

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA – BEJAIA
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire de fin d'études
En vue de l'obtention du diplôme de Master
En Génie des Procédés
Option : Génie Chimique

Thème

**Influence du pH sur la modification de la bentonite de
Maghnia et application pour l'élimination du colorant
jaune viocryl**

Présenté par

M^r ZIANI YASSINE

M^{elle} AKOU HANANE

Soutenu le 25/06/2015 devant le jury composé de :

Président : M^r M.BERKANI

Professeur, Bejaia

Examinatrice: M^{lle} L.KHENNICHE

Maitre assistante, Bejaia

Examinatrice : M^{me} K.BOUGUERMOUH

Doctorante, Bejaia

Promotrice : M^{me} T.IKHLEF

Maitre assistante A, Bejaia

Promotion 2015

Remerciement

Nous tenons à remercier vivement le bon dieu tout puissant de nous avoir donné la patience, la volonté et le courage pour accomplir ce travail.

Nous tenons à remercier chaleureusement notre promotrice Mme IKHLEF pour tous les efforts qu'elle a fait pour nous c'est conseils et sa patience pour l'accomplissement de ce travail.

Nous remercions profondément les membres de jury qui nous ont fait l'honneur de juger ce travail.

Nous adressons également un grand merci et respect pour toutes les personnes de bloc 11 et bloc GP pour leur aide et soutien.

Nous remercierons tous les enseignants qui ont contribué à notre formation et de génie de procéder spécialement.

Nous présentons également nous sincère remerciement à tout ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

Ma très chère mère, qui ma aidé avec son soutien, elle est ma source de courage et de patience à qui j'exprime tout ma reconnaissance, dieu la garde pour moi.

Mon très cher père pour sa patience et son courage et sa compréhension, dieu le garde pour moi.

Mon petit frère.

Mes deux sœurs.

A tout mes amis, Mohamed, Rahim, Saad, etc.

A tout la promotion génie chimique 2015.

Ma chère égyptienne.

Yassine

Yassine

Dédicace

J'offre ce modeste travail :

*A ceux qui m'ont mis au monde, que je respecte et qui
m'honorent, mon père et ma mère.*

A mes chers frères et sœurs surtout mon cher Lward,

A mes belles sœurs

A mes neveux Jouba, Allaoua et ma nièce Douaa

A Mohamed, Salim, et Saad

*A mes chères amies Salima, Rima, Samia, Farida, Siham,
Latifa, Katia, Hassina, Khadidja et Sissa*

A mon fond d'écran Yassine

A tous ceux qui m'ont encouragé tout au long de mes études.

Hanane

Liste des abréviations

A : Absorbance (Sans unité).

Å : Angstrom.

pH : Potentiel Hydrogène.

µm : Micromètre.

BET : Brunaur-Emmmet-Teller.

DRX : La diffraction à rayons X.

IRTF : Spectroscopie Infra-rouge à transformée de Fourier.

C : Concentration (mg/l).

CEC : Capacité d'échange cationique.

R² : Coefficient de corrélation.

λ : Longueur d'onde des rayons X.

P / P₀ : Pression relative.

pH_{PCN} : pH de point de charge nulle.

S_{BET} : Surface spécifique (m²/g).

T : Température absolue.

V_{ads} : Volume de vapeur adsorbé par 1g de solide sous pression P.

V_m : Volume de gaz nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche mono-moléculaire d'adsorbat en cm³/g d'adsorbant.

α : Pente de la droite transformer par BET.

β : Ordonnée à l'origine de la droite transformer par BET.

R : La constante des gaz parfait.

θ : Angle d'incidence des rayons X.

JV : Jaune de viocryl.

I_g : Indice de gonflement.

DDA : Degré de désacétylation.

Liste des figures

Figure I.1 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllo-silicate 2:1	5
Figure I.2 : Illustration de l'empilement des feuillets d'argile	6
Figure I.3 : Eléments constitutants d'une smectite	7
Figure I.4 : Schéma d'une réaction d'échange d'ion par Fischer.....	14
Figure I.5 : Représentation des différentes conformations des ions alkylammonium au sein de la galerie inter-foliaire	16
Figure I.6 : La structure chimique de chitine et chitosane.....	18
Figure I.7 : Chitine et ces dérivés.....	19
Figure II.1 : Formule développée du rouge Congo	25
Figure II.2 : Dangers des rejets textiles	29
Figure III.1 : Mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain	34
Figure III.2 : Classification des isothermes selon Gils et al	35
Figure IV.1. Structure chimique du colorant textile « jaune viocryle »	44
Figure IV.2 : Courbe d'étalonnage	45
Figure IV.3: Représentation schématique d'un faisceau de rayons X diffracté par un réseau cristallin	47
Figure V.1 : Spectre infra-rouge de la bentonite sodique	51
Figure V.2 : Spectre DRX de la bentonite sodique	53
Figure V.3 : Isotherme adsorption-désorption de l'azote sur la bentonite sodique	54
Figure V.4 : Courbe BET obtenue à partir de la courbe d'adsorption de l'azote à 77 K sur la bentonite sodique	55
Figure V.5 : Spectre DRX de chitosane.....	56

Figure V.6 : Spectre infra-rouge de chitosane	57
Figure V.7 : Variation de d_{001} en fonction de pH.....	59
Figure V.8 : Spectre infra-rouge de la bentonite sodique et modifié	60
Figure V.9 : isotherme d'adsorption-désorption de l'azote par la bentonite modifiée	61
Figure V.10 : Courbe BET obtenus à partir de la courbe d'adsorption de l'azote sur la bentonite modifiée	62
Figure V.11 : Influence de la concentration sur l'adsorption du JV sur la bentonite.....	64
Figure V.12: Variation de quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration ...	65
Figure V.13 : Influence de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption du JV sur la bentonite sodique	66
Figure V.14 : Variation de quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la masse.....	66
Figure V.15: Influence de pH sur l'adsorption du JV sur la bentonite sodique.....	67
Figure V.16 : Variation de quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de pH	67
Figure V.17 : Influence de la température sur l'adsorption du JV sur la bentonite sodique ..	69
Figure V.18 : Variation de quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la température	69
Figure V.19: Effet de la force ionique sur l'adsorption de JV sur bent-Na	70
Figure V.20: Variation de quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de [NaCl]	70
Figure V.21 : Cinétique d'élimination du JV selon le modèle du premier ordre à différente concentration	71
Figure V.22 : Cinétique d'élimination du JV selon le modèle du deuxième ordre à différente concentration	73
Figure V.23: Cinétique d'élimination du JV selon le modèle de diffusion intra-particulaire à différente concentration.....	74
Figure V.24 : Cinétique d'élimination du JV selon le modèle d'Elovich à différentes concentrations.....	75

Figure V.25 : Isotherme d'adsorption de JV sur la bentonite sodique	76
Figure V.26 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir	77
Figure V.27 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich.....	78
Figure V.28 : Ln K en fonction de $1/T$ pour l'adsorption de JV sur bent-Na pour C=50 mg/l	79
Figure V.29 : Influence de la concentration sur l'adsorption du JV sur la bentonite modifiée.....	81
Figure V.30 : Variation de quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration ..	81
Figure V.31 : Influence de température sur l'adsorption du JV sur la bentonite modifiée	82
Figure V.32 : Variation de quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la température	82
Figure V.33 : Effet de force ionique sur l'adsorption de JV sur la bentonite modifiée	83
Figure V.34 : Variation de quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de [NaCl]	83
Figure V.35 : Cinétique d'élimination du JV selon le modèle du premier ordre à différentes concentrations	84
Figure V.36 : Cinétique d'élimination du JV selon le modèle du second ordre à différentes concentrations	85
Figure V.37 : Cinétique d'élimination du JV selon le modèle de diffusion intraparticulaire à différentes concentrations	86
Figure V.38 : Cinétique d'élimination du JV selon le modèle d'Elovich à différentes concentrations.....	87
Figure V.39 : Isotherme d'adsorption de JV sur la bentonite modifiée	89
Figure V.40 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir	90
Figure V.41 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich.....	91
Figure V.42 : Ln K en fonction de $1/T$ pour l'adsorption de JV sur bentonite modifiée pour C=50 mg/l	92

Liste des tableaux

Tableau I.1: Composition chimique de quelques bentonites	9
Tableau I.2: Taux d'impuretés en (%).....	9
Tableau II.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.....	22
Tableau II.2 : Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants	29
Tableau III.1 : Différences entre les deux types d'adsorption (chimique et physique)	34
Tableau V.1 : Principale bande de spectre infrarouge de la bentonite sodique	52
Tableau V.2: Données du modèle BET pour la bentonite sodique.....	55
Tableau V.3 : Principale bandes de spectre chitosane.....	58
Tableau V.4 : Les principales bandes DRX pour différente pH.....	59
Tableau V.5 : Données du modèle BET pour la bentonite modifiée	62
Tableau V.6 : Caractéristique de la bentonite sodique et modifié par BET	63
Tableau V.7: Valeurs des constantes de modèle cinétique de 1 ^{er} ordre	72
Tableau V.8: Valeurs des constantes de modèle cinétique de 2 ^{eme} ordre	73
Tableau V.9: Valeurs des constantes de modèle de diffusion intra-particulaire.....	74
Tableau V.10: Valeurs des constantes de modèle d'Elovich.....	76
Tableau V.11 : Valeur des constantes de Langmuir.....	77
Tableau V.12 : Valeurs des facteurs de séparation de modèle de Langmuir	78
Tableau V.13 : Valeurs des constantes de modèle de Freundlich.....	79
Tableau V.14 : Paramètres thermodynamique	80
Tableau V.15: Valeurs des constantes de modèle cinétique de 1 ^{er} ordre.....	85
Tableau V.16: Valeurs des constantes de modèle cinétique de 2 ^{eme} ordre	86

Tableau V.17: Valeurs des constantes de modèle de diffusion intra-particulaire	87
Tableau V.18: Valeurs des constantes de modèle de modèle d'Elovich	88
Tableau V.19 : Valeur des constantes de Langmuir	90
Tableau V.20: Valeurs de facteur de séparation (R_L).....	90
Tableau V.21 : Valeurs des constantes de modèle de Freundlich	91
Tableau V.22 : Paramètres thermodynamique	92

Sommaire

LISTE DES ABREVIATIONS

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION GENERALE 1

PARTIE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : Généralités sur les argiles

I.1. LES ARGILES	4
I.1.1. Généralité	4
I.1.2. Types et structure de minéraux argileux	4
I.1.2.1. Structure de minéraux argileux	4
I.1.2.2. Les types de minéraux argileux	5
I.1.3. Structure des smectites et composition des feuillets	6
I.1.4. Les argiles montmorillonitiques- Les Bentonites	7
I.1.5. Composition chimique de quelques bentonites	8
I.1.6. Formule chimique de la montmorillonite	9
I.1.6.1. Propriétés et caractéristiques de la montmorillonite	10
I.1.7. Les différents types de bentonite	12
I.1.7.1. Bentonites naturelles	12
I.1.7.2. Bentonites activées	12
I.1.8. Applications	13
I.1.9. Les argiles modifiées	13
I.1.10. Méthodes de modification des argiles	15
I.1.11. Facteurs influençant la modification des argiles	16
I.2. Le chitosane	17
I.2. Méthode d'obtention du chitosane	19

Chapitre II : Généralités sur les colorants

II.1. Les colorants	21
II.2. Classification des colorants	22
II.3. Classification selon la constitution chimique	22
II.3.1. Les colorants azoïques.....	22
II.3.2. Les colorants anthraquinoniques	22
II.3.3. Les colorants indigoïdes	23
II.3.4. Les colorants xanthène	23
II.3.5. Les phtalocyanines	23
II.3.6. Les colorants nitrés et nitrosés	24
II.3.7. Les colorants triphénylméthanes	24
II.4. Classification tinctoriale	25
II.4.1. Les colorants acides ou anioniques	25
II.4.2. Les colorants basiques ou cationiques	25
II.4.3. Les colorants développés ou azoïques insolubles	25
II.4.4. Les colorants de cuve	26
II.4.5. Les colorants réactifs	26
II.4.6. Les colorants directs	26
II.4.7. Les colorants à mordant	27
II.5. Problèmes environnementaux issus de l'industrie textile	27
II.6. Traitements des colorants	29
II.6.1. Méthodes biologiques	30
II.6.2. Méthodes physiques	30
II.6.2.1. Adsorption	30
II.6.2.2. Filtration sur membrane	30
II.6.3. Méthode physico-chimique: coagulation – floculation	31
II.6.4. Méthodes chimiques	31

Chapitre III : L'adsorption

III.1. Généralité sur l'adsorption	33
III.2. Les types d'adsorption	33
III.2.1. Adsorption physique : physisorption	33
III.2.2. Adsorption chimique: chimisorption	33

III.3. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption	34
III.4. Equilibre d'adsorption	35
III.4.1. Classification des isothermes d'adsorption	35
III.4.2. Les modèles d'adsorption	36
III.4.2.1. Le modèle de Langmuir	36
III.4.2.2. Le modèle de Freundlich	38
III.4.2.3. Autre modèles	38
III.5. Cinétique d'adsorption	38
III.5.1. Modèle de pseudo-premier ordre	39
III.5.2. Modèle de pseudo-second ordre	39
III.5.3. Modèle de la diffusion intra-particulaire	40
III.5.4. Modèle d'Elovich	40
III.6. Les applications de l'adsorption.....	41

PARTIE II

PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre IV : Matériels et méthodes

IV.1. Matériels et Réactifs	43
IV.1.1. Matériels utilisés	43
IV.1.2. Réactifs	43
IV.2. Protocoles expérimentaux.....	44
IV.2.1. Modification de la bentonite sodique	44
IV.2.2. Elimination de JV sur la bentonite sodique et la bentonite sodique modifiée	45
IV.3. Méthodes de caractérisation	46
IV.3.1. Spectrophotométrie ultra violet/visible	46
IV.3.2. Diffraction des rayons X	47
IV.3.3. Spectroscopie IRTF	48
IV.3.4. Théorie Brunauer, Emmett et Teller (BET)	48
IV.4. Etude thermodynamique	49

Chapitre V : Résultats et discussions

V.1. Caractérisation de la bentonite sodique et le chitosane	51
V.1.1. Caractérisation de la bentonite sodique par l'infra-rouge	51
V.1.2. Caractérisation de la bentonite sodique par la DRX.....	53
V.1.3. Caractérisation de la bentonite sodique par BET	54
V.1.3.1.Détermination de la surface spécifique et de volume poreux	54
V.1.3.1.1. Détermination de la surface spécifique	54
V.1.3.1.2 Détermination de volume poreux	55
V.1.4. Caractérisation de chitosane par DRX	56
V.1.5. Caractérisation de chitosane par infra-rouge	57
V.2. Caractérisation de la bentonite modifiée	59
V.2.2. Caractérisation par DRX	59
V.2.3. Caractérisation par infra-rouge	60
V.2.4. Caractérisation par BET	61
V.2.4.1. Détermination de la surface spécifique et de volume poreux	61
V.2.4.1.1. Détermination de la surface spécifique	62
V.2.4.1.2. Détermination de volume poreux	62
V.3. Etude de l'adsorption de jaune viciocryle sur la bentonite sodique et modifiée	64
V.3.1. Influence de la concentration	64
V.3.2. Influence de la masse de l'adsorbant	66
V.3.3. Influence de pH.....	67
V.3.4. Influence de la température	69
V.3.5. Influence de la force ionique	70
V.4. Etude cinétique.....	71
V.4.1. Cinétique de 1 ^{ere} ordre.....	71
V.4.2. Cinétique de second ordre.....	72
V.4.3. Modèle de diffusion intra-particulaire.....	74
V.4.4. Modèle d'Elovich.....	75
V.5. Isotherme d'adsorption.....	76
V.5.1. Modélisation des isothermes	77
V.5.1.1. Modèle de Langmuir	77

V.5.1.2. Modèle de Freundlich	78
V.6. Etude thermodynamique.....	79
V.7. Etude de l'adsorption de jaune viocryle sur la bentonite modifie	81
V.7.1. Influence de la concentration	81
V.7.2. Influence de température	82
V.7.3. Influence de la force ionique	83
V.8. Etude cinétique.....	84
V.8.1. Cinétique de 1 ^{er} ordre (Lagergren).....	84
V. 8.2. Cinétique de second ordre.....	85
V.8.3. Modèle de diffusion intra-particulaire.....	86
V. 8.4. Modèle d'Elovich	87
V. 9. Isotherme d'adsorption.....	89
V. 9.1. Modélisation des isothermes.....	90
V. 9.1.1. Modèle de Langmuir	90
V. 9.1.2. Modèle de Freundlich.....	91
V. 10. Etude thermodynamique	92
Conclusion générale	94

Référence bibliographique

Annexe 1

Annexe 2

The background features a decorative graphic consisting of three blue circles of varying sizes, each with a darker blue center and a lighter blue outer ring. These circles are connected by thin, light blue lines that form a triangular shape. The circles are positioned in the top right, middle, and bottom right areas of the page.

