. Elsevier, New York. 5, **(1980)**.
- [8]. R. Morel, *I.N.R.A.* 29-117, **(1989)**.
- [9]. N. Senesi, Y. Chen. Editors, Springer-Verlag, Berlin. 37–90, **(1989)**.
- [10]. N. J. Senesi *The science of the total environment*, 123-124, 63-76, **(1992)**.
- [11]. C.T. Chiou, L.J. Peters. *J.Environmental scienceand technology*, 11, 475 –478, **(1979)**
- [12] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, *Ann. Agron.* 31 33-62, **(1980)**.
- [13] R. Morel, *I.N.R.A.* 29-117, **(1989)**.
- [14] N. Senesi and Y. Chen, In: Z. Gerstl, Y. Chen, U. Mingelgrin and B. Yaron, Editors, Springer-Verlag, Berlin, 37–90, **(1989)**.
- [15].N.J. Senesi . *The science of the total environment*, 123-124, 63-76, **(1992)**.
- [16]. C.T. Chiou L.J.,Peters . *J. Environmental science and technology*. 11, 475 –478, **(1979)**.
- [17].S.W. Karickhoff , D.S. Brown , T.A. Scott *J. Water Research*, 13, 241-248, **(1997)**.
- [18]. N.Yeddou et A.Bensmaili *Kinetic models for the sorption dye from aqueous solution by clay-wood sawdust mixture*. *Desalination*. 185, 499-508, **(2005)**.
- [19]. S. Bekouche, *Etude de l'adsorption du phénol sur le TiO₂*, Université Mentouri Constantine, Thèse Magistère, **(2003)**.
- [20]. Y.S. Ho; G.McKay, *Pseudo-second order model for sorption processes*, *J. Process. Biochem*, 34 451-465, **(1999)**.
- [21]. C.H. Giles, D. Smith, *J. Colloid Interf. Sci.* 47 755-765,**(1974)**.
- [22]. M. Belmouden, *Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences d'Agadir*, **(2000)**.
- [23] W. Stumm, J.J. Morgan, *Aquatic chemistry*, Ed.2, Wiley inter-science J., Wiley & sons **(1981)**.

- [24]. K. Bellir., Caractérisation de la rétention du cuivre par des matériaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges, Université Mentouri Constantine, Thèse Magistère, **(2002)**.
- [25] S.E. CHITOUR, Chimie des surfaces, Introduction à la catalyse, Edition OPU. Algeria **(1981)**.
- [26] P.C. Hiemenz, in: principales of colloid and surface chemistry, Ed., Marcel Dekker, New York, 353-419, **(1986)**.

Chapitre II
Matériels et méthodes de caractérisation

Introduction

La connaissance de la composition chimique et de la structure minéralogique des argiles est nécessaire pour leur utilisation dans diverses branches industrielles et dans d'autres domaines, tels que l'adsorption. La complexité chimique structurale des minéraux argileux nécessite l'utilisation de méthodes d'analyse de grande finesse, pour cela, dans cette partie nous présenteront les techniques de caractérisations des solides : la diffraction des rayons X, analyse thermique, la microscopie électronique à balayage (MEB) et la mesure de la surface spécifique

II.1. Analyse chimique quantitative :

L'analyse chimique est une méthode directe qui permet d'évaluer la composition des échantillons en termes de pourcentages d'oxydes. L'analyse chimique a été effectuée sur les quatre échantillons d'argiles bruts de la région de Tiout-Naama, nous basant sur les résultats déterminées par le laboratoire des analyses de l'ENDMC UREG de Boumerdes.

II.2. Analyse par diffraction aux rayons X

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse idéale très utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés (cristaux, minéraux, argiles...) [1]. A chaque phase cristalline correspond un ensemble caractéristique de pics de diffraction [2].

II.2.1. Principe de la diffraction des rayons X

La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon argileux avec des rayons X dont la longueur d'onde compris entre ($0.1 < \lambda < 10\text{nm}$) et à mesurer l'intensité des rayons X qui est diffusée selon l'orientation de l'espace. Ces rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente alors des maxima dans certaines directions, on parle de phénomène de diffraction. Selon la nature de l'information recherchée (identification minéralogique simple ou structure cristalline) et selon la nature de l'échantillon étudié, différentes analyses sont possibles. Ainsi, lorsque le rayonnement pénètre le cristal, une partie de l'énergie est absorbée entraînant l'excitation des atomes et l'émission de radiations par les plans atomiques. Le faisceau diffracté mesuré résulte de l'ensemble des interactions constructives des rayons émis par les atomes d'un même plan selon la loi de Bragg :

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta \quad (\text{III.1})$$

Où

n : Nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction,

λ : Longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm)

d: Distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller h,k,l (Å)

θ : Angle de diffraction (°)

La valeur de d_{hkl} dépend des paramètres de la maille et du mode de réseau. Après diffraction on obtient un diffractogramme du faisceau diffracté en fonction de l'angle de diffraction 2θ ou de la distance réticulaire d (en Å). L'identification des phases présentes dans un échantillon se fait par comparaison de son diffractogramme (positions et intensités des raies diffractées) avec des diffractogrammes de phases connues.

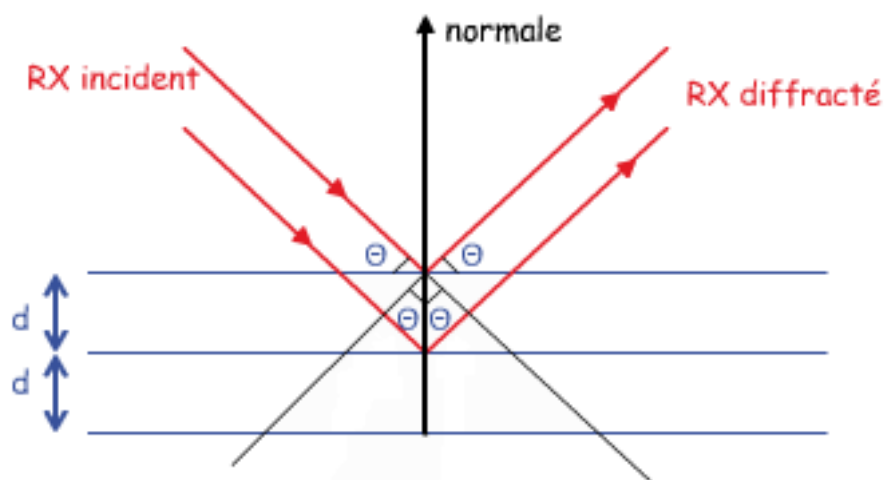


Fig. III.1. Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plan réticulaire. d est la distance réticulaire, θ est l'angle de Bragg.

II.2.2. Conditions expérimentales

Les deux méthodes d'investigation par diffraction des rayons X (DRX) les plus utilisées dans les laboratoires d'analyses permettent de déterminer qualitativement et/ou quantitativement les minéraux argileux.

- La première méthode, dite méthode des poudres, consiste à analyser une poudre totale sèche et désorientée. Elle permet l'identification qualitative des minéraux présents.
- La deuxième méthode consiste à analyser la fraction argileuse (fraction inférieure $2 \mu\text{m}$) extraite du matériau et préparée sous forme d'agrégats orientés. Cette analyse permet une bonne estimation qualitative et semi-quantitative des divers composants argileux en petites quantités, dont les raies seraient masquées, par les autres composants abondants.

II.2.3. Traitement des spectres et identifications des minéraux argileux simples

Après diffraction, on obtient un spectre d'énergie du faisceau diffracté en fonction de l'angle de diffraction 2θ . Dans ce spectre, les valeurs angulaires peuvent être en espace basal d (Å) en appliquant la Loi de Bragg et en utilisant la longueur d'onde $K\alpha$ de l'anode utilisée pour produire le rayonnement X incident (figure.1). Ainsi chaque famille argileuse se caractérise par une valeur de d pour les plans (001) ; soit illite $d = 10 \text{ \AA}$; chlorite $d = 14 \text{ \AA}$; kaolinite $d = 7 \text{ \AA}$; smectite $d = 15 \text{ \AA}$. [3].

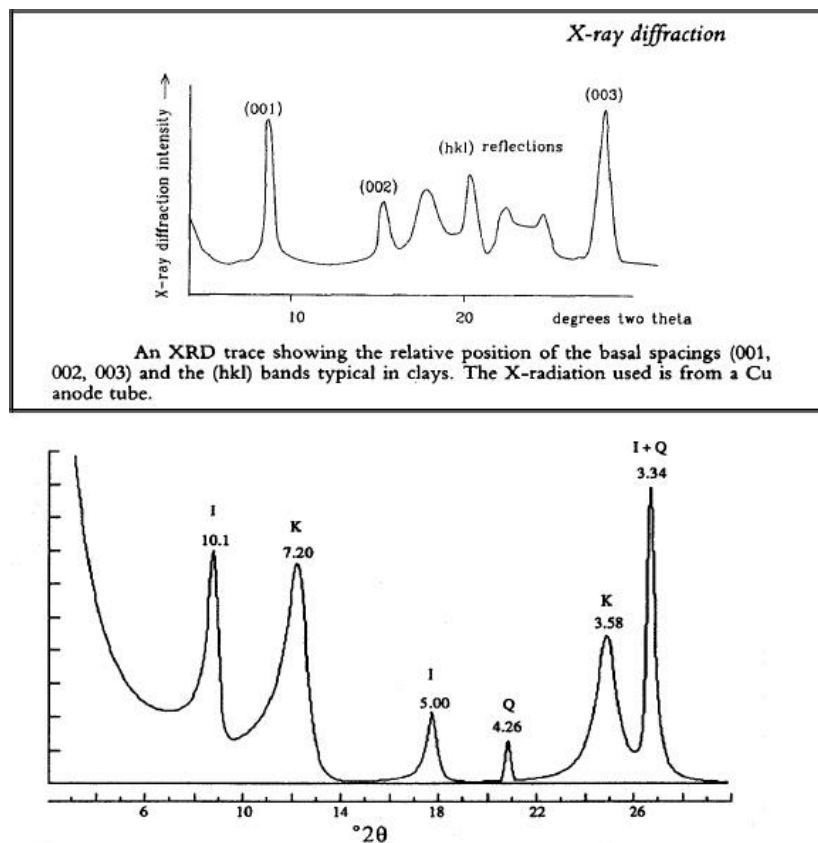


Fig. III.2. Spectre de diffraction des rayons : ordre de diffraction.

Mode opératoire

Dans le cadre de ce travail, l'argile utilisé a été broyée et tamisée à travers un tamis dont la dimension des pores est de 0,80 mm, ce qui permet d'obtenir une granulométrie homogène. Les analyses radio cristallographiques ont été réalisées sur poudre (placés directement sous forme de poudre dans un porte-échantillon classique) à l'aide d'un générateur des rayons X, de type DRX.D8 ADVANCE BRUKER, équipé d'une anticathode en cuivre, utilisant une radiation monochromatique $K\alpha$ de longueur d'onde $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, sous une tension de 45 kV et une intensité de 30 MA. La vitesse de balayage est de 0,039 °/s. Cette analyse nous permet

d'identifier les différentes phases minéralogiques contenues dans l'argile brute utilisée. Le domaine observé de l'angle 2θ est compris entre 2 et 80° pour cette l'argile.

II.3. Analyse par spectroscopie infrarouge FTIR

La spectroscopie Infrarouge est une méthode d'analyse structurale complémentaire à la diffraction des rayons X. L'absorption des infrarouges (IR) résulte du changement des états vibrationnel et rotationnel d'une liaison moléculaire. Elle permet de montrer la présence de groupements atomiques spécifiques dans une phase donnée. C'est donc un excellent moyen de détection des composés organiques et des structures minérales [4]. L'interprétation des spectres est empirique et consiste le plus souvent, en la comparaison des résultats obtenus avec ceux de la bibliographie. Elle est basée principalement sur l'analyse des spectres IR de molécules isolées. Une étude complète des spectres d'absorbance des phyllosilicates a été réalisée par Farmer [5] et de nombreux auteurs ont largement par la suite, enrichie cette bibliographie notamment pour l'étude des phyllosilicates [6-7].

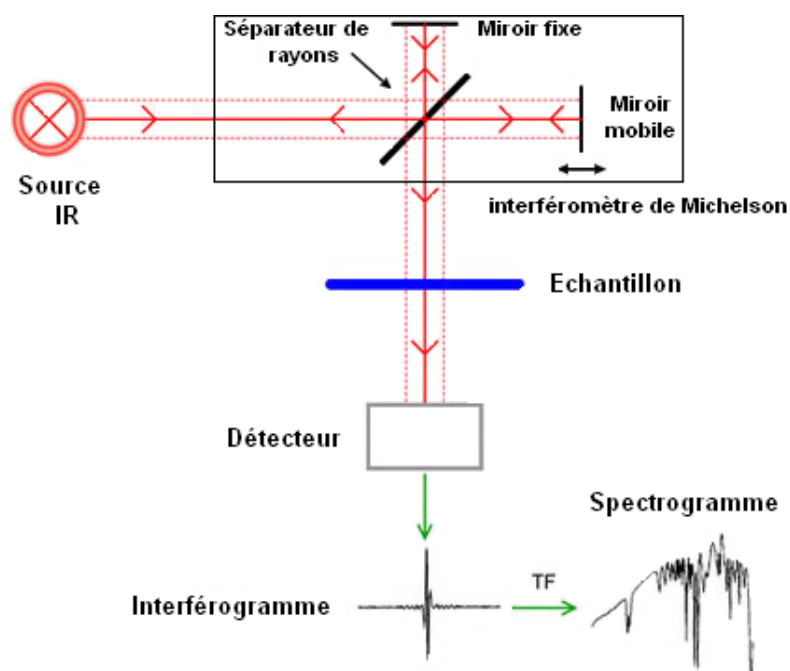


Fig. III.3. Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge

Mode opératoire

Les spectres IR de l'argile brute et activée de Tiout-Naama utilisée dans cette étude ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre precisely Spectrum One FT-IR Spectrometer entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} , Le dispersant utilisé est le bromure de potassium KBr (1 %).

II.4. Analyse Thermique différentielle et Gravimétrie

Une substance soumise à un traitement thermique peut subir des transformations de phase, une modification de structure, une décomposition, une variation de volume, etc.....

L'analyse thermique permet d'observer ces modifications en fonction de la température. Parmi les techniques mises en œuvre, on peut citer l'analyse thermique différentielle (ATD), l'analyse thermogravimétrique (ATG).

II.4.1. Analyse thermique différentielle ATD

L'ATD est une technique de choix pour caractériser les phénomènes endothermiques ou exothermiques caractéristiques des minéraux argileux. Elle peut permettre dans certains cas d'identifier les phases présentes et même de les quantifier si les transformations ne s'effectuent pas dans la même zone de température [8]. Pour ce qui est de l'analyse quantitative, elle repose sur l'existence d'une relation de proportionnalité entre l'aire du pic ATD considéré et la chaleur mise en jeu par le phénomène correspondant. L'ATD est donc une technique adaptée pour la caractérisation des phénomènes endothermiques ou exothermiques, à cinétique rapide, propres aux minéraux et autres constituants des matériaux argileux ; sachant que seuls sont caractérisables les phénomènes brutaux (non diffusifs). Les résultats des analyses ATD ne dépendent que de la seule nature minéralogique des constituants. Ils sont aussi influencés par l'atmosphère de chauffage, la conductivité thermique de l'échantillon et celle de la référence, la nature du thermocouple, la vitesse de chauffe, la taille des particules et bien d'autres facteurs [9].

II.4.2. Analyse thermique gravimétrique ATG

Cette technique de caractérisation permet de suivre les variations de masse d'un échantillon lors d'un traitement thermique. Elle est utile pour l'étude des réactions qui se font avec volatilisation de certains constituants ou combinaison avec une phase gazeuse. Sa mise en œuvre est également simple et les informations données sont très souvent complémentaires de celles de l'ATD. C'est pour cette raison que le développement de montages ATD – ATG couplés s'est accru ces dernières années. Le traitement thermique d'une matière argileuse entraîne l'élimination des matières organiques, la décomposition de certains minéraux souvent associés ainsi que le départ d'eau physiquement liée (déshydratation) et chimiquement liée (déshydroxylation), la décomposition des carbonates, etc. Il est donc possible de suivre l'influence de la température sur les pertes de masse de la matière étudiée. Ceci constitue le principe de l'Analyse Thermogravimétrique (ATG).

L'ATG consiste donc à déterminer en fonction de la température les quantités de constituants volatils adsorbés ou combinés dans la matière. Les valeurs de température correspondant aux pertes de masses apportent des informations complémentaires à celles obtenues par ATD. La perte de masse a été mesurée sous air à vitesse de chauffe de 10°C/min, entre la température ambiante et 1100°C.

Mode opératoire

Dans notre étude, l'analyse thermique ATD couplée à l'ATG a été réalisée à l'aide d'un appareil de type SETARAM TG-DTA 92-16, des creusets en platine ont été utilisés pour les différentes expérimentations. Compte tenu de la capacité des creusets, les mesures ont été réalisées avec des masses d'échantillons de 100 mg. Afin de limiter la dérive de la ligne de base et le différentiel de propriétés thermiques, l'alumine pré-calcinée à 1500°C a été utilisée comme corps de référence pour l'ensemble des essais.

II.5. Analyse par spectroscopie électronique à balayage MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie qui fournit des informations sur la nature physique de la surface du solide basée sur le principe des interactions électrons-matière. Des clichés du microscope ont été enregistrés pour les argiles brute et activée de la région de Tiout. Cette analyse a été effectuée au laboratoire de l'université de Bechar sur des échantillons en utilisant un Microscope numérique DSM 940 Zeiss

II.6. La surface spécifique

La connaissance de la surface spécifique, appelée aussi Aire Massique, est d'une grande importance dans la caractérisation d'une poudre ou d'un solide, quels que soient les domaines d'application: catalyseurs, produits pharmaceutiques, adsorption...etc.

La mesure de la surface spécifique de même que la dimension des pores, volume et diamètre, est basée sur l'adsorption et la désorption d'un gaz (typiquement azote, argon ou krypton) à la surface et dans les pores de l'échantillon à basse température.

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant représente la surface totale, (porosité ouverte comprise) par unité de masse de ce produit accessible aux atomes et aux molécules, elle est exprimée en m²/g. Il est important, pour se faire une idée définie de ce qui se passe sur une surface, de posséder une méthode pour en déterminer ses dimensions. La surface spécifique d'une poudre ou d'un solide est déterminée habituellement par deux méthodes:

- Par adsorption d'azote; BET (Brunauer, Emmett et Teller)
- Par une méthode analytique.

II.6.1. Méthode de Brunauer Emmet et Teller (BET)

Le modèle de surface spécifique BET est le plus utilisé pour décrire l'adsorption d'un élément gazeux ou liquide sur un solide [10]. Son application pour la détermination des aires spécifiques est devenue la méthode standard. Cette technique consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à une température voisine de son point d'ébullition (-195°C). Ces mesures d'adsorption nécessitent une surface bien dégazée et il faut en particulier retirer l'eau adsorbée pour que les surfaces soient accessibles aux molécules d'azote. Le modèle BET repose sur les hypothèses suivantes :

- L'adsorption est localisée sur des sites définis.
- La molécule d'adsorbat est suffisamment petite pour bien recouvrir la surface du solide.
- Les interactions entre les molécules adsorbées sont négligeables.
- A partir de la deuxième couche, l'énergie d'adsorption est constante et égale à la chaleur de liquéfaction.

II.6. 2.Méthode analytique

Elle consiste à utiliser une masse de 0,5 g d'argile dans 40 ml d'une solution d'acide chlorhydrique (0,1 N), un volume de 10 ml d'eau distillé est ajouté à la suspension en ajustant le pH comprise entre (3 et 3,5) avec l'agitation magnétique, puis on ajoute 10 g de NaCl. Procéder à un titrage au moyen d'une solution de NaOH (0,1N) jusqu'à pH= 4, ensuite on ajuste le pH à 9. Le volume V est le volume nécessaire pour varier le pH de la valeur 4 jusqu'à 9 [11]. La surface spécifique est déterminée par la relation

$$S \text{ (m}^2\text{/g)} = 32V - 25. \quad \text{(III.2)}$$

II.7. Capacité d'échange cationique CEC

II.7.1. Principe Échange d'ions

Le phénomène d'échange d'ions peut être invoqué pour tout système constitué d'au moins deux phases non miscibles. La phase solide, imprégnée de liquide, développe à sa surface des charges positives ou négatives qui sont alors exactement compensées par des charges de signe opposé apportées par les ions de la solution. Les charges portées par le solide sont soit localisées au niveau de groupements fonctionnels ionisés (par exemple les groupes silanol ou

aluminol en bordure des feuillets d'argile), soit délocalisées (par exemple la charge permanente résultante de substitution au sein du cristal argileux).

II.7.2. Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique de la montmorillonite est sa capacité à échanger des cations par d'autres présents dans une solution. Marshall en 1935 a montré l'importance de la structure réticulaire de la montmorillonite dans sa capacité d'échanges. Dans les pyrophyllites, les unités réticulaires sont simplement empilées les unes sur les autres et il n'y a pas de possibilités d'échanges. Par contre, lorsque ces unités sont séparées par des espaces plus ou moins larges contenant de l'eau et des cations échangeables, le phénomène devient possible [12]. Les cations interfoliaires de la montmorillonite peuvent compenser la charge des feuillets et donc entraîner une électroneutralité. Une fois la montmorillonite immergée dans un solvant polaire, dans ce cas de l'eau, les feuillets peuvent s'écarter et les cations interfoliaires deviennent accessibles et échangeables. Cette propriété permet à la montmorillonite de fixer certains cations présents dans le milieu tout en relâchant des cations se trouvant initialement entre les feuillets. En raison de la grande finesse des particules, autrement dit, de sa très grande surface de contact utile, la montmorillonite est dotée d'un grand pouvoir adsorbant.

La capacité d'adsorption de la surface de la montmorillonite dépend largement des dimensions des particules, des liaisons rompues et des défauts présents. Cette capacité augmente avec la diminution de la grandeur des particules. La capacité d'échange interne est plus intéressante parce qu'elle reflète le déficit de charge dans la structure des feuillets et la capacité d'adsorption des argiles. La capacité d'échange est la somme du nombre d'ions absorbés entre les feuillets de la structure de l'argile et de ceux adsorbés sur la surface externe [13]. Cette capacité se trouve typiquement dans un intervalle de 70 à 160 meq/100 g. Elle permet, étant donné la grande surface de la montmorillonite, de fixer très efficacement les cations des métaux lourds, des cations organiques et quelques hydrocarbures.

II.7.3. Méthode de mesure CEC

Parmi les nombreuses méthodes proposées pour la mesure de la capacité d'échange cationique, nous avons retenu la méthode de déplacement des cations échangeables par le chlorure de cobalt ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Cette méthode a été choisie du fait de sa simplicité et de sa rapidité et aussi parce que le chlorure de cobalt (II) a un pouvoir d'échange très élevé de l'ensemble des cations échangeables [13-15].

Mode opératoire

Pour cela, 1 gramme d'argile est mis en contact avec 15 ml de solution de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de concentration 0,05 N, le mélange est agité durant 4 heures, puis centrifugé pendant 20 minutes. Le cobalt (II) dans le surnageant est dosé par spectrophotomètre UV-visible, la concentration finale de cobalt (II) est déterminée en se référant à une droite d'étalonnage établie à partir de solutions étalons à une longueur d'onde maximale de 470 nm. Dans ce cas, la capacité d'échange cationique est déterminée comme suit :

$$\text{CEC} = (C_i - C_f) \times (V/m) \times 100. \quad (\text{III.3})$$

Avec:

CEC : exprimée en meq/100 g de matériau

C_i : concentration initiale exprimée en normalité = 0.05 N (50 mmol/l)

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

V : volume de solution (ml); (V= 30 ml)

m : masse d'échantillon en (g). (Dans notre cas m = 0,5g d'argile)

II.8. Taux d'humidité

Le contrôle de l'état initial du matériau consiste à fixer la teneur en eau La teneur en eau (H) est définie comme étant le rapport du poids de l'eau ($m_0 - m_1$) au poids des grains solides secs (à 105°C) d'une certaine masse d'échantillon (m_0). Pour des raisons de simplicité de mesure, seule la teneur en eau massique (et non volumique) a été déterminé.

Mode opératoire

Sécher une quantité de 10g d'argile brute désignée par m_0 dans une étuve à 105°C jusqu'à l'obtention d'un poids constant m_1 le taux d'humidité en pourcentage massique est donné par la relation suivante :

$$H(\%) = ((m_0 - m_1) / m_0) \times 100 \quad (\text{III.4})$$

La poudre d'argile a été prélevée à l'humidité relative ambiante du laboratoire.

m_0 est le poids initial de l'échantillon (g)

m_1 est celui de l'échantillon après passage à l'étuve (g)

H(%) est le taux d'humidité.

II.9. Propriété colloïdale

Cette propriété est d'une grande importance pour les procédés de purification des argiles [16]. Elle est liée à la présence de charges négatives à la surface de chaque d'argile. Le caractère

colloïdal se traduit par le recouvrement de chaque grain d'argile par une couche d'ions hydrosoluble de charges opposées. Dans le cas de la montmorillonite, la charge est due d'une part à des substitutions au niveau de la couche octaédrique, provoquant un déficit de charge et d'autre part à la dissociation des groupes hydroxyles de bordures. Ces particules hydratées se déplaçant dans l'eau sont alors soumises à des forces antagonistes :

- elles se repoussent car chargées négativement
- elles subissent des forces d'attraction moléculaire (VAN DER WAALS) lorsqu'elles viennent à proximité l'une de l'autre sous l'effet du mouvement Brownien. Si lors du rapprochement des particules, les forces électrostatiques sont supérieures aux forces d'attraction, il y'a répulsion et la suspension est stable. L'argile est alors défloculée. Dans le cas contraire, les particules s'attirent et forment des agrégats, il y'a floculation.

Mode opératoire

Dans un bécher de 250ml contenant 100ml d'eau distillée on introduit 4g d'argile brute inférieure à 80 μ , à la suspension obtenue on ajoute 0,2g d'oxyde de Magnésium (MgO) l'oxyde de magnésium est utilisé comme défloculant. La suspension obtenue est agitée pendant 120 minutes puis laissée au repos pendant 24 h. Après on mesure le volume occupé par le surnageant la colloïdalité C(%) sera déterminée par la formule suivante :

$$C(\%) = 100 - V \quad \text{(III.5)}$$

C : colloïdalité en %.

V : volume d'eau surnageant en ml

100 : volume de l'eau versée en ml

II.10. Perte au feu

La perte en poids exprimée en (%) est la perte de poids d'un échantillon après calcination à 1100°C, rapportée au poids initial. permet de connaître la quantité des produits susceptibles de se décomposer ou de se volatiliser au cours de la cuisson.