Introduction générale

A decorative graphic consisting of three blue circles of varying sizes, each with a darker blue center and a lighter blue outer ring. The circles are arranged in a triangular pattern, with one at the top right, one in the middle, and one at the bottom right. Thin blue lines connect the centers of the circles, forming a triangle. The background is white.

Chapitre I :
Généralités sur les argiles

Un intérêt croissant est porté ces dernières années aux bentonites et aux bentonites modifiées qui se justifie par l'importance de la surface développée par ces matériaux, par la présence de charges sur leur surface, leur possibilité d'échanger les cations et par une large disponibilité dans la nature [1].

De nombreux travaux se sont déjà portés sur l'adsorption de colorants cationiques par des argiles naturelles ou modifiées ; en revanche, peu de chercheurs se sont intéressés à l'adsorption de colorants anioniques sur les argiles, où le plus souvent, ont utilisé une argile traitée. La raison majeure est probablement liée à la difficulté pour une argile naturelle d'adsorber des anions. En effet, les argiles sont porteuses, dans des conditions naturelles, de charges globales plutôt négatives attirant ainsi des cations plutôt que des anions. Pour attirer ces derniers, on a le plus souvent recours à des traitements de l'argile pour rendre la charge de surface positive. Ceci implique des manipulations supplémentaires et l'utilisation de produits complémentaires dans la méthodologie d'adsorption, donc un ajout de polluant et un surcoût de traitement, ce qui va à l'encontre de l'objectif d'une dépollution efficace à faible coût [2].

De nombreux travaux sur les argiles pontées rapportent des informations sur les différentes méthodes de synthèse et de caractérisation texturales. A cause de leur grande performance et surtout de leurs stabilités thermiques, de nombreux laboratoires de recherche de différents horizons et de différentes spécialités se sont intéressés aux différentes méthodes de préparation des argiles pontées et surtout leurs utilisations [3].

Le travail présenté dans ce manuscrit a pour centre d'intérêt principal la préparation et l'application de la bentonite modifiée dans l'élimination d'un colorant anionique.

Ce travail est articulé autour de deux grandes parties :

- La première partie concerne l'étude de l'influence du pH sur la modification de la bentonite-Na par un polymère naturel qui est le chitosane
- La deuxième partie du travail concerne l'application de la bentonite-Na et de la bentonite modifiée dans l'adsorption d'un colorant acide hydrosoluble jaune viocryl. Les paramètres étudiés dans cette partie sont : L'effet de concentration, l'effet de masse, l'effet de température, l'effet de pH et l'effet

de force ionique. Et enfin vient l'étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption du colorant sur les matériaux étudiés.

I.1. LES ARGILES :

I.1.1. Généralité :

Le terme "argiles" désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte et dont les caractéristiques sont présentées ci-après, mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2 \mu\text{m}$) [1].

En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse. L'intérêt accordé à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde, se justifie par leurs abondances dans la nature ainsi que par leurs propriétés physico-chimiques (formes et surfaces spécifiques, capacité d'adsorption d'eau et de gonflement, possibilité d'échange ionique,...etc.). L'argile en tant que matière première brute, est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines, sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse.

I.1.2. Types et structure de minéraux argileux :

I.1.2.1. Structure de minéraux argileux :

Les argiles sont des phyllo-silicates dans lesquels les tétraèdres de SiO_4 forment des feuillets infinis bidimensionnels. Ces feuillets tétraédriques sont condensés avec des octaèdres d'oxydes métalliques dans un rapport 2:1 ou 1:1. Les phyllo silicates sont également appelés plus simplement silicates lamellaires [2]. Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques représentés sur la **Figure (I.1)**.

L'organisation structurale des phyllo-silicates est basée sur une charpente d'ions O^{2-} et OH [3]. Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (O^{2-} et OH) et tétraédriques O^{2-} . Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}) en position tétraédrique ou octaédrique.

Ces éléments s'organisent suivant un plan pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace inter-foliaire. Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par Al^{3+} (ou un autre ion métallique trivalent), la structure est dénommée di-octaédrique. Quand la totalité des cavités

octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle tri-octaédrique.

Par ailleurs, il peut exister des substitutions iso-morphiques dans les couches tétraédriques ($\text{Si}^{+4} \rightarrow \text{Al}^{+3}, \text{Fe}^{+3}$) et/ou octaédrique ($\text{Al}^{+3} \rightarrow \text{Mg}^{+2}, \text{Fe}^{+2}$ ou $\text{Mg}^{+2} \rightarrow \text{Li}^{+}$)

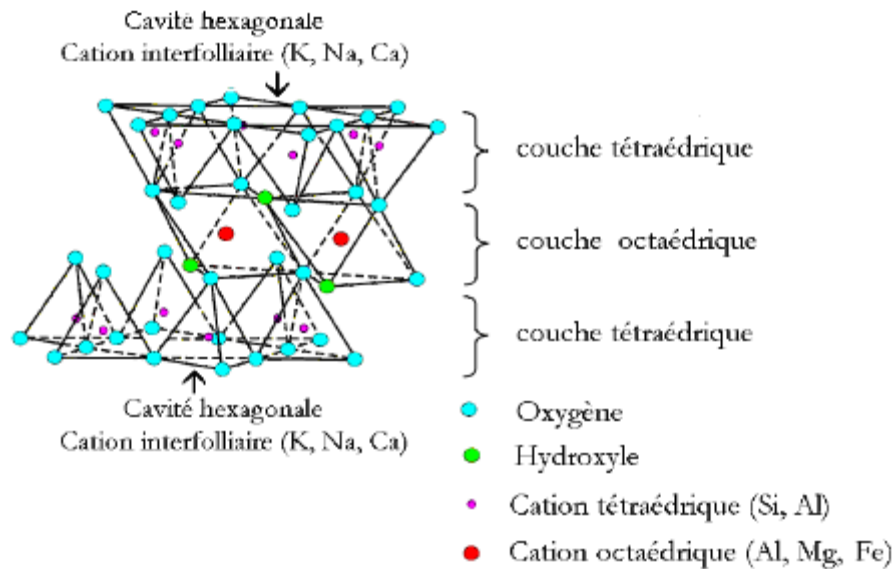


Figure I.1 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllo-silicate 2:1

I.1.2.2. Les types de minéraux argileux :

D'après la structure du feuillet, on distingue principalement les argiles selon:

- **Les minéraux de type 1:1 (ou T-O)**, ont une couche d'octaèdres et une couche de tétraèdres.

L'équidistance caractéristique est d'environ 7,1Å. Ce type correspond aux groupes de la kaolinite

- **Les minéraux de type 2:1 (ou T-O-T)**, ont une couche d'octaèdre encadrée par deux couches tétraédriques.

L'équidistance caractéristique varie de 9,4 à 15 Å, et cela est selon le contenu de l'inter-feuillet. Ce type correspond aux groupes du talc, des smectites, et celui des micas.

- **Les minéraux de type 2:1:1 (ou T-O-T-O)**, ont une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, et un inter-feuillet constitué par une couche d'octaèdres.

L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14 Å; à ce type correspond au groupe du chlorite.

- **Minéraux Inter stratifiés**, L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

I.1.3. Structure des smectites et composition des feuillets :

Les smectites sont des phyllo-silicates constituées de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (phyllo silicates 2:1). Les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite, la beidellite, et la saponite. Elles sont composées de particules plates d'un diamètre allant de quelques microns à plusieurs centaines de microns.

Ces particules sont elles-mêmes constituées d'un empilement de feuillets unitaires, donnant la structure présentée dans **Figure (I.2)**, qui montre les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces inter-feuillets.

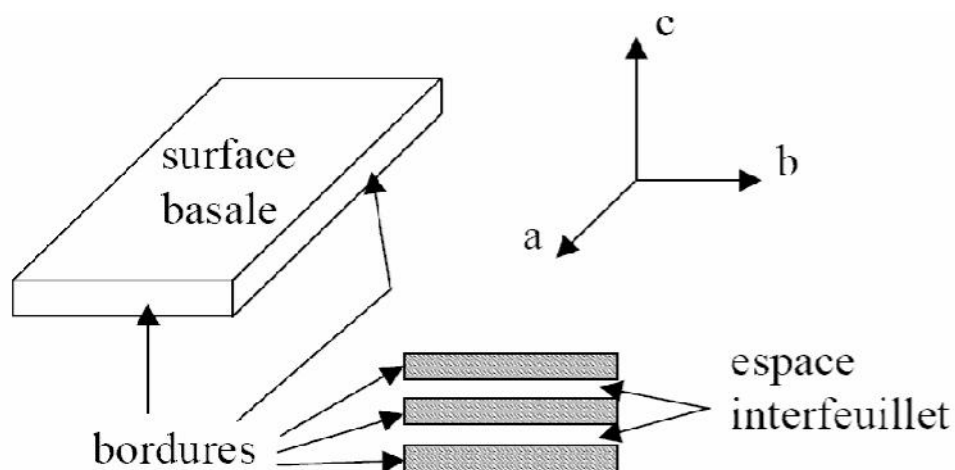
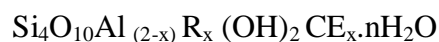


Figure I.2 : Illustration de l'empilement des feuillets d'argile

La formule générale d'une demi-maille de smectite s'écrit :



Où CE symbolise les cations échangeables et R représente le magnésium dans les montmorillonites (on trouve cependant de nombreuses variétés chimiques où R représente des cations comme Fe^{2+} ou Mn^{2+}).

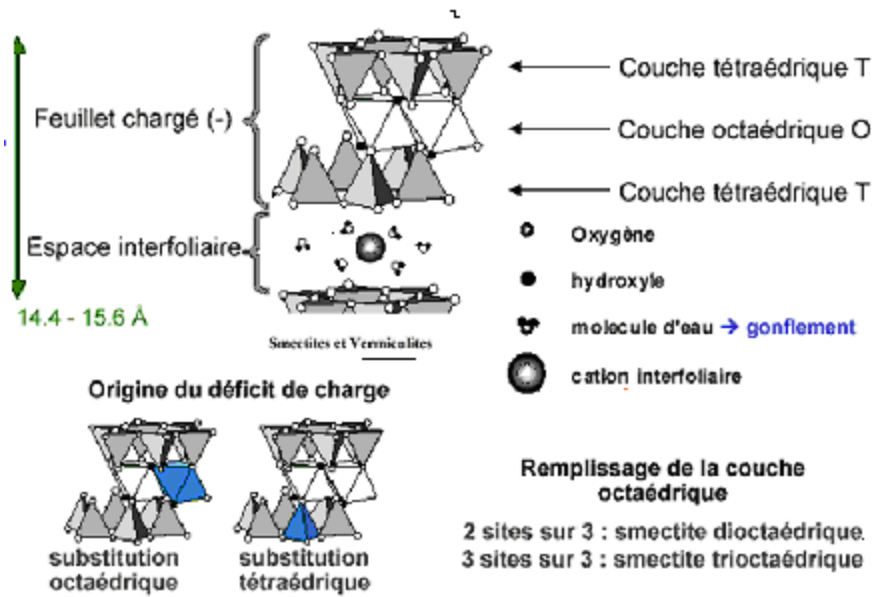


Figure I.3 : Eléments constituant d'une smectite

Des substitutions cationiques existent le plus souvent aussi bien dans les couches octaédriques que tétraédriques (Al^{3+} par Fe^{2+} ou Mg^{2+} , Si^{4+} par Al^{3+} ou Fe^{3+}), entraînant un déficit de charges dans le feuillet, qui devient négativement chargé. La charge élevée de ces argiles est due essentiellement aux substitutions iso morphiques. Cette charge est donc permanente, négative et dépendante du pH. Des cations compensateurs viennent alors se placer dans l'espace inter-foliaire pour combler le déficit de charge; en se situant aux endroits les moins encombrés et les plus proches des centres déficitaires.

Des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace inter foliaire, dont le degré d'hydratation dépend de la nature du cation hydraté et de l'humidité relative [4]. Cette possibilité de «gonflement» des espaces inter foliaires conduit à désigner ces argiles par le terme «argiles gonflantes». D'un point de vue textural, les smectites sont généralement constituées de feuillets de grande extension latérale, associés les uns aux autres en nombre très variable selon l'humidité et la nature du cation échangeable [4].

I.1.4. Les argiles montmorillonitiques- Les Bentonites :

La Bentonite fût découverte, en 1888 à Fort Benton, région de Roche-Greek dans le Wyoming (Etats Unis d'Amérique). Le nom de Bentonite lui fût donné par Knghit qui a publié déjà une étude très complète [5]. Son principal constituant est la montmorillonite, minérale dont le nom fût proposé en 1847 par Domour et Salvétat [6].

La bentonite est un minerai friable à grains fins contenant comme minéral

prédominant, la montmorillonite (Plus de 82%), associée à d'autres minéraux argileux comme la Kaolinite, l'illite, le chlorite, en présence d'impuretés sous forme de quartz et de carbone [6].

Les smectites (montmorillonite) sont des argiles dites potentiellement très gonflantes.

Le feuillet élémentaire est composé, comme pour l'illite, d'une couche d'alumine comprise entre deux couches de silice. L'épaisseur d'un feuillet est d'environ 10 Angströms. Les liaisons entre les feuillets sont moins fortes que celles des Kaolinites et des illites. La faiblesse de ces liaisons leur confère de grandes surfaces spécifiques et de forts potentiels de gonflement.

L'aptitude des montmorillonites au gonflement permet leur emploi dans la réalisation de composites. En effet, leur gonflement en milieu aqueux facilite énormément leur modification en matériaux inorganiques organophiles.

I.1.5. Composition chimique de quelques bentonites :

La bentonite est le terme commercial de montmorillonite. Cette dernière représente plus de 80% de la totalité du minerai. Le reste ce sont des impuretés, à titre d'exemple on a présenté dans le premier tableau l'analyse de quelques bentonites, alors que le deuxième tableau regroupe les taux approximatifs de quelques impuretés en (%).

Tableau I.1: Composition chimique de quelques bentonites [7].

Proportion (%) Echantillons	Wyoming (USA)	Almeria (Espagne)	Maghnia (Algérie)
SiO ₂	54.55	47.7	51.52
Al ₂ O ₃	20.12	21.59	19.03
Fe ₂ O ₃	2.23	1.53	1.98
TiO ₂	0.21	0.25	-
FeO	1.48	-	-
CaO	0.95	2.46	0.16
MgO	1.99	2.82	3.08
MnO	0.01	0.07	-
Na ₂ O	2.48	0.18	1.17
K ₂ O	0.31	0.20	0.36
H ₂ O	16.04	23.72	23.20
(%)	100.37	100.52	99.86

Tableau I.2: Taux d'impuretés en (%) [7].

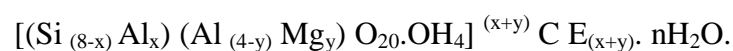
Nature Echantillons	Wyoming (USA)	Almeria (Espagne)	Maghnia (Algérie)	Bearseted (UK)
Quartz	8.5	2.0	10.0	4.0
Kaolinite	2.0	5.0	-	-
Cristobalite	-	-	0.5	-
Fedspath	8.4	5.0	1.0	0.2
Illite	-	-	2.5	-
Total	18.9*	12.0*	16**	4.2*

* Données incomplètes (partielles).

** Données totales.

I.1.6. Formule chimique de la montmorillonite [8]:

La formule idéalisée d'une maille unitaire de la montmorillonite peut s'écrire :



➤ $[(\text{Si}_{(8-x)} \text{Al}_x) (\text{Al}_{(4-y)} \text{Mg}_y) \text{O}_{20} \cdot \text{OH}_4]$: Macro anion qui compose le feuillet.

- Y/8: Proportion de Si substituée par Al tétraédrique.
- X/4: Proportion d'Al dans la couche octaédrique substituée par Mg.
- CE_(x,y): Cations échangeables dans l'espace inter-foliaire.

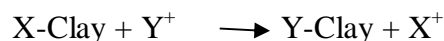
I.1.6.1. Propriétés et caractéristiques de la montmorillonite :

Les substitutions dans les feuillets, qu'elles se situent au niveau de la couche tétraédrique, octaédrique, ou qu'elles proviennent des deux types de couches, entraînent une charge globale négative [9]. Celle-ci est compensée par la présence à la surface des feuilles de cations alcalins ou alcalino-terreux.

Pour définir une smectite de façon très précise. Il faut passer par plusieurs points ou bien définir leurs propriétés comme: la capacité d'échange cationique, la surface spécifique, la densité de charge spécifique, le gonflement et le rôle du cation compensateur, le pH, le pH de point de charge nulle.

➤ La capacité d'échange cationique de la montmorillonite :

La montmorillonite a la capacité d'adsorber certains cations et de les maintenir dans un état d'échange, cela signifie que ces cations intercalés peuvent être échangés par le traitement d'autres cations dans une solution aqueuse. Les cations échangeables les plus communs sont Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, H⁺, K⁺ et NH₄⁺. En effet, si l'argile est placée dans une solution d'un électrolyte donné, un échange se produit entre les ions de l'argile (X⁺) et ceux de l'électrolyte (Y⁺).



La capacité d'échange cationique d'une argile résulte de la substitution isomorphe des atomes d'aluminium de la couche octaédrique par des atomes de Mg²⁺ et Fe³⁺ et de la substitution de Si⁴⁺ par Al³⁺ dans la couche tétraédrique induisant un déficit en charge du feuillet qui est compensé par la présence des cations compensateurs [10].

Les liaisons entre les feuillets sont faibles et encore plus avec la présence des molécules d'eau, ce qui permet aux cations compensateurs inter-foliaires ou superficiels de s'échanger avec les cations des solutions mises en contact avec l'argile, ces cations sont appelés « cations échangeables ».

La capacité d'échange cationique est fonction du pH est généralement donnée pour un pH neutre.

➤ **La surface spécifique :**

La surface spécifique est égale au rapport des volumes sur la surface des phyllo-silicates. Pour cette raison les méthodes les plus utilisées qui déterminent la surface spécifique des phyllo-silicates sont basées sur l'introduction progressive d'un réactif dans une suspension aqueuse jusqu'à sa saturation. Pareillement on mesure le volume qui est additionné jusqu'à la saturation du phyllo-silicate.

Le réactif sélectif est nécessaire, il peut se développer depuis l'interaction spécifique avec le phyllo-silicate étudié jusqu'à couvrir toute sa surface.

L'éthylène glycol est utilisé dans ce cas; des liaisons hydrogènes sont développées entre le réactif et les atomes d'oxygène de surface [11]. La méthode la plus utilisée est celle au BET.

➤ **La densité de charge spécifique :**

Parmi les caractéristiques les plus intéressantes, nous avons la densité de charge spécifique qui est égale au rapport entre la capacité d'échange cationique (CEC) et la surface spécifique de la particule argileuse.

L'augmentation de la densité de charge spécifique réduit le gonflement ou la pression de gonflement des matériaux argileux. Cette augmentation entraîne l'attraction des ions, ce qui provoque une condensation de la double couche, donc une diminution de son épaisseur.

Enfin les montmorillonites ont des surfaces spécifiques très importantes couplées à une grande anisotropie. Ce sont ces deux principales propriétés qui rendent leur utilisation dans la réalisation de nano-composites très importante. Pour réaliser des nano-composites performants, il est nécessaire de disperser la charge uniformément jusqu'à l'échelle du feuillet pour profiter de l'effet du facteur de forme. Ceci implique la modification chimique de la montmorillonite afin de changer son caractère hydrophile en caractère organophile. Cette modification est facilitée par l'attitude au gonflement des montmorillonites. C'est pour cette raison qu'on travaille souvent sur ces matériaux.

Nous allons maintenant exposer en détail ces propriétés et les facteurs qui peuvent les modifier.

➤ **Propriétés de gonflement et le rôle du cation compensateur :**

Certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer des molécules d'eau ou de cations volumineux dans leur structure en modifiant la dimension de la couche et

provoquant son gonflement. Ces argiles sont appelées argiles gonflantes, par exemple les smectites, les vermiculites et les minéraux inter-stratifiés.

L'incorporation d'eau est réversible à la pression atmosphérique et dépend de la température et de la pression de vapeur. Plus l'air est humide, plus l'argile pourra incorporer d'eau. C'est grâce à cette propriété particulière que les argiles pontées ont connue le jour.

➤ **Le pH :**

Le pH des suspensions de bentonite est un indicateur de la présence des cations échangeables. Le pH des bentonites sodiques varie entre 8,5 et 10,5 tandis que celui des bentonites calciques est inférieur à 8,5 [12].

➤ **Le pH de point de charge nulle :**

Le pH au point de charge nulle (pH_{PCN}) est défini comme étant le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre [13].

I.1.7. Les différents types de bentonite :

I.1.7.1. Bentonites naturelles :

En fonction de la nature du cation échangeable présent, il existe à l'état naturel deux types de bentonites:

- **les bentonites sodiques**, où le sodium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un fort pouvoir de gonflement et d'adsorption.
 - **les bentonites calciques**, où le calcium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un pouvoir de gonflement et d'adsorption plus faible que les bentonites sodiques.
- Ces deux types de bentonites, éventuellement après un séchage à 80-90°C, sont simplement broyés avant leur commercialisation.

I.1.7.2. Bentonites activées :

Afin d'améliorer les propriétés d'adsorption des bentonites calciques, ces dernières sont les plus souvent activées par du carbonate de sodium puis séchées et broyées; on obtient ainsi des bentonites calciques activées dont les propriétés sont égales ou supérieures à celles des bentonites sodiques.

Les propriétés de ces bentonites ainsi activées ou permutées sont moins stables dans le temps (3 à 18 mois) et dépendent de l'activation et des taux de magnésium, calcium et sodium.

Ces différents types de bentonites se présentent sous forme de poudre ou de granulés sphériques ou cylindriques. Elles ont des couleurs très variables allant du blanc pour les produits les plus purs au gris, beige ou vert pour les autres.

I.1.8. Applications :

Du fait des propriétés présentées par les montmorillonites citées plus haut, elles connaissent un champ d'applications très varié:

Dans l'industrie pétrolière, notamment dans le domaine de la catalyse [14] :

- La montmorillonite traitée par acide est utilisée dans de nombreuses réactions telles que la dimérisation des acides gras insaturés en acides dicarboxyliques et l'alkylation des phénols.
- Les montmorillonites échangées par les cations sont aussi des catalyseurs efficaces, nous donnons par exemple: les montmorillonites échangées par Al et Cr sont utilisées dans des réactions de lactonisation, nous notons aussi les montmorillonites échangées par le Fe et le Co qui servent à la protonation de plusieurs espèces organiques. La Bentonite sodique échangée par des cations avec une densité de charge élevée tels que: Al, Cu, Fe et Cr, sont des catalyseurs efficaces et sélectifs pour la production de l'acétate d'éthyle à partir de l'éthylène et l'acide acétique.

Dans le forage comme un fluide de forage.

Dans le domaine de la dépollution, la bentonite connaît un vaste champ d'application visant soit la dégradation des composés organiques polluants soit leur transformation en des produits moins nocifs [15, 16].

Ce qui nous mène à l'une des principales applications: la rétention des gaz à effet de serre, en particulier le CO₂.

I.1.9. Les argiles modifiées :

Les silicates dans leur état naturel sont hydrophiles et ne sont miscibles qu'avec des polymères hydrophiles tels que le poly (oxyde d'éthylène), le poly (vinyle alcool). Afin de les rendre miscible avec d'autres polymères organophiles et améliorer leur compatibilité [39], et de la même manière permettre l'intercalation des chaînes de

polymère à l'intérieur des galeries de l'argile, il est nécessaire de procéder à une réaction d'échange des contre ions compensateurs alcalins (Na^+ , Li^+ , K^+ ...) par des tensioactifs organiques cationiques et ce en s'appuyant sur la capacité d'échange cationique (CEC) des argiles. L'échange de ces cations va avoir pour conséquence l'augmentation de la distance séparant les feuillets, facilitant ainsi la pénétration des macromolécules. De plus, la présence des cations organiques crée une phase organique entre les feuillets et rend donc l'argile et la matrice polymère compatibles [17].

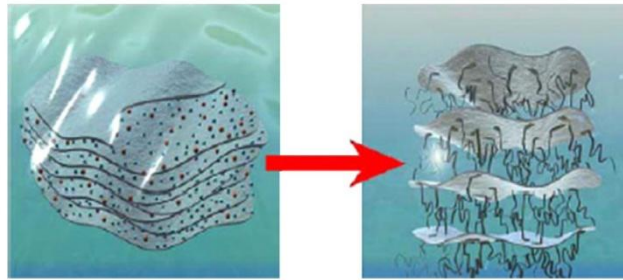


Figure I.4 : Schéma d'une réaction d'échange d'ion par Fischer [18]

La modification des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets des cations organiques ou inorganiques, simples ou mixtes dans le but d'obtenir des matériaux microporeux à structure rigide et avec un grand espacement inter-foliaire.

Déférents types de complexes argileux peuvent se former par modification, et selon la nature chimique du cation utilisé, on distingue :

➤ **Famille des complexes inorgano-organo-argileux :**

Ce sont des argiles pontées mixtes comme c'est le cas des montmorillonites intercalées par des poly cations d'aluminium et modifiées encore par co-adsorption d'un métalkylammonium ou un autre tensioactif cationique [19].

➤ **Famille des complexes inorgano-argileux :**

Les complexes inorgano-argileux sont les argiles à piliers d'oxydes métalliques qui possèdent des propriétés adsorptives et catalytiques exceptionnelles.

➤ **Famille des complexes organo-argileux :**

C'est le cas des bentonites modifiées par des ions organiques, tels que les ions tétra alkyl ammonium, alkyimidazolium et tétra alkyl phoshonium, issus de liquides

ioniques qui sont des sels organique dans les températures de fusion sont inférieur à 100°C [20].

Les complexes organo-argileux peuvent être utilisés dans la dépollution des eaux contaminées par certains micropolluants organiques tels que les phénols, les pesticides et les colorants [21, 22, 23]. Ce type de matériaux est aussi obtenu par intercalation de polymère naturel tel que le chitosane.

Ces dernières années un intérêt croissant a été porté sur la modification de la bentonite par le chitosane vu la nature bio du matériau obtenu à la fin de cette modification.

I.1.10. Méthodes de modification des argiles :

Plusieurs méthodes de modifications organophiles sont citées dans la littérature mais la plus utilisée est la modification par échange cationique. Néanmoins, d'autres méthodes originales et intéressantes ont été développées, comme le greffage d'organosilanes [2, 24, 25, 26] et l'utilisation d'ionomères [27, 28, 29] ou de copolymères à blocs [30].

➤ L'échange cationique :

Cette voie de compatibilisation de la montmorillonite avec la matrice (ou ses précurseurs) consiste à substituer aux cations compensateurs des cations porteurs de chaînes alkyle. Les cations les plus fréquemment utilisés sont les ions alkylammonium. Les sels de phosphonium sont également des ions modifiants intéressants pour leur stabilité thermique plus élevée [31] mais ils n'ont été que peu utilisés jusqu'à présent. La substitution est réalisée en milieu aqueux, car le gonflement de la montmorillonite facilite l'insertion des ions alkylammonium au sein des galeries inter-foliaires. Après filtration de la suspension et séchage de la montmorillonite, la présence des ions alkylammonium à la surface des feuillets, des particules primaires, et des agrégats confère à la montmorillonite un caractère organophile. De plus, leur intercalation dans les galeries augmente la distance inter-foliaire, ce qui facilite l'introduction de monomères ou de polymère fondu entre les feuillets [32].

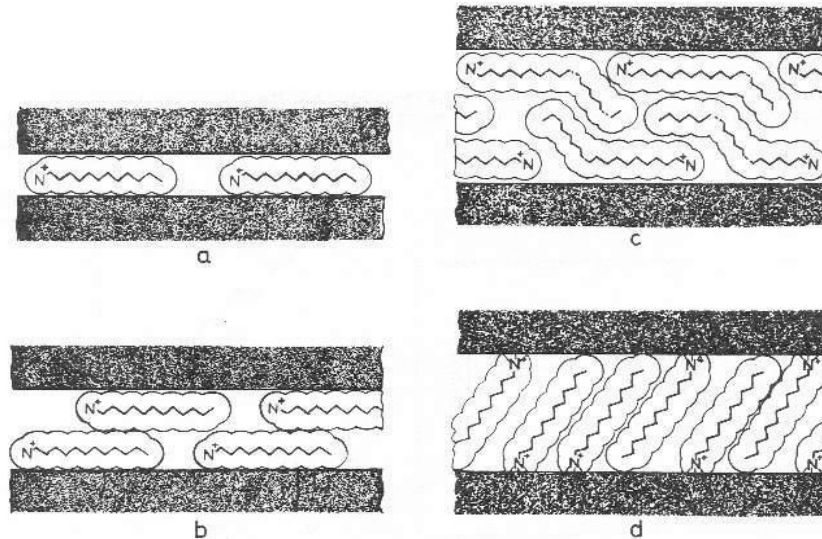


Figure I.5 : Représentation des différentes conformations des ions alkylammonium au sein de la galerie inter-foliaire : a) monocouche, b) bicouche, c) arrangement pseudotrimoléculaire, d) arrangement paraffinique [32].

I.1.11. Facteurs influençant la modification des argiles :

Les facteurs influençant le pontage des argiles sont nombreux, nous les citons comme suit [33] :

- La nature du cation échangeable initial de l'argile joue un rôle certain, puisque la première étape du traitement est une interaction par échange cationique. Souvent ce cation est le sodium, ce qui permet d'avoir une argile de départ bien dispersée ou l'échange est plus facile à réaliser.
- La nature de l'argile elle-même est très importante, tant du point de vue minéralogique (composition des feuillets, origine de charge, densité de charge et sa distribution) que du point de vue textural (dimension et forme des feuillets et ses agrégats).
- La concentration initiale de l'argile dans l'eau joue sur la taille des agrégats. A des concentrations très faibles ($< 0.1\%$), il peut avoir disparition complète des tactoïdes.
- Le rôle du pH qui est lié à la fois aux concentrations initiales.
- Le rôle de la température de traitement.
- Le temps et la température de maturation de l'argile dans la solution du polymère.

- Le rôle de la dialyse, qui semble mieux organiser les polymères dans l'espace inter-lamellaire.
- Le mode de séchage. La lyophilisation crée une porosité plus élevée (macroporosité) des argiles trioctaédriques [34].

I.2. Le chitosane :

Le chitosane est un polysaccharide formé des copolymères de glucosamine et N-acétylglucosamine [35].

Il est préparé généralement à partir de la chitine qui se trouve dans de nombreuses sources naturelles. La chitine est présentée dans la plupart des familles des espèces vivantes, et constitue le polymère de structure des cuticules de tous les arthropodes, l'endosquelette de tous les céphalopodes, et les carapaces de crustacés. On peut également trouver la chitine dans la matrice extracellulaire de la plupart des champignons, etc, sa structure chimique se compose d'unités de N-acétylglucosamine [36]. Le chitosane est moins présent dans la biomasse et il est seulement observé dans quelques micro-organismes, particulièrement ceux de nature fongique. La chitine et le chitosane sont tous les deux absents chez les mammifères. La production de la chitine par biomasse est aussi abondante que celle de la cellulose et sa production annuelle est estimée de 10^{10} à 10^{12} tonnes. Cependant, la chitine est fabriquée presque exclusivement à partir des carapaces de crustacés (crevette, langouste et écrevisse) [37].

Le chitosane, sous sa forme commerciale, provient essentiellement de la désacétylation de la chitine.