Mode opératoire

La perte au feu a été mesurée par la mise d'une quantité d'argile dans un creuset en porcelaine préalablement taré, soit son poids P_1 . Le creuset est mis dans un four, avec augmentation progressive de la température jusqu'à 1100 °C pendant 1h. Le creuset a ensuite été retiré et mis dans un dessiccateur pour refroidir et pesé, soit son poids P_2 [17]. La valeur de la perte au feu est donnée par la relation suivante :

$$PAF = (P_1 - P_2/P_1) * 100 \quad \text{(III.6)}$$

II.11. Spectrophotométrie Ultraviolet /Visible

II.11.1. Spectroscopie UV-visible :

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est une méthode très commune dans les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée.

II.11.2. Principe d'une détermination par spectroscopie d'absorption

L'analyse spectrophotométrie UV-Visible est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par milieu (solution), en fonction de la variation de la concentration de l'élément. Le principe d'analyse est basé sur la loi de Beer Lambert.

II.11.3. La loi de Béer Lambert

Lorsqu'un faisceau de rayonnement monochromatique incident d'intensité I_0 traverse une substance colorée, une absorption d'énergie a lieu de sorte que l'intensité du faisceau incident émergent I est plus faible (voir figure 1). Cette absorption monochromatique suit la loi de Béer Lambert qui s'exprime comme suit:

$$A=K.C.L=\log(I_0/I) \quad (\text{III.7})$$

Avec :

A : absorbance

C : concentration

K : coefficient d'absorption (obtenu par étalonnage préalable)

L : épaisseur de la cuve

T : transmittance

I_0 : radiation incidente

I : radiation transmise

➤ Validité de la loi de Béer-Lambert

La loi de Béer-Lambert s'applique pour des radiations monochromatiques et sa validité est bonne lorsqu'on travaille avec des solutions suffisamment diluées pour ne pas modifier les propriétés des molécules (association, complexations ...)

II.11.4. La spectrophotométrie d'absorption UV visible

L'appareillage : Les différentes parties essentielles d'un spectrophotomètre sont :

➤ **Source lumineuse**

La source lumineuse doit émettre des radiations sur toute l'étendue du spectre étudié. Pour les spectrophotomètres d'absorption ultraviolette, la source lumineuse est une lampe d'hydrogène ou de deutérium qui émet des radiations continues entre (180 – 380 nm). La lampe couvre donc la région analytique de l'ultraviolet entre (200 – 350 nm). Pour les spectrophotomètres d'absorption visible, la source lumineuse est une lampe au tungstène, dont le spectre d'émission est continu entre (250 – 350 nm). La région du spectre visible entre 350 – 800 nm est donc couverte [18].

➤ **Fentes**

Les fentes ont pour rôle de diriger un faisceau de rayons lumineux parallèles vers la cellule contenant l'échantillon. La fente placée entre le sélecteur de longueur d'onde et la cellule a également pour rôle de réduire la largeur de la raie, afin d'obtenir la meilleure résolution possible.

➤ **Sélecteur de longueur d'onde**

Pour les spectrophotomètres d'absorption ultraviolette ou visible, le sélecteur de longueur d'onde est un réseau qui est une plaque de verre munie de stries parallèles, ayant la propriété de disperser la lumière en ses diverses composantes.

➤ **Cuvettes**

Les cuvettes contenant les échantillons en solution doivent laisser passer la lumière dans la région étudiée. Dans la région ultraviolette, des cuvettes de quartz sont utilisées, alors que dans la région du spectre visible, des cuvettes en pyrex ou en plastiques polystyrène, peuvent être utilisées. Elles peuvent avoir différentes formes: carrées, rectangulaires ou cylindriques et leur largeur qui correspond à l'épaisseur du milieu traversé par la lumière, est variable, quoique la largeur standard soit de 1cm [19].

II.11.5. Principe de fonctionnement

L'énergie interne d'une molécule est composée de la somme de l'énergie électronique responsable des liaisons entre atomes et des énergies de vibration et rotation due aux mouvements internes de la molécule. Les mouvements de translation des molécules n'intéressent pas directement la spectroscopie, car leur énergie n'est pas quantifiée. Lorsque la molécule reçoit un rayonnement ultraviolet (ou visible) et qu'elle peut l'absorber, son énergie interne augmente en tant qu'énergie électronique. Cette dernière étant en effet

Généralement très supérieure aux énergies de vibration ou de rotation qui relèvent du domaine infrarouge. L'absorption a alors pour effet de faire passer de l'état fondamental à un état excité des électrons assurant les liaisons à l'intérieur de la molécule [20].

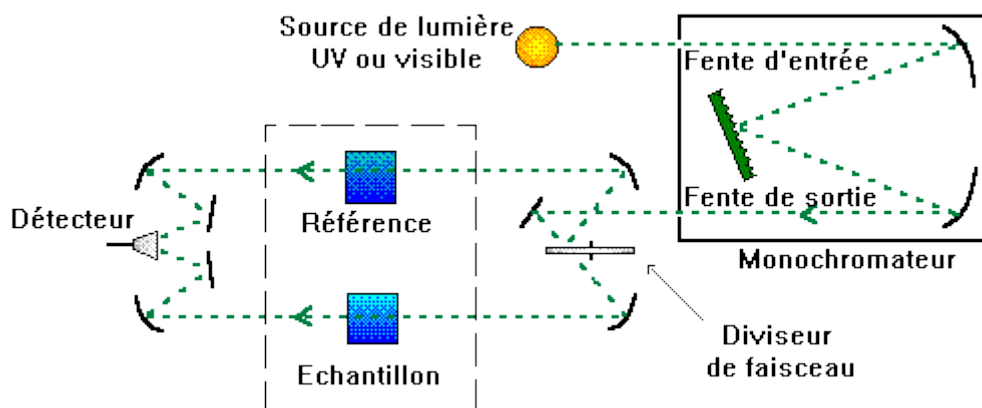


Fig. III.4. L'appareillage d'un spectrophotomètre UV-visible.

Deux méthodes d'analyse ont été considérées dans ce travail. Pour le méthyle orange, le bleu de méthylène et le phénol, l'analyse est réalisée par spectroscopie UV visible de type SHIMADZU UV- 1240

Références

- [1] S. Guggenheim, R.T. Martin, Clay's, clay. Miner, 43, 255, (1995).
- [2] A. Bouchet, S. Sammartino, Caractérisation minéralogique de 6 échantillons de minéraux du commerce. Rapport d'analyse ERM 02-173 AB 273, (2002).
- [3] A. Guinier, «Théorie et technique de la radiocristallographie». Dunned, Paris, 1(1964).
- [4] S. Guggenheim, R.T. Martin, Clay's, clay. Miner, 43, 255, (1995).
- [5] V.C. Farmer, the Layer Silicates: The Infrared Spectra of Minerals. In: V.C. Farmer (Ed.), Mineralogical Society, London, 4, 331–363, (1974).
- [6] F. Gomri. Synthèses et caractérisations d'argiles cationiques et anioniques organophiles. Elimination des chlorophénols, Université de Ferhat Abbas Sétif, (2010).
- [7] S. Sahnoun. Synthèses, caractérisations et application des argiles organophiles », Université de Ferhat Abbas Sétif, (2001).
- [8] S. Caillere, S. Henin, and M. Rautureau, Minéralogie des argiles: 1. structures et propriétés physico-chimiques. 2. Classification et nomenclatures. Masson, Paris (1982).
- [9] M. Erdemoglu, M. Sarykaya, The effect of grinding on pyrophyllite flotation. Minerals Engineering, 15, 723–725, (2000).
- [10] S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of the American Chemical Society, 60, 309-319, (1938).
- [11] G. Sears. Determination of specific surface area of colloidal silica by titration with sodium hydroxide, Anal. Chem. 28, 1981-1983, (1956).
- [12] S. Caillère et S. Hénin, Minéralogie des argiles, Edition Masson, Paris, (1963).
- [13] B. Benguella, Valorisation des argiles algériennes : Application à l'adsorption des colorants textiles en solutions. Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen (2009).
- [14] J. C Rémy, L. Orsini. Utilisation du chlorure de cobalt pour la détermination simultanée de la capacité d'échange et des bases échangeables des sols. Science du Sol, 4, 269-275, (1976).
- [15] Ma C and R. A. Eggleton. Cation exchange capacity of kaolinite. Clay and Clay Minerals, 47(2), 174-180, (1999).
- [16] E. Gillot, E. Jack, Clay engineering geology John Wiley et sons, Inc, (1984).
- [17] K. L. Konan, J. Soro, J.Y.Y. Andji, S.Oyetola., J. Soc. Ouest-Afr. Chim. 30, 29, (2010).
- [18] Cunningham KI, Northup DE, Pollastro WG, LaRck EJ., Environ Geol 25, 2-8, (1995).
- [19] Brindley G. W., Robinson K, Transactions of the Faraday Society, 42B, 198-205, (1946).
- [20] D.R. Browning, « Méthodes spectroscopiques », Edition Masson & Cie, Paris VI, France (1974).

Chapitre III

Copolymérisation de NVP par OP catalysée par la bentonite de Maghnia

Introduction

Plusieurs copolymères ont été préparés à partir de N-vinyl-2-pyrrolidone, tels que le greffage du poly N-vinyl-2-pyrrolidone sur le tri bloc poly (oxyde d'éthylène)-b-poly (oxyde de propylène)-b-poly (oxyde d'éthylène) [1], la copolymérisation en solution, catalysée par un oxydant/réducteur de N-vinyl-2-pyrrolidone avec l'acrylonitrile [2], ainsi A. Benahmed et col [3], ont effectué la copolymérisation de poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)-b-poly(d, L-lactide) en solution, la préparation des membranes hydrophiles par le greffage de la N-vinyl-2-pyrrolidone sur le poly (chlorure de vinyle) qui a été étudié par A.Hadjadj et col [4-5]. Les copolymères cités si dessus, ont été préparés en solutions en utilisant des catalyseurs homogènes, polluants et présentent un danger pour l'environnement. Dans le but de la protection de l'environnement, une nouvelle méthode a été mise au point, en utilisant un catalyseur hétérogène local qui répond aux conditions d'exigences de la protection de l'environnement qui est la bentonite de Maghnia activée par l'acide sulfurique [6], facilement récupérable et écologique. Dans ce chapitre on va décrire la copolymérisation du NVP avec l'OP catalysée par la bentonite de Maghnia activée par l'acide sulfurique, cette dernière est nommée par le laboratoire de chimie des polymères de l'université d'Oran la Maghnite-H⁺, elle a montré des capacités catalytiques remarquables vis-à-vis des réactions de polymérisation de plusieurs monomères vinyliques et hétérocycliques, les résultats de caractérisations des copolymères obtenus ont été confirmés par différentes méthodes RMN¹H, IR, ATG, DSC, et la viscosimétrie. Ainsi qu'une étude cinétique.

III. Synthèse de poly NVP-g-poly OP.

III.1. Description des expériences :

En utilisant la Maghnite-H⁺ activée par l'acide sulfurique 0.23M comme catalyseur, nous avons synthétisé un copolymère le NVP avec OP, en masse, à une température de 20°C, le mélange a été agité à l'aide d'un agitateur magnétique à une vitesse constante permettant d'assurer un bon contact des mélanges et une grande homogénéisation des solutions pendant 4h, selon le schéma réactionnel suivant :

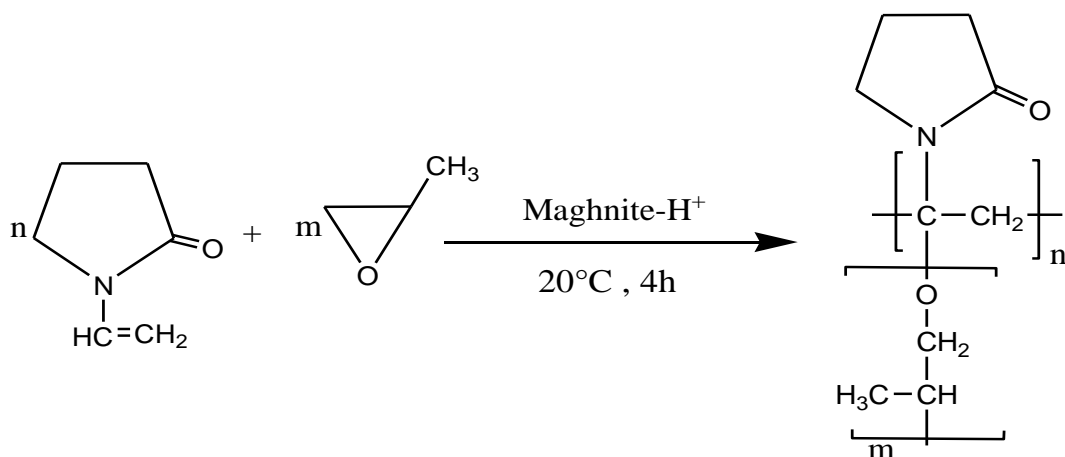


Schéma III.1 : copolymérisation du N-vinyl-2-pyrrolidone avec l'oxyde propylène.

Le produit obtenu de la copolymérisation de NVP avec OP a été caractérisé par plusieurs méthodes. La RMN ^1H , IR, ATG, DSC, et par viscosimétrie.

III.2. Caractérisation des produits :

III.2.1. Caractérisation par RMN ^1H :

Le produit obtenu, a été caractérisé par, RMN ^1H 300 (MHZ) :

L'analyse du produit issu de la copolymérisation de NVP avec l'OP a donné le spectre RMN ^1H qui est représenté dans la figure. III.1.

Le spectre relatif au poly NVP-g- poly OP dans le CDCl_3 montre :

La disparition des signaux correspondants aux protons de la fonction époxyde qui se situent normalement entre 2,5 et 3,1 ppm, est l'apparition d'une nouvelle fonction d'éther linéaire.

En plus, on observe des signaux des groupes méthylène et méthine liés à l'atome d'oxygène qui apparaissent respectivement à 3,43 ppm et 3,60 ppm. Cela montre qu'il y a effectivement polymérisation par ouverture du cycle et formation du poly OP, de plus, on remarque un pic intense qui apparait vers 1,15 ppm caractérisant le groupement méthyle de l'oxyde de propylène.

On note aussi la disparition des signaux relatifs au groupement vinylique du monomère aux alentours de 7,1 ppm pour le groupe méthine en α de l'atome d'azote et 4.4 ppm pour le groupe méthylène et l'apparition de signaux correspondants aux protons de groupe méthylène vers 1,98 ppm. Cela prouve qu'il y a polymérisation, au niveau de la double liaison $\text{C}=\text{C}$ du monomère vinylique par ouverture hétérolytique. Ces mêmes résultats ont été observés par Y. Zhang et col [7], qui ont étudié la copolymérisation en solution, dans le

dioxolane, initié par (AIBN) de poly NVP avec Le (poly oxyde d'éthylène)-b-(poly oxyde propylène)-b-(poly oxyde d'éthylène).

Dans les tableaux (III.1 et III.2) on a inséré respectivement les valeurs des déplacements chimiques des différents protons du poly NVP-g- poly OP dans le CDCl_3 et du Poly (OE)-poly (OP)-b-poly (OE)-g-poly NVP Dans le CDCl_3 .

Tableau. III.1 : déplacements chimiques des différents protons de Poly NVP-g-poly OP Dans le CDCl_3 .

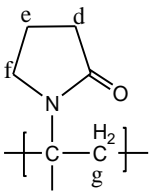
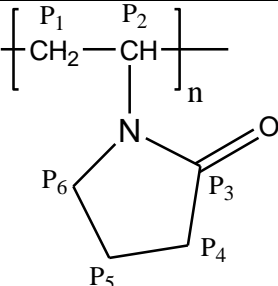
Nature de protons	Déplacements (ppm)
a : $-\text{CH}_3$	a : 1.15
b : $-\text{CH}_2-\text{O}$	b : 3.43
c : $-\text{CH}-\text{O}$	c : 3.60
	d: 2.31 e: 1.65 f: 3.14 g : 1.98

Tableau. III.2. déplacements chimiques des différents protons de Poly (OE)-b-poly (OP)-b-poly (OE)-g-poly (NVP) Dans le CDCl_3 .

Nature de protons	Déplacements chimiques (ppm)
HC-OC de (OE, OP)	3.4-3.5
$\text{H}_2\text{C}-\text{OC}$ de (OE, OP)	3.5-3.6
CH_3 de (OP)	1.0-1.1
	P ₁ , P ₅ (2.2-1.7)
	P ₂ , P ₆ (3.9-3.4)
	P ₄ (3.19)

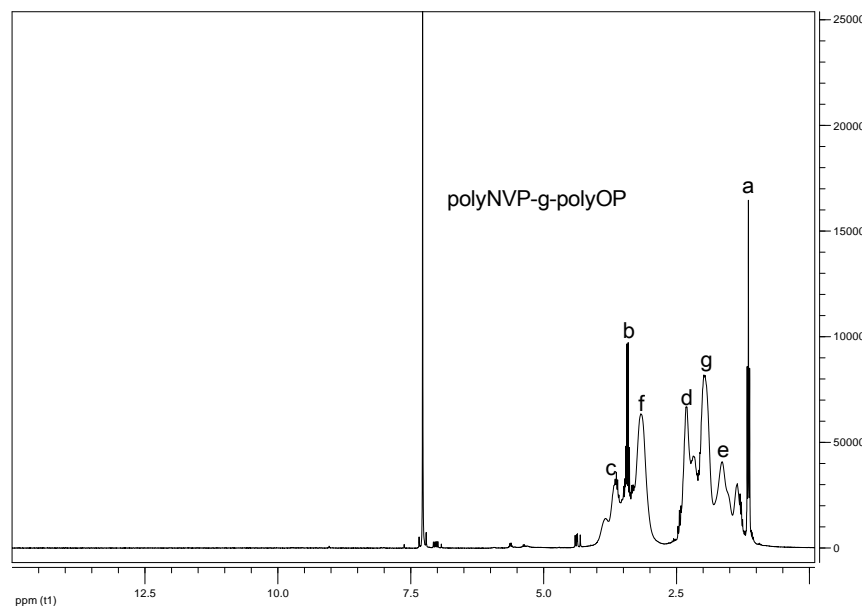


Fig. III.1. Spectre RMN ^1H 300 MHz du poly NVP-g-poly OP dans le CDCl_3 .

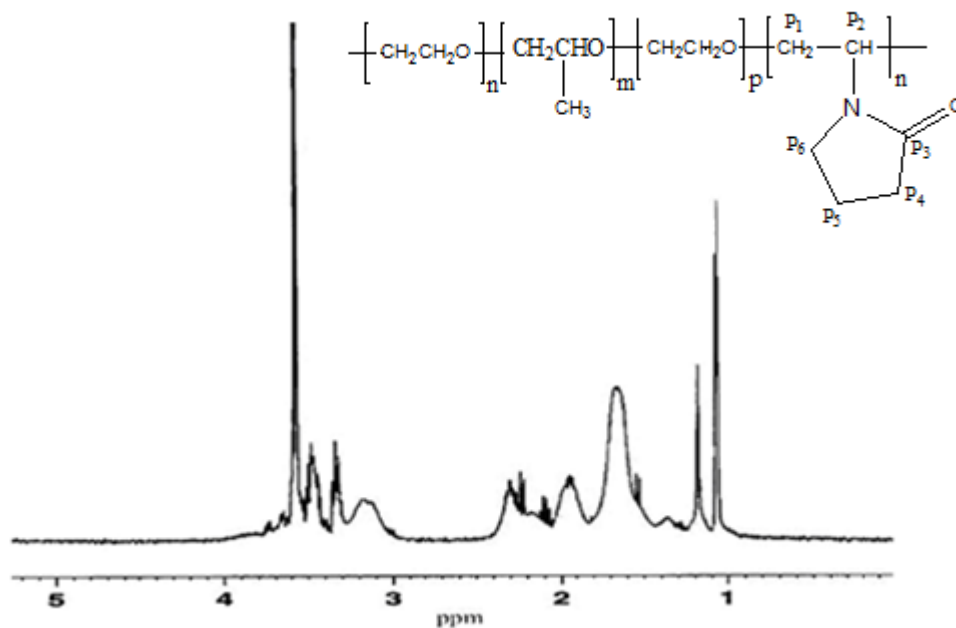


Fig.III.2. Spectre RMN ^1H Poly (OE)-b-poly (OP)-b-poly (OE)-g-poly NVP Dans le CDCl_3 .

III.2.2. Caractérisation par IR:

Le spectre IR du produit obtenu par la copolymérisation de NVP avec OP, en présence de la Maghnite-H⁺ activée par l'acide sulfurique (0.23M) comme catalyseur est donné sur la figure.

III.3. Le produit de la copolymérisation de NVP avec OP a été analysé par spectromètre IR, les résultats obtenus lors de cette analyse montrent la présence :


- D'une bande intense qui apparaît vers 1276 cm^{-1} , qui correspond à la vibration de valence de (-C-O-C-) ce qui prouve qu'on a une polymérisation d'oxyde de propylène par ouverture du cycle.
- on trouve aussi une bande de forte absorption qui sort vers 2901 cm^{-1} qui correspond à liaison (C-H) du groupement méthyle d'oxyde de propylène.

D'autre part, on remarque :

- La disparition des bandes caractérisant la double liaison de NVP situées vers 1630 cm^{-1} pour le groupe méthine et 980 cm^{-1} pour le groupe méthylène du monomère vinylique et l'apparition d'une bande qui sort vers 1390 cm^{-1} caractérisant le groupe méthylène (CH₂), ce qui prouve qu'il y'a une polymérisation du monomère NVP.
- L'apparition d'une bande de forte intensité qui sort à 1672 cm^{-1} caractérisant la fonction C=O de poly (NVP),
- On observe dans le spectre aussi une bande vers 1000 cm^{-1} qui caractérise la fonction de l'amine tertiaire.
- On observe aussi une bande large, intense située à 3475 cm^{-1} correspondant à la liaison OH, cela peu être due à l'humidité du KBr. Ces valeurs correspondent bien à ceux données dans la théorie.

Et en fin, on récapitule les principales fréquences du produit obtenu dans le tableau (**III.3.**).

Tableau. III.3. vibrations en cm^{-1} des bandes des groupements caractéristiques de poly NVP-g-poly OP

Groupements caractéristiques du produit	fréquences en cm^{-1}
(C-H) du groupement méthyle	2901
C-O-C	1276
C=O	1672
	1000
(CH) des groupements cycliques	1390

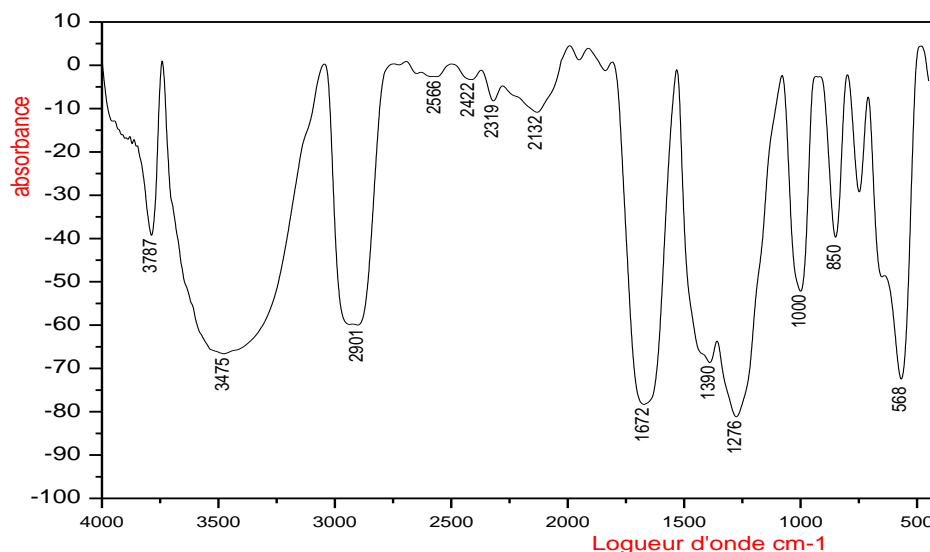


Fig. II.3. Spectre IR du poly NVP-g-poly OP dans le KBr.

III.2.3. Analyse par ATG :

L'analyse thermogravimétrique (ATG) mesure les variations de poids dans un matériau en fonction de la température (ou du temps) en atmosphère contrôlée. Ses utilisations principales

comprennent la mesure de stabilité thermique et la composition d'un matériau. L'analyse de l'échantillon par analyse thermogravimétrique (ATG) de notre produit montre :

Un taux de décomposition à environ 142°C avec une perte de masse de 13,41% correspond au monomère de NVP, cette température est en accord avec la température d'ébullition du monomère donnée dans la théorie, ensuite on a un autre taux de décomposition vers 240,29°C avec une perte de masse de 5,114% correspond à l'homopolymère poly(OP) linéaire, puis une décomposition à 304,64°C dont la perte en poids est de 4,472%, **qui est due** à la présence de poly(NVP), enfin, la principale étape de décomposition se trouve à environ 461°C avec 61,516% de perte de masse de l'échantillon qui correspond au copolymère le poly NVP-g-poly OP, Le reste du produit est sous forme de résidu qui se décompose à une température plus **élevée** que celle du copolymère obtenu. Ces valeurs de décomposition des différentes étapes sont données sur **le** thermogramme représenté sur la figure (III 4)

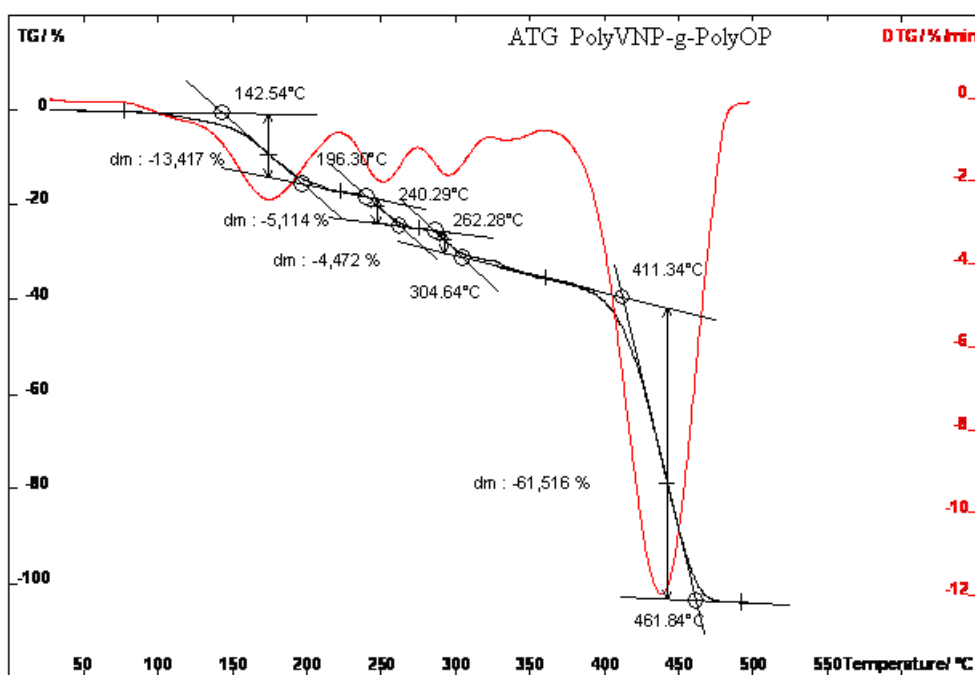


Fig. III.4. ATG du poly NVP-g-poly OP Catalysé par MaghniteH⁺.