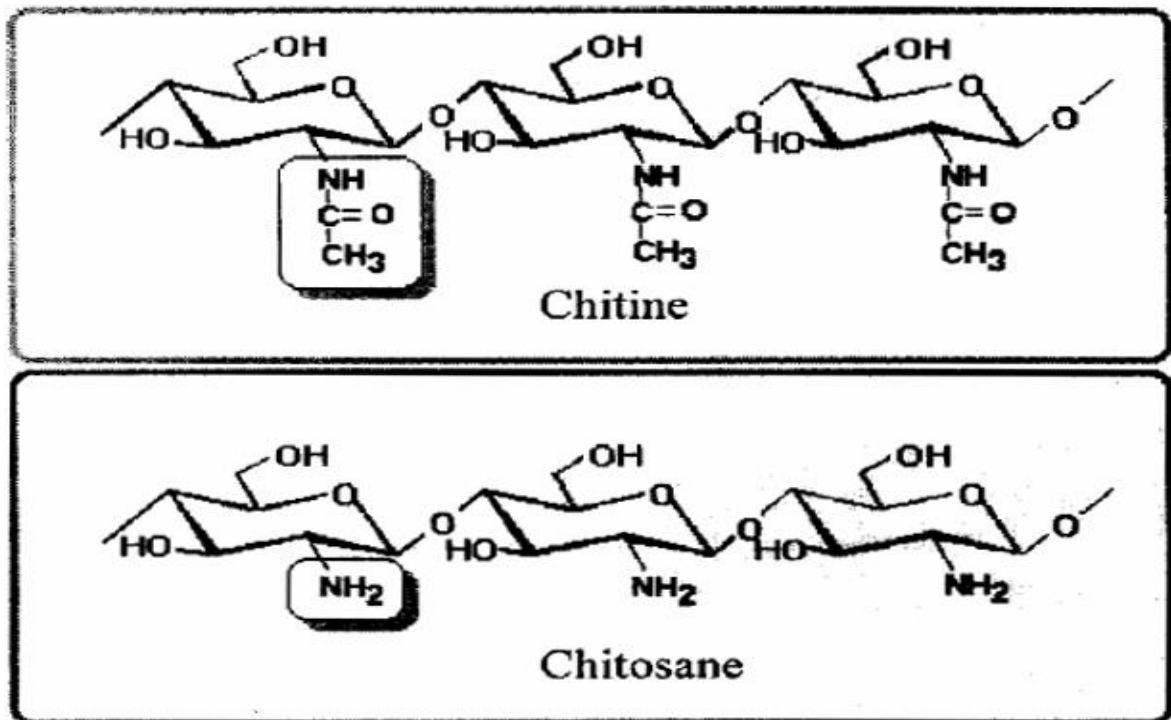


Figure I.6 : La structure chimique de chitine et chitosane [38].

Théoriquement, pour des raisons thermodynamiques, la solubilité des polymères neutres diminue avec l'augmentation de leurs masses moléculaires. Dans le cas du chitosane, deux facteurs supplémentaires peuvent intervenir : les interactions hydrophobiques et la possibilité d'association des chaînes par des liaisons d'hydrogène [3].

Les interactions hydrophobiques sont dues à la présence des groupements méthyles de la fonction acétamide et aux -CH et -CH₂ du cycle glucosidique. Les liaisons d'hydrogène sont dues aux fonctions alcool, amine, amide et éther distribués le long de la chaîne. Ces fonctions sont impliquées dans la formation compétitive de liaisons d'hydrogène inter-et/ou intramoléculaire, mais aussi des liaisons d'hydrogène avec des substrats [3].

Le substrat le plus important dans la formation de ce type d'interaction est l'eau. Elle participe à la formation des liaisons d'hydrogène responsables de la solubilisation du chitosane dans l'eau. La compétition est réglée par l'équilibre entre les interactions attractives et répulsives [3].

Cependant, dans un acide dilué, la protonation des groupements amines produit une rupture de la structure cristalline, son gonflement et sa dissolution. La répulsion des charges dans la solution fait que la chaîne du chitosane s'étend dans la solution sous une

conformation flexible. Une augmentation du pH de la solution fait augmenter la déprotonation des groupements amines, qui deviennent disponibles pour des liaisons d'hydrogène. À un pH critique, qui dépend du degré de désacétylation et de la masse moléculaire, les molécules dans la solution développent suffisamment de liaisons d'hydrogène pour former un gel [39].

I.2.1. Méthode d'obtention du chitosane :

L'industrie de transformation des produits de la mer génère d'énormes quantités de chitine qui peuvent facilement être recyclées. Sommairement, pour produire la chitine à partir d'exosquelette de crustacés, il suffit d'enlever les protéines associées au polymère, de même que le calcium que l'on retrouve en grandes concentrations. Suite à cette purification, on peut désacétyler la chitine dans une solution d'hydroxyde de sodium à 40 % à 120 °C durant 1 à 3 h. Un tel traitement produit 70 % de chitosane [40].

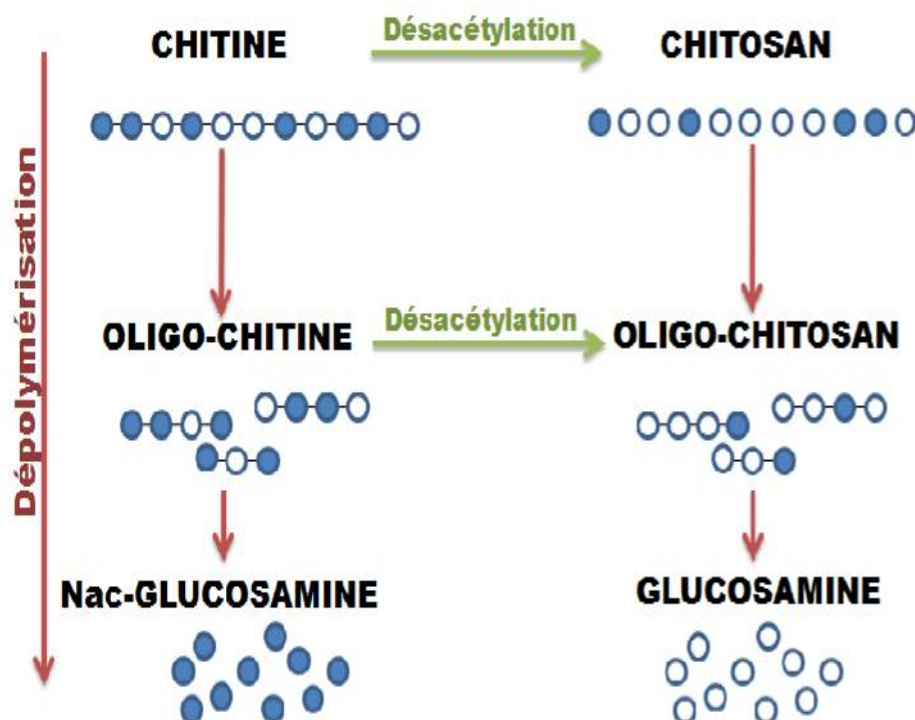


Figure I.7 : Chitine et ces dérivés [35].

- A = N-acétylglucosamine
- D = glucosamine

A decorative graphic consisting of three blue circles of varying sizes, each with a lighter blue outer ring and a darker blue inner circle. The circles are arranged in a triangular pattern, with thin blue lines connecting their centers. The largest circle is at the top right, a medium one is in the center, and another large one is at the bottom right.

Chapitre II :
Généralités sur les colorants

II.1. Les colorants :

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo [41]. On dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans le Colour Index [42] sous 40000 dénominations commerciales. Chaque colorant y est classé sous un nom de code indiquant sa classe, sa nuance ainsi qu'un numéro d'ordre.

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 les quels 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 [43].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à adsorber 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 chromophore : la molécule colorante étant le chromogène ; plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes [44].

D'une manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores auxochromes et de structure aromatique conjugués [45].

Les chromophores et auxochromes habituels sont résumés dans le **Tableau (III.1)**.

Tableau II.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [46].

Groupes chromophores	Groupes 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)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

II.2. Classification des colorants :

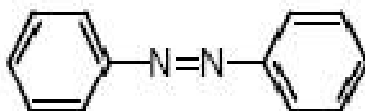
La classification des colorants peut être faite selon leur constitution chimique ou selon leur domaine d'application.

II.3. Classification selon la constitution chimique :

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [47]. (Tableau III.1)

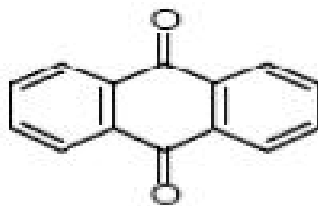
II.3.1. Les colorants azoïques :

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo aromatiques liés par un groupe chromophore azo.



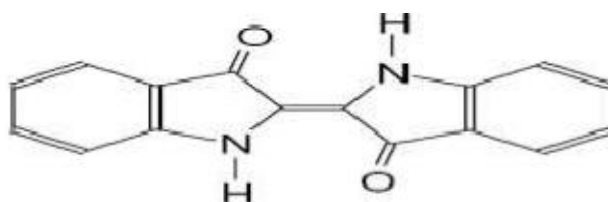
II.3.2. Les colorants anthraquinoniques :

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'antracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines.



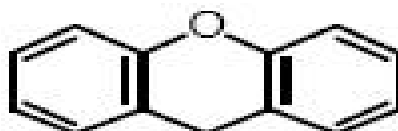
II.3.3. Les colorants indigoïdes :

Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.



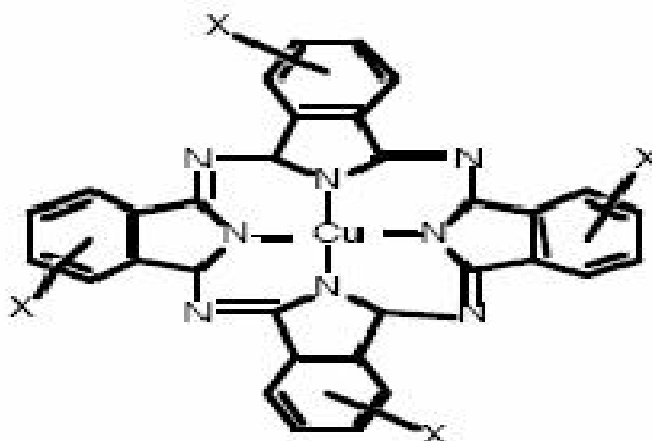
II.3.4. Les colorants xanthène :

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé 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.



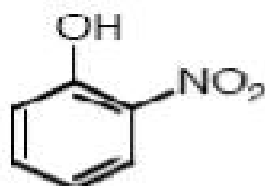
II.3.5. Les phtalocyanines :

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).



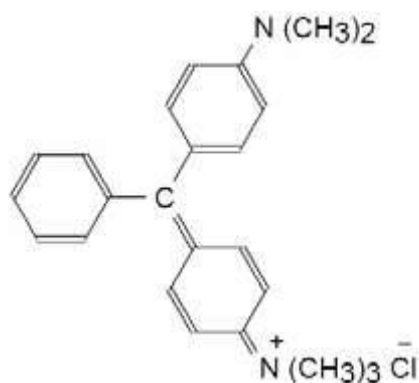
II.3.6. Les colorants nitrés et nitrosés :

Ces colorants forment une classe 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 ($-\text{NO}_2$) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).



II.3.7. Les colorants triphénylméthanes :

Les triphénylméthanes sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes.



II.4. Classification tinctoriale :

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Selon la liaison colorant/substrat qui est de type : ionique, hydrogène, Van der Waals ou covalent. On distingue différentes catégories définies cette fois par les auxochromes [48].

II.4.1. Les colorants acides ou anioniques :

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [41].

La fonction acide joue le rôle d'élément solubilisant, car elle facilite l'ionisation de la molécule de colorant au sien du solvant.

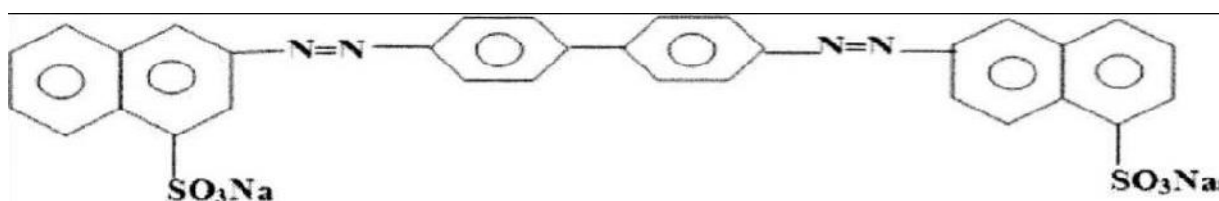


Figure II.1 : Formule développée du rouge Congo

II.4.2. Les colorants basiques ou cationiques :

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [41].

II.4.3. Les colorants développés ou azoïques insolubles :

Les colorants développés ou azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre.

Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol. Les précurseurs de la molécule qui sont suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de diazotation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque [41].

II.4.4. Les colorants de cuve :

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau. Cependant, sous l'action d'un réducteur, le dithionite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), un colorant de cuve donne son leuco-dérivé c'est-à-dire le produit de réduction incolore ou blanc et soluble dans l'eau.

Le leuco-dérivé présente une affinité pour certaines fibres textiles telles que le coton, le lin, la laine et la soie. Par oxydation à l'air ou à l'aide d'un agent oxydant, le colorant initial insoluble dans l'eau est régénéré au sein de la fibre.

Les colorants de cuve appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïdes, leurs qualités de résistance notamment en font un des groupes les plus importants des colorants synthétiques [42]. Quelques colorants de cuve ont trouvé une place parmi les pigments de l'industrie des vernis, en raison de leur grande stabilité à la lumière [45].

II.4.5. Les colorants réactifs :

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triaziniques ou vinylsulfones 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 [46].

II.4.6. Les colorants directs :

Ce sont des colorants à caractères anioniques ($\text{R-SO}_3\text{Na}$) ; ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres de métaux alcalins (sulfate de sodium, chlorure de sodium, etc). Ceux d'entre eux qui sont les moins stables à la lumière sont utilisés à la teinture des tissus de doublures, des fils de laine, des tapis et pour beaucoup d'articles à bon marché [49].

II.4.7. Les colorants à mordant :

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.

II.5. Problèmes environnementaux issus de l'industrie textile :

Le principal problème environnemental qui se pose dans l'industrie textile est celui des quantités d'eau rejetées et de leur charge chimique. 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, tels que les types de fibres et les présentations de matières traitées, les techniques mises en œuvres et les types de produits chimiques et d'adjuvants utilisés.

Plusieurs phénomènes induits par les rejets teinturiers représentent des dangers pour l'environnement :

- **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.
- **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. 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 [50].

- **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. Willmott et al. (1998) ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5×10^{-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 (**Figure II.2**).
- **Persistance** : Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradation biologique naturelle. Cette persistance est due principalement à leur réactivité chimique.
- **Bioaccumulation** : Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau (illustration du phénomène de bioaccumulation de pesticides) [51].
- **Sous produits de chloration (SPD)**: Le chlore utilisé pour éliminer les micro-organismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/l. Les SPD sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [51].

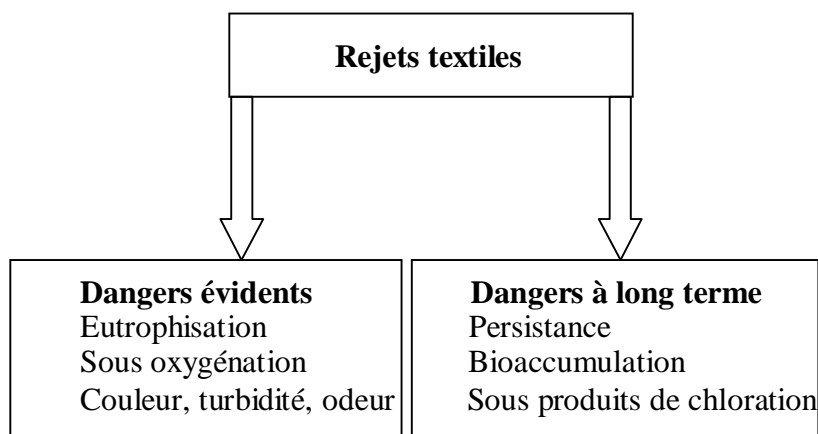


Figure II.2 : Dangers des rejets textiles

II.6. Traitements des colorants :

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer (**Tableau II.2**). Comme nous avons pu le voir auparavant, ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée.

Tableau II.2 : Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants [52].

Classe de colorant	Fixation (%)	Fibres utilisées
Acides	80-93	Laine, nylon
Azoïque	90-95	Cellulose
Basique	97-98	Acrylique
De cuve	80-95	Cellulose
Direct	70-95	Cellulose
Dispersé	80-92	Synthétique
Réactifs	50-80	Cellulose
Soufre	60-70	Cellulose

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation

solide/liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après Barclay et Buckley [53] et Kurbus et al [54] se divisent en trois types : Biologique, Physique, Chimique.

II.6.1. 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.

II.6.2. Méthodes physiques :

II.6.2.1. Adsorption :

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

Par ce procédé, le polluant est transféré de la phase fluide vers la surface du solide. Même avec le charbon actif considéré comme l'adsorbant le plus efficace, ce mode de traitement reste très limité pour l'élimination de tous les colorants. Seuls les cationiques, colorant à mordant, dispersés ou dits de cuve et réactifs sont éliminés par cette technique [55].

II.6.2.2. 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 nano-filtration ou encore l'osmose inverse.

II.6.3. Méthode physico-chimique: 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 flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Les flocs 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 [53, 56]. 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.