III.2.4. Etude par DSC :

L'analyse calorimétrique a été faite en fonction de la température avec une vitesse de chauffage de 10°C/min (programme de 35 à 500 °C) représenté sur la figure III.5, cette analyse a donné les signaux suivants :

Un pic d'évaporation de l'eau libre qui apparaît sur le signal de thermogramme à 100 °C. Cette température correspond bien à celle donnée dans la littérature pour l'évaporation de l'eau libre.

On observe aussi un pic sur le thermogramme à 104,7 °C, qui correspond à la température de transition vitreuse (T_g). Cette température intermédiaire entre les T_g des deux homopolymères qui sont respectivement -58 °C pour le POP et 175 °C pour le PVP, cela prouve qu'on a un seul composé. Dans le thermogramme apparaît une large bande exothermique qui caractérise la zone de cristallisation du copolymère.

De plus, on remarque un pic intense étroit endothermique vers 446,9 °C qui correspond à la température de fusion du produit obtenu par copolymérisation. Celui-ci montre bien que le produit issu de la copolymérisation de (NVP) avec (OP) ne correspond plus à un mélange homogène de deux homopolymères mais correspond à un seul produit.

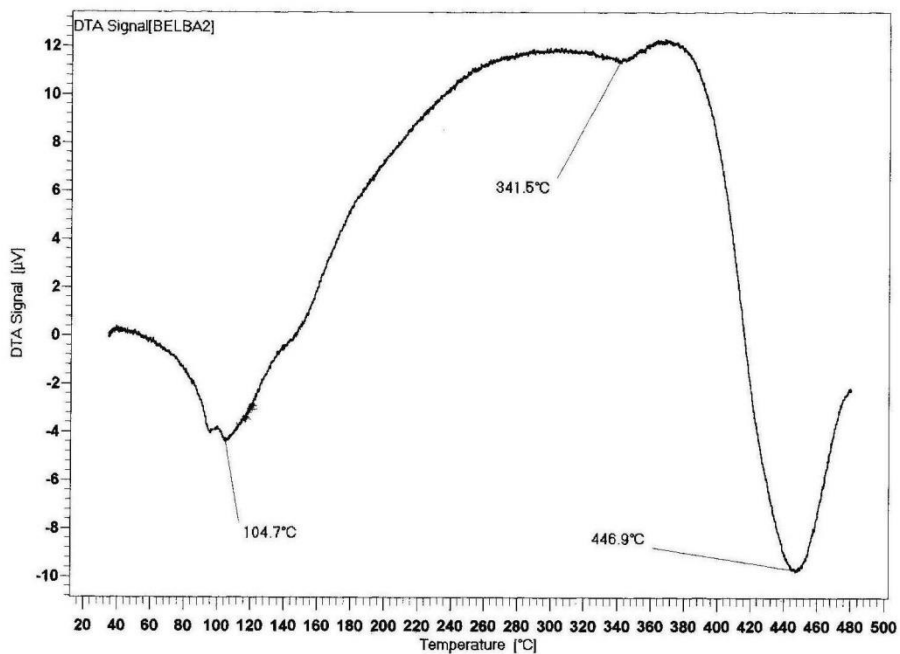


Fig. III.5. DSC du poly NVP-g-poly OP Catalysé par MaghniteH⁺.

III.3. Etude cinétique de la copolymérisation de NVP avec OP catalysée Par la Maghnite-H⁺ :

Pour étudier la cinétique de la copolymérisation de la poly NVP-g-poly OP on a varié à chaque fois un paramètre et on a fixé les autres, dont le but de savoir leurs influences sur le rendement des réactions de la copolymérisation de (NVP) avec (OP) catalysée par la Maghnite-H⁺ et sur la viscosité intrinsèque du produit.

III.3.1. Etude de l'évolution du rendement en fonction du temps :

Afin de suivre l'évolution du rendement en fonction du temps, on a effectué la copolymérisation de (NVP) avec (OP) en masse, en utilisant 50% de NVP, 50% de OP et 5% de Maghnite -H⁺ du mélange. Les réactions ont eu lieu en masse, à une température de 20°C et sous agitation magnétique. Les résultats obtenus sont représentés graphiquement sur la figure III.6.

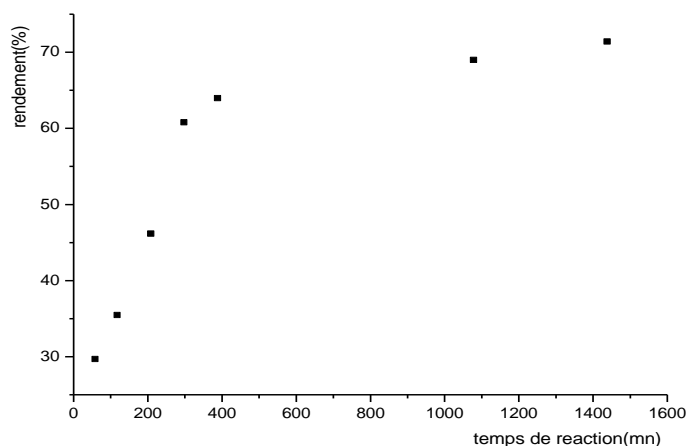


Fig. III.6. Effet du temps sur le rendement du poly NVP-g-poly OP.

La courbe de la figure III.6, montre que la réaction de copolymérisation évolue avec une vitesse régulière avec le temps jusqu'à atteindre un rendement de (60, 70 %) au bout de 300 min puis elle se ralentit progressivement jusqu'à 1080 min, ou elle devient presque constante. En comparant ces résultats avec ceux obtenus par A.Megharbi [8] et A.Yahiaoui [9], qui ont polymérisé respectivement le N-vinylpyrrolidone et oxyde de propylène en utilisant la MaghniteH⁺ comme catalyseur par un mécanisme cationique, on remarque que ses résultats sont en bon accord. D'autre part, on remarque que les résultats obtenus sont en accord avec

celles **obtenues** par Yan Zhang et col [7], qui ont effectué la copolymérisation en solution dans le dioxolane initié par (AIBN) du poly N-vinyl-2-pyrrolidone avec le (poly oxyde d'éthylène)-b- (poly oxyde propylène)-b- (poly oxyde d'éthylène).

III.3.2. L'effet du temps sur la viscosité intrinsèque :

Pour connaître l'influence du temps de copolymérisation de (NVP) avec (OP) sur la viscosité intrinsèque, **on a** mesurés la viscosité intrinsèque des différents échantillons. Les valeurs trouvées sont représentées graphiquement sur la figure (III.7).

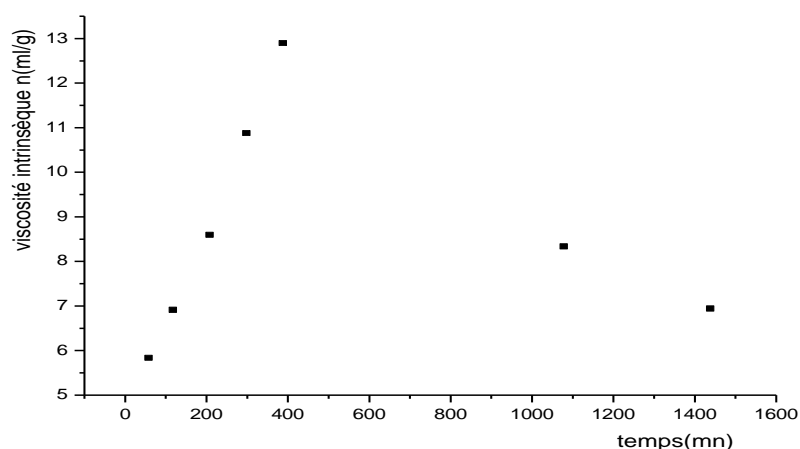


Fig. III.7. Effet du temps sur la viscosité intrinsèque du poly NVP-g-poly OP.

L'allure de la courbe de la figure **.III.7** **représentant** l'évolution de la viscosité intrinsèque en fonction du temps, montre bien que la viscosité intrinsèque augmente d'une manière **linéaire** avec le temps, jusqu'à atteindre une valeur maximale de $12,88 \text{ ml.g}^{-1}$, ceci est expliqué par le fait qu'au début de la réaction la formation de chaînes de polymères est considérable, puis elle diminue jusqu'à une valeur de $6,93 \text{ ml.g}^{-1}$, cela est expliqué par la dégradation partielle des chaînes formées .

III. 3.3. Influence de la température sur le rendement :

On a réalisé la copolymérisation de (NVP) avec (OP) en masse, catalysée par la Maghnite- H^+ activée par l'acide sulfurique (0.23M), à différentes températures en fixant le temps à 2h. Les résultats obtenus sont représentés graphiquement dans la figure **III.8**.

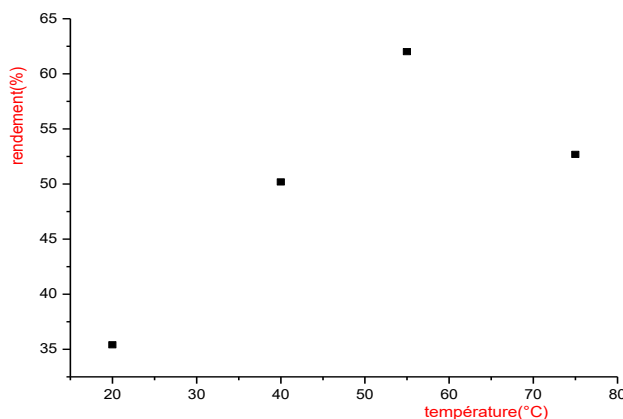


Fig. III.8. Effet de la température sur le rendement du poly NVP-g-poly OP.

La courbe de la figure **III.8** montre qu' une élévation de la température implique une augmentation considérable de la vitesse de la réaction est par conséquent, on aura une augmentation de rendement de la réaction, seulement on remarque que la courbe passe par un maximum qui correspond à une température de 55 °C dont la valeur de rendement est de 62%, puis elle commence à diminuer. Ceci est expliqué par l'effet de la température plafond T_p où la polymérisation est accompagnée à partir de 60 °C de réaction de dégradation des chaînes. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux obtenus par N.T.Sbokawa et col [10], qui ont étudié l'effet de la température sur la polymérisation cationique de (NVP) amorcée par le (γ -polyglutamique acide).

II. 3. 4. Effet de la température sur la viscosité intrinsèque :

Dans la plus part des polymérisations, une augmentation de la température entraîne une diminution de la viscosité intrinsèque qui se traduit par une diminution de la masse molaire, pour voir cet effet sur nos produits, la copolymérisation de (NVP) avec (OP) en masse, catalysée par la Maghnite- H^+ activée par l'acide sulfurique (0.23M), en faisant variée la

température et en fixant le temps de réaction à 2h. Les valeurs des viscosités intrinsèques trouvées sont représentées graphiquement par La figure **III.9**.

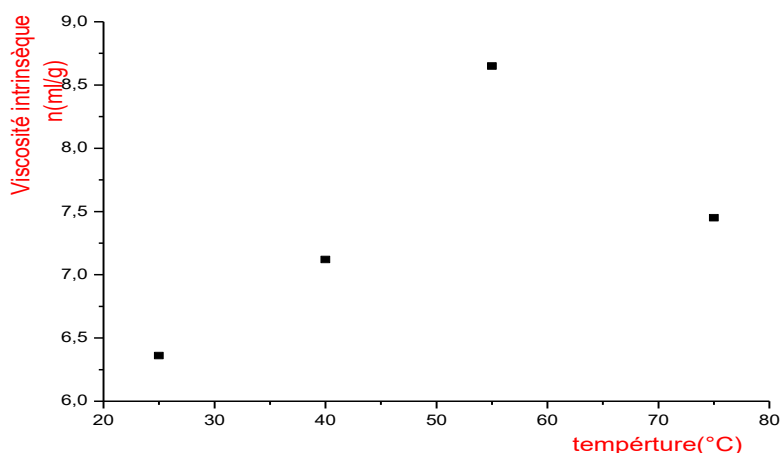


Fig. III.9. Effet de la température sur la viscosité intrinsèque du poly NVP-g-poly OP.

La courbe de la figure **III.9** représente la variation de la viscosité intrinsèque en fonction de la température. Elle montre clairement que la viscosité intrinsèque augmente avec l'augmentation de la température jusqu'à atteindre un maximum de 8.65 ml/g. Cette augmentation est due au déplacement de l'équilibre (propagation ↔ dé propagation) vers la formation du polymère. La courbe passe par un maximum, puis on remarque que la valeur de la viscosité intrinsèque diminue, ceci est dû à un accroissement poussé de la température qui défavorise l'augmentation de la viscosité intrinsèque du polymère, ce qui est en accord avec les cinétiques de polymérisation d'une façon générale.

III.3. 5. Influence de la quantité du catalyseur sur le rendement :

Dans le but de savoir l'influence de la quantité du catalyseur sur le rendement de la copolymérisation de (NVP) avec (OP), catalysée par la Maghnite-H⁺ activée par l'acide sulfurique (0.23M), on fait varier le rapport (catalyseur/monomères), sous une température fixe de 20°C, et pendant la même durée 4h de polymérisation et dans les mêmes conditions. Les résultats obtenus sont représentés graphiquement dans la figure **III.10**.

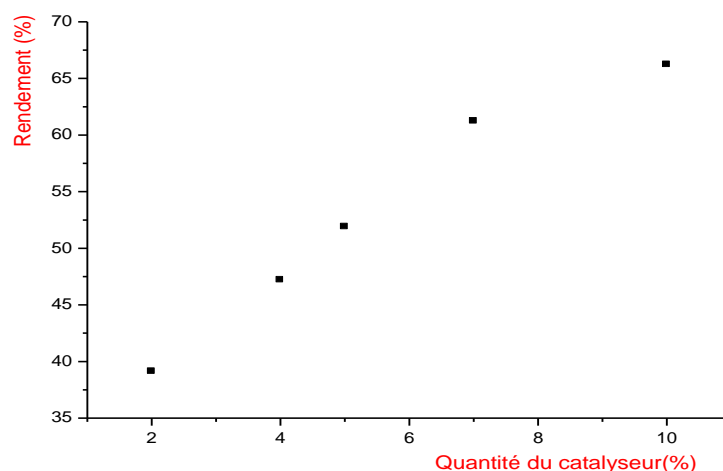


Fig. III.10. Effet de la quantité du catalyseur sur le rendement du poly NVP-g-poly OP.

La figure. III.10, montre clairement que le rendement augmente avec l'augmentation de la quantité du catalyseur, qui atteint une valeur de 66,23% pour une quantité de 10% de catalyseur. Ceci est dû à l'augmentation de la vitesse de propagation, on aura un accroissement dans le nombre de centres actifs, qui provoque par conséquent un accroissement dans les vitesses de transfert et de terminaison des chaînes. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux obtenus par N. Tsubokawa et Toshio Yoshihara [11] qui ont étudié la polymérisation de N-vinylcarbazole en solution dans le toluène à 60° en présence de quantité variable de carbon whisker. Cette étude a montré que, la vitesse de polymérisation est proportionnelle à la quantité de catalyseur. Ces résultats sont aussi en bon accord avec ceux obtenus par T.S.Ball et col [12].

III.3.6. Effet de la quantité du catalyseur sur la viscosité intrinsèque :

Pour voir l'effet de la quantité du catalyseur sur la viscosité intrinsèque on mesure les valeurs de la viscosité intrinsèque des produits obtenus lors de la réaction décrite dans la mesure du rendement en fonction de la quantité du catalyseur. Une courbe de la viscosité intrinsèque en fonction de la quantité du catalyseur est représentée sur la Figure III. 11.

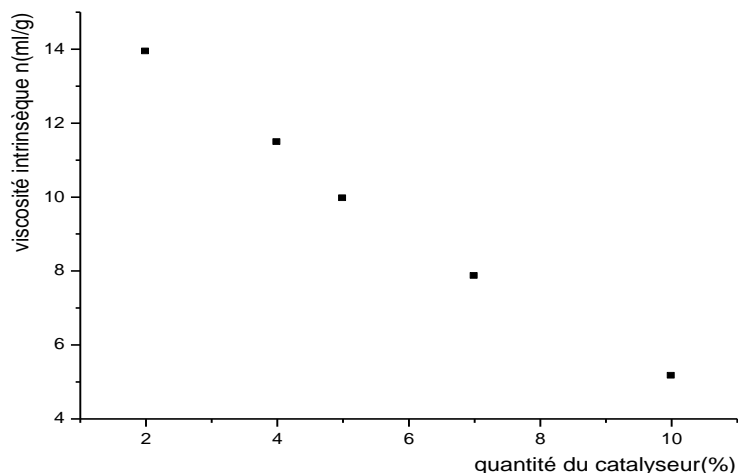


Fig. III.11. Effet de la quantité du catalyseur sur la viscosité intrinsèque du poly NVP-g-poly OP.

le tracée te courbe montre clairement que pendant la même durée de polymérisation, la viscosité intrinsèque diminue quand la quantité du catalyseur augmente, ceci est expliqué par le fait qu'une augmentation du catalyseur provoque un accroissement dans le nombre de centres actifs, qui par conséquent entraîne une diminution du nombre moyen de molécules dans la chaîne du copolymère formé, et par conséquent les masses moyennes en nombre M_n et en poids M_p .

III.3. 7. Effet du solvant sur le rendement de la copolymérisation:

Pour voir comment le solvant influe sur le rendement de la copolymérisation de (NVP) avec (OP) en solution, on a étudié la copolymérisation dans le dichlorométhane, catalysée par 5% de Maghnite- H^+ . Les résultats obtenus sont donnés sur la courbe représentée dans la figure III.12.

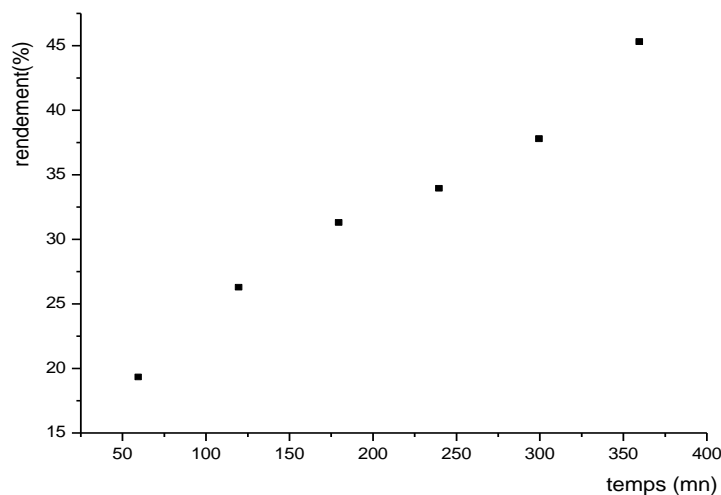


Figure III.12. Effet du solvant sur le rendement de la copolymérisation du poly NVP-g-poly OP.

La courbe de la figure **III.12** montre que le rendement augmente avec le temps; mais si on compare ces valeurs de l'expérience **décrites** lors de la copolymérisation en masse avec celles trouvées dans l'expérience décrite si dessus en présence du solvant on remarque que les deux expériences ont une évolution différente. **Pour** l'expérience de la réaction en masse, on constate qu'au bout de 300 **min** le taux de rendement atteint une valeur de 60,70 %, par contre, pour l'expérience **réalisée** en solution, on remarque pendant la même durée d'évolution de réaction que le taux de rendement atteint une valeur de 37,74 % , ce qui est expliqué par le phénomène de solvation. Par conséquent, la probabilité de formation des centres actifs est faible. Ce qui entraîne une diminution dans le rendement.

III.3. 8. Influence du solvant sur la viscosité intrinsèque :

Pour étudier l'influence du solvant sur la viscosité intrinsèque du copolymère obtenu par copolymérisation de (NVP) avec (OP) en solution dans le dichlorométhane, en utilisant la Maghnite-H⁺ comme catalyseur, les échantillons obtenus lors de l'expérience précédente sont utilisés pour mesurer les viscosités intrinsèques, les valeurs trouvées sont représentées dans le graphe **III.13**.

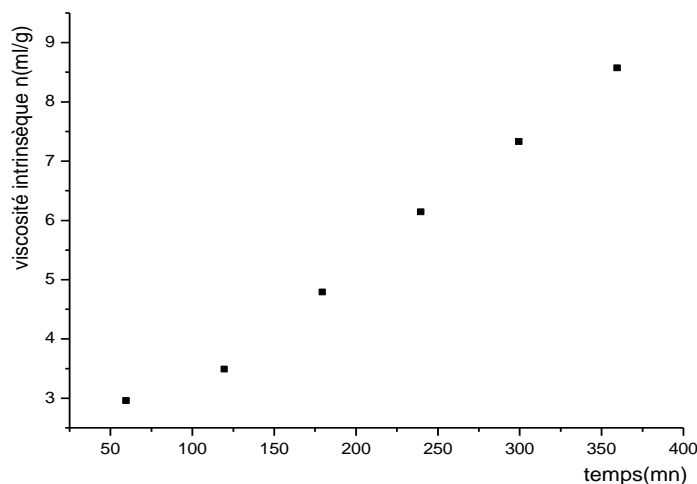


Fig. III.13. Effet du solvant sur la viscosité intrinsèque du poly NVP-g-poly OP.

La courbe de la viscosité intrinsèque en fonction du temps de la copolymérisation de (NVP) avec (OP) en solution dans le dichlorométhane, montre clairement que la viscosité augmente avec le temps de réaction, seulement on remarque que ces valeurs sont faibles **par rapport à celle** trouvées dans le cas de la copolymérisation en masse, ceci est **due** à présence du solvant qui ne laisse pas les chaînes des polymères **s'approchent** les une des autres, ce qui limite les cohésions entre les chaînes, cela ce traduit par un affaiblissement dans les valeurs des viscosités intrinsèques du produit obtenu.

Conclusion.

L'étude de la copolymérisation de (NVP) avec (OP) catalysée par la Maghnite-H⁺, **activée** par l'acide sulfurique 0,23M, en masse et en solution, montre clairement la grande activité catalytique de ce catalyseur. **Les** résultats trouvés montrent que :

- ✓ La vitesse de la réaction augmente avec la température et la quantité de catalyseur.
- ✓ La viscosité intrinsèque augmente avec la diminution de la quantité du catalyseur.
- ✓ Les rendements de la copolymérisation en masse sont supérieurs à ceux de la copolymérisation en solution, ainsi leurs viscosités intrinsèques.
- ✓ **Le copolymère obtenu est caractérisé** par plusieurs méthodes de caractérisation spectroscopiques RMN¹H, IR et thermiques ATG, DSC, et par viscosimétrie qui confirment **la structure exacte**.

References

- [1]. Y. Zhang, Y. Ming Lam *Journal of Colloid and Interface Science* 285, 80–85, (2005).
- [2]. L.S. Wan et al. / *Polymer* 46-7715–7723, (2005).
- [3]. A. Benahmed, M. Ranger and J.C. Leroux, *Pharm Res* 18, pp. 323–328, (2001).
- [4]. A. Hadjadj et A.-M. Jendrychowska-Bonamour, *Eur.Polym. J.* 14, 421 (1978).
- [5]. K. Matyjaszewski, K.L. Beers, A. Kern and S.G. Gaynor, *J Polym Sci: Part A: Polym Chem* 36, pp. 823–830, (1998).
- [6]. Belbachir M, Bensaoula A. US Patent, No 6,274,527 B1; (2006).
- [7]. Y. Zhang, Y.M. Lam / *Journal of Colloid and Interface Science* 285, 80–85 (2005).
- [8]. R. Meghabar, A. Megherbi, M. Belbachir, *Polymer* 44 2397. (2003).
- [9]. A. Yahiaoui, A. Hachemaoui M. Belbachir, Wiley Periodicals, Inc. *J Appl Polym Sci* 104: 1792–1800, (2007).
- [10]. Norio.Tsubokawa and Toshio Yoshihara, *Polymer journal*.Vol. 23, 3, 177-183 (1991).
- [11]. N. Tsubokawa, M. Inagaki, *J. Polym.Sci, Part A: Polymer chemistry*, Vol.31, 3193-3198 (1993).
- [12].T.S. Ball, A. Cox, T.J. Kemp, and P. Pinot de moira, *Polymer* Vol.26, April, pp 42 426 (1980).

Chapitre IV

Caractérisations physico-chimiques de l'argile brute et activée de la région de Naama

IV. Caractérisation de l'argile brute et activée de la région de Tiout-Naama :

IV.1. Analyse chimique quantitative :

L'analyse chimique est une méthode directe qui permet d'évaluer la composition des échantillons en termes de pourcentages d'oxydes. L'analyse chimique montre que l'argile brute de la région Tiout-Naama utilisée dans cette étude est constituée essentiellement de silice, d'alumine environ 71,5%, l'oxyde de fer environ 7,30 % est assez importante dans notre argile. D'après la littérature [1-2], le fer se trouve sous forme d'oxy-hydroxydes, à savoir la goethite (FeOOH), et/ou d'oxydes tels que l'hématite ($\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$) et la maghémite ($\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$). La présence des ions Na^+ , Ca^+ et K^+ dans l'argile lui donne un caractère gonflant. Le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3.51$ révèle son caractère Montmorillonite, notamment sa valeur varie entre 2 et 5,5 [3-5]. L'argile de la région étudiée présente une teneur important en K_2O , ce qui indique que cette argile est probablement plus riche en illite [6-7]. La teneur en CaO et MgO , suggèrerait aussi la présence de calcite, CaCO_3 . La perte au feu correspond à la perte de masse qui résulte du traitement thermique d'un échantillon. C'est une opération qui consiste à mettre un solide sous haute température (500 à 1000°C) afin de générer des réactions physiques et chimiques et mettre ainsi l'échantillon dans un état de référence. La détermination de cette grandeur permet en principe, d'estimer le taux des matières organiques et des carbonates présents dans un échantillon. On observe que, la valeur de la perte au feu présenté dans le tableau IV. 1. est de l'ordre de (8%). Ce résultat reflète la faible valeur de la matière organique par rapport à la fraction minérale ce qui en accord avec l'analyse de l'infrarouge qui a montré une petite bande caractéristique de la matière organique pour l'échantillon étudié. Les résultats obtenus par cette méthode seront donnés dans la sous-section.

Tableau IV. 1. Composition chimique de l'argile brute de Tiout-Naama.

éléments	SiO_2	Al_2O_3	FeO_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	SO_3	Cl	PF
CCM (%)	55,72	15,85	7,30	4,11	2,26	1,30	4,08	0,43	0,01	7,66

IV.2. Analyse par diffraction aux rayons X

Les analyses radio cristallographiques ont été réalisées sur poudre (placés directement sous forme de poudre dans un porte-échantillon classique) à l'aide d'un générateur des rayons X, de type DRX.D8 ADVANCE BRUKER, avec une anticathode de cuivre ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$). Les mesures

ont été effectuées au laboratoire de chimie de polymères, de l'université d'ORAN (LCPO). Cette analyse nous permet d'identifier les différentes phases minéralogiques contenues dans l'argile étudiée. Le domaine observé de l'angle 2θ est compris entre 2 et 80° pour l'argile de Tiout-Naama brute et activée. Les valeurs angulaires peuvent être converties en espace basal d (Å), en appliquant la loi de Bragg et en utilisant la longueur d'onde $K\alpha$ de l'anode utilisée pour produire le rayonnement X incident.

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta \quad 1.IV$$

Où

n : Nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction.

λ : Longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm).

d : Distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller h,k,l (Å).

θ : Angle de diffraction ($^\circ$).

La valeur de d_{hkl} dépend des paramètres de la maille et du mode de réseau. Les diffractogrammes obtenus sont représentés sur la figure VI.1. L'attribution des distances inter-réticulaires à la phase correspondante est basée sur des cartes originales des groupes de minéraux argileux [8]. L'étude minéralogique par diffraction des rayons X du matériau argileux brut et activé de la région de Tiout-Naama, montre que ce matériau est, principalement, composé de montmorillonite caractérisée par les pics correspondant aux espaces basaux de 21.53 , 10.14 4.28 Å et d'illite (I) qui se manifeste par l'apparition des pics à 9,96 et 3,33 Å sur les deux diffractogrammes. Les diffractogrammes de l'argile précurseur (argile naturelle et argile activée par l'acide sulfurique) révèlent aussi la présence des phases cristallines essentiellement sous forme de quartz située à ($2\theta= 20.9^\circ$) et celles de feldspath située ($2\theta= 27.5^\circ$) [9].

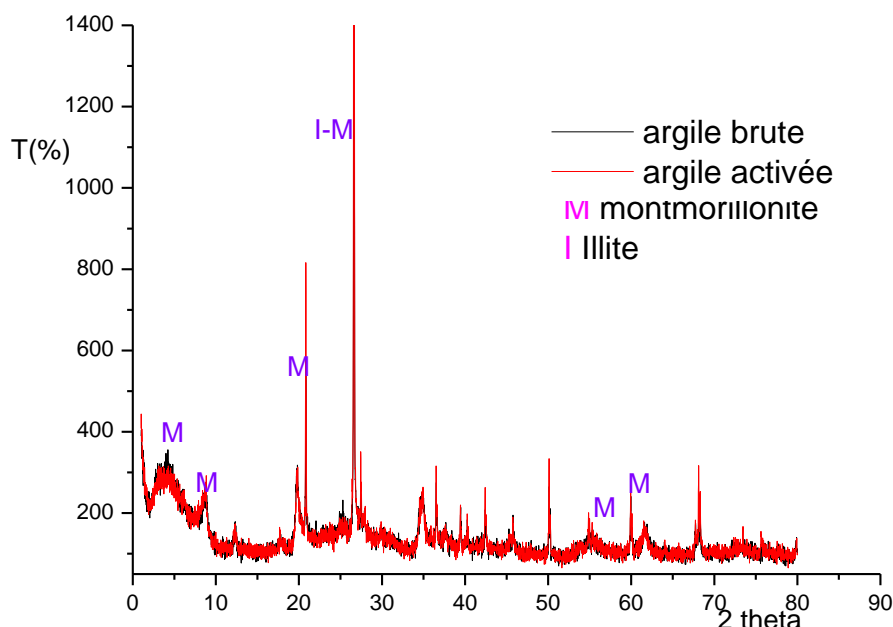


Figure IV.1. Spectre de diffraction X de l'argile brute activée de Tiout-Naama.

IV.3. Analyse par spectroscopie infrarouge IR

Les spectres infrarouges de nos échantillons utilisés dans cette étude ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée du Fourier de type Perkin Elmer precisely Spectrum One FT-IR Spectrometer, entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} . Le dispersant utilisé est le bromure de potassium KBr (1 %). Sur ces spectres apparaissent toutes les bandes caractéristiques de la montmorillonite, ce qui indique que l'argile de la région de Tiout-Naama est constitué en majorité de montmorillonite [10]. La zone la plus importante du spectre FTIR de l'argile est la région vibrationnelle du groupement (OH), cette méthode donne des informations difficiles à obtenir par d'autres méthodes d'analyse. Les spectres d'absorption IR de l'argile brute et l'argile activée sont représentés respectivement sur la figure IV.2.1 et la figure IV.2.2. Ces derniers font apparaître des bandes d'adsorption qui se présentent comme suit :

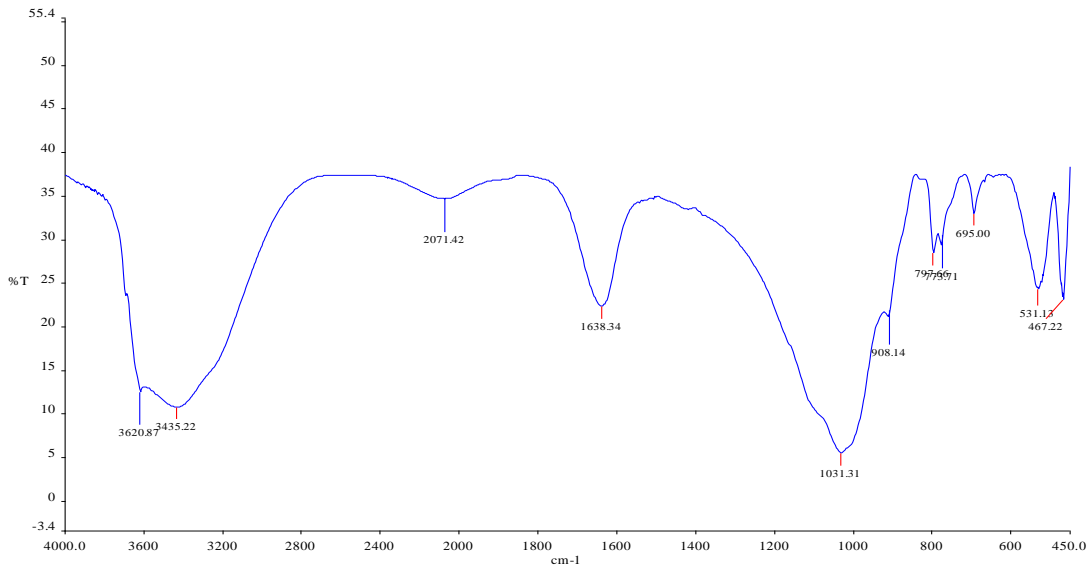


Figure. IV.2.1. Spectre IR de l'argile brute de Tiout-Naama

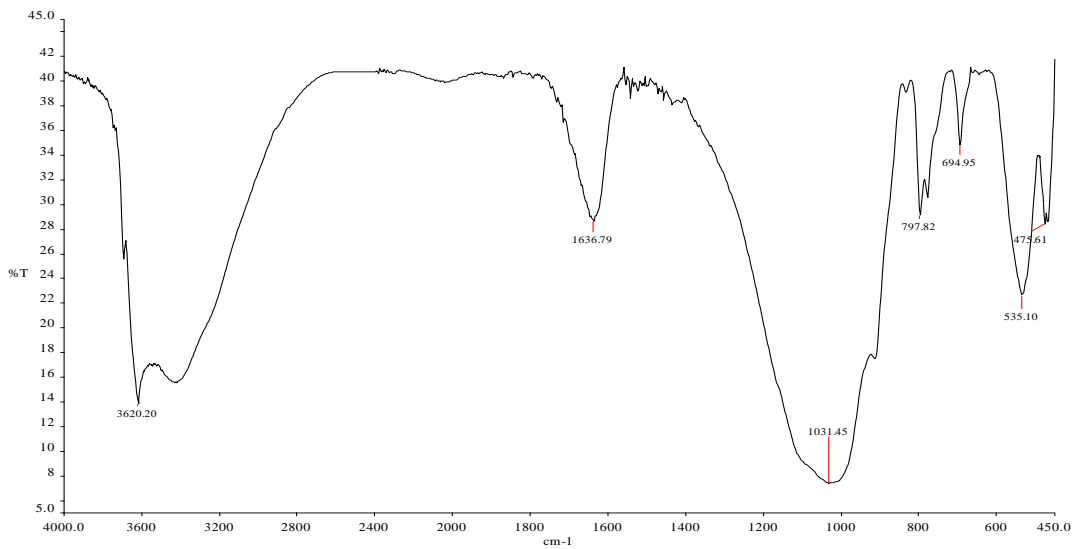


Figure IV2.2. Spectre IR de l'argile activée de Tiout-Naama

- Les bandes de vibrations [Al-OH-Al] de valence à 3620 cm⁻¹ et de déformation à 908 cm⁻¹, figurant dans ce spectre, indiquent que l'argile de la région de Tiout-Naama est dioctaédrique.
- La bande située dans l'intervalle 3200-3800 cm⁻¹, avec un pic intense et des épaulements à 3620 et 3435 cm⁻¹ caractérisant la montmorillonite, correspond aux vibrations

d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique coordonnée à 2 Al (3620 cm^{-1}) [11].

- La bande d'absorption vers 3400 cm^{-1} et la bande de déformation à 1630 cm^{-1} sont caractéristiques des vibrations de l'eau d'hydratation de l'argile ou le KBr des pastilles analysées.
- La bande d'absorption qui sort vers 1031 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O-Si dans l'argile.
- La bande qui sort vers 2071 cm^{-1} indique la présence de Fe_2O_3 .
- Une bande de faible intensité à 797 cm^{-1} est attribuée au silicium tétravalent due à la présence de la silice amorphe libre.
- La bande vers 695 cm^{-1} est relative au quartz.
- Les bandes de déformations apparaissent vers 531 cm^{-1} pour les vibrations Si-O-Al et vers 467 cm^{-1} pour les vibrations Si-O-Mg [12].
- On remarque la disparition de la bande qui sort vers 2074 cm^{-1} cela est expliqué par la diminution du Fer qui **due a l'échange** cationique par les protons H^+ provenant de l'acide sulfurique, **d'autre part**, il est aussi difficile de distinguer entre l'eau interfoliaire, qui est liée par des liaisons de coordination au cation, et l'eau adsorbée sur le KBr. L'examen de l'eau interfoliaire liée au cation par des liaisons de coordinations nécessite donc l'utilisation d'un produit autre que le KBr pour préparer l'échantillon [13].
- Étant donné la difficulté rencontrée dans l'examen des cations interfoliaires d'argile utilisée dans cette étude par la méthode spectroscopique d'infrarouge, il était nécessaire de procéder à l'utilisation d'une autre méthode qui est la diffractométrie de rayon X. Les résultats obtenus par cette méthode qui sont donnés dans la section précédente.

IV.4. Analyse par spectroscopie électronique à balayage MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour observer la morphologie des plaquettes argileuses. Les images transmises par les électrons secondaires, obtenue pour l'argile étudiée, sont présentées sur les figures IV.3.1. et IV.3.1. Qui sont **constitués** essentiellement de particules argileuses de formes irrégulières ou arrondie se présentent sous la forme de plaquettes hexagonales, allongées et parfois réduites à des losanges. De plus, elles sont souvent empilées les unes sur les autres (cristaux accolés face à face) pour constituer des amas. Les plaquettes de montmorillonite présentent une morphologie assez irrégulière, désordonnée sans aucune forme

particulière, ne permettant pas de distinguer les plaquettes élémentaires. Cela suggère une forte tendance à l'agglomération de cette argile.

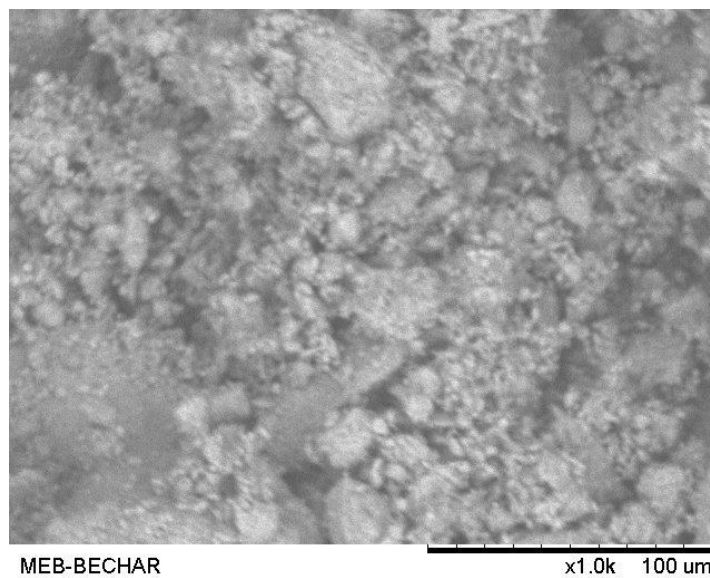


Figure IV.3.1. Micrographie des plaquettes argileuses brutes

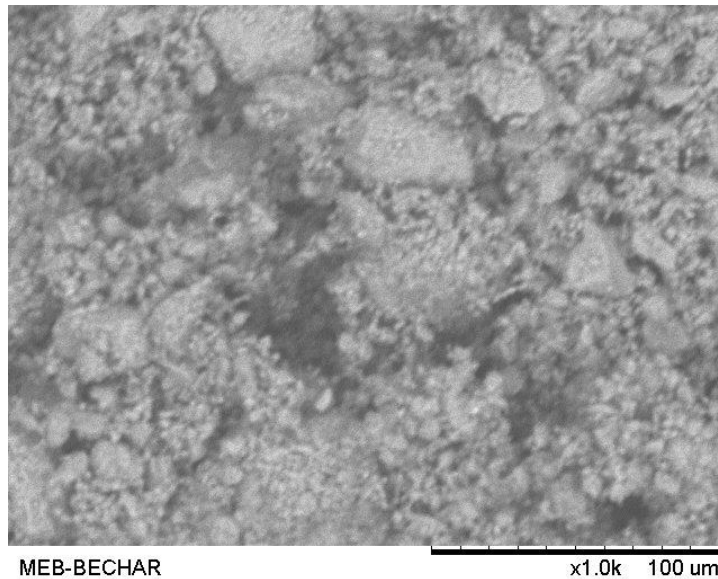


Figure IV.3.2. Morphologie des plaquettes argileuses activée

IV.5. La surface spécifique

IV.5.1. Méthode analytique :

La détermination des surfaces spécifiques apporte une aide précieuse dans l'estimation des compositions minéralogiques des phases fines telles que les silicates lamellaires. Pour nos échantillons **brut** et **activé**, les valeurs de la surface mesurée par la méthode analytique sont présentées dans le tableau. **IV.2**.

Tableau IV.2. Valeurs de surfaces spécifiques mesurées par la méthode analytique des argiles bruts et activés

Echantillon	Argile brute	Argile activée
Surface spécifique (m ² /g) B.E.T	23	26.20

D'après les résultats, nous avons obtenu une surface spécifique inférieure à celle d'une bentonite du Wyoming estimé à 46 m².g⁻¹ [14], et aussi inférieure à celle la bentonite de Maghnia qui est de l'ordre de 26.7 m².g⁻¹ [15]. Les bentonites Albanaise et Tunisienne possèdent une surface spécifique de l'ordre de 95 m².g⁻¹ [16-17].

Pour une montmorillonite du Wyoming-Ca, Gaboriau (1991) a trouvé une valeur de 39 m²/g, tandis que, Auboiron (1998) a estimé cette valeur de 46 m².g⁻¹. [18-20]

IV.6. Capacité d'échange cationique (CEC)

Nous avons déterminé la Capacité d'échange cationique (CEC) des échantillons brute et activée en utilisant la méthode de déplacement des cations échangeables par le chlorure de cobalt (CoCl₂.6H₂O). Ceci nous permet de comparer les échantillons étudiés par rapport à des échantillons de référence couramment rencontrés. Les valeurs de la CEC des deux échantillons se trouvent dans les domaines des CEC (80-100 méq/100g) caractérisant les argiles de types smectites [21- 23]. Ceci est conforme avec les résultats de la diffraction X qui **montrent** la présence d'un pic intense de montmorillonite.

Tableau IV.3. Valeurs de capacités d'échange cationiques de l'argile brute et activée

Echantillon	Argile brute	Argile activée
CEC (méq./100g)	81.81	84.37

IV.7. Taux d'humidité

La valeur de la teneur en eau de l'échantillon de Tiout est de 6.12 %. Nous constatons que La valeur du taux d'humidité est faible, cela explique le caractère non hygroscopique de cette argile. Cette valeur élevée est comparée à celle d'une bentonite qui peut varier entre 8 et 20% en fonction de l'humidité relative d'autre part le rapport alumine/silice, renseigne sur la perméabilité du matériau vis-à-vis de l'humidité, plus ce rapport est grand plus la perméabilité est importante, dans notre cas, ce rapport est petit, il est égal à environ 0,28, ceci confirme le faible pourcentage d'humidité environ (6.12 %) trouvé par séchage du matériau.

Tableau IV.4. Valeur de Taux d'humidité d'argile brute et activée.

Echantillon	Argile brute	Argile activée
H(%)	6.12	6.75

IV.8. Colloïdalité :

Le résultat obtenu est :

Pour l'argile brute la valeur de Colloïdalité est

$$C=100 - 88= 12\% \quad \mathbf{2.IV}$$

Pour l'argile activée la valeur de Colloïdalité est

$$C=100 - 86 = 14\% \quad \mathbf{3.IV}$$

Tableau IV.5. Valeur de colloïdalité d'argile brute et activée

Echantillon	Argile brute	Argile activée
C(%)	12	14

La valeur de la colloïdalité des échantillons est au alentour de 12 %, cette valeur explique la faible ionisation des particules entrant dans la constitution de l'argile de la région de Tiout [24].

Références

- [1] J. Sei, J.C. Jumas, J. Olivier-Fourcade, H. Quiquampoix et S. Straunton, *Clays and Clay minerals*, 50, 212, 2002.
- [2] N. S. Soro, P. Blanchart, L. Aldon, J. Olivier-Fourcade, J.M. Jumas, et J. P. Bonnet. *Journal of American Ceramic Society*, 86, 129, 2003.
- [3] O. Bouras, these de doctorat, Propriétés Adsorbantes d'argiles Pontées Organophiles: Synthèse et Caractérisation, Université de Limoges, (2003).
- [4] N. Jozja, P. Baillif, J. S. Touray, C. H. Pons, F. Muller, C. Burgevin, Impacts multi-échelle d'un échange (Mg, Ca) – Pb et ses conséquences sur l'augmentation de la perméabilité d'une bentonite. *Comptes Rendus Géoscience*, 335, 729-736, (2003).
- [5] A. ASSIFAOU. Etude de la stabilité des barbotines à base d'argiles locales : application aux formulations céramiques industrielles. Doctorat, Université Hassan II, Casablanca, Maroc (2002).
- [6] T. Chouchane, S. and A. Boukari , Elimination du manganèse en solution par le kaolin, Etude cinétique et thermodynamique, *Revue des Energies Renouvelables* , 16 , 313 – 335, 2013.
- [7] M. Boufatit, H.Ait, et W.R. Mc Whinnie. Development of an Algerian material montmorillonite clay. *Adsorption desalination*, 206, 394-406, (2007).
- [8] B. Benguella. Valorisation des argiles algériennes: Application à l'adsorption des colorants textiles en solutions. Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, (2009).
- [9] M. Manceau, M. Schlegel, D. Chaateigner, B. Lanson, C. Bartoli and W. P. Gates. Synchrotron X- ray methods in clay science, *Clay Minerals*, 9, 69-76, (1999).
- [10] C. Truche, Caractérisation et quantification des minéraux argileux dans les sols expansifs par spectroscopie infrarouge aux échelles du laboratoire et du terrain, Thèse de doctorat, université Toulouse (UT3 Paul Sabatier), (2010).
- [11] J.Y. Lee, H.K Lee. Characterization of organo-bentonite used for polymer Nanocomposites *Mat. Chem. Phys.* 85, 410–415, (2004).
- [12] J. Madejova FTIR techniques in clay mineral studies, *Vib. Spect.* 31, 1–10, (2003).
- [13] C. Truche. Caractérisation et quantification des minéraux argileux dans les sols expansifs par spectroscopie infrarouge aux échelles du laboratoire et du terrain, Thèse de doctorat, université Toulouse (UT3 Paul Sabatier) (2010).

- [14] H. Ben Rhaiem, D. Tessier and C. H. Pons. Comportement hydrique et évolution structurale et texturale des montmorillonites au cours d'un cycle de dessiccation-humectation; I, Cas des montmorillonites calciques. *Clay Minerals*, 21, 9-29, (1986)
- [15] S. Kacha. Traitement des eaux résiduaires colorées par la bentonite et le polyhydroxyde d'aluminium. Réaction et séparation liquide-solide. Thèse de Doctorat d'Etat Université de Sidi Bel-Abbès, Algérie (2003).
- [16] N. Jozja. Etude de matériaux argileux albanais caractérisation « Multi-échelle » d'une bentonite magnésienne : Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité. Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, France. (2003).
- [17] F. Ayari, E. Srasra and M. Trabelsi-Ayadi. Retention of organic molecule "quinalizarin" by bentonitic clay saturated with different cations. *Desalination*, 206, 499–506, (2007).
- [18] H. Gaboriau. Interstratifiés Smectite-Kaolinite de l'Eure. Relation entre la structure, la texture et les propriétés en fonderie. Thèse Université d'Orléans. France, 273 p, (1991).
- [19] M. Auboiroux. Affinité de différents cations métalliques (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) pour une montmorillonite calcique : Expérimentation et applications. Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, France (1998).
- [20] J. C Rémy, L. Orsini. Utilisation du chlorure de cobalt pour la détermination simultanée de la capacité d'échange et des bases échangeables des sols. *Science du Sol*, 4, 269-275, (1976).
- [21] S. Kacha. Valorisation des bentonites Algériennes application au traitement des eaux résiduaires de l'industrie textile. Thèse de Magister, Université de Tlemcen, Algérie, (1994)
- [22] G. Kahr, F. T. Madsen. Determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite, illite and kaolinite. *Applied Clay Science*, 9, 327-336. , (1995)
- [23] Y.C. Chiu., L.N Huang. C.M. Vang, J.F. Huang. Determination of cationic exchange capacity of clay minerals by potentiometric titration using divalent cationic electrodes ,*J,n Colloid. Surf*, 46, 327- 337, (1990).
- [24] A. Decarreau. Matériaux argileux structures propriétés et applications, *édition Masson*, (1990).

Chapitre V

Application de l'argile Tiout-Naama à l'adsorption de colorants organiques

Introduction

L'objectif de cette partie du travail est de tester le pouvoir adsorbant de l'argile brute et activée de la région de Tiout sud-ouest algérienne, sur deux types de colorants organiques, l'un cationique, le **BM** et l'autre anionique le **MO**. Ils présentent tous les deux une structure polycyclique aromatique. Le choix de ces molécules a été motivé, d'une part, par leur caractère nocif pour l'environnement et d'autre part, par la facilité de leur dosage dans l'eau car ces derniers possèdent une solubilité élevée dans l'eau.

Dans ce chapitre, on a évoqués les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette étude, ainsi que les interprétations et discussions portant sur ces résultats et sur les mécanismes mis en jeu. Ce chapitre est divisé en deux parties :

La première partie a pour but l'étude de l'adsorption du **BM** sur l'argile brute et activée.

La deuxième partie est consacrée à l'étude de l'adsorption du **MO** sur les mêmes adsorbants.

V.1. Protocole expérimental : Protocole de traitement de l'argile :

V.1.1 Traitement de l'argile brute :

L'échantillon a été prélevé de la région de Tiout au sud-ouest algérien. Soumis à un prétraitement qui consiste à le mettre sous agitation pendant 2 h à température ambiante. La suspension obtenue est filtrée et rincée à l'eau distillée jusqu'à la neutralisation du filtrat, suivi, d'un broyage et séchage du résidu à 105 °C jusqu'à obtention d'un poids constant, conservé dans un flacon bien fermé contre l'humidité.

V.1.2. Activation de l'argile

L'activation est un procédé classique qui consiste à améliorer les propriétés d'adsorption des argiles par un traitement chimique ou thermique. Le principe de l'activation acide est la formation de l'argile- H^+ [1]. On utilise généralement les acides forts, tels que les acides sulfurique, chlorhydrique ou nitrique. L'activation thermique est l'exposition de l'argile à des températures allant de 110°C à 300°C [2]. L'activation augmente de façon significative la valeur de la surface spécifique. Certains auteurs [3] attribuent cet accroissement de la surface au départ des oxydes de fer, des oxydes d'aluminium, et des oxydes de magnésium, et ainsi à l'augmentation du taux de SiO_2 par l'activation. Ils ont déduits que l'activation attaque les couches octaédriques qui renferment les métaux de Al ou Fe mais elle n'affecte pas la charpente de Si [4-7]. Certains auteurs parlent en plus de la destruction du réseau cristallin de Al, Mg, et, Fe, du départ des cations de Na, Ca, et Mg qui entrainera une déshydratation de l'espace interfolier [8], ceci libérera des espaces vides. Il est à noter que l'efficacité de

l'activation est liée à la concentration de l'acide utilisé, au temps de contact avec cet acide, et à la température de l'activation. Car des concentrations et des temps de contact élevés entraînent une destruction du réseau cristallin, en conséquence, une régression des propriétés catalytiques, d'adsorption et de décoloration [6- 9].

V.1.3. Protocole d'activation

Dans un erlen de 500 ml contenant 200 ml d'une solution d'acide sulfurique a 0,25 M on introduit 20g d'argile brute sèche, pour subir un traitement qui consiste à le mettre sous agitation pendant 24 h a température ambiante, par la suite la suspension obtenue est séparée a l'aide d'une centrifugeuse pendant 10min a 1500tr/min. L'argile activée récupérée est lavée avec de l'eau distillée jusqu'à disparition complète des traces de l'acide, broyée et tamisée pour obtenir des fractions < 80 μm , puis séchée a 105 °C jusqu'à obtention d'un poids constant, conservé dans un flacon bien fermé contre l'humidité, puis mise à l'étuve entre 80 et 100 °C avant de subir différentes adsorptions.