II.6.4. Méthodes chimiques :

Les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour [57]:

- Le traitement des organiques dangereux présents en faibles concentrations,
- en prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante,
- Le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation,
- en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique.

Les deux réactifs les plus souvent cités pour ce type de traitement sont H_2O_2 et le Chlore. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie [57]. Mais l'oxydation seule par H_2O_2 n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant. Hamada et al [58] ont proposé de traiter les colorants azoïques par hypo-chlorure de sodium. Cependant, si la molécule initiale est détruite, les halogènes sont susceptibles de former des tri-halo-méthanés comme sous-produits de dégradation lesquels sont cancérigènes pour l'homme [59].

A decorative graphic consisting of three blue circles of varying sizes, each with a darker blue center and a lighter blue outer ring. The circles are connected by thin blue lines that form a triangular shape. The circles are positioned at the top right, middle, and bottom right of the page.

Chapitre III :
L'adsorption

III.1. Généralité sur l'adsorption :

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de transfert de matière d'un fluide vers la surface d'un solide. La substance qui se fixe est appelée adsorbat, le solide qui est le siège de l'adsorption est nommé adsorbant. Ce phénomène spontané provient de l'existence de forces non compensées à la surface de l'adsorbant [50]. Il se traduit en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles (gaz /solide ou liquide/solide) [60].

III.2. Les types d'adsorption :

Les interactions adsorbat-adsorbant mettent en évidence deux types d'adsorption :

III.2.1. Adsorption physique : physisorption :

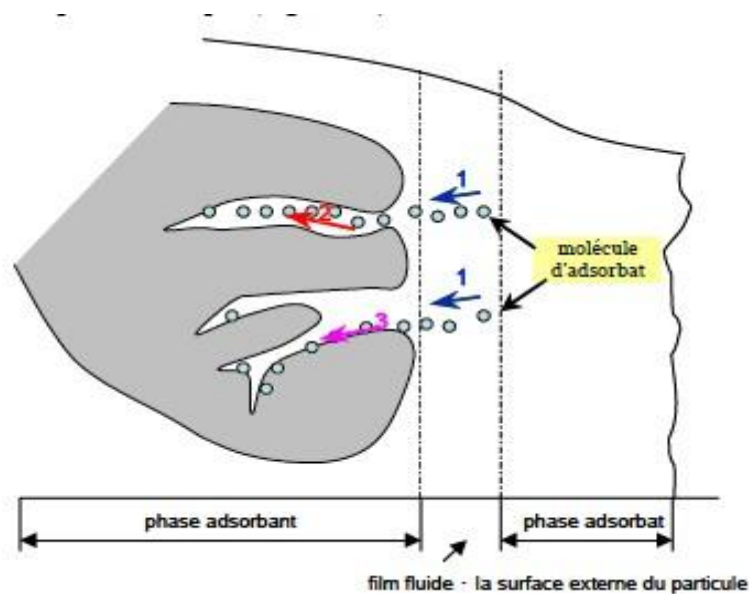
L'adsorption physique est un phénomène réversible gouverné par des forces attractives de nature physique, comprenant les forces de Vander Waals. Ces forces ne détruisent pas l'individualité des molécules adsorbées et lorsqu'elles opèrent, elles correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de 10 Kcal par mole. Ce phénomène consiste essentiellement en la condensation de molécules sur la surface du solide est favorisé par un abaissement de la température [61].

III.2.2. Adsorption chimique: chimisorption :

L'adsorption chimique est un phénomène irréversible géré par des interactions chimiques qui provoque un transfert ou une mise en commun d'électrons entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. On assiste donc à une destruction de l'individualité des molécules adsorbées et la formation de nouveaux composés à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie élevée variant de 10 à 100 Kcal par mole [61, 62].

Tableau III.1 : Différences entre les deux types d'adsorption (chimique et physique)

Propriétés	Adsorption chimique	Adsorption physique
Energie d'adsorption	10 à 100 Kcal/mole	5 à 10 Kcal/mole
Température	Elevée	Basse
Nature de liaison	Chimique	Physique
Energie d'activation	Importante	Non appréciable
Cinétique	Lente	Très rapide
Etat de surface	Formation de monocouche	Formation de multicouche
Désorption	Difficile	Plus ou moins parfaite

**Figure III.1** : Mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain [63]**III.3. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption [64, 65]:**

L'équilibre d'adsorption dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

- Tensions superficielles ;
- Les caractéristiques de l'adsorbat : polarité, solubilité et poids moléculaire ;
- Les paramètres physico-chimiques du milieu : température et pH

III.4. Equilibre d'adsorption :

III.4.1. Classification des isothermes d'adsorption :

Pour décrire l'équilibre d'adsorption à l'interphase liquide/solide, il est recommandé de présenter la variation de la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant (q_e) en fonction de la concentration restante dans la solution (C_e) à l'équilibre à une température constante en employant l'équation suivante :

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot v/m \quad (\text{III.1})$$

Où

v : volume de la solution (l).

C_0 : concentration initial de l'adsorbat dans la phase liquide (mg.l^{-1}).

C_e : concentration de l'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre (mg.l^{-1}).

m : masse de l'adsorbant (g).

L'allure de l'isotherme varie selon le couple adsorbat - adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles et al en quatre types principaux [65, 66].

Types ou groupes principaux ↓	Groupes ⇒				
	1	2	3	4	Max
S					
L					
H					
C				—	—

Figure III.2 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al

- Les isothermes de Types S s'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement.
- Les isothermes de type L (dites de Langmuir) se rencontrent dans le cas où l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules de l'adsorbant sont orientées à plat.
- Les isothermes de type H (haute affinité) s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté indiquant une forte affinité entre l'adsorbant et l'adsorbant.
- Les isothermes de type C s'observent lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant.

III.4.2. Les modèles d'adsorption :

Différents modèles mathématiques ont été établis pour représenter l'équilibre d'adsorption. Les modèles les plus souvent utilisés sont :

III.4.2.1. Le modèle de Langmuir :

Etabli en 1918, ce modèle d'adsorption en monocouche est basé sur les hypothèses suivantes :

- La molécule est adsorbée sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée).
- Chaque site ne peut fixer qu'une molécule.
- L'énergie d'adsorption est identique pour chaque site et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins (pas d'interaction entre les molécules) [66, 67]. L'équation de Langmuir s'écrit comme suit :

$$q_e = x/m = (q_m K_L C_e) / (1 + K_L C_e) \quad \text{(III.2)}$$

Où

q_e : quantité de l'adsorbant adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

x : masse de l'adsorbant adsorbés (mg).

m : masse de l'adsorbant (g).

q_m : capacité maximale de l'adsorbant appelée aussi capacité ultime (mg/g).

K_L : constante de Langmuir (l/mg).

C_e : concentration de l'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l) [66, 67].

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

$$q_e = q_m K_L C_e \quad (\text{III.3})$$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, le terme $K_L C_e$ devient largement supérieur à 1 cela implique que q_e tend vers q_m .

Par ailleurs, la linéarisation de l'équation de Langmuir donne :

$$1/q_e = (1/q_m K_L) (1/C_e) + (1/q_m) \quad (\text{III.4})$$

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente $(1/q_m K_L)$ et d'ordonnée à l'origine $(1/q_m)$, ce qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation : q_m et K_L . [68].

La forme de l'isotherme peut être utilisée pour prédire si le système de sorption est favorable ou pas. La caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée par un facteur sans dimension (R_L), appelé aussi l'intensité d'adsorption. Pour l'isotherme de Langmuir est calculé selon l'équation suivante [69] :

$$R_L = 1 / (1 + bC_0) \quad (\text{III.5})$$

Ou

C_0 : la concentration initiale est ce en métal seulement dans la solution.

$R_L = 0$ il est irréversible

$0 < R_L < 1$ favorable

$R_L = 1$ linéaire

$R_L > 1$ non favorable

$b = (1/C_0) + K_L$

III.4.2.2. Le modèle de Freundlich :

En 1926, Freundlich a établi une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption des gaz, mais qui a été principalement utilisée pour l'adsorption en solution dilués. Il a constaté que le mécanisme de ce processus est assez complexe, du fait de l'hétérogénéité de la surface, ce qui rend la chaleur d'adsorption variable. L'équation de Freundlich s'écrit comme suit:

$$q_e = x/m = K_F C_e^{1/n_F} \quad (\text{III.6})$$

Avec :

q_e : est la quantité adsorbée et C_e : la concentration à l'équilibre, K_F et $1/n_F$: sont deux coefficients dont la signification n'est pas immédiatement accessible. K_F dépend du nombre total de sites d'adsorption et n_F est une fonction de la distribution des énergies d'adsorption.

L'équation de Freundlich est cependant utile sous sa forme logarithmique, soit :

$$\text{Log } q_e = \text{log } K_F + (1/n_F) * \text{log } C_e \quad (\text{III.7})$$

III.4.2.3. Autre modèles :

D'autres modèles ont été développés pour les interactions entre les adsorbants et les adsorbats tel que le modèle de Temkin, Dubinin-Radushkevich... Mais la plupart de ces modèles sont empiriques et nécessitent l'identification d'au moins trois paramètres, ce qui rend leur utilisation plus délicate [70].

III.5. Cinétique d'adsorption :

L'évolution de la quantité d'adsorbat fixée sur le solide en fonction du temps décrit la cinétique du processus. C'est un outil très important au même titre que les isothermes d'adsorption qui permettent de comprendre le ou les mécanismes du processus d'adsorption, d'évaluer et d'interpréter les paramètres thermodynamiques [71].

La littérature fournit plusieurs modèles qui permettent d'examiner le ou les mécanismes qui contrôlent le processus d'adsorption [72]. Parmi ces modèles, on distingue le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire.

III.5.1. Modèle de pseudo-premier ordre :

L'analyse la plus simple de la cinétique d'adsorption est donnée par le modèle de pseudo-premier ordre exprimé par la formule suivante :

$$dq_e / dt = K_1 (q_e - q_t) \quad (\text{III.8})$$

Avec ;

q_e et q_t les quantités adsorbées à l'équilibre et à l'instant t respectivement et K_1 la constante de vitesse (min^{-1}).

La forme linéaire de cette équation obtenu par intégration entre l'instant $t=0$ et l'instant t , et $q_t=0$ et q_t pour la quantité adsorbée conduit à :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (\text{III.9})$$

la valeur de q_t en mg/g est obtenue à l'instant t par [73]:

$$q_t = (C_0 - C_t) v/m \quad (\text{III.10})$$

V : volume de la solution (l) ;

m : masse de l'absorbant (g) ;

C_0 : concentration de la solution (mg/l) ;

C_t : concentration résiduelle à l'instant t de la solution (mg/g).

III.5.2. Modèle de pseudo-second ordre :

Ce modèle traduit l'existence d'un équilibre entre espèce en solution et espèce adsorbée, le modèle de second ordre suit l'équation [74]:

$$dq_t/dt = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{III.11})$$

Qui a pour solution:

$$1/ (q_e - q_t) = 1/q_e + K_2 t \quad (\text{III.12})$$

Et s'écrit sous la forme linéarisée suivante :

$$t/q = 1/ (K_2 q_e^2) + (1/q_e) t \quad (\text{III.13})$$

K_2 : constante de vitesse du second ordre ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

Notons que k_2 et q_e sont déterminés en traçant $1/ (q_e - q_t)$ en fonction de t .

III.5.3. Modèle de la diffusion intra-particulaire :

Le processus d'adsorption peut être contrôlé soit par une ou plusieurs étapes contribuant au transfert du soluté du cœur de la solution vers la surface du solide. Dans les systèmes fortement agités, la diffusion à travers le film (diffusion externe) est rapide comparée à la diffusion intra-particulaire. Cette dernière est explorée à l'aide du modèle de Weber et Morris qui s'exprime comme suit [75]:

$$q = K_d t^{1/2} + C \quad (\text{III.14})$$

Avec:

K_d : constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$);

C' : constant liée à l'épaisseur de la couche limite (mg/g).

Si la représentation de la quantité adsorbée en fonction de $t^{1/2}$ est une droite, alors le processus est contrôlé par la diffusion intra-particulaire.

III.5.4. Modèle d'Elovich :

L'équation d'Elovich est l'un des modèles les plus utilisés pour décrire une chimisorption activée, mais elle ne donne aucun mécanisme d'interaction précis adsorbant-adsorbant [76].

Ce modèle est représenté par l'équation suivante [70]:

$$q_t = \ln(\alpha.\beta) / \beta + \ln t / \beta \quad (\text{III.15})$$

Avec :

α : le taux d'adsorption initiale en ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$). $t_0 = \frac{1}{\alpha+\beta}$

β : constante lié à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en (g/mg).

III.6. Les applications de l'adsorption [77]:

Les principales utilisations de l'adsorption sont :

- Séparations gazeuses : Cette opération permet la déshumidification de l'air ou d'autre gaz, l'élimination d'odeurs ou d'impuretés sur des gaz, la récupération des solvants et des et le fractionnements des hydrocarbures volatils.
- Séparations liquides : Cette opération conduit à l'élimination des traces d'humidité dans les essences, le fractionnement des mélanges d'hydrocarbures, la décoloration des produits pétroliers et des solutions aqueuses de sucre.
- Traitements des eaux issus des différentes industries (agroalimentaires, textiles,...etc.).

A decorative graphic consisting of three blue circles of varying sizes, each with a darker blue center and a lighter blue outer ring. The circles are connected by thin blue lines that form a triangular shape. The circles are positioned at the top right, middle, and bottom right of the page.

Chapitre IV:
Matériels et méthodes

Ce chapitre a pour but de présenter et d'exposer les différentes techniques utilisées et les protocoles expérimentaux appliqués dans cette étude. Le travail est composé de deux grandes parties. La première concernant la modification de la bentonite sodique à différents pH par le chitosane et la deuxième, l'élimination du colorant jaune viocryl par la bentonite sodique et la bentonite modifiée.

IV.1. Matériels et Réactifs :

IV.1.1. Matériels utilisés :

- **pH-mètre** : Le pH des solutions aqueuses de colorant ont été muni d'une électrode en verre, le pH des solutions aqueuses est ajusté par ajout de HCl (1 M) et NaOH (1 M).
- **Balance** : Les pesées ont été réalisé sur une balance analytique de marque ACS 220-4, de précision ± 0.1 mg.
- **Plaque chauffante** : Le chauffage et l'agitation des solutions ont été assurés par des plaques chauffantes à agitation magnétique de marque BIBBY.
- **Centrifugeuse** : La séparation du mélange (solution de colorant, Bentonite) a été réalisée à l'aide d'une centrifugeuse de marque Hettich-EBA20-, la vitesse de centrifugation a été fixée 40 TPM pendant 2 min (33 tr/s).

IV.1.2. Réactifs :

- **Produits chimiques** :
 - Acide acétique à 100%.
 - Acide chlorhydrique à 35-37% et de densité 1.18 (HCl).
 - Hydroxyde de sodium (NaOH).
 - Chlorure de sodium (NaCl).
 - Chitosane est un polymère fourni par ALDRICH dont le poids moléculaire est 26.66 Kg/mole et le degré de désacétylation (**DDA**) est 86.34 % [78].
- **Adsorbant** :
 - L'adsorbant utilisé au cours de cette étude est la bentonite sodique de maghnia qui est situé au nord-ouest de l'Algérie. Les caractéristiques de la bentonite étudiée sont : $I_g = 35 \text{ cm}^3/\text{g}$, $\text{pH}_{\text{PCZ}} = 9.32$ [78].

➤ **L'adsorbat :**

Le colorant jaune viocryle (JV), qu'on a utilisé, a été fourni par l'entreprise de Fabrication de Divers Textiles (Alfaditex) de Remila (Bejaia). C'est un colorant cationique dont la structure chimique est la suivante :

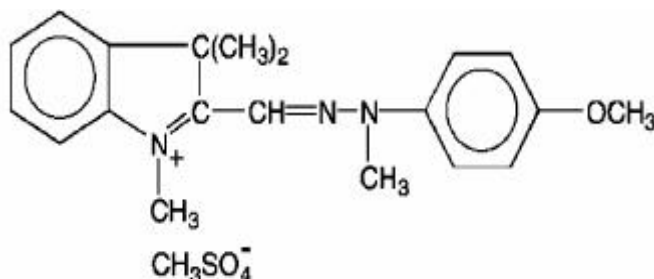


Figure IV.1. Structure chimique du colorant textile « jaune viocryle »

IV.2. Protocoles expérimentaux:

IV.2.1. Modification de la bentonite sodique :

➤ **Préparation de l'argile modifiée :**

Le mode opératoire suivi a été inspiré par les travaux de différents auteurs [79,80,81].

Dans un bécher de **200 ml** on verse une masse de bentonite-Na bien définie puis on ajoute **50 ml** d'eau distillée, on maintient le mélange obtenu sous agitation pendant un certain temps et on prend la valeur de pH. Ensuite, **50 ml** de chitosane dissout dans une solution d'acide acétique à **2%** est ajoutée goutte à goutte à la solution de l'argile déjà préparée. Le tout est maintenu sous agitation pendant un temps bien défini.

➤ **Préparation de la solution du chitosane :**

La masse de chitosane utilisée est calculée en fonction de la masse de la bentonite employée. Celle-ci est dissoute dans une solution d'acide acétique à **2%** qui est préparée comme suit :

On prélève à l'aide d'une pro-pipette **0,95 ml** d'acide acétique à **100%** et on le verse dans une fiole de **50 ml** et on ajoute de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

Le temps écoulé, la solution est filtrée, puis séchée à l'étuve à **50°C** pendant **48h**.

Après séchage le solide est broyé manuellement à l'aide d'un mortier, la poudre ainsi obtenue après tamisage est analysée par différentes méthodes : **DRX**, **IR** et **BET**.

IV.2.2. Elimination de JV sur la bentonite sodique et la bentonite sodique modifiée :

Les testes de l'adsorption réalisés dans cette partie permettent d'évaluer les caractéristiques de matériau vis-à-vis de colorant utilisé. Ils concernent, l'étude cinétique, l'étude thermodynamique, les isothermes, l'effet de masse, l'effet de pH, l'effet de force ionique, l'effet de concentration et l'effet de température.

➤ Préparation des solutions étalons :

A partir de la solution mère de jaune viocryle de concentration **0.1 g/l**, nous avons préparé une série de solutions de concentrations déterminées par dilutions successive. Un balayage avec la solution mère a été effectué à fin de déterminer la longueur d'onde d'absorption du colorant qui est de $\lambda_{\max}=486 \text{ nm}$ les solutions étalons sont par la suite analysées par spectrophotométrie **UV-visible**. Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage représentant la densité optique (A) en fonction de la concentration C, elle est représentée par la figure suivante.

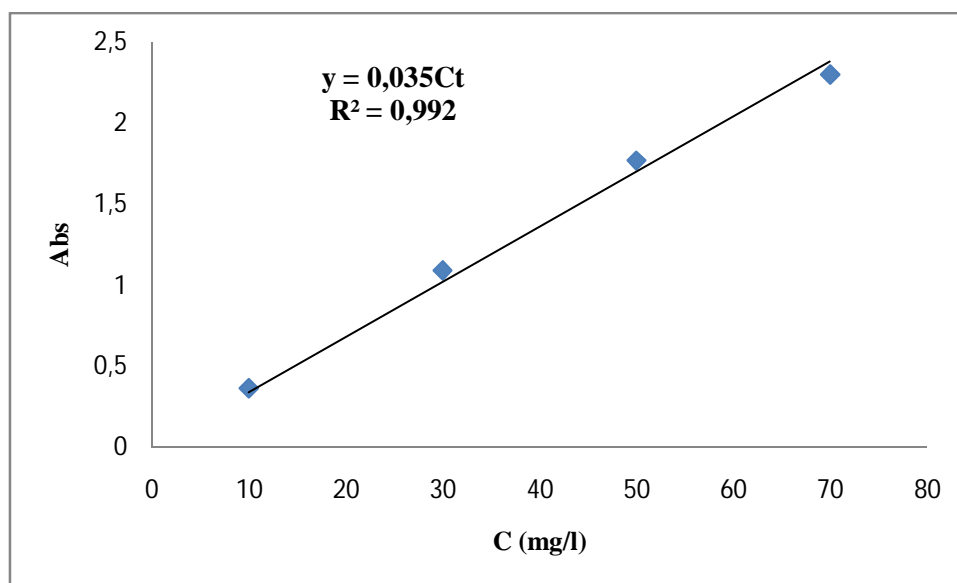


Figure IV.2: Courbe d'étalonnage

➤ Influence de la concentration :

L'expérience est réalisée dans un bécher de 200 ml.

L'étude se déroule à température ambiante. Le protocole suivi est le suivant : On introduit dans les béchers **100ml** de solution du **JV** de concentrations : **10 mg/l, 30 mg/l, 50 mg/l, 70mg/l et 100 mg/l**, aux quelle nous ajoutons une même masse d'adsorbant (**0.02 g**).

Le mélange hétérogène est soumis à une agitation magnétique à l'aire libre et protégé de la lumière par du papier aluminium afin d'éviter la décomposition du colorant. Les échantillons sont collectés à intervalles de temps prédéterminés puis centrifugés. La concentration résiduelle du colorant a été mesurée par spectrophotométrie UV-VIS.

➤ **Influence de masse:**

On suit le même protocole décrit précédemment mais en variant cette fois la masse de l'adsorbant : **0.05 g, 0.1 g, 0.2 g et 0.5 g**, la concentration de la solution de colorant étudiée est de **50 mg/l**.

➤ **Influence de pH:**

On suit le même protocole en gardant la masse de l'adsorbant fixe (**0.02g**) et une concentration en colorant de **50mg/l** et on fait varier le pH : **3, 5, 7, 9 et 10**

➤ **Influence de température :**

L'influence de la température a été étudiée avec des solutions de colorant (**100ml**) de concentration égale à **50mg/l** et au pH de la solution, plongées dans un bain pour garder la température étudiée constante. On ajoute l'adsorbant (**0.02g**) et on met le tout sous agitation. Les températures étudiées sont : **20°C, 30°C, 50°C et 60°C**.

IV.3. Méthodes de caractérisation :

IV.3.1. Spectrophotométrie ultra violet/visible :

L'analyse spectrophotométrique est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu, en fonction de la variation de la concentration d'un constituant. On détermine la concentration d'une substance en mesurant l'absorption relative de la lumière par rapport à celle d'une substance de concentration connue. On ne mesure pas directement ce nombre, mais on procède à un étalonnage en utilisant des mélanges étalons de concentrations connues des molécules que l'on veut doser. Ces étalons sont placés dans des cellules d'absorption traversées par le rayonnement UV-VIS. Le domaine du spectre ultraviolet utilisable en analyse s'étend environ de 190 à 400 nm et le domaine du spectre visible s'étend quant à lui de 400 à 800 nm environ. À une longueur d'onde où la molécule absorbe, il existe une loi simple entre quantité de rayonnement transmis par le milieu et concentration des molécules qui absorbent: la loi de Beer-Lambert.

IV.3.2. Diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés [69].

Le principe général de celle-ci consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à suivre l'intensité de ces rayons qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maximums dans certaines directions, on parle alors du phénomène de diffraction. On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau, les résultats sont représentés sur des diffractogrammes.

La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

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 du paramètre de maille et de mode de réseau.

Nos analyses de diffraction des rayons X ont été effectuées avec un diffractomètre de poudre de type PANALYTICAL, sur des échantillons poudres (séchés et broyés (280 μm)) pour la bentonite sodique et la bentonite modifiée.

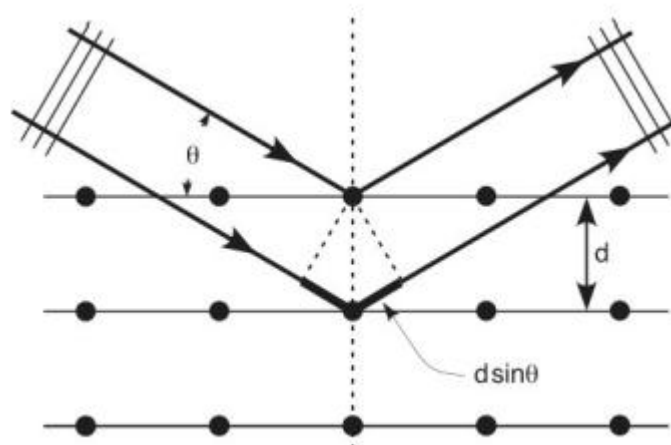


Figure IV.3 : Représentation schématique d'un faisceau de rayons X diffracté par un réseau cristallin

IV.3.3. Spectroscopie IRTF :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-FT) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet à travers la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques d'effectuer l'identification des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Sous l'action d'une radiation lumineuse (dont l'énergie est liée à sa fréquence), une molécule peut passer d'un état d'énergie E_1 vers un état d'énergie supérieure E_2 . Les radiations infrarouges de fréquences (nombre d'ondes) comprises entre $4000-400\text{ cm}^{-1}$ sont absorbées par une molécule affectant l'énergie de vibration des liaisons de ces molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la théorie des groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre, en particulier, de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau :

- Qualitativement : Les longueurs d'onde que l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé.

Des tables permettant d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents.

- Quantitativement : L'intensité de l'absorption, à la longueur d'onde caractéristique, est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption par la relation de Beer Lambert [82].

Dans ce travail nous avons utilisé un spectrophotomètre IR affinity 1 type shimadzu M 850.

IV.3.4. Théorie Brunauer, Emmett et Teller (BET) :

La **théorie Brunauer, Emmett et Teller (BET)** est une théorie physique. La méthode BET permet d'expliquer l'adsorption physique des molécules de gaz sur une surface solide et permet la mesure de la surface spécifique. En 1938, Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett et Edward Teller publient pour la première fois un article sur la théorie BET. L'acronyme BET vient de leur nom de famille.

IV.4. Etude thermodynamique :

Cette étude est réalisée dans le but de calculer les paramètres thermodynamique telle que l'entropie, l'enthalpie et l'enthalpie libre. Celles-ci nous renseignent sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide (ΔS), sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption (ΔH) et elles permettent de préciser la spontanéité du processus (ΔG).

Les paramètres thermodynamique mettant en évidence l'influence de la température sont déterminés à partir de la relation mettant en jeu le coefficient de distribution qui est défini par la relation suivante :

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

Avec :

q_e : quantité de colorant adsorbé par unité de masse de l'argile à l'équilibre (mg/g).

C_e : concentration du colorant dans le surnageant à l'équilibre (mg/l).

Et cette relation appelée loi d'Arrhénius montre qu'il y a une relation entre T et K_d :

$$\ln K_d = \ln (\Delta S/R) - (\Delta H/RT)$$

Dans cette expression ΔH représente l'énergie d'activation c'est à dire l'énergie que les molécules doivent acquérir pour pouvoir réagir.

$\Delta S/R$ est appelé le facteur de choc ou de fréquence (fréquence de collision).

A decorative graphic consisting of three blue circles of varying sizes, each with a lighter blue outer ring and a darker blue inner circle. The circles are arranged in a triangular pattern, with one at the top right, one in the middle, and one at the bottom right. Thin blue lines connect the centers of the circles, forming a triangle. The background is white.

Chapitre V:
Résultats et discussions

L'objectif de ce chapitre c'est d'exposer les résultats obtenus au cours de notre étude. On peut la subdiviser en trois parties essentielles :

- La caractérisation de la bentonite sodique et le chitosane.
- La présentation des résultats de l'analyse par **DRX** et **IR** et **BET** de la bentonite modifiée.
- Etude de l'adsorption de jaune viocryle sur la bentonite sodique et modifiée.

V.1. Caractérisation de la bentonite sodique et le chitosane :

V.1.1. Caractérisation de la bentonite sodique par l'infra-rouge :

Le spectre infra-rouge obtenu pour la bentonite sodique est représenté sur la figure suivante :

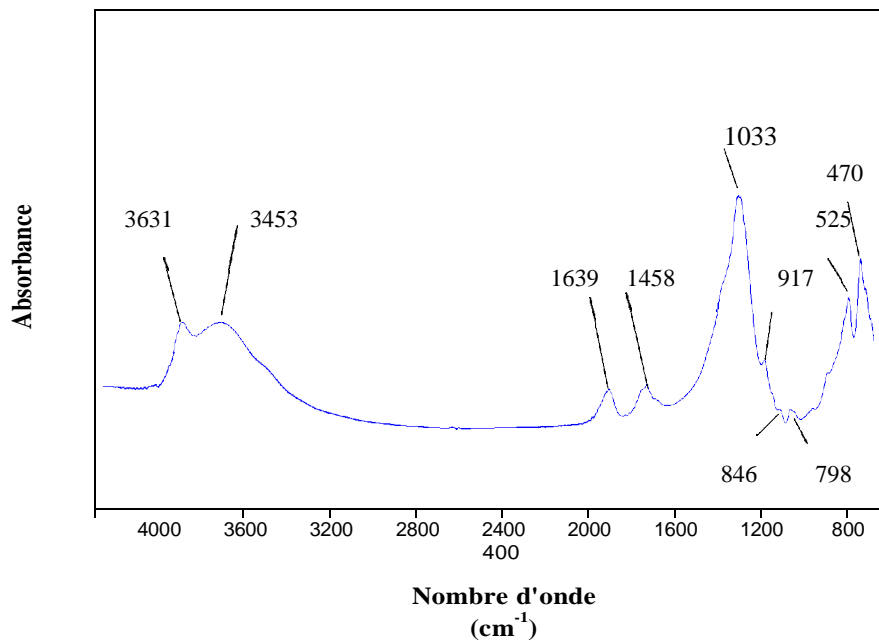


Figure V.1 : Spectre infra-rouge de la bentonite sodique

Les principales bandes ont été identifiées et représentés sur le tableau suivant :

Tableau V.1 : Principale bande de spectre infrarouge de la bentonite sodique [83].

Nombre d'onde (cm⁻¹)	Types de vibration
3631.53	correspond aux vibrations d'élongation des groupements -OH de la couche octaédrique.
3453.68	caractérise les vibrations de déformation des molécules H₂O
1639.83	attribuée aux vibrations de valence du groupement -OH de l'eau
1458.57	caractéristique des modes de vibration d'élongation des liaisons C-O
1033.87	attribuée aux vibrations de valence de la liaison Si-O.
917.06	attribuée aux vibrations de déformation de la liaison Al-Al-OH
846.58	attribuée aux vibrations de déformation.
798.52	attribuée aux vibrations de la liaison Si-O du quartz
525.37	attribuée aux vibrations de déformation de la liaison Si-O-Al
470.53	attribuée aux vibrations de déformation de la liaison -Si-O-Mg

V.1.2. Caractérisation de la bentonite sodique par la DRX :

Le spectre DRX de la bentonite-Na est représenté sur la figure suivante :

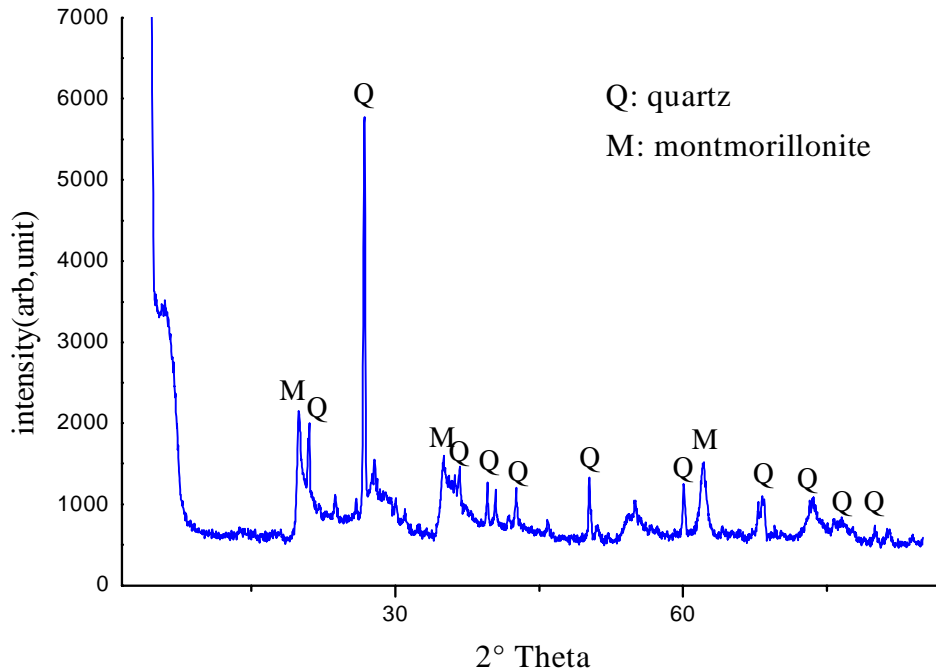


Figure V.2 : Spectre **DRX** de la bentonite sodique

D'après le spectre DRX, on remarque que la bentonite sodique est essentiellement composée de montmorillonite et de quartz.