V.2. Caractéristiques des colorants étudiés

Pour déterminer les capacités d'adsorption, deux colorants organiques (le BM et le méthyle orange) ont été choisis comme modèles de polluants organiques, cela est justifié par le fait que ces composés organiques absorbent la lumière dans le domaine du visible, et peuvent donc être dosés simplement par spectrophotométrie UV-visible, ce sont des molécules référence de polluants, de tailles moyennes, en plus, le nombre important d'études effectuées de leur adsorption sur les solides et son usage pour caractériser les matières absorbante. Le tableau ci-dessus présente les caractéristiques des réactifs utilisés dans cette étude qui sont d'une haute pureté.

Tableau V 1. Caractéristiques des colorants étudiés.

Bleu de méthylène	Formule brute	$C_{16}H_{18}N_3S^+ Cl^-$
	Charge	positive
	pKa	3,8
	Masse molaire g/mol	319,89
	Limite de solubilité	$0,14 \text{ mol.L}^{-1}$
Méthyle orange	Formule brute	$C_{14}H_{14}N_3 O_3 S^- Na^+$
	Charge	négative
	pKa	3,1
	Masse molaire g/mol	327,34
	Limite de solubilité	$1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Les expériences menées dans le cadre de cette recherche et dans divers conditions ont nécessité les produits de qualités analytiques suivantes :

Acide sulfurique commerciale (H_2SO_4)..... (96%) Merck

Hydroxyde de sodium préparé (NaOH)..... (5N) Prolabo

Acide chlorhydrique (HCl)..... (35%) Merck

V.3. Matériels utilisés

Pour la détermination des concentrations résiduelles des colorants utilisés dans cette étude, un spectrophotomètre UV-V de type SHIMADZU 1240 a été utilisé, à la longueur d'onde maximale appropriée pour chaque colorant, le compartiment échantillon est doté de cellule en quartz de 1 cm de longueur. La filtration des échantillons des solutions prélevées est effectuée à l'aide d'un système de filtration sous vide en utilisant un filtre dont la taille des pores est de 16-40 (μm). La mesure du pH a été réalisée à l'aide d'un pH-mètre de type HANNA pH 210, muni d'une électrode combinée en verre, remplie avec une solution de KCl, étalonnée avec des solutions tampon de pH 4,01, 7,01 et 10,01. Des agitateurs magnétiques munis de plaque chauffante et une centrifugeuse de 6000tr/min de type: Hittich centrifugen, EBA21, 1004.

V.4. Spectres d'absorption en UV-visible des colorants

Avant l'étude des cinétiques et des équilibres d'adsorption des deux colorants sur les argiles utilisées, la première approche consiste à la détermination de λ_{max} des deux colorants pour laquelle l'absorbance est maximale (Tableau V.2). Les spectres d'absorption en UV-visible

(Figures V.1 et V.2) du BM et du MO ont été obtenus par un balayage spectral, entre 300 et 800 nm, d'une solution de colorant à 100 mg.L^{-1} . Ces spectres montrent bien la longueur d'onde du maximum d'absorption de ces deux colorants.

Tableau V.2. Détermination de λ_{max} des colorants utilisés.

colorant	λ_{max}
Bleu de méthylène	664nm
Méthyle orange	464nm

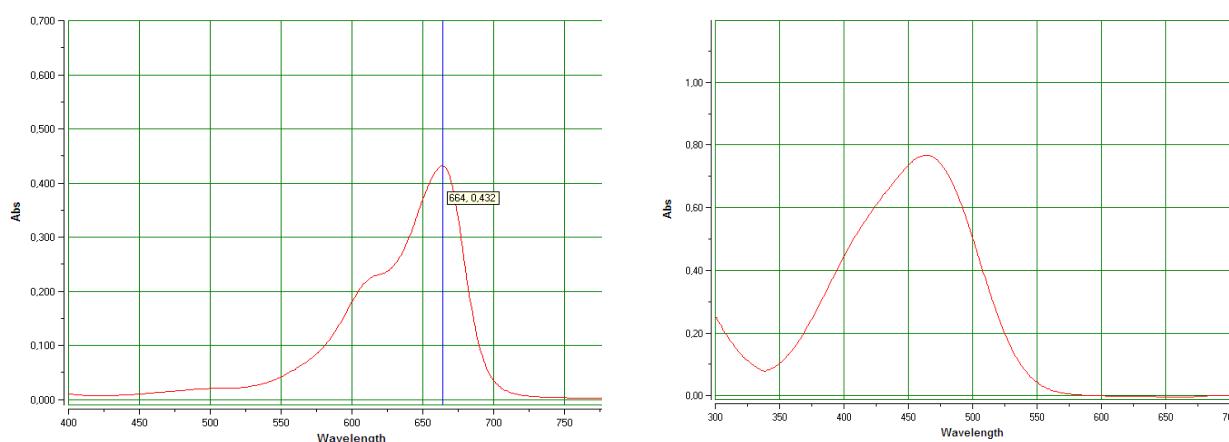


Fig. V.1 Spectres d'absorption en UV-visible du Blue Méthylène et Méthyle Orange.

V.4.1. Courbe d'étalonnage des colorants

Pour chaque longueur d'onde d'absorption maximale λ_{max} de ces colorants **on trace** la courbe d'étalonnage de chaque colorant (**BM et MO**). Pour cela nous avons utilisé la même méthode qui consiste à préparer, d'abord une solution-mère de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées. Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV. Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage représentant la densité optique DO, au maximum de la bande d'absorption λ_{max} , en fonction de la concentration C et qui obéit à la relation de loi Bér Lambert

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (\text{V.1})$$

A = absorbance.

l = longueur du trajet optique dans la solution.

C. = concentration en espèce absorbante.

ϵ = coefficient d'absorption.

L'étalonnage a été effectué par différente concentration variant de $0.5 \cdot 10^{-5}$ à $8 \cdot 10^{-5}$ mg.L⁻¹, la longueur d'onde qui correspond au maximum d'absorbance λ_{\max} de l'ordre de 664 nm pour le BM et 464 nm pour le méthyle orange.

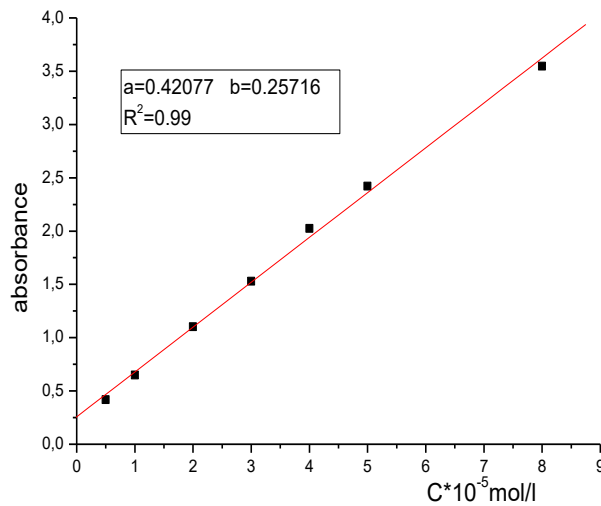


Fig. V. 2. Courbe d'étalonnage au maximum d'absorption du BM.

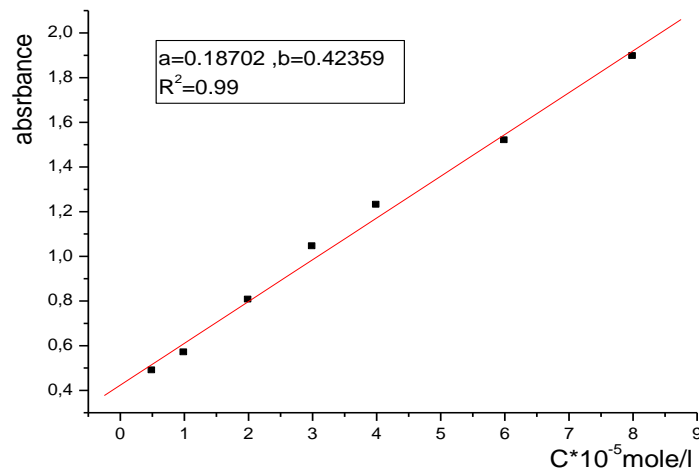


Fig. V. 3. Courbe d'étalonnage au maximum d'absorption du MO.

D'après les courbes représentées par la figure V.2 et la figure V.3 on remarque que l'absorbance varie linéairement avec la concentration à 664 nm pour le BM et 464 nm pour le méthyle orange.

V.4.2. Méthodes de dosages

V.4.2.1. Protocole expérimentale du dosage du BM

Dans une série de ballons à bouchon de 100ml, on mélange 50 mL d'une solution de bleu BM à une concentration de 25.591 mg.L^{-1} avec 80mg pour l'argile brute de la région de Tiout-Naama, afin de déterminer la quantité du colorant adsorbé en fonction du temps. Ces derniers sont laissés sous agitation magnétique de 450 tr/min pendant des intervalles de temps différents. Les essais d'adsorption ont été réalisés au pH naturel de la solution et à température ambiante.

La phase solide est séparée de la solution par centrifugation à 2500 tr/min pendant 15 min. la concentration résiduelle du colorant a été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-V de type SHIMADZU 1240 à une longueur d'onde de 664 nm pour le bleu de méthylène. Le même protocole a été utilisé pour l'argile activée.

V.4.2.2. Protocole expérimentale du dosage du MO

Le protocole expérimental est le même que celui du bleu de méthylène, sauf que le méthyle orange est ajouté initialement à une concentration de 26.186 g.L^{-1} .

V.4.3. Tests d'adsorption

V.4.3.1. Cinétique d'adsorption

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbat fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbat. L'étude de l'adsorption des composés organiques sur cet adsorbant, nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention.

Cette étude a été menée de manière à déterminer les quantités fixées de l'adsorbat choisi (le bleu de méthylène, le méthyle orange) depuis sa mise en contact jusqu'à l'atteinte de l'équilibre dynamique. Les concentrations en polluant organiques, les masses de l'adsorbant et les flacons sont tous identiques, Les échantillons sont prélevés à intervalles de temps bien définis.

V.4.3.2. Calcul des quantités adsorbées

La concentration de l'adsorbât retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale du soluté C_0 et la concentration finale du soluté C_r .

La quantité de produit adsorbé exprimée en mg de soluté par un gramme de solide adsorbant est calculée par la relation suivante :

$$q_t = (C_0 - C_r) \cdot V/m \quad (\text{V.2})$$

Où les paramètres suivants représentent:

q_t : Quantité de colorant par unité de masse mg/g

C_0 : Concentration initiale mg.L⁻¹.

C_r : Concentration résiduelle à l'équilibre mg.L⁻¹.

V : Volume de l'adsorbat L.

m : Masse de l'adsorbant g.

Pour étudier la cinétique d'adsorption, du BM et le MO différents paramètres réactionnels ont été étudiées. L'effet du temps d'agitation, l'influence de la dose d'argile brute et activée, l'effet de la température et l'effet du pH.

V.4.3.3. Influence du pH

Le pH joue un rôle important dans l'étude des phénomènes d'adsorption sur les colorants organiques ainsi que sur des cations métalliques des substrats minéraux. L'étude de l'effet du pH sur la capacité d'adsorption a été menée sur deux colorants organiques (bleu de méthylène, le méthyle orange) sur l'argile brute et sur l'argile activée, pour cela nous avons effectué une série d'expérience par la mise en contact d'une solution de BM et de MO avec des quantités adéquats d'adsorbant. Cet examen est suivi pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 10, Le pH de la suspension a été ajusté soit avec de l'hydroxyde de sodium (NaOH) pour les milieux basique, soit en utilisant l'acide sulfurique (H₂SO₄), pour les milieux acides.

V.4.3.4. Influence de la température :

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées. De nombreuses valeurs d'enthalpie d'adsorption sont présentées dans la littérature qui attestent de la variabilité des processus thermodynamiques. Quelques exemples sont présentés par Ramesh et al. (2005) pour des adsorbants « low-cost » variés et des colorants divers.

V.4.4. Isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorptions jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales et dans l'identification du type d'adsorption devant se produire. Elles sont obtenues d'abord, par la connaissance du temps de contact et ensuite, par la représentation graphique de $C = f(X)$ où C et X sont respectivement la quantité de colorant adsorbé par gramme d'adsorbant et la concentration à l'équilibre des deux colorants. L'adsorption des colorants organiques, sur les deux argiles brute et activée de Tiout-Naama est réalisée en mettant en contact une solution de colorant de concentration initiale C_0 variant de 10mg/l à 250mg/L avec une masse de 80mg pour chaque adsorbant, au pH naturelle de la solution et à température ambiante. La suspension obtenue est centrifugé pendant 15mn sous une vitesse de 2500 tr/min, La quantité de colorant non adsorbé dans la solution est ensuite analysée par spectrophotométrie. La détermination de la quantité du BM et le MO, correspondant à l'équilibre d'adsorption, a permis l'établissement des isothermes d'adsorption pour chaque adsorbant. La connaissance de cette dernière est essentielle pour le calcul de la capacité maximale d'adsorption et pour l'identification du type d'adsorption pouvant se produire en mono ou en multicouches.

Partie A

*Adsorption du bleu de méthylène sur
argile brute et activée*

Introduction

Dans cette partie de ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption du colorant BM sur l'argile de la région de Tiout sud-ouest algérien qui est un adsorbant naturel et disponible. Cet adsorbant a été utilisé à l'état brut (sans traitement préalable, taille des particules < 80 μm) et à l'état activé par l'acide sulfurique

V.A. Adsorption du bleu de méthylène sur l'argile brute et argile activée

V.A.1. Protocole expérimental :

Le protocole se déroule comme suit : 80 mg d'argile brute est mise en suspension dans 50 ml d'une solution de BM sous forme de $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}^+\text{Cl}^-$ (Figure V.A.1.) à la concentration désirée, au pH naturel de la solution et à température ambiante (20°C), on réalise la même expérience pour le MO.

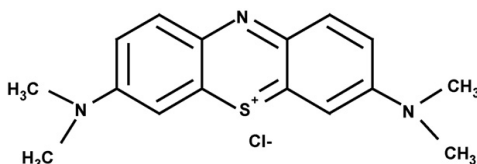


Fig. V.A.1. Structure du BM.

La phase solide est séparée de la solution par centrifugation à 2500 tr/min pendant 15 min. La concentration résiduelle du colorant a été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-V de type SHIMADZU 1240 à une longueur d'onde de 664 nm pour le bleu de méthylène.

La quantité de colorant adsorbée exprimée en mg de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante :

$$q_t = (C_0 - C_r) \cdot V/m \quad (\text{V.A.1})$$

Où les paramètres suivants représentent:

q_t : Quantité de colorant par unité de masse mg/g

C_0 : Concentration initiale mg.L^{-1} .

C_r : Concentration résiduelle à l'équilibre mg.L^{-1} .

V : Volume de l'adsorbat L.

m : Masse de l'adsorbant g.

V.A.2. Etude de l'influence des paramètres physico chimiques sur l'adsorption du BM.

Le processus d'adsorption d'un soluté par un solide est un phénomène très complexe dont la cinétique d'adsorption est fortement influencé par plusieurs paramètres liés à l'état du solide et aux conditions physico-chimiques dans lesquelles l'adsorption est réalisée. Parmi ces paramètres, on a étudié l'influence du temps de contact, la quantité de l'adsorbant, la concentration initiale en colorant, le pH de la solution ainsi que la l'influence de la température sur l'adsorption.

V.A.2.1. Influence du temps de contact :

Pour déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption du BM, des expériences ont été réalisées sur des volumes de 50 mL d'une solution du BM de concentration égale à 25.591 mg.L⁻¹ avec 80 mg d'argile brute de la région de Tiout-Naama et avec la même quantité d'argile activée. Et cela afin de déterminer la quantité du colorant adsorbé en fonction du temps. Ces derniers sont laissés sous agitation magnétique de 450 tr/min pendant des intervalles de temps différents. Les essais d'adsorption ont été réalisés au pH naturel de la solution et à température ambiante. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure V.A.2.

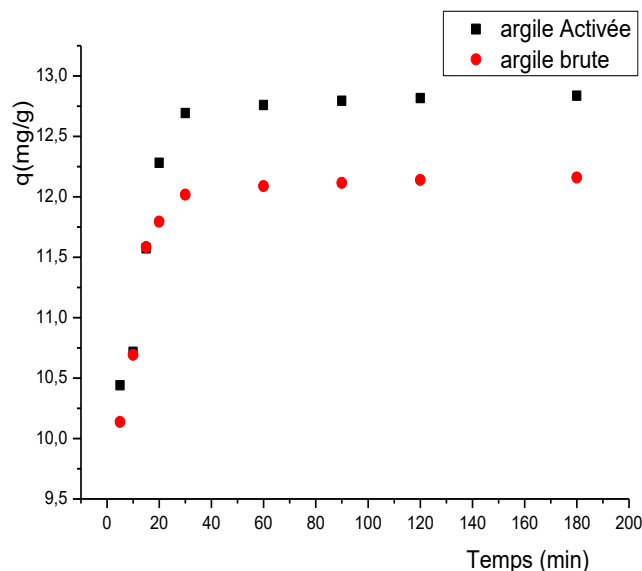


Fig. V.A.2. Cinétique d'adsorption du BM sur l'argile brute et activée de Tiout-Naama.

Cette étude a montrée que le processus d'élimination du BM sur les deux adsorbants utilisés se déroule en deux étapes : une première étape rapide, au cours de la quelle la majorité des molécules du colorant sont adsorbés pendant une durée de 30 min et une deuxième étape plus

lente, où la quantité du colorant adsorbé évolue vers une valeur maximale et stable, Cette dernière est bien représentée par un palier de saturation (Figure V.A.2). Ce phénomène peut être expliqué par l'existence d'une première étape d'adsorption du BM sur des sites facilement accessibles probablement localisés sur les surfaces externes des supports solides, suivie d'une diffusion moléculaire des colorants vers les sites d'adsorption moins accessibles tels que, les espaces interfoliaires des argiles, ou à l'intérieur de la matière organique avant d'atteindre un équilibre d'adsorption où tous les sites deviennent occupés. La fixation rapide s'explique par la grande affinité des supports à la rétention du colorant et par une meilleure diffusion du substrat à travers les pores de ces adsorbants. Le colorant étudié s'absorbe sur les deux argiles avec presque la même cinétique avec une différence dans leur capacité d'adsorption, ceci est expliqué par la différence entre les argiles testées du point de vue leur surface spécifique qu'elles développent. Un comportement similaire a été obtenu dans le cas de l'adsorption du BM sur un matériau argileux naturel Tunisien et aussi sur la bentonite Algérienne [10]. Par conséquent, 30 min de temps de contact adsorbant/ adsorbât a été jugé approprié pour un maximum d'adsorption et sera utilisé dans toutes les expériences réalisées.

V.A.2.2. Ordre Cinétique

Plusieurs formalismes sont donnés dans la littérature pour décrire la cinétique d'adsorption. On a utilisé dans cette étude, les lois cinétiques du pseudo-premier-ordre et celle de pseudo-second- ordre.

V.A.2.2.1. Modèle cinétique du pseudo –premier –ordre

Le modèle cinétique du pseudo –premier –ordre peut être représenté par l'équation suivante :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_v t}{2.303} \quad (\text{V.A.3})$$

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

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

t : le temps de contact (min).

k_v : Constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1})

Si la relation est vérifiée, en portant $\text{Log}(q_e - q_t)$ en fonction du temps (figure V.A.3.), nous devons obtenir une droite de pente $-k_v$.

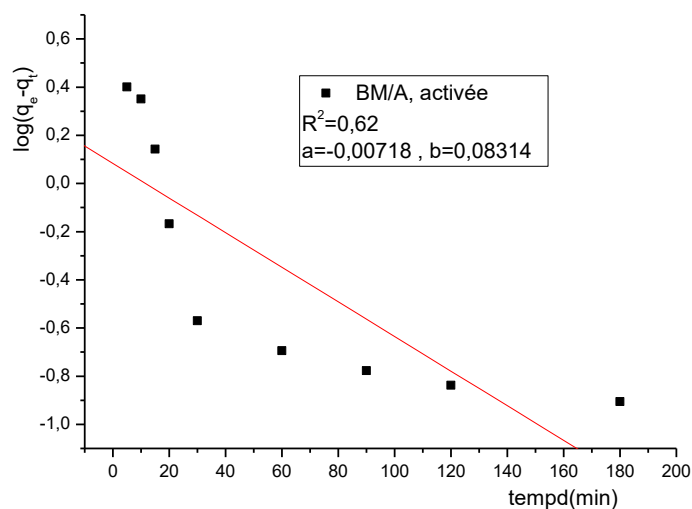


Fig. V.A.3. Détermination de la constante de vitesse du pseudo-premier-ordre de l'adsorption du BM par l'argile activée

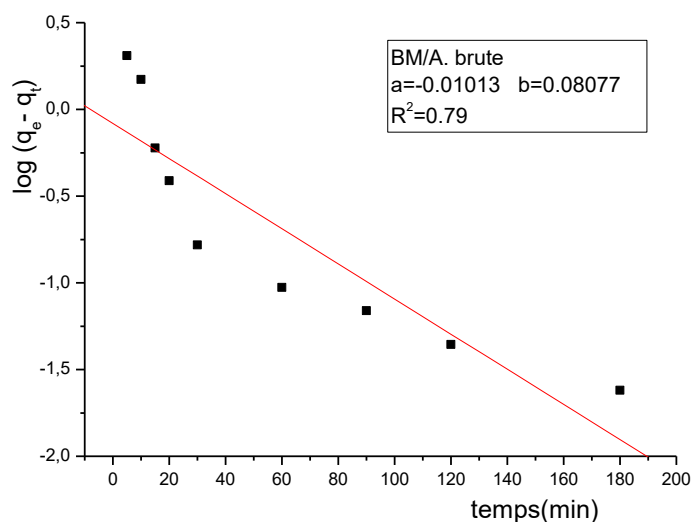


Fig. V.A.4. Détermination de la constante de vitesse du pseudo-premier-ordre de l'adsorption du BM par l'argile brute.

D'après les résultats obtenus, nous constatons que la variation de $\log(q_e - q_t)$ en fonction de temps ce n'est pas révélée très linéaire, et les Coefficients de corrélation du modèle de Lagergren ne sont pas satisfaisant pour les deux matériaux, car leurs valeurs ne dépassant pas 0,79. Ceci confirme que la cinétique ne répond pas au modèle Lagergren (cinétique pseudo-premier -ordre).

Tableau V.A.1. Constantes de vitesse de pseudo-premier-ordre

Paramètres	constantes pseudo-premier-ordre	
	Argile brute	Argile activée
K_v (g/mg min)	0,186	0.191
q_e cal (mg/g)	12.229	12.961
q_e ép _x (mg./g)	12.183	11.038
R^2	0.79	0.62

V.A.2.2.2. Modèle cinétique du pseudo –second –ordre

L'équation du modèle cinétique du second-ordre est de la forme.

$$\frac{dq}{dt} = k \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (\text{V.5})$$

La constante de vitesse k du second-ordre de la réaction d'adsorption dont la forme linéaire s'écrit.

$$1 / (q_e - q_t) = 1 / q_e + k \cdot t \quad (\text{V.6})$$

A savoir le modèle cinétique du pseudo-second-ordre, proposé par (Ho et Mc Key). Ce modèle permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible.

L'équation cinétique s'écrit :

$$\frac{dq_t}{dq_e} = k' \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (\text{V.7})$$

La constante de vitesse k' est donnée par la relation suivante :

$$t/q_t = 1/(k' \cdot q_e^2) + t/q_e \quad (\text{V.8})$$

Les constantes k et k' peuvent être déterminée à partir de la pente de la droite $1/(q_e - q_t)$ en fonction du temps (t) pour l'équation du pseudo-second-ordre et (t/q_t) en fonction du temps (t) pour l'équation du second-ordre (Figure .A.5 et Figure .A.6).

t : le temps de contact (min).

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

q_t : Quantité de colorant adsorbé à un temps (t) en (mg.g⁻¹).

t : le temps de contact (min).

k et k' : Constantes de vitesse d'adsorption respectivement pour, le pseudo-premier-ordre (min. mg.g⁻¹) et le pseudo-second-ordre (g.mg min⁻¹).

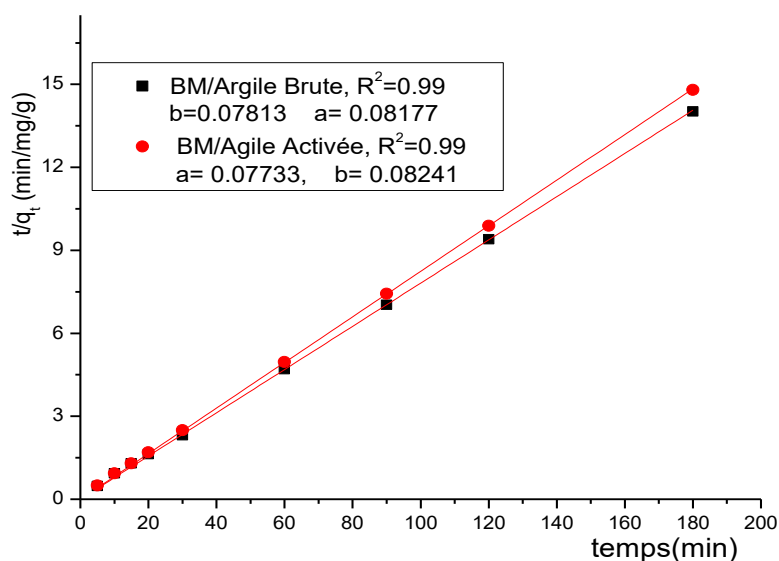


Fig. V.A.5. Détermination de la constante de vitesse du pseudo-second ordre de l'adsorption du BM par argile brute et activée.

Le tableau V.A.2 indique que la valeur du coefficient de corrélation (R^2) pour le Modèle pseudo-second ordre était plus proche à un, de même et d'après la valeur de q_e (cal) trouvée on remarque que cette valeur calculée par le modèle de pseudo-second ordre est très proche à celle déterminée expérimentalement q_e (épx). Ce que justifie encore que la cinétique d'adsorption du BM sur les deux argiles suit parfaitement le modèle du pseudo-second ordre. Plusieurs études [11-12] ont trouvées que les cinétiques d'adsorption des colorants sur les supports argileux obéissent au pseudo-second ordre.

Tableau V.A.2. Constantes de vitesse de pseudo-second ordre.