V.1.3. Caractérisation de la bentonite sodique par BET:

V.1.3.1. Détermination de la surface spécifique et de volume poreux :

Le résultat de l'isotherme est représenté sur la figure suivante

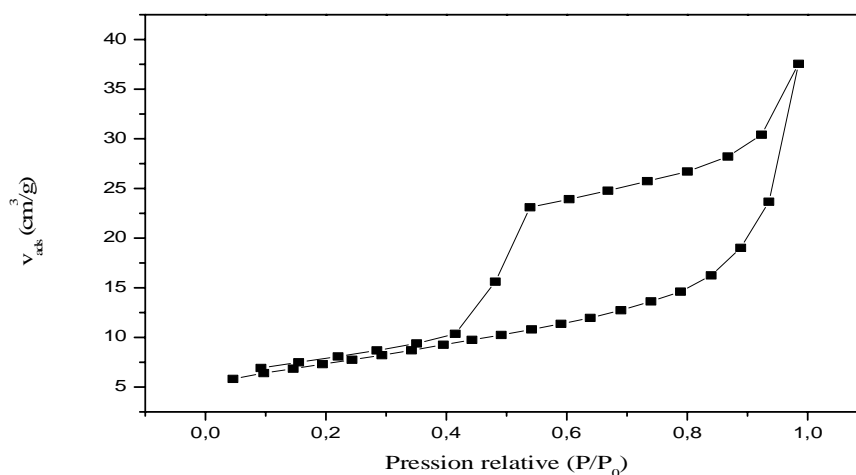


Figure V.3 : Isotherme adsorption-désorption de l'azote sur la bentonite sodique

L'isotherme d'adsorption de gaz azote obtenu sur la bentonite sodique s'apparente au type **IV** de la classification de **Giles et al.** Ce type d'isotherme est obtenu avec des adsorbants méso-poreux dont le rayon des pores est compris entre **25** et **500Å** [51]. De plus la courbe présente une hystérésis lors de la désorption. Hystérésis a été identifiée comme étant du type **H₂** selon la classification de **Giles et al.** En effet, la boucle hystérésis de type **H₂** peut être attribuée aux solides ayant des pores en fentes [51,84].

V.1.3.1.1. Détermination de la surface spécifique :

Les résultats d'adsorption-désorption d'azote obtenus sont exploités pour le calcul de la surface spécifique en appliquant la théorie de **BET**. Pour obtenir la surface spécifique de l'adsorbant il faut représenter le diagramme (P/P_0 , $1/V [(P_0/P)-1]$), ce diagramme est une droite. L'exploitation de la pente est l'ordonnée à l'origine nous permet d'accéder à la constante **C** et **V_m**, afin de déduire la surface spécifique de notre échantillon en appliquant l'équation de **BET**.

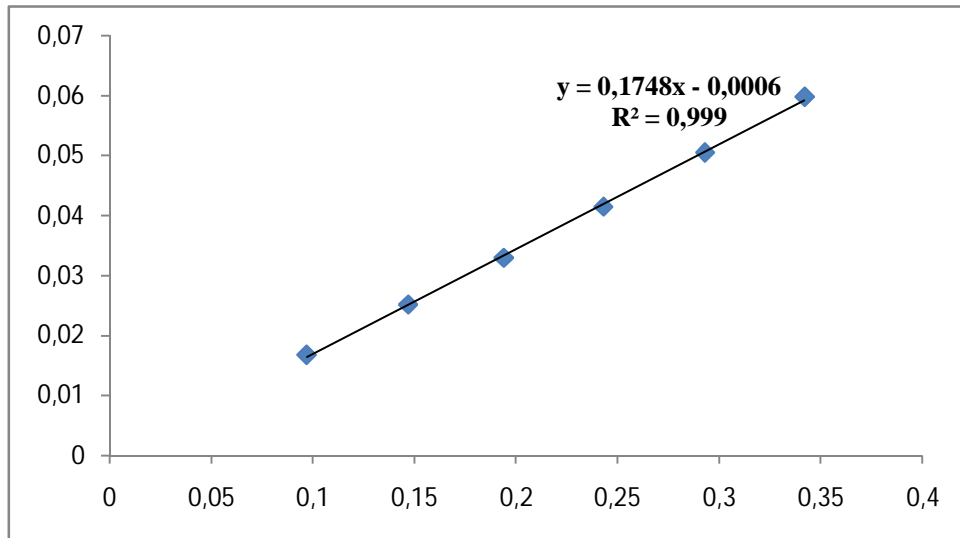


Figure V.4 : Courbe **BET** obtenue à partir de la courbe d'adsorption de l'azote à **77.35K** sur la bentonite sodique

Tableau V.2: Données du modèle **BET** pour la bentonite sodique

Adsorbats	Pente(α)	Ordonné à l'origine (β)	$C = \frac{\alpha}{\beta} + 1$	$V_m = \frac{1}{\alpha + \beta}$	$S_{BET}(m^2/g)$
Bentonite	0,1748	-0,0006	-290,33	5,7	24,83

V.1.3.1.2 Détermination de volume poreux totale :

Un solide poreux peut être caractérisé à partir du volume de substance adsorbé, supposé liquide, nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de solide [51]. Ce volume poreux totale est égale au volume d'azote adsorbé à la saturation ($P/P_0=1$), il est habituellement exprimé en cm^3 de liquide par gramme d'adsorbant. Il est estimé en multipliant la valeur du volume obtenue par le coefficient de conversion qui est égale à **0.001547** [84].

A partir des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à **77°K**, () on trouve que le volume d'azote adsorbé à la saturation ($P/P_0=0.985$) est égale à :

$$V_p = 37.609 * 0.001547 = 0.058 cm^3/g \text{ d'adsorbant.}$$

V.1.4. Caractérisation de chitosane par DRX :

Le spectre DRX de chitosane est représenté sur la figure suivante :

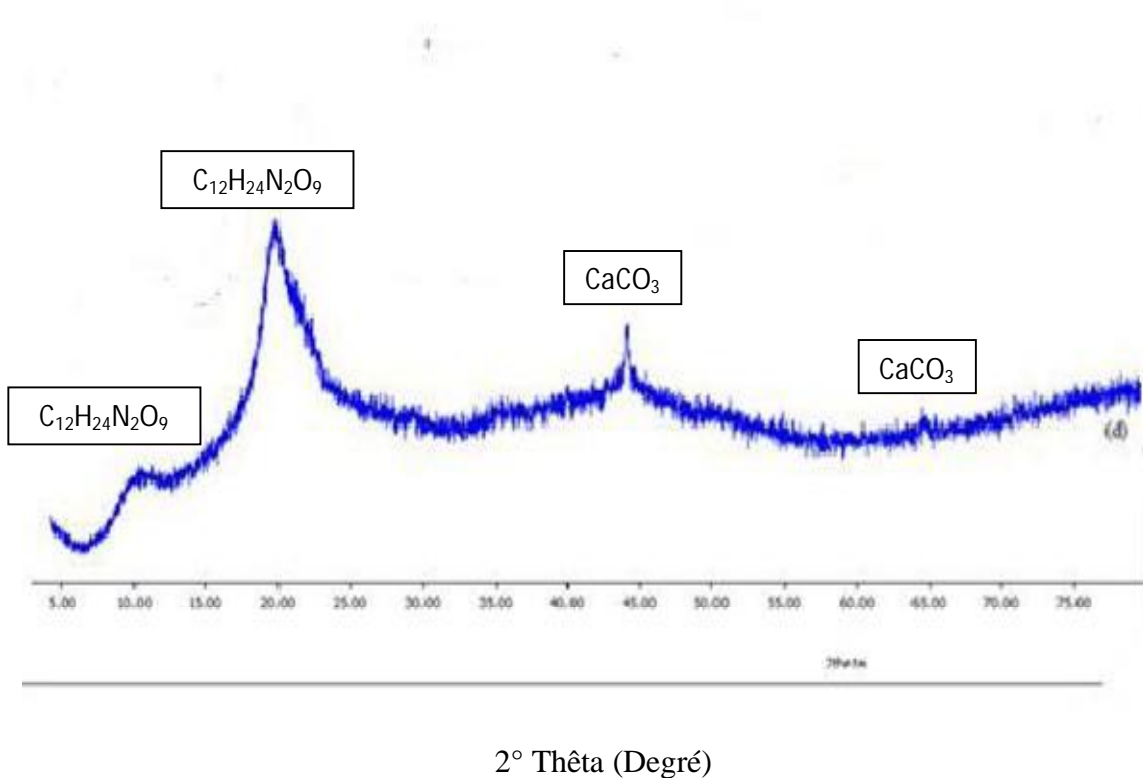


Figure V.5 : Spectre DRX de chitosane

Le spectre DRX du chitosane montre la présence essentiellement de deux espèces à savoir le polymère lui-même ($C_{12}H_{24}N_2O_9$) et le carbonate de calcium ($CaCO_3$).

V.1.5. Caractérisation de chitosane par infra-rouge :

Le spectre IR de chitosane est représenté sur la figure suivante :

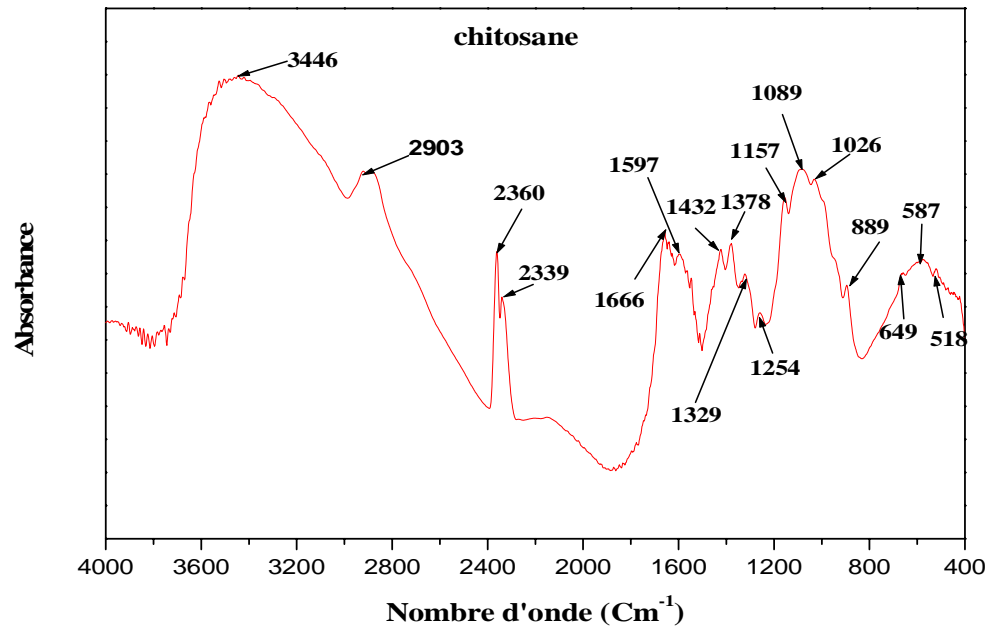


Figure V.6 : Spectre infra-rouge de chitosane

Tableau V.3 : Principales bandes de spectre chitosane [3, 85, 86].

Nombre d'onde (cm⁻¹)	Types de vibrations
3446	Correspond à vibration d'élongation des liaisons -OH et -NH
2903	Correspond à vibration d'élongation de la liaison -CH
2360	Correspond à vibration d'élongation de la liaison -Si-H
1666	Correspond à vibration d'élongation de la liaison -CO (Amide I)
1597	Correspond à vibration de déformation de la liaison -NH (Amide II)
1432	Correspond à vibration de déformation des liaisons -OH et CH
1378	Correspond à vibration de déformation de la liaison -CH₃
1329	Correspond à vibration déformation des liaisons -OH et -CH
1254	Correspond à vibration d'élongation de la liaison -CH
1157	Correspond à Liaison glu osidique β (1-4)
1089	Correspond à vibration d'élongation de la liaison -OH
1026	Correspond à vibration d'élongation des liaisons -C-O-C de cycle glucosidique
889	Correspond à Liaison glucosidique β
649 587 518	Région sensible à la structure

V.2. Caractérisation de la bentonite modifiée:

V.2.1. Caractérisation par DRX :

Les spectres DRX obtenus sont illustrés dans la figure qui se trouve dans l'annexe.

Tableau V.4 : Les principales bandes **DRX** pour différente pH

pH	1	2	3	4	5	8	9
2θ	5.7424	5.7814	5.7285	5.8834	5.8854	5.8223	5.7256
d₀₀₁	15,18096	15.28713	15.42811	15.02233	14.76655	15.17975	15.43594

pH	12	13	14
2θ	5.7934	5.8104	5.9344
d₀₀₁	15.25550	15.21090	14.89337

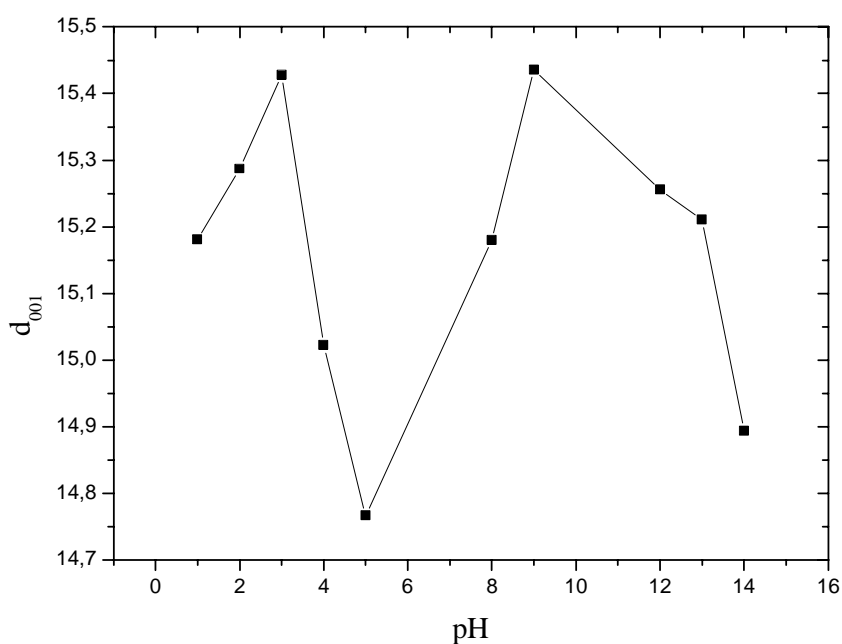


Figure V.7 : Variation de **d₀₀₁** en fonction de **pH**

On remarque, qu'en milieu acide la distance interfoliaire augmente pour atteindre une valeur de **15.42811 Å** à **pH= 3** cela est expliqué par le fait que le polymère s'intercale entre les feuillets de la bentonite sodique par échange cationique entre **Na⁺** de la bentonite

et le NH_3^+ du polymère.

Au de la de $\text{pH}=3$, on remarque, les valeurs de d_{001} qui diminuent légèrement, pour augmenter à nouveau en milieu basique qu'on pourrait éventuellement expliquer, par le fait qu'en milieu basique la bentonite sodique se charge négativement est devient ainsi favorable a l'adsorption du polymère entre les feuillets de l'argile. Mais cela reste une hypothèse car les moyens d'analyse disponible ne nous permettent pas de trancher sur ce point.

En général la variation de pH engendre une variation de d_{001} d'environ 1 \AA , pour cela on peut dire que la variation de pH n'a pas une influence importante sur l'intercalation du polymère entre les feuillets de l'argile.

V.2.2. Caractérisation par infra-rouge :

Les spectres **IR** obtenus sont illustres dans la figure suivante :

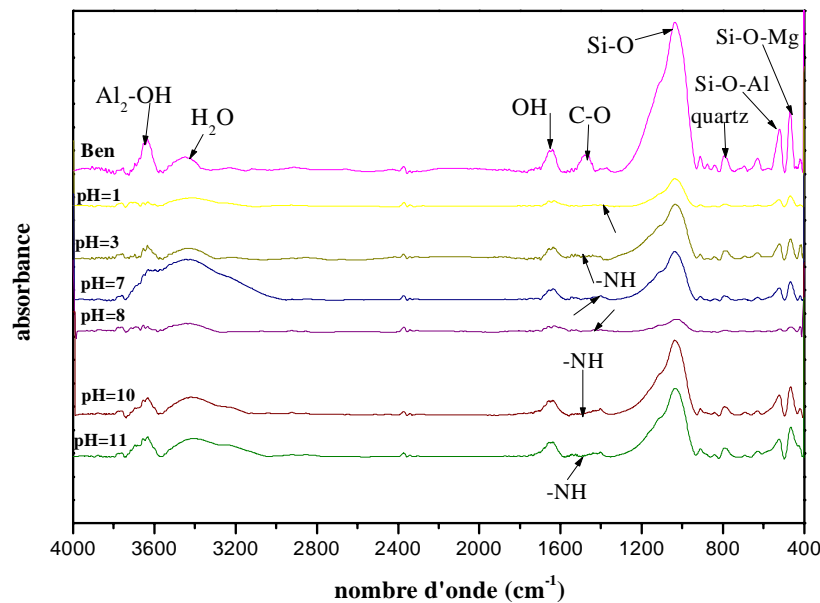


Figure V.8 : Spectre infra-rouge de la bentonite sodique et modifié

L'analyse IR montre une modification de la bentonite sodique qui apparait essentiellement dans l'apparition d'un nouveau pic situe entre 1500 et 1600 cm^{-1} correspond à la liaison -NH dans le chitosane pur qui est à 1597 cm^{-1} ce qui prouve l'intercalation du chitosane entre les feuillets de la bentonite.