Paramètres	constantes pseudo-second ordre	
	Argile brute	Argile activée
K' (g/mg min)	0,092	0.116
q_e cal (mg/g)	12.229	12.931
q_e épx (mg./g)	12.183	11.038
R^2	0.99	0.99

V.2.3. Effet de la masse d'argile brute sur l'adsorption

L'adsorption a été effectuée par la mise en contact d'une solution de 50ml de BM dont la concentration est de 25.591mg/l avec des quantités croissantes allant de 1g/l jusqu'à 4g/l à température ambiante et au pH naturel de la solution pour les supports utilisés dans cette étude. Le mélange obtenu a été agité à l'aide d'un agitateur magnétique à une vitesse constante permet d'assurer un bon contact des mélanges et une grande homogénéisation des solutions pendant un temps de 30 min pour atteindre l'équilibre. Pour déterminer les concentrations résiduelles du BM pour les deux supports, les échantillons sont centrifugés pendant 10 min, puis les surnageant sont immédiatement dosés par un spectrophotomètre U-visible à une longueur d'onde de 664 nm pour le bleu de méthylène.

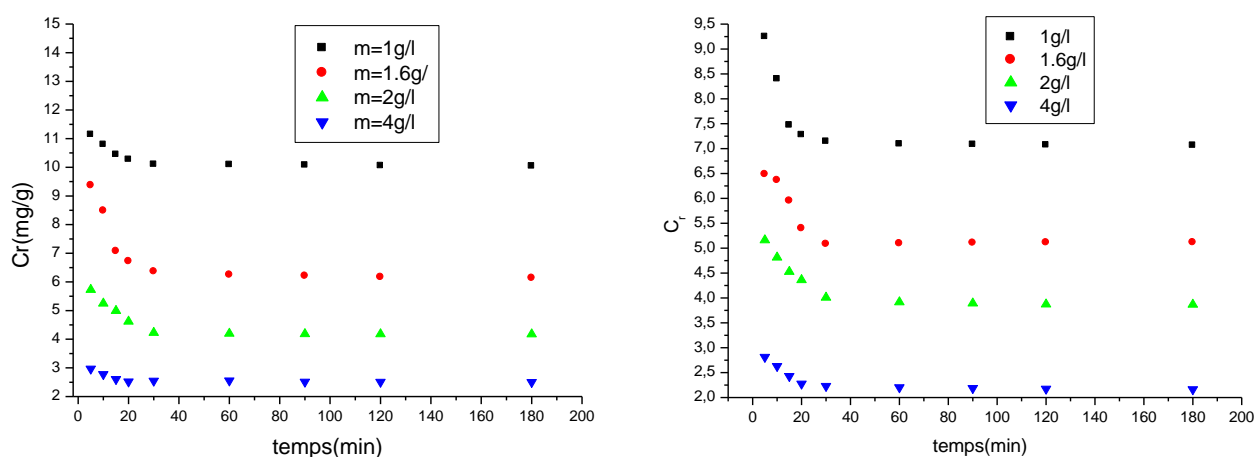


Fig. V.A.6. Effet de la masse des argiles brute et activée sur l'adsorption du BM.

Il apparaît à travers ces résultats (Figure V.A. 6) qu'une augmentation de la masse pour les deux adsorbants de 1g/l jusqu'à une valeur de 4g/l entraîne une diminution de la concentration résiduelle en colorant. Nous remarquons qu'après 30 min d'agitation la vitesse de transfert des molécules du colorant est presque nulle, cela peut être justifié par l'augmentation de nombre des sites disponibles d'adsorption (l'aire de la surface disponible) avec l'augmentation de la dose d'adsorbant ce qui a donc, pour conséquence l'augmentation de la quantité de colorant adsorbé.

V.2.4. Influence de la valeur du pH sur le milieu de l'adsorption :

Pour mieux comprendre les études d'adsorption des deux adsorbants, il est nécessaire de déterminer le meilleur pH qui favorise l'adsorption du colorant bleu de méthylène, et d'essayer d'expliquer le comportement de ce dernier dans les différents milieux (acide, neutre

et basique). Cet examen est suivi pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 12, Le pH a été ajusté soit avec de l'hydroxyde de sodium (NaOH) pour les milieux basique, soit en utilisant l'acide chlorhydrique (HCl), pour les milieux acides. Le pH est mesuré à l'aide d'un pH-mètre de type HANNA pH 210. Pour cela, dans une série de flacons nous introduisons une masse constante (80mg) de chaque adsorbant argileux, nous ajoutons le même volume (50ml) de solution de chaque colorant de même concentration (25.591 mg.g^{-1}) et de pH différent. Ces flacons sont placés sur des agitateurs magnétiques à une température ambiante pendant 30 min. Par la suite le contenu des différents flacons est centrifugé et le surnageant est analysé par UV- visible à une longueur d'onde de 664 nm pour **BM**.

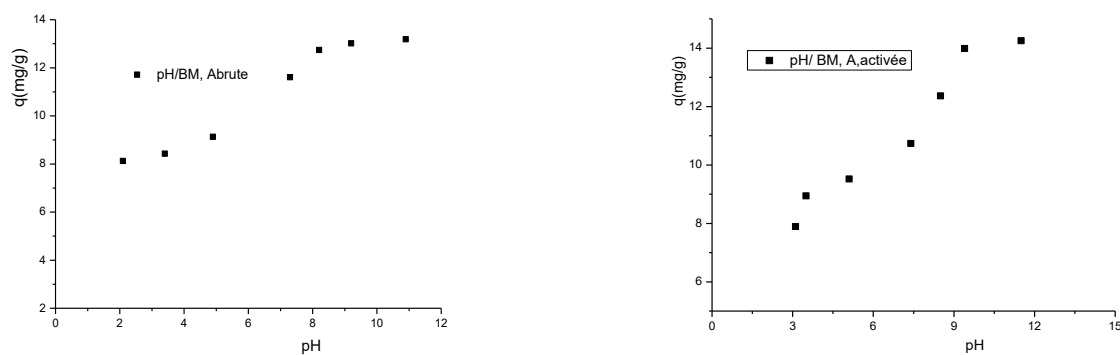


Fig. V.A. 7. Effet du pH sur l'adsorption du BM par l'argile brute et activée.

L'influence de la valeur du pH du milieu sur l'extraction du colorant bleu de méthylène, représentée sur la Figure V.A.7, indique clairement qu'en milieu acide l'élimination du colorant BM est faible par contre en milieu basique une grande rétention du colorant est observée. Cela peut être expliqué qu'en milieu basique, la charge négative domine la surface de l'adsorbant. Ainsi une attraction électrostatique existe entre les charges négatives des surfaces des adsorbants et les charges positives du colorant, la bonne adsorption et en grande majorité est due à la forte liaison N-Si ou S-Si, Cette interaction peut se faire Entre le silicium formant la majeure partie de l'argile et l'azote ou le soufre portant la charge positive du cation du BM l'ajout des cations H^+ pour baisser le pH, entraînant la neutralisation des charges négatives d'adsorbant au niveau des bords, ce qui défavorise l'adsorption du B.M cationique en milieu très acide. Des résultats semblables ont été rapportés pour l'adsorption du BM sur la Kaolinite [13].

V.2.5. Influence de la température

L'augmentation de la température peut augmenter le taux de diffusion des molécules d'adsorbat à travers la frontière extérieure de la couche et dans les pores internes de la particule d'adsorbant. En outre, modifier la température va changer la capacité à l'équilibre de l'adsorbant pour un adsorbat donnée ; plusieurs auteurs ont montré qu'une augmentation de la température peut entraîner soit une augmentation soit une diminution de la quantité adsorbée. Lorsque l'adsorption est exothermique, la quantité adsorbée diminue quand la température augmente et quand la quantité adsorbée augmente avec la température, l'adsorption est endothermique [14-16]. Une étude réalisée par Baghriche et collaborateurs [17] montre l'influence de la température sur l'adsorption d'un colorant vert de méthyle sur le charbon actif à 30 min d'agitation, ils ont remarqué que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température. L'effet de la température (figure V.A.9.) du BM sur l'argile brute et activée de la région de Tiout-Naama a été étudié pour une gamme de températures comprises entre 20 et 60 °C.

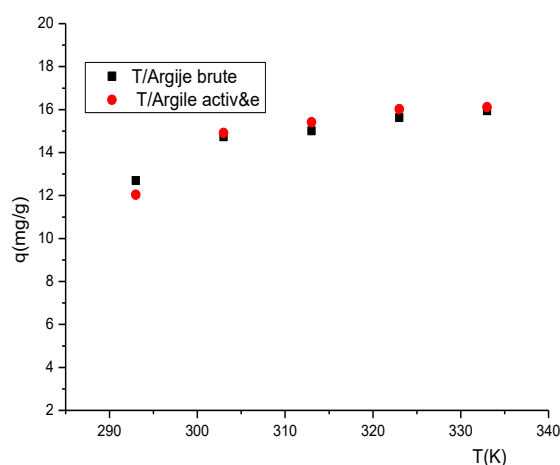


Fig. V.A. 8. Effet de la température d'adsorption du BM sur les argiles brutes et activées de la région de Tiout-Naama.

Nous constatons qu'une augmentation de la température entraîne une légère augmentation de la capacité d'adsorption pour les deux adsorbants (Figure V.A.8). Ce phénomène a été observé lors de l'adsorption des colorants basiques par du bois [18-19], aussi lors de l'adsorption du BM sur un matériau argileux de la région du sud tunisien (Gabès) [20-21].

L'adsorption dans l'intervalle de température 20- 60 °C, signifie que le processus d'adsorption du colorant par l'argile est endothermique.

V.2.5.1. Détermination des paramètres thermodynamique

La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. La chaleur d'adsorption ΔH est donnée par la relation de Gibbs Helmholtz.

$$\text{L'équation} \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{V.9})$$

$$\text{et la relation de Vant'Hoff} \quad \Delta G = -RT \ln K_c \quad (\text{V.10})$$

$$\text{Nous permet aboutir à l'équation suivante} \quad \ln K_c = \Delta S/R - \Delta H/RT \quad (\text{V.11})$$

$$\text{Avec} \quad Kc = q_e/C_e \quad (\text{V.12})$$

Est défini comme étant le rapport de la quantité du colorant fixé par le support sur la quantité du colorant résiduelle.

K_C : constante de distribution de sorption

Le coefficient de distribution de sorption Kc est défini comme étant le rapport de la quantité de colorant fixée q_e (mg g^{-1}) sur la quantité du colorant restante en solution (mg cm^{-3}).

ΔG : l'enthalpie libre (joule.mole^{-1}).

ΔH : l'enthalpie (joule.mole^{-1}).

ΔS : l'entropie ($\text{joule.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

T : Température absolue ($^{\circ}\text{K}$).

R : est la constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ joule.mole}^{-1}\text{K}^{-1}$)

C_e : concentration à l'équilibre du colorant (mg.g^{-1}).

q_e : quantité du colorant adsorbé (mg.g^{-1}).

$$\text{Le tracé de la droite} \quad \ln K_c = f(1/T) \quad (\text{V.13})$$

Nous permet d'obtenir les paramètres thermodynamiques ΔH (pente de la droite) et de ΔS (ordonnée à l'origine). Les résultats sont représentés dans le tableau 3.

Tableau. V.A.3. paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BM sur les deux adsorbants.

adsorbant	colorant	T(°C)	ΔG (Kj/mole)	ΔH (Kj/mole)	ΔS (J/mole .K)	R ²
Argile brute	BM	20	-2.90	4.58	24.96	0.92
		30	-2.98	-	-	
		40	-3.23	-	-	
		50	-3.48	-	-	
		60	-3.72	-	-	
Argile activée	BM	20	-3.36	24.44	93.18	0.93
		30	- 4.00	-	-	
		40	- 4.60	-	-	
		50	- 6.41	-	-	
		60	- 6.79	-	-	

D'après les paramètres thermodynamiques trouvés (Tableau. V.A.3) nous constatons que la valeur de l'enthalpie ΔH du système est positive ce qui indique que le processus d'adsorption sur les deux types de support est endothermique, la faible valeur de cette chaleur (<40Kj/mole) montre qu'il s'agit une adsorption de type chimique. La valeur positive de ΔS montre l'affinité de l'adsorbant vis-à-vis du colorant. Les valeurs de ΔG négatives indiquent que l'adsorption se fait par un processus spontanée et favorable.

V.2.6. Effet de la concentration du colorant sur l'adsorption par l'argile brute et activée :

L'effet de la variation de la concentration initiale du BM permet de déterminer les isothermes d'adsorption de cette molécule sur les deux adsorbants.

L'adsorption du colorant organique, BM sur l'argile brute et activée de Tiout-Naama est réalisée en mettant en contact une solution de colorant de concentration initiale C_0 variant de 10 à 250 mg.l⁻¹ mg/l du colorant avec une masse de 80mg pour chaque adsorbant, au pH naturel de la solution et à température ambiante. La suspension obtenue est centrifugé pendant 15 min sous une vitesse de 2500 tr.min⁻¹, La quantité de colorant non adsorbé dans la solution est ensuite analysée par spectrophotométrie. Les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure V.A.9, 10.

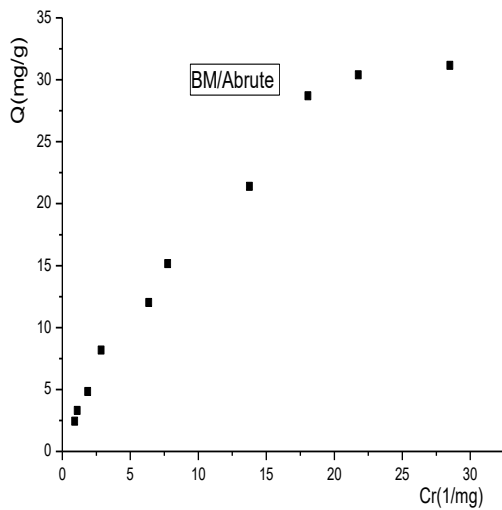


Fig. V.A.9. Isotherme d'adsorption du BM sur l'argile brute.

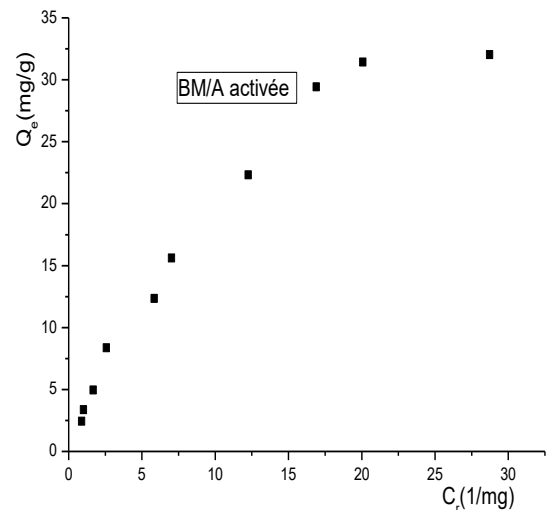


Fig. V.A.10. Isotherme d'adsorption du BM sur l'argile activée

Le processus de rétention est réellement influencé par la concentration initiale. L'augmentation de cette dernière engendre une élévation de la quantité adsorbée du colorant. D'après les figures précédentes, nous remarquons que La capacité d'adsorption du BM sur les deux supports augmente remarquablement avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant et il continue à augmenter jusqu'à l'apparition d'un plateau indiquant la saturation. Ceci peut être expliqué par l'épuisement de tous les sites actifs qui existent au niveau de la surface de nos supports, un comportement similaire a été obtenu dans le cas de l'adsorption du BM sur une la bentonite activée, aussi sur différents types d'argiles kaolinitiques et sur des Fibres de Cotton [22-23].

Ces isothermes de type L dans la classification de Giles, ce type d'isothermes est associé habituellement à une adsorption ionique en solution (par exemple, cations du métal et colorants ioniques) avec une faible compétition avec les molécules du solvant.

V.2.7. Modélisation de l'isotherme d'adsorption

Un grand nombre de modèles présentant la relation à l'équilibre entre la quantité adsorbée à la surface du solide q_e et la concentration du soluté en solution C_e a été développé par différents chercheurs, la plupart de ces isothermes ont été d'abord proposées en phase gaz puis adaptées aux phénomènes en phase liquide. Nous avons présenté les principaux modèles couramment utilisés dans la littérature. Parmi les modèles présentant la relation à l'équilibre entre la

quantité adsorbée à la surface du solide q_e et la concentration du soluté en solution C_e , deux d'entre eux sont les plus utilisées : le modèle de Langmuir et le modèle Freundlich, données par les équations suivantes: d'adsorption avec la quantité adsorbée. Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites d'adsorption. Contrairement au modèle de Langmuir, l'équation de Freundlich ne prévoit pas de limite supérieure à l'adsorption ce qui restreint son application aux milieux dilués. En revanche, ce modèle admet l'existence d'interaction entre les molécules adsorbées.

V.2.7.1. 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 du solide.

Elle se présente sous la forme
$$Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{V.14})$$

K_F : Coefficient de distribution de Freundlich relatif à la capacité de l'adsorbant (l.g^{-1}).

$1/n$: Constante de Freundlich caractérisant l'affinité de l'adsorption.

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

$$\ln(Q_e) = \ln K_F + (1/n) \cdot \ln C_e \quad (\text{V.15})$$

Il s'agit de l'équation d'une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_F$. 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 étudié.

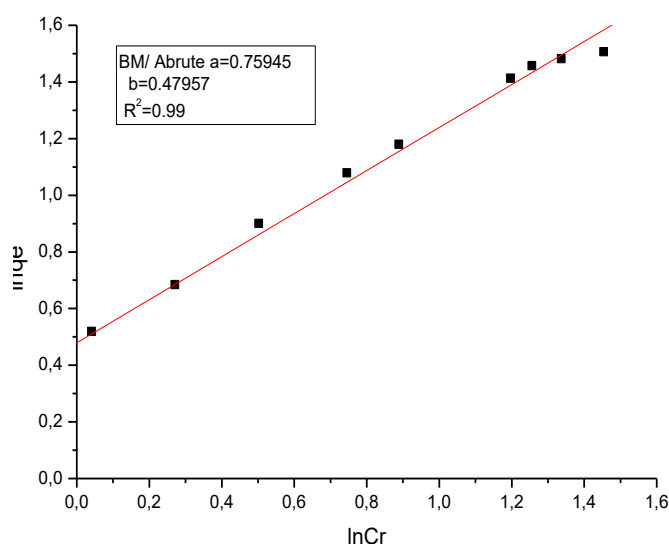


Fig.V.A.11. Modélisation d'isotherme d'adsorption du BM par l'argile brute selon le modèle de Freundlich.

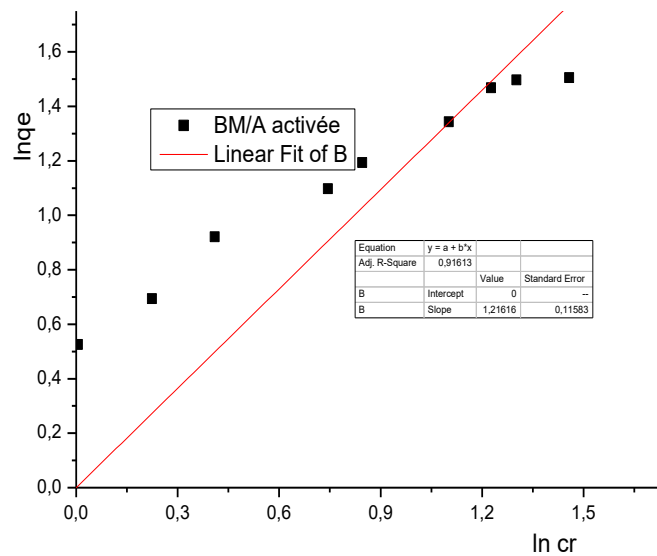


Fig.V.A.12. Modélisation d'isotherme d'adsorption du BM par l'argile activée selon le modèle de Freundlich

V.2.7.2. Modèle de Langmuir

La théorie a été proposée en 1918. Langmuir fut le premier à proposer une relation entre la quantité d'un gaz adsorbé et sa pression d'équilibre. C'est un modèle simple et largement utilisé et il est basé sur les hypothèses suivantes :

- Le solide adsorbant présente une capacité d'adsorption limitée (q_{max}).
- Les sites actifs ne peuvent complexer qu'une seule molécule de soluté (adsorption monocouche).
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.
- Les sites d'adsorption sur la surface solide sont homogènes.
- Le nombre total de sites d'adsorption est constant indépendant de la température et du taux de recouvrement de la surface.

Le modèle de Langmuir est représenté par la relation suivante:

$$q_e = q_{max} \cdot bC_e / (1 + bC_e). \quad (\text{V.A.16})$$

Avec : q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) la quantité adsorbé à l'équilibre, q_{max} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) capacité maximal d'adsorption et la valeur b ($\text{l} \cdot \text{mg}^{-1}$) représente le rapport des constantes de vitesses d'adsorption et de désorption.

La linéarisation d'équation de Langmuir donne l'équation suivante :

$$1/q_e = 1/q_{max} + \frac{1}{b} \cdot \frac{1}{C_e} \tag{V.A.17}$$

L'exploitation de la formule $q_e = f(C_e)$ sous sa forme linéaire de Freundlich et également celle de Langmuir nous a permis de déduire les principaux paramètres caractérisant chaque modèle.

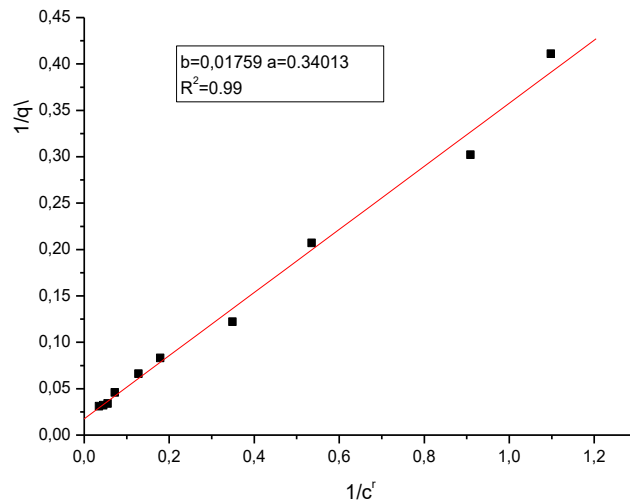


Fig. V.A.13. Modélisation d'isotherme d'adsorption du BM par l'argile brute selon le modèle de Langmuir.

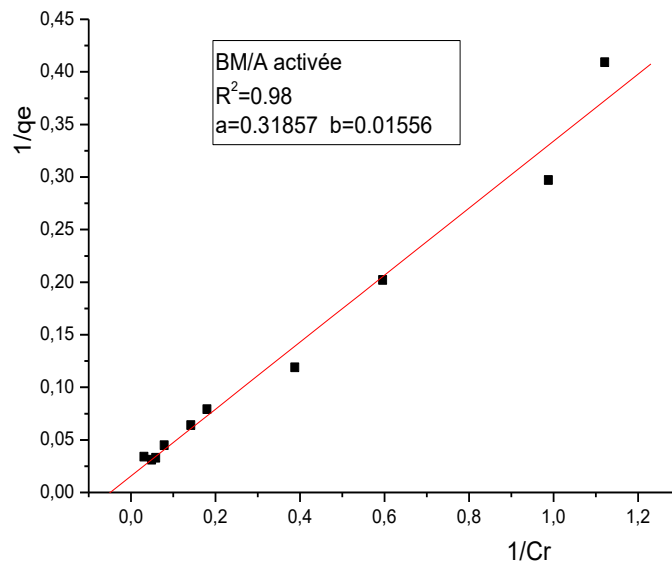


Fig. V.A.14. Modélisation d'isotherme d'adsorption du BM par l'argile activée selon le modèle de Langmuir.

D'après les figures V.A.13 et V.A.14, nous remarquons que la linéarisation des l'isothermes d'adsorption du BM par l'argile brute et activée est satisfaisante avec de bons coefficients de corrélation.

Les valeurs numériques de K_F et de $1/n$ de Freundlich calculées respectivement, a partir de l'intersection avec l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite pour l'argile brute et l'argile activée, la valeur numérique de $1/n = 0.79$ pour l'argile brute et 0,65 pour l'argile activée indiquent que l'adsorption est favorable [24].

On constate aussi pour le modèle de Langmuir que le coefficient de corrélation R^2 ($R^2 = 0,99$) est très proche de un pour l'argile brute et activée. Cette bonne corrélation entre les données d'adsorption et le modèle de Langmuir indique la nature homogène de la surface de l'argile brute et activée [25]. Les valeurs (q_{max} et b) ont été obtenues, respectivement, a partir de l'intersection avec l'ordonnée a l'origine et la pente de la droite $Ce/qe = f(Ce)$.

Les capacités maximales d'adsorption sont, respectivement, de 56.85 mg.g^{-1} et 64.267 mg.g^{-1} pour l'argile brute et activée respectivement.

Nous pouvons dire que les modèles de Langmuir et de Freundlich expriment d'une manière adéquate les données expérimentales de l'adsorption du BM par les deux adsorbants. Les valeurs obtenues résumées dans le Tableau V.A.4, confirment la tendance observée précédemment.

Tableau V.A.4 : constantes des modèles de Langmuir et de Freundlich

Paramètres	Langmuir		Freundlich	
	Argile brute	Argile activée	Argile brute	Argile activée
q_{max} (mg/g)	56.850	64.267	-	-
R^2	0.99	0.98	0.99	0.97
b	2.94	3.13	-	-
$1/n$	-	-	0.759	0.65
$\log K$	-	-	0.479	0.412

Références bibliographiques

- [1]. Z. Yaneva, B. Koumanova, *Journal of Colloid and Interface Science*, 293, 303, (2006).
- [2]. J. Charpin, B. Rasneur, *Technique de l'ingénieur P1050*, (1987).
- [3]. S. Aerdizzone, G. Gabrielli, P. Lazzari, *Colloid Surf.* 76,149-157, (1993).
- [4]. S. GUIZA.Élimination d'un colorant par adsorption *Ann. Chim. Sci.Mat*, 25, pp.615-626, (2000).
- [5]. B. Benguella, A. Yacouta-Nour / *C. R. Chimie* 12 ,762-771, (2009).
- [6]. A.R. Dinc,er, Y. Guines, N. Karakaya, *Journal of Hazardous Materials*, 141,529, (2007).
- [7]. Ghosh d., Bhattacharyya K.G. Adsorption of metylene bleu on kaolinite. *Applied Clay Science*, 20, 295-300. (2002).
- [8]. H. M. Asfour, O.A. Fadali., M. Nassar, M. S. El Guendi., *Equilibrium Studies on Adsorption of Basic Dyes on Hardwood*, *J. Chem. Tech. Biotech.*, 35, 21-27, (1985).
- [9]. M. Bagane, S.Guiza .Élimination d'un colorant par adsorption *Ann. Chim. Sci. Mat*, 25, pp. 615-626, (2000).
- 10]. B. Benguella, A. Yacouta-Nour / *C. R. Chimie* 12 ,762-771, (2009).
- [11]. A.R. Dinc,er, Y. Guines, N. Karakaya, *Journal of Hazardous Materials*, 141,529, (2007).
- [12]. Z. Yaneva, B. Koumanova, *Journal of Colloid and Interface Science*, 293, 303, (2006).
- [13]. Ghosh d., Bhattacharyya K.G. Adsorption of metylene bleu on kaolinite. *Applied Clay Science*, 20, 295-300. (2002).
- [14]. H. M. Asfour, O.A. Fadali., M. Nassar, M. S. El Guendi., *Equilibrium Studies on Adsorption of Basic Dyes on Hardwood*, *J. Chem. Tech. Biotech.*, 35, 21-27, (1985).
- [15]. Mohamed BaGANE, Sami GUIZA Élimination d'un colorant par adsorption *Ann. Chim. Sci. Mat*, 25, 615-626, (2000).
- [16].C Kaewprasit., Hequet E., Abidi N., Gurlot J.P. Application of Methylene Blue Adsorption to Cotton Fiber Specific Surface Area Measurement: Part I. Methodology. *The Journal of Cotton Science*, 2, 164-173, (1998).
- [17] O. Baghriche K. Djebbar T. Sehili , *Etude cinétique de l'adsorption d'un colorant cationique (vert de méthyle) sur du charbon actif en milieu aqueux. Thèse de Doctorat Université Mentouri Constantine, Algérie*, (2008).
- [18]. Z. Dali-Youcef et al. / *C. R. Chimie* 9, 1295–1300, (2006).
- [19] F. Kaoua, A. Gaid, H. Ait Amar, *Cinétique d'adsorption du bleu de méhylène sur différents types d'argiles kaolinitiques*, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, N°4, 581-587, (1987).

- [20] F. Perche. Adsorption de polycarboxylates et de lignosulfonates sur poudre modèle et ciment. Thèse de Doctorat, Université de Lausanne, Suisse , **(2004)**.
- [21] M. Dogan; M. Alkan; O. Demirbas; Y.Ozdemir; C. Ozmetin, Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solutions, J Chem. Eng. 124 89–101 **(2006)**.
- [22] H. M. Asfour, O.A. Fadali., M. Nassar, M. S. El Guendi., Equilibrium Studies on Adsorption of Basic Dyes on Hardwood, J. Chem. Tech. Biotech., 35, 21-27, **(1985)**.
- [23] C.A.P. Almeida et al. Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay. Journal of Colloid and Interface Science, **(2008)**.
- [24] A.L. Cazetta et al. NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. Chemical Engineering Journal , 174, 117– 125, **(2011)**.
- [25] N. Gupta et al. Adsorption studies of cationic dyes onto Ashoka (Saraca asoca) leaf powder. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 43, 604–613, **(2012)**.

Partie B

*Adsorption du Méthyle Orange sur
L'argile brute et activée*

Introduction

L'objectif de cette partie de ce chapitre est d'évaluer l'aptitude de l'argile de la région de Tiout sud-ouest algérien qui est un adsorbant naturel et disponible utilisé à l'état brut (sans traitement préalable, taille des particules $< 80 \mu\text{m}$) et à l'état activée par l'acide sulfurique à l'enlèvement d'un colorant anionique MO.

Le processus d'adsorption d'un soluté par un solide est un phénomène très complexe dont la cinétique d'adsorption est fortement influencé par plusieurs paramètres liés à l'état du solide et aux conditions physico-chimiques dans lesquelles l'adsorption est réalisée. Parmi ces paramètres, nous avons étudié l'influence du temps de contact, la dose de l'adsorbant, la concentration initiale du MO, le pH de la solution, l'étude thermodynamique, Aussi différents modèles sont appliqués pour la description des résultats expérimentaux des cinétiques et des isothermes de sorption.

V.B. Adsorption du MO sur l'argile brute et argile activée

L'étude cinétique de l'adsorption du MO sur l'argile brute et activée de la région de Tiout-Naama à été réalisée selon le même protocole expérimental que celui effectué dans le cas de l'étude cinétique de l'adsorption du bleu de méthylène sur les mêmes supports.

V.B.1 Caractéristiques physico-chimiques du MO

Les aminoazobenzène sont protonés en fonction du pH aussi bien sur le groupe amino que sur l'azote-b du groupe azo. Pour les hydroxyazoïques, c'est le groupe OH^- qui est impliqué dans un équilibre acide-base. Lorsque les colorants fixent des protons, les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ sont déplacées et la coloration de la solution change. Cette faculté de changer de couleur en fonction du pH fait que les colorants azoïques sont souvent utilisés comme indicateurs colorés dans des réactions de dosage acido-basique (figure V.B.1).

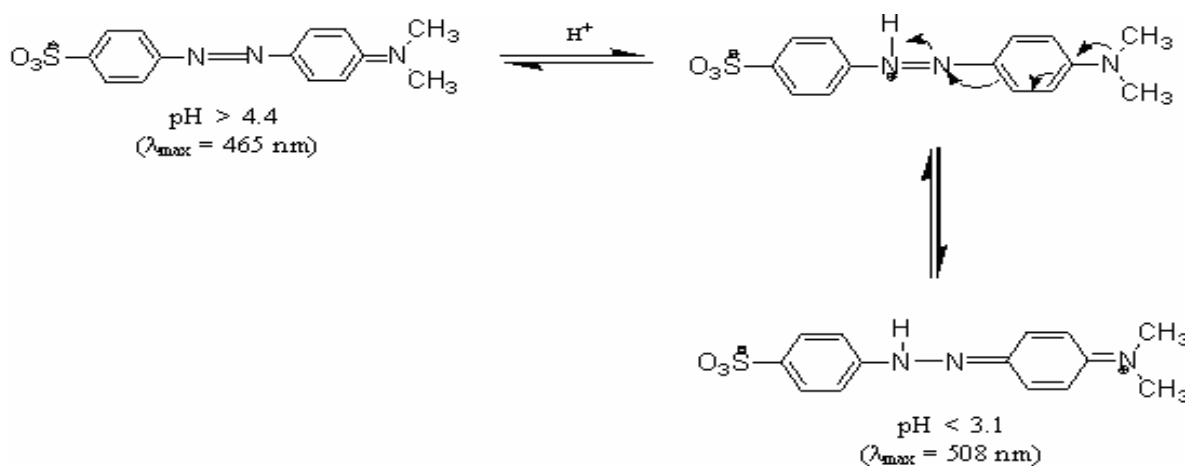


Fig. V.B.1. Utilisation du MO comme indicateur coloré dans les titrages acido-basiques.

V.B.2. Expériences d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc....) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules, le constituant ...). La quantité adsorbée est déterminée à l'aide d'un bilan de matière :

Pour étudier la cinétique d'adsorption du colorant OM sur les deux adsorbants, nous avons mis en contact à température ambiante, un volume de 50 ml de solution contenant le colorant de concentration 26.186 mg.L^{-1} avec une quantité de 80 mg d'adsorbant dans des flacons de **100 mL**. Au pH naturel de la solution, sous une vitesse d'agitation de 450 tr.min^{-1} , pendant des intervalles de temps différents, puis centrifugé a 2500 tr.min^{-1} pendant **15 min**, la concentration résiduelle du colorant a été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-VIS de type SHIMADZU. UV mini-1240 à une longueur d'onde de 464 nm pour le MO.

La quantité adsorbée est donnée par la relation suivante :

$$q_t = (C_0 - C_r) \cdot V/m \quad (\text{V.B.1})$$

Où les paramètres suivants représentent:

q_t : Quantité de colorant par unité de masse mg/g

C_0 : Concentration initiale mg.L^{-1} .

C_r : Concentration résiduelle à l'équilibre mg.L^{-1} .

V Volume de l'adsorbat L.

m : Masse de l'adsorbant g.

Les résultats obtenus sont illustrés sur la (Figure 3).

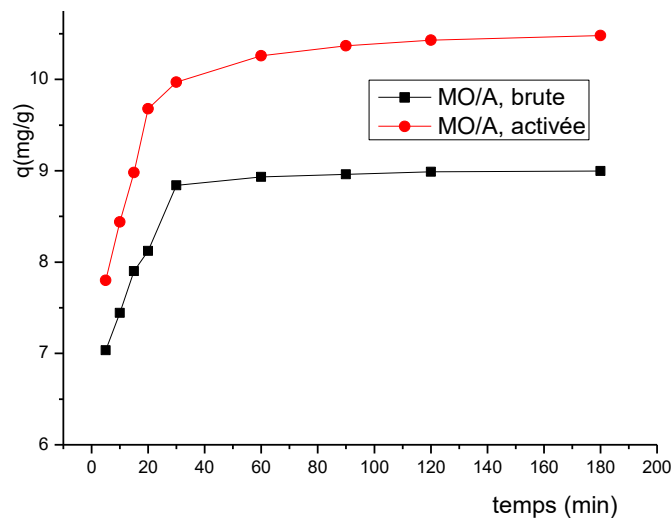


Fig. V.B.2. Cinétique d'adsorption de MO sur les argiles étudiées.

D'après les courbes de la figure. **V.B.2.**, on remarque que les cinétiques d'adsorption du MO sur les deux argiles étudiées présentent les mêmes allures dès les premières minutes de contact, la cinétique d'adsorption du MO sur les deux adsorbants, montre que la vitesse d'adsorption est rapide en début du processus et devient de plus en plus lente au cours du temps d'agitation pour atteindre l'équilibre. L'étape rapide est probablement due à l'abondance et la disponibilité des sites actifs sur les deux adsorbants et avec la progression d'occupation et la saturation de ces sites, l'adsorption devient moins efficace. L'équilibre est atteint dans moins de **40 min**. Le MO s'adsorbe sur les deux matrices avec presque la même cinétique avec une différence dans leur capacité d'adsorption, ceci est expliqué par la différence entre les argiles testées du point de vue leur surface spécifique qu'elles développent. La capacité de rétention du MO sur l'argile brute est inférieure à celle obtenue avec l'argile activée. Un comportement similaire a été obtenu dans le cas de l'adsorption des colorants acides sur un matériau argileux naturel et modifié [1-2].

V.B.2.1 Ordre Cinétique

Dans le but de décrire la cinétique d'adsorption. Nous avons utilisé dans cette étude, les lois cinétiques du pseudo- premier-ordre proposé par Lagergren et celle de pseudo-second- ordre de Ho et Mc Kay. Ces modèles mathématiques ont été choisis d'une part pour leurs

simplicités et d'autre part par son application dans le domaine d'adsorption des composés organiques sur les différents adsorbants.

- Pour le premier ordre : la constante de vitesse k_v est donnée par la relation suivante :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_t - \frac{k_v t}{2.303} \quad (\text{V.B.2})$$

- Pour le pseudo-second-ordre, la constante de vitesse k' dont l'équation cinétique sous la forme linéaire s'écrit :

$$t/q_t = 1/(k' \cdot q_e^2) + t/q_e \quad (\text{V.B.3})$$

Avec :

q_e et q_t : en ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) sont respectivement les quantités de colorant adsorbées à l'équilibre et a un temps (t)

t : le temps de contact (min).

k_v et k' : Constantes de vitesse d'adsorption respectivement pour le pseudo-premier-ordre (min^{-1}) et le pseudo- second- ordre (g min/mg).

Les constantes k' et k_v peuvent être déterminées à partir de la pente de la droite $\text{Log}(q_e - q_t)$ en fonction du temps (t) pour les équations de pseudo-premier-ordre et de pente de la droite t/q_t en fonction du temps (t) représentées respectivement sur la Figure V.B.3. et la Figure V.B.4. Pour les équations de pseudo-second-ordre représentées respectivement sur les Figures V.B.5. et V.B.6.

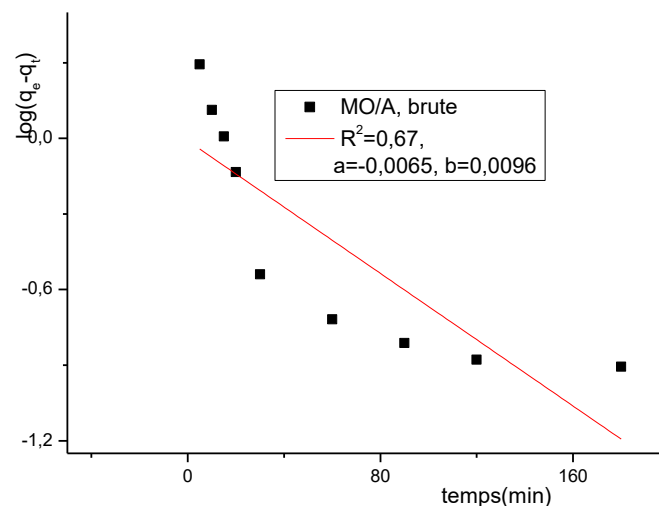


Fig. V.B.3. Détermination de la constante de vitesse du premier ordre de l'adsorption du MO par l'argile brute

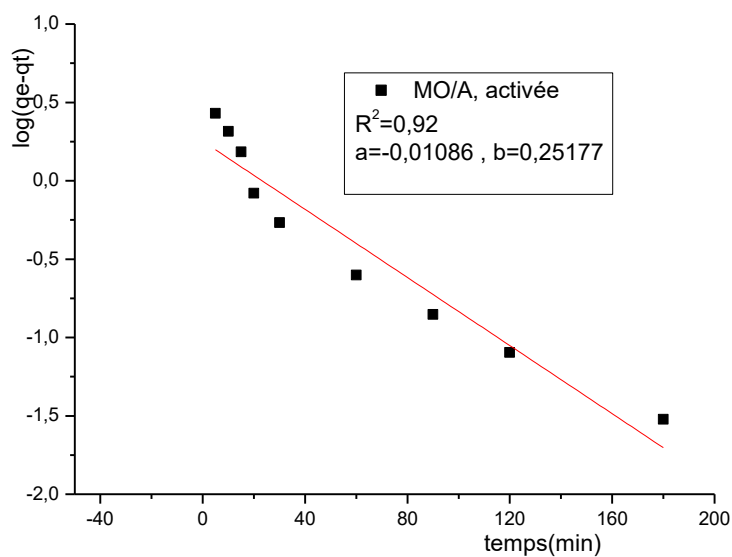


Fig. V.B.4. Détermination de la constante de vitesse du premier ordre de l'adsorption du MO par l'argile activée.

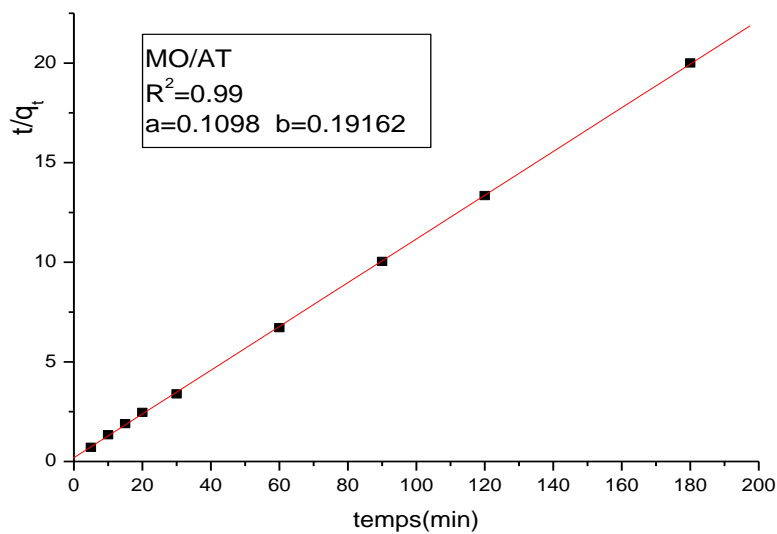


Fig. V.B.5. Détermination de la constante de vitesse du pseudo-second - ordre de l'adsorption du MO par l'argile brute.

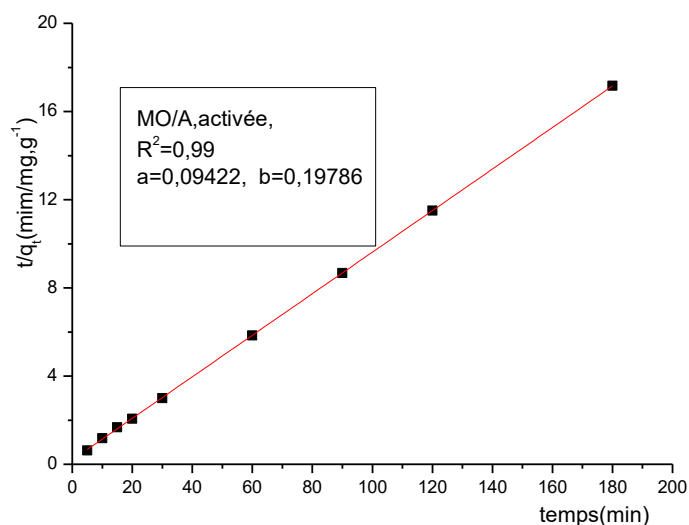


Fig. V.B.6. Détermination de la constante de vitesse du pseudo-second - ordre de l'adsorption du MO par l'argile activée.

L'ensemble des paramètres cinétiques déterminés à partir de ces droites sont rassemblés dans le (tableau V.B.1.) qui indique, que la valeur du coefficient de corrélation (R^2) pour le modèle du pseudo-second-ordre était plus proche à un que celui du modèle du pseudo-premier-ordre, de même, et d'après les valeurs de q_e citées dans le même tableau, nous remarquons que les valeurs calculées par le modèle pseudo-second- ordre sont très proche de celles déterminées expérimentalement pour les deux adsorbants, ce que justifié encore que le modèle du pseudo-second-ordre donne une meilleure description de la cinétique d'adsorption du MO par rapport au modèle du pseudo-premier-ordre. Plusieurs études ont montrées que les cinétiques d'adsorption des colorants anioniques sur les supports argileux obéissent aux modèles pseudo-seconde- ordre [3-4].

Tableau V.B.1. Constantes de vitesse de pseudo-premier-ordre et pseudo-second-ordre

Paramètres	Constantes pseudo-premier-ordre		Constantes pseudo-second-ordre	
	Argile brute	Argile activée	Argile brute	Argile activée
K' (g/mg min)	-	-	0.350	0.04
K_v (g/mg min)	0,015	0.025	-	-
$q_{e\text{ cal}}$ (mg.g ⁻¹)	-	-	9.107	10.59
$q_{e\text{ épX}}$ (mg.g ⁻¹)	-	-	9.141	10.61
R^2	0.65	0.92	0.99	0.99

V.B.3. Effet de la masse d'argile brute sur l'adsorption du MO

L'adsorption a été effectuée par la mise en contact d'une solution de 50 mL de MO dans la concentration et de 26.187 m.L^{-1} avec des quantités croissantes allant de 1g/l jusqu'à 4g/l à température ambiante et au pH naturel de la solution pour les deux supports utilisés dans cette étude. Le mélange obtenu a été agité à l'aide d'un agitateur magnétique à une vitesse constante permet d'assurer un bon contact des mélanges et une grande homogénéisation des solutions pendant un temps de 40 min pour atteindre l'équilibre. Pour déterminer les concentrations résiduelles du MO pour les deux supports, les échantillons sont centrifugés pendant 10 min, puis les surnageant sont immédiatement dosés par un spectrophotomètre U-visible à une longueur d'onde de 464 nm pour le MO. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 6.

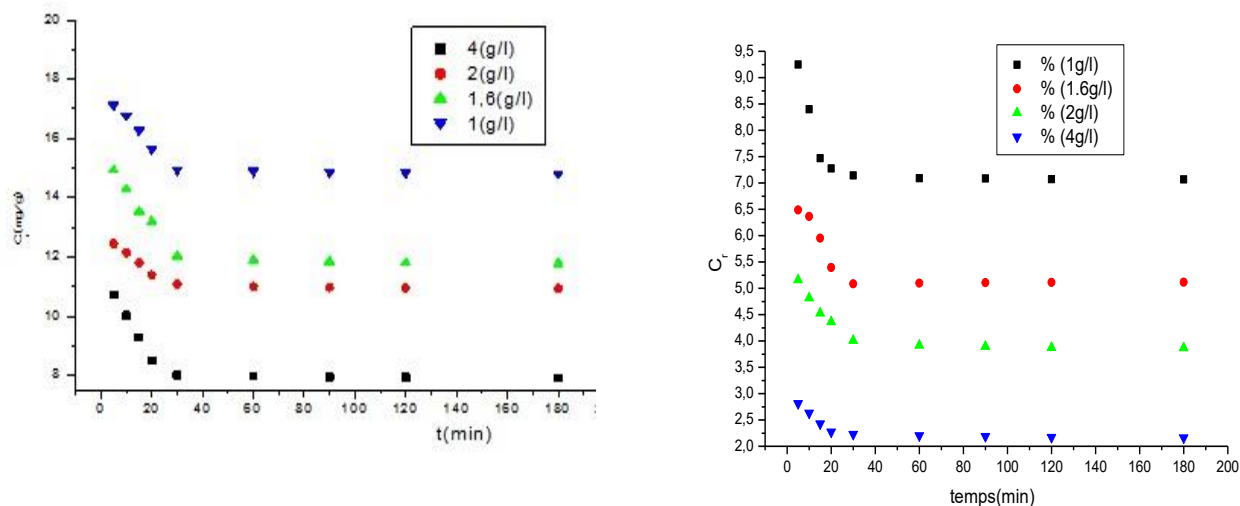


Fig. V.B.7. Effet de la masse d'argile brute et activée sur l'adsorption MO.

Il apparait à travers des graphes des figures V.B.7, nous remarquons qu'une augmentation de la masse d'argile de 1g/l jusqu'à une valeur de 4g/l, entraîne une diminution de la concentration résiduelle en colorant pour les deux adsorbants. La cinétique d'adsorption devient de plus en plus rapide en augmentant la masse d'argile jusqu'à une valeur de 6 g. Au-delà de 60 min, la vitesse de transfert de matière est pratiquement nulle. En outre, la vitesse de transfert de matière est proportionnelle au gradient de concentration ainsi qu'à la surface d'échange. Puis que la concentration initiale en colorant est constante. Une augmentation de la masse d'argile en solution accroît la surface de transfert et la vitesse d'adsorption [5-6].

V.B.4. Effet de la température

La température est un paramètre très considérable dans le processus d'adsorption. Elle a deux effets importants : [7]

- Elle augmente la vitesse de diffusion des molécules d'adsorbât à travers la couche limite externe et à l'intérieur des pores des particules de l'adsorbant en diminuant la viscosité de la solution.
- Elle augmente aussi la solubilité de l'adsorbât.

Pour étudier l'influence de ce paramètre sur le processus d'adsorption, des expériences ont été réalisées à différente température allant de 20 à 60°C, avec une masse constante $m=80$ mg pour chaque adsorbant, un volume $V= 50$ mL de la solution du colorant de concentration initiale 26.187 mg.L^{-1} a été ajouté à chaque adsorbant, à pH naturel de la solution, le mélange obtenu a été agité à l'aide d'un agitateur magnétique à une vitesse constante pendant 30 min.

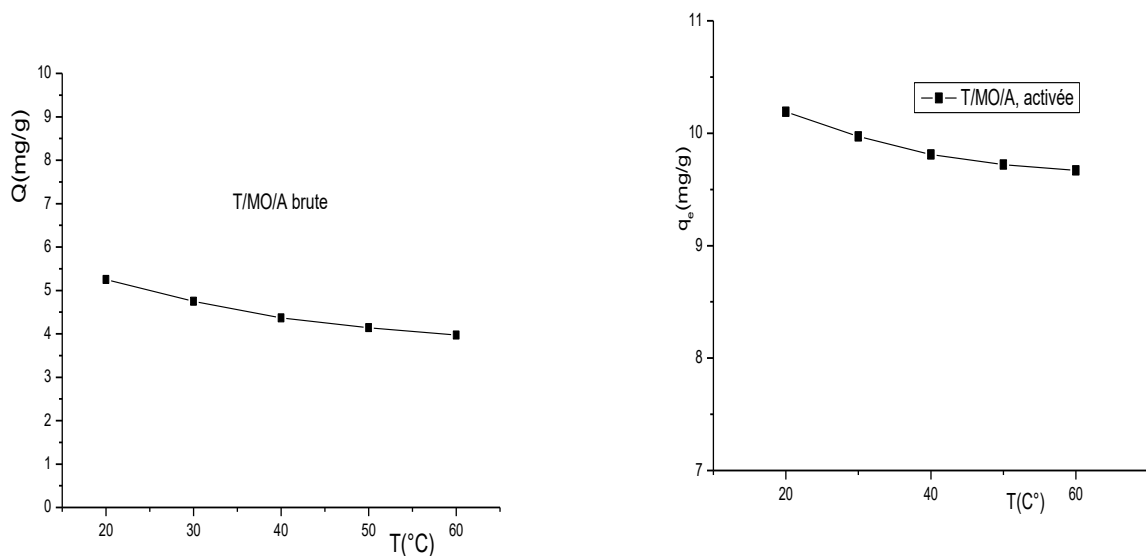


Fig. V.B.8. Effet de la température sur l'adsorption du MO par les argiles brutes et activées de la région de Tiout-Naama.

D'après les courbes du graphe V.B.8., nous constatons qu'une augmentation de la température de 20 à 60 °C induit une diminution de la capacité d'adsorption du colorant. Ce qui entraîne une déstabilisation des forces physiques mise en jeu et ce qui explique aussi

que le processus d'adsorption est probablement endothermique que l'adsorption est favorable à température ambiante [8-9].

V.B.4.1 Détermination des paramètres thermodynamique

Dans le cas d'une réaction d'adsorption de molécules sur une surface, l'énergie de Gibbs est composée de deux termes, un terme enthalpique (H) qui exprime les énergies d'interactions entre les molécules et la surface absorbante, et un terme entropique (S) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface. L'importance relative des deux termes dépend du système adsorbat-adsorbant envisagé. La faisabilité d'une réaction est définie par ΔG (kJ mol^{-1}), qui correspond à la variation d'enthalpie libre ou autrement dit, la variation d'énergie à pression constante. Un système thermodynamique évolue toujours spontanément vers un niveau énergétique plus bas. Pour qu'une réaction soit réalisable isolément, la condition est donc que ΔG soit négatif.

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$). La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

L'équation
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{V.B.4})$$

et la relation de Vant'Hoff
$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (\text{V.B.5})$$

Nous permet aboutir à l'équation suivante
$$\ln K_d = \Delta S/R - \Delta H/RT \quad (\text{V.B.6})$$

Avec
$$Kc = q_e/C_e \quad (\text{V.B.7})$$

Est défini comme étant le rapport de la quantité du colorant fixé par le support sur la quantité du colorant résiduelle.

K_c : constante de distribution de sorption

ΔG : l'enthalpie libre (J.mol^{-1}).

ΔH : l'enthalpie (J.mol^{-1}).

ΔS : l'entropie ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

T : Température absolue ($^{\circ}\text{K}$).

R : est la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)

C_e : concentration a l'équilibre du colorant (mg.g^{-1}).

q_e : quantité du colorant adsorbé (mg.g^{-1}).

Le tracé de la droite $\ln K_c = f(1/T)$ représentée par la figure V.B.9. Nous permet d'obtenir les paramètres thermodynamiques ΔH (pente de la droite) et de ΔS (ordonnée à l'

origine). Les résultats expérimentaux, à partir de l'équation (V.B.6) sont représentés dans le tableau V.B.2.

Tableau V.B.2. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du MO sur l'argile brute et activée.

Adsorbant	Colorant	T (°C)	ΔH (j/mole)	ΔS (J/mole .K)	ΔG (Kj/mole)	R^2
Argile brute	MO	293	2241	-6.862	-4.251	0,98
		303	-	-	-4.320	
		313	-	-	-4.388	
		323	-	-	-4.457	
		333	-	-	-4.526	
Argile activée		293	1030.52	3.35	-1.06	0.98
		303	-	-	-1.05	
		313	-	-	-1.04	
		323	-	-	-1.05	
		333	-	-	-1.06	

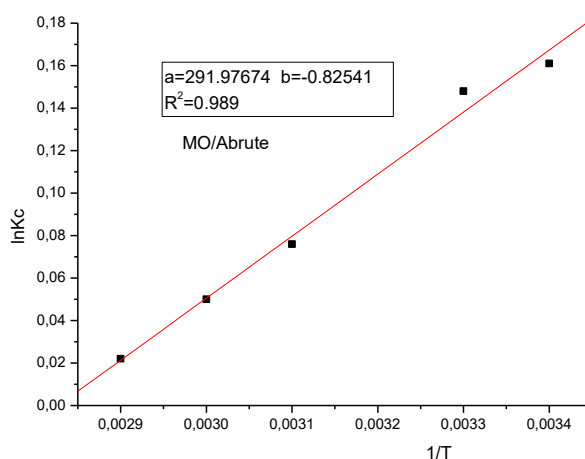


Fig. V.B.9. Détermination d'enthalpie et de l'entropie de l'adsorption du MO sur l'argile brute.

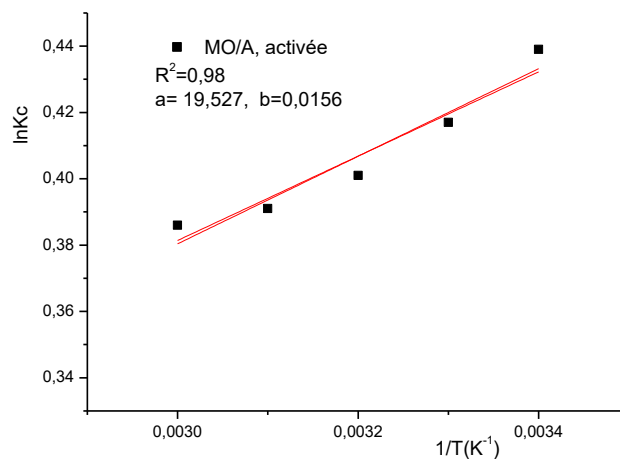


Fig. V.B.10. Détermination d'enthalpie et de l'entropie de l'adsorption du MO sur l'argile activée.

D'après les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du MO sur les deux supports regroupés dans le tableau.3 nous remarquons que :

Les valeurs de la variation de l'enthalpie ΔH sont positive ce qui montrent que l'adsorption du colorant est un processus endothermique, les faibles valeurs de cette chaleur indique qu'il s'agit d'une adsorption de nature chimique, il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface de type covalentes entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant.

La variation d'entropie (ΔS) est une mesure du désordre. Les transformations spontanées vont dans le sens d'une augmentation du désordre. La valeur négative de l'entropie ΔS de l'adsorption du MO sur l'argile brute indique que les molécules à l'interface liquide-solide sont plus organisées que celles de la phase liquide. la valeur positive de l'entropie montre que l'adsorption de ce colorant sur l'argile activée est accompagnée par un désordre du milieu. De même les valeurs négatives de l'enthalpie libre ΔG montrent que le processus d'adsorption du colorant MO sur les deux supports est un processus spontané et favorable.

V.B.5. Effet du pH

L'étude de l'effet de la variation du pH sur la capacité d'adsorption du MO sur les deux adsorbants a été réalisée sur des solutions de colorant de concentration 1.6 g.L^{-1} . Des essais à différents pH compris entre (2-13); ont été réalisés selon le protocole suivant : On introduit 80 mg de solide dans une solution de 50 ml de la solution MO. Chaque solution a été amenée au pH désiré au moyen de solutions de HCl 0,1 N et de NaOH 0,1 N. Le mélange est agité. Au

temps d'équilibre, des prélèvements sont effectués puis analysés immédiatement à l'aide d'un spectrophotomètre U-visible à une longueur d'onde de 464 nm pour le MO.

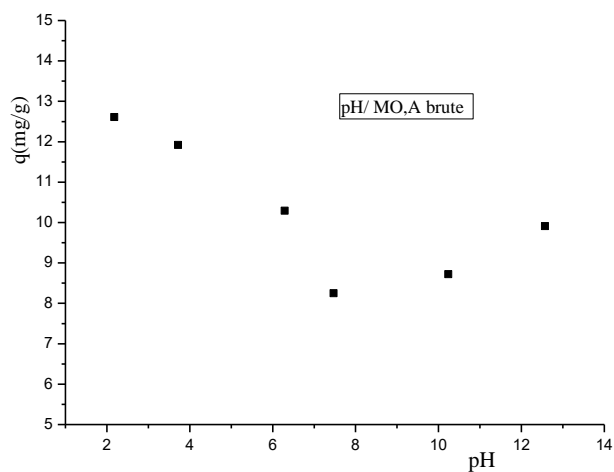


Fig. V.B.11. Influence du pH sur la capacité d'adsorption du Méthyle orange sur l'argile brute.

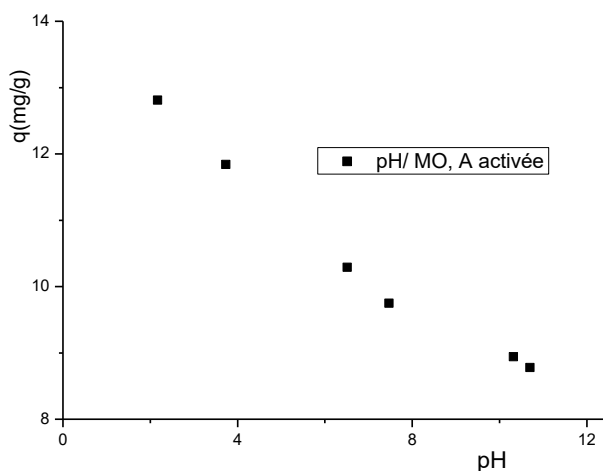


Fig. V.B.12. Influence du pH sur la capacité d'adsorption du MO sur l'argile activée.

Nous constatons d'après les courbes des figures (V.B.11. et V.B.12) que la capacité d'adsorption pour le colorant OM est maximum au pH acide, puis diminue au milieu basique, plusieurs études ont montré que l'adsorption de colorant anionique était également à un pH acide [10-11]. Ceci s'expliquerait par le fait qu'à l'état acide, la charge positive domine la surface de l'adsorbant. Ainsi, une attraction électrostatique sensiblement élevée existe entre les charges positives de la surface de l'adsorbant et les charges négatives du colorant [12-13].

V.B.6. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption du MO par les deux adsorbants argile brute et activée ont été réalisés selon le protocole suivant : On introduit 80 mg de solide dans une solution de 50 ml de la solution MO à différentes concentrations (10 à 250mg/l), à température ambiante, 20 °C, au pH naturel de la solution et sous une agitation de 450 tr/min, pendant 30min. Les filtrats récupérés sont centrifugés et analysés immédiatement à l'aide d'un spectrophotomètre U-visible à une longueur d'onde de 464 nm pour le menthyle orange.les résultats obtenus sont représentés sur les figures (V.B.13 et V.B.14.)

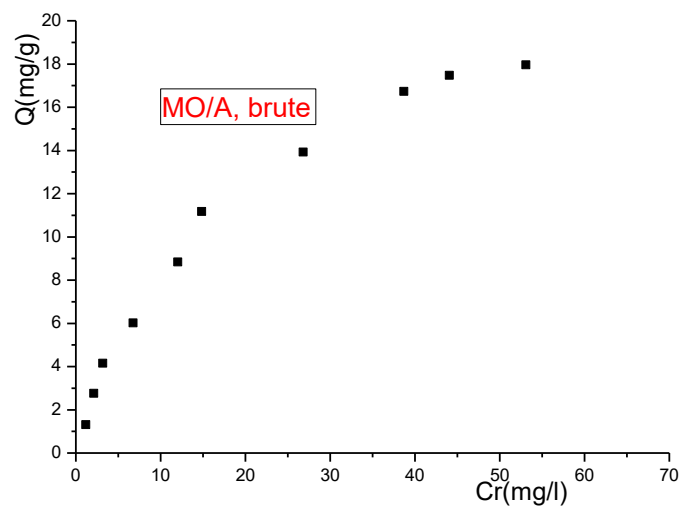


Fig. V.B.13. Effet de la concentration sur l'adsorption du colorant MO par l'argile brute.

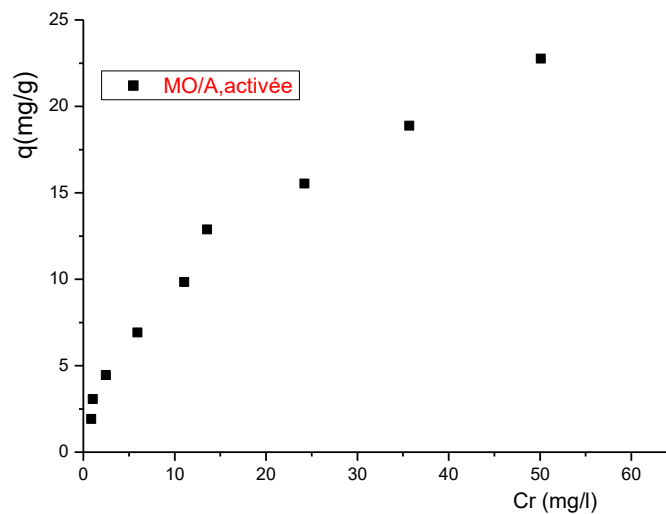


Fig. V.B.14. Effet de la concentration sur l'adsorption du colorant MO par l'argile activée

D'après les figures (V.B.13. V.B.14.), qui représentent d'isotherme d'adsorption du MO sur l'argile brute et activée respectivement, nous remarquons que, la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale, l'isotherme présente un palier indiquant la saturation des sites de la surface et donc formation de la monocouche. Un comportement similaire a été obtenu dans le cas de l'adsorption d'un colorant acide sur la bentonite activée [14].

V.B.7 Modélisation des isothermes d'adsorption

Les modèles les plus utilisés pour l'adsorption sont ceux, de Langmuir et de Freundlich données par les équations suivantes:

➤ **modèle de Langmuir**

$$q_e = q_{max} \cdot bC_e / (1 + bC_e) \quad (\text{V.B.8})$$

Avec : q_e (mg.g⁻¹) la quantité adsorbé à l'équilibre, q_{max} (mg.g⁻¹) capacité maximal d'adsorption et la valeur b (L.mg⁻¹) représente le rapport des constantes de vitesses d'adsorption et de désorption.

➤ **modèle de Freundlich**

D'après Van Bemmelen (1888) et Freundlich (1909) ; le modèle empirique basé sur la relation entre la quantité adsorbée q_e et la concentration résiduelle du soluté C_e , selon la relation suivante [15-16].

$$q_e = C_e^{1/n} \cdot K_F \quad (\text{V.B. 9})$$

Avec : k_F capacité d'adsorbant et $1/n$ facteur d'hétérogénéité.

La valeur de la capacité ultime d'adsorption est déterminée en utilisant les formes linéaires des modèles de Langmuir et de Freundlich.

Langmuir
$$1/q_e = 1/q_{max} + \frac{1}{b} \cdot \frac{1}{C_e} \quad (\text{V.B.10})$$

Freundlich
$$\log q_e = \frac{1}{n} \cdot \log C_e + \log K_F \quad (\text{V.B.11})$$

La valeur de $1/n$ donne une indication sur la validité de l'adsorption du système adsorbant-adsorbat. Une valeur de $1/n$ comprise entre 0 et 1 indique une adsorption favorable [17].

Dans le tableau **V.B.3.** Sont regroupés les paramètres des deux modèles de Langmuir, ainsi de Freundlich.

Tableau V.B.3. Les paramètres des deux modèles de Langmuir et de Freundlich.

Paramètres	Langmuir		Freundlich	
	Argile brute	Argile activée	Argile brute	Argile activée
q_{max} (mg/g)	27,824	32.6	-	-
R^2	0.99	0.99	0,96	0.96
b	1,2397	1.25	-	-
$1/n$	-	-	0,64	0.07
$\log K_F$	-	-	0,208	0.27

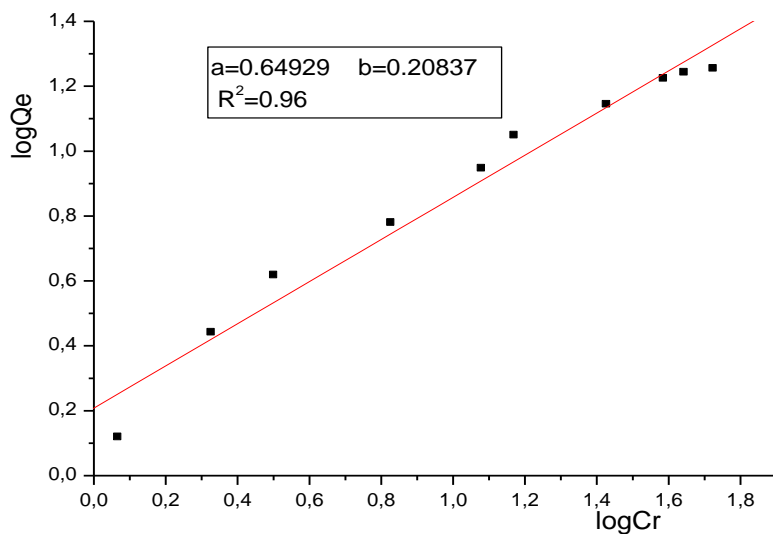


Fig.V.B.15. Modélisation des isothermes d'adsorption du MO sur l'argile brute modèle de Freundlich

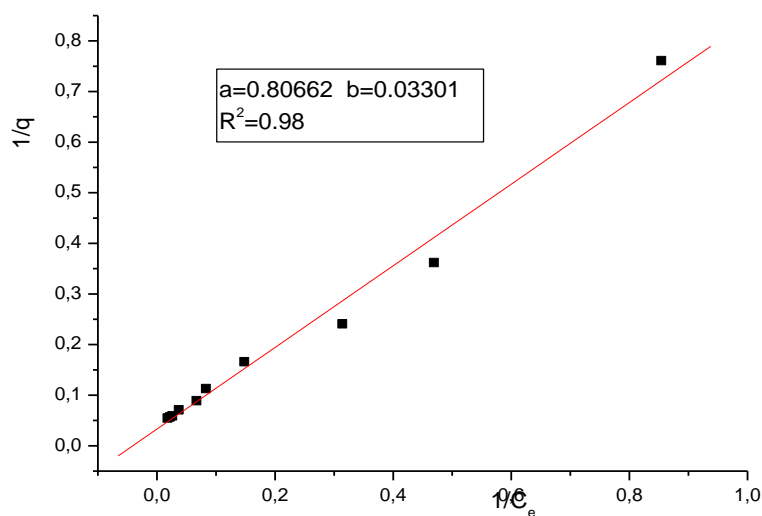


Fig.V.B.16. Modélisation des isothermes d'adsorption du MO sur l'argile brute modèle de Langmuir

D'après les Figures (V.B.15. et V.B.16.), nous remarquons que la linéarisation de l'isotherme d'adsorption du MO par les deux adsorbant est satisfaisante avec de bons coefficients de corrélation R^2 ($R^2 = 0,96$). Les valeurs numériques de K_F et de $1/n$ calculées respectivement, a partir de l'intersection avec l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite pour l'argile brute et l'argile activée, sont représentées sur le Tableau V.B.3, la valeur

numérique de $1/n = 0,64$ pour l'argile brute et $0,07$ pour l'argile activée (Tableau 4) indiquent que l'adsorption est favorable [18]. Nous pouvons dire que le modèle de Freundlich donne une bonne description de l'isotherme d'adsorption. Les valeurs obtenues résumées dans le Tableau V.B.3, confirment la tendance observée précédemment

On constate Tableau V.B.3 que le coefficient de corrélation R^2 ($R^2 = 0,99$) du modèle de Langmuir est très proche de un pour l'argile brute et activée. Cette bonne corrélation entre les données d'adsorption et le modèle de Langmuir indique la nature homogène de la surface de l'argile brute et activée [19-20]. Les valeurs (q_{max} et b) ont été obtenues, respectivement, à partir de l'intersection avec l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite $C_e/q_e = f(C_e)$. Les capacités maximales d'adsorption sont, respectivement, de 27.82 mg.g^{-1} et 32.6 mg.g^{-1} pour l'argile brute et activée.

Conclusion

Cette étude nous à permis de montrer que l'argile à l'état brute et activée de la région de Tiout-Naama, peut être utilisée comme un bon adsorbant. L'adsorption du colorant organique acide OM sur le matériau utilisé montre que :

L'étude cinétique a révélé qu'environ 40 min d'agitation est suffisante pour atteindre un équilibre du système colorant/argile, que la cinétique d'adsorption du colorant sur les deux adsorbants est de pseudo-second-ordre. L'augmentation de la masse d'argile brute de 1g/l jusqu'à une valeur de 4g/l entraîne une diminution de la concentration résiduelle en colorant. La quantité de OM est maximale à pH acide. Les isothermes d'adsorption du colorant par les deux supports sont décrites de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir et Freundlich, sa capacité maximale d'adsorption est de l'ordre de $27,82 \text{ mg.g}^{-1}$ pour l'argile brute et 32.6 mg.g^{-1} pour l'argile activée. L'effet de la température presque négligeable sur le processus d'adsorption. Le processus d'adsorption du colorant OM sur les deux adsorbants est un processus endothermique, spontané et favorable.

Références

- [1] M.Alkan, O. Demirbas, M. Dogan, Adsorption kinetics and thermodynamics of an anionic dye onto sepiolite. *Microporous Mesoporous Mater.* 101, 388–396, (2007)..
- [2]. M. Bagana et S. GUIZA, Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption. *Ann. Chim. Sci. Mat.* 25, 615–625. (2000).
- [3] Z. Dali-Youcef, H. Bouabdasselem, N. Bettahar. Élimination des composés organiques par des argiles locales, *C. R. Chimie* 9 1295–1300, (2006).
- [4] M. ElOuardi. et al. Removal of Carbaryl Pesticide from Aqueous Solution by Adsorption on Local Clay in Agadir, *American Journal of Analytical Chemistry*, 4, 72-79. (2013).
- [5] A. Khenifi, F.Sekrane, M.Kameche, Z.Deriche, Adsorption study of an industrial dye by an organic clay, *Adsorption*, 13 (2007) 149-158.
- [6] H. Boudiaf, Préparation et caractérisation de matériaux à base d'argile algérienne. Application à l'adsorption de polluants organiques, Thèse de doctorat, Université de Ferhat Abbas Sétif, (2011).
- [7] M. Hamdi Karaoglu, Mehmet Dogan, Mahir Alkan. Kinetic analysis of reactive blue 221 adsorption on kaolinite, *desalination*, 256, 154-165 (2010).
- [8] R. Jian-min, W. Si-wei, J. Wei. Adsorption of Crystal Violet onto BTEA- and CTMA-bentonite from aqueous solutions, *World Academy of Science, Engineering and Technology* 65, 790–795, (2010).
- [9] B. Zohra, K. Aicha, K.S. Fatima, B. Nourredine, D. Zoubir. Adsorption of Direct Red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide, *Chemical Engineering Journal* 136, 295–305, (2008).
- [10]. A. Ozcan, et al. Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19. *J. of Hazardous Materials.* 140, 173-179, (2007).
- [11]. S.T.Akar et R.Uysal. Untreated clay with high adsorption capacity for effective removal of C.I. Acid Red 88 from aqueous solutions: Batch and dynamic flow mode studies. *Chemical Engineering Journal.* 162, 591-598, (2010).
- [12]. M..Alkan., Demirbas, O., Dogan, M. Adsorption kinetics and thermodynamics of an anionic dye onto sepiolite. *Microporous Mesoporous Mater.* 101, 388–396, (2007).
- [13]. B. Bengella et A Yacouta-Nour, Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin, *C. R. Chimie* 12,762-771, (2009).
- [14] M. Hamdi Karaoglu, Mehmet Dogan, Mahir Alkan. Kinetic analysis of reactive blue 221 adsorption on kaolinite, *desalination*, 256, 154-165, (2010).

- [15] E. Errais et al. Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters, *Desalination* 275, 74–81, (2011).
- [16] N. Boualla, F. H. Saad, B. Hadj Hassan, et Z. Benzian. Cinétique d'élimination du colorant bleu de méthylène par une boue activée. *Science Lib Editions Mersenne*, 4, I 4698-4706, (2012).
- [17] W.T. Tsai et al. The adsorption of cationic dye from aqueous solution onto acid-activated J. *Hazard. Mater.* 147, 1056-1062, (2007).
- [18] C.H. Weng et Y.F. Pan. Adsorption of a cationic dye (methylene blue) onto spent activated clay. *J. Hazard. Mater.* 144, 355-362, (2007).
- [19] B. Karagozoglou, M. Tasdemir, E. Demirbas et M. Kobya. The adsorption of basic dye (Astrazon Lue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite, fly ash and apricot shell activated carbon, Kinetic and equilibrium studies. *J. Hazard. Mater.* 147, 297-306, (2007).
- [20] A. Ozcan, C. Omeroglu, Y. Erdogan., Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19. *J. of Hazardous Materials.* 140, 173-179, (2007).

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail à porté d'une part sur la caractérisation de l'argile de la région de Tiout sud-ouest Algérienne est cela dans le but de sa valorisation et d'autre part sur l'étude de son pouvoir d'élimination des colorants organiques à caractère cationique tels que le BM et à caractère anionique comme le MO par cette argile. En effet, cette recherche nous à permis de dégager quelques conclusions.

La méthode de synthèse utilisée nous a permis de préparer le poly NVP-g-poly OP par voie cationique, en utilisant la Maghnite-H⁺ comme catalyseur, les produits obtenus sont caractérisés par RMN¹H, IR, ATG, DSC, et par viscosimétrie. Les spectres obtenus confirment la structure des copolymères obtenus, l'analyse chimique montre que l'argile de la région Tiout-Naama utilisée, dans cette étude, est constituée essentiellement de silice, d'alumine environ 71,5%, l'oxyde de fer environ 7,30 %. Les principaux minéraux existants sont ceux de la montmorillonite, de l'illite, de quartz et de calcite, suite à l'analyse par DRX.

Les bandes d'adsorption observées lors d'analyse par infrarouge montrent la présence des liaisons qui caractérisant les montmorillonites, notamment celles qui correspondent aux vibrations des liaisons Si-O, Si-O-Al, Si-O-Mg.

Analyse par spectroscopie électronique a balayage MEB a montré que les deux supports brut et activée sont constitués essentiellement de particules argileuses de formes irrégulières ou arrondie se présentant sous la forme de plaquettes hexagonales, allongées et parfois réduites à des losanges.

L'analyse texturale par la méthode analytique nous a confirmé que la surface spécifique de l'argile activée est élevée par rapport à l'argile naturelle.

L'échange cationique a montré à travers les résultats que Les valeurs de la CEC des deux échantillons se trouvent dans les domaines des CEC (80-100meq/100g) caractérisant les argiles de types smectites.

La deuxième partie a été réservée pour l'évaluation du pouvoir adsorbant de l'argile de Tiout-Naama à l'état brute et activée par l'acide sulfurique vis-à-vis de l'élimination du bleu de Méthylène et Méthyle orange.

Les résultats ont montrés que la rétention des deux colorants sur l'argile brute et activée est rapide, 30 min est suffisante pour atteindre l'équilibre adsorbant/ adsorbât.

Deux modèles ont été appliqués pour décrire le mécanisme de la cinétique d'adsorption le pseudo-premier-ordre et celui du pseudo-second-ordre, l'étude a révélé que le processus

Conclusion générale

d'adsorption des deux colorants est un processus de pseudo-second ordre avec des coefficients de corrélation R^2 proches de l'unité.

Une augmentation de la masse pour les deux adsorbants de 1g/l jusqu'à une valeur de 4g/l entraîne une diminution de la concentration résiduelle en colorant.

La quantité des deux colorants adsorbée par les deux adsorbants utilisés lors de cette étude à l'équilibre est d'autant plus importante, que la quantité de l'adsorbant est élevée, la quantité des deux colorants sur l'argile brute et activée augmente avec l'augmentation du pH.

La modélisation des isothermes expérimentales montre que pour l'adsorption des deux colorants par les argiles brute et activée. L'adsorption est performante aux faibles concentrations, puis elle devient de plus en plus difficile pour l'adsorbât lorsque sa concentration croît.

Les données expérimentales de l'isotherme ont été fittés par des modèles à deux paramètres (Langmuir et Freundlich). Selon les résultats obtenus, les modèles qui expriment d'une manière adéquate les données expérimentales de l'adsorption du méthyle orange et du bleu de méthylène par les deux adsorbants sont le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich.

Les résultats montrent que l'augmentation de la température entraîne une légère augmentation de la capacité d'adsorption pour les deux adsorbants.

L'étude thermodynamique montre que ce procédé est spontané et favorable $\Delta G < 0$, la valeur de l'enthalpie ΔH du système est positive ce qui indique que le processus d'adsorption sur les deux types de support est endothermique

On peut conclure que l'activation de l'argile de Tiout-Naama est capable d'améliorer **la rétention** des deux colorants. L'utilisation d'argile à l'état naturel et activée offre un grand potentiel pour l'élimination des colorants cationiques et anioniques. L'abondance naturelle de ce matériau et les faibles coûts des investissements **pourraient** offrir une bonne alternative aux autres adsorbants plus coûteux.