V.2.3. Caractérisation par BET:

V.2.3.1. Détermination de la surface spécifique et de volume poreux :

Les résultats de l'analyse par BET sont présentés dans la figure suivante :

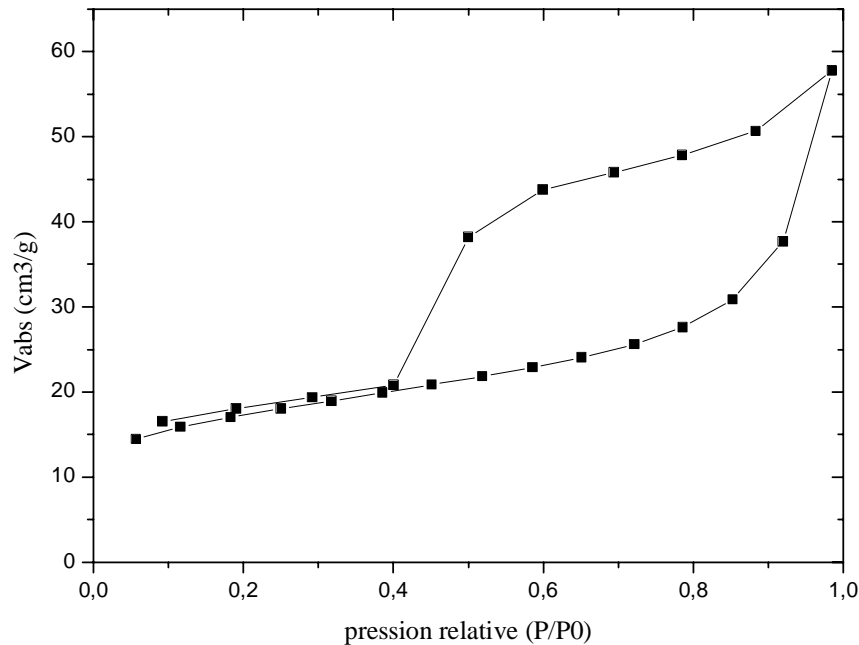


Figure V.9 : Isotherme d'adsorption-désorption de l'azote par la bentonite modifiée

On remarque bien que L'isotherme d'adsorption de gaz azote obtenu sur la bentonite modifiée s'apparente au type **IV** de la classification de **Giles et al**, il ressemble à celui obtenu pour la bentonite sodique, la courbe présente une hystérésis lors de la désorption. Hystérésis a été identifiée comme étant du type **H₂** selon la classification de **Giles et al**. En effet, la boucle hystérésis de type **H₂** peut être attribuée aux solides ayant des pores en fentes.

V.2.3.1.1. Détermination de la surface spécifique :

La courbe BET obtenu à partir l'isotherme adsorption- désorption représenté comme suit :

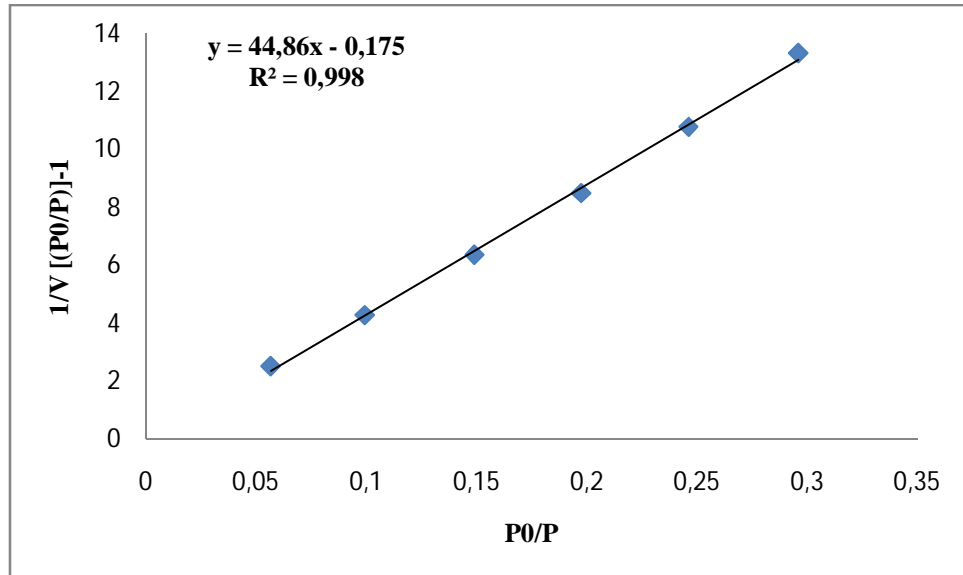


Figure V.10 : courbe BET obtenus à partir de la courbe d'adsorption de l'azote sur la bentonite modifiée.

Tableau V.5 : Données du modèle BET pour la bentonite modifiée

Adsorbats	Pente (α)	Ordonnée à l'origine (β)	$C = \frac{\alpha}{\beta} + 1$	$V_m = \frac{1}{\alpha + \beta}$	S_{BET} (m^2/g)
Bentonite modifiée	44.86	-0.175	-250.42857	0.02238	77.928

V.2.3.1.2. Détermination de volume poreux totale :

A partir de l'isotherme d'adsorption et de désorption d'azote à 77 °K on trouve que le volume d'azote adsorbé à la saturation ($P/P_0 = 0.98504$) est égale à :

$$V_p = 57.6985686 * 0.001547 = 0.08940 \text{ cm}^3/\text{g d'adsorbant.}$$

Tableau V.6 : comparaison entre la surface spécifique et le volume poreux de la bentonite sodique et de la bentonite modifiée :

Paramètre	Bentonite sodique	Bentonite modifié
Surface spécifique (m²/g)	24.83	77.928
Volume poreux (cm³/g)	0.058	0.08940

A partir de ces résultats, on voit bien l'augmentation de la surface spécifique et du volume poreux de la bentonite modifiée par rapport à la bentonite sodique.

V.3. Etude de l'adsorption de jaune viocryl sur la bentonite sodique :

Les tests de l'adsorption réalisés dans cette partie permettent d'évaluer les caractéristiques du matériau vis-à-vis du colorant utilisé. Ils concernent, l'étude cinétique, l'étude thermodynamique, les isothermes, l'effet de masse, l'effet de pH, l'effet de force ionique, l'effet de concentration et l'effet de température.

V.3.1. Influence de la concentration :

Afin de déterminer le temps de contact mis pour atteindre l'équilibre d'adsorption, cette étude a été menée sur une série d'échantillons préparés selon le protocole expérimental décrit précédemment, à différentes concentration de colorant. Les quantités absorbées en fonction de temps sont représentées sur les figures suivantes :

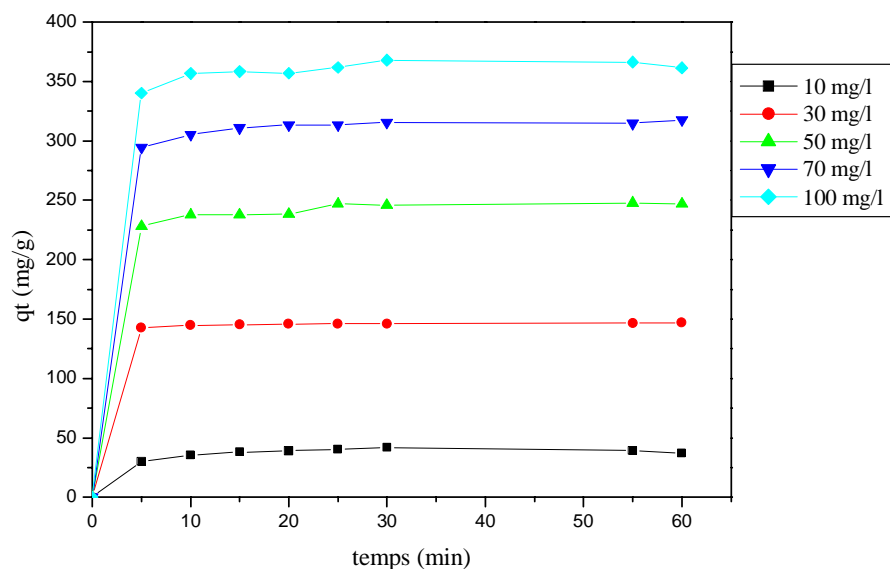


Figure V.11 : Influence de la concentration sur l'adsorption du **JV** sur la bentonite

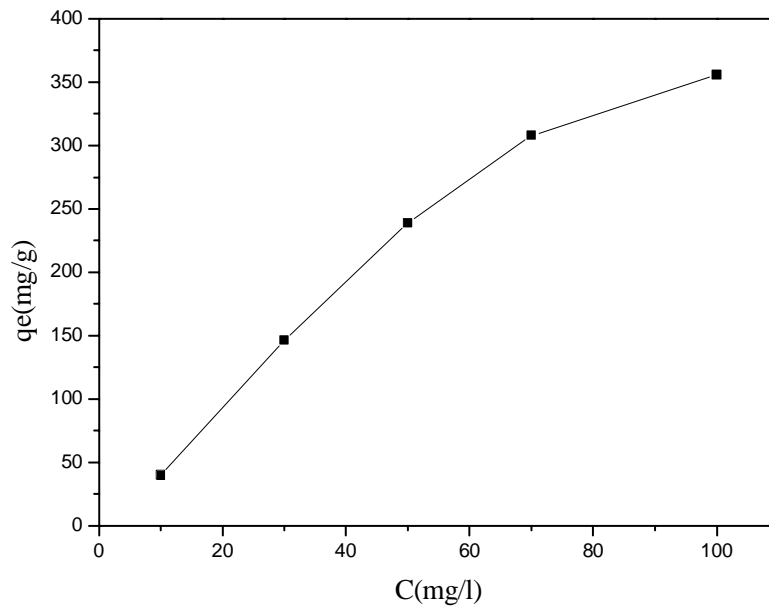


Figure V.12: Variation de quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration.

Le processus d'élimination du colorant **JV** est un processus très rapide dans les premières minutes de temps de contact et devient lent jusqu'à ce que l'équilibre est atteint. L'adsorption rapide observée durant les **5** premières minutes est probablement due à l'abondance des sites actifs sur la surface de la bentonite sodique, et avec l'occupation progressive de ces sites, l'adsorption devient moins importante. Il ressort des figures, que le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre est estimé à **10 min**.

D'après l'allure de courbe l'élimination de **JV** dépend de la concentration initiale. La quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale.

V.3.2. Influence de la masse de l'adsorbant :

Les résultats observés sont illustrés sur les figures suivantes :

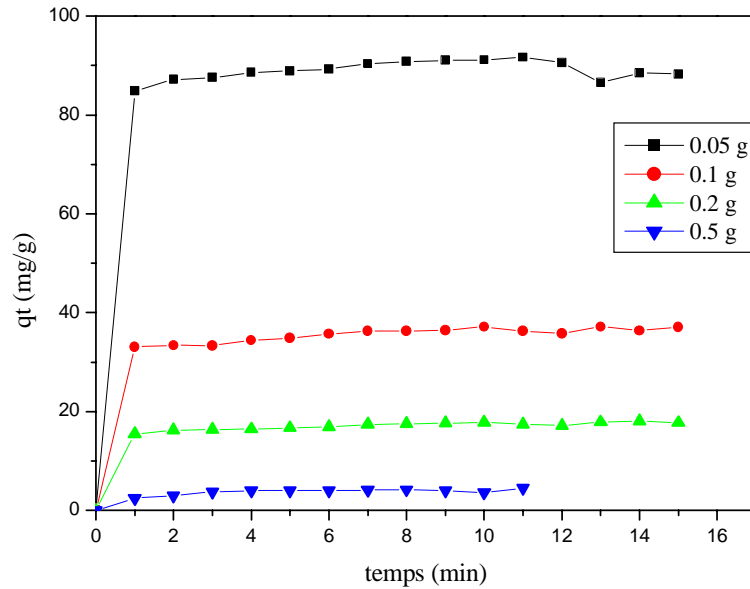


Figure V.13 : Influence de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption du **JV** sur la bentonite sodique

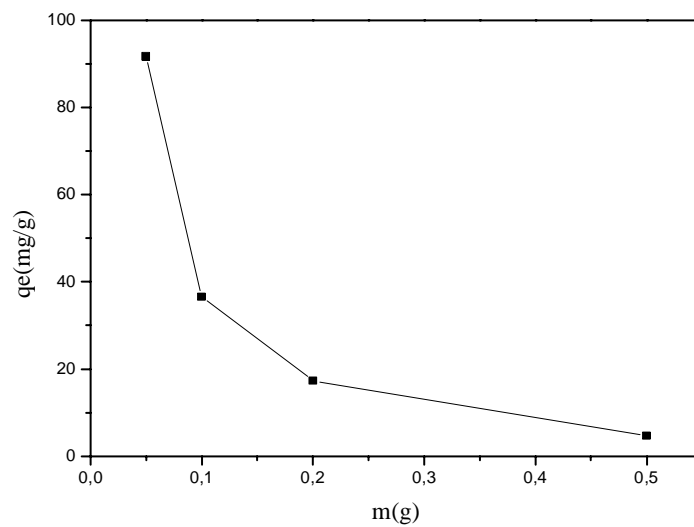


Figure V.14 : Variation de quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la masse de l'adsorbant

Dans cette étude on a suivi la quantité de colorant adsorbée de concentration initiale de **50 mg/l** en variant la masse de l'adsorbant : **0.05g, 0.1g, 0.2g, 0.5g**. Les résultats d'élimination du colorant à différente masse d'adsorbants sont présentés sur la **Figure V.13** et **Figure V.14** montrent que l'augmentation de la masse de la bentonite sodique de **0.05g à 0.5g** fait passer la quantité adsorbée de **91.66 mg/g à 4.604 mg/g**. Cette diminution indique que la capacité d'adsorption varie inversement avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant cela est due à l'encombrement causé par la présence en excès de la masse de l'adsorbant.

V.1.3. Influence de pH :

Les résultats sont illustrés sur les figures suivantes

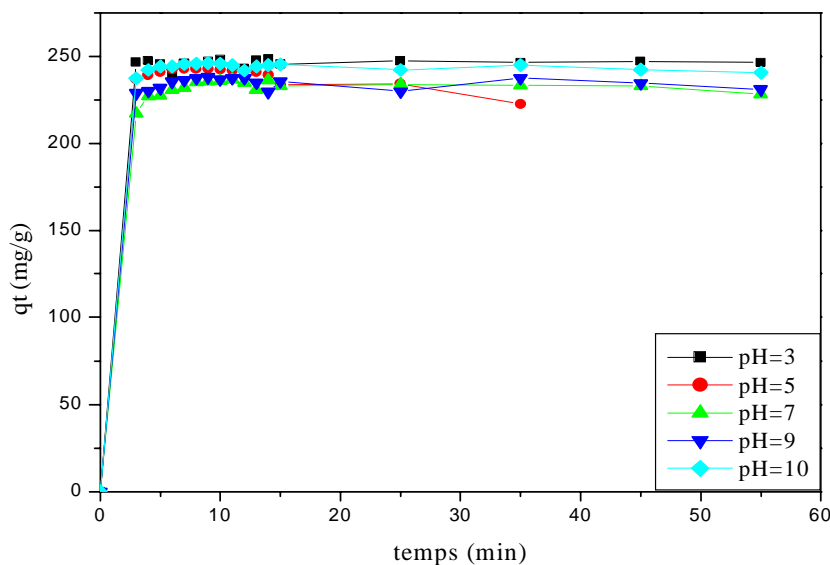


Figure V.15: Influence de pH sur l'adsorption du **JV** sur la bentonite sodique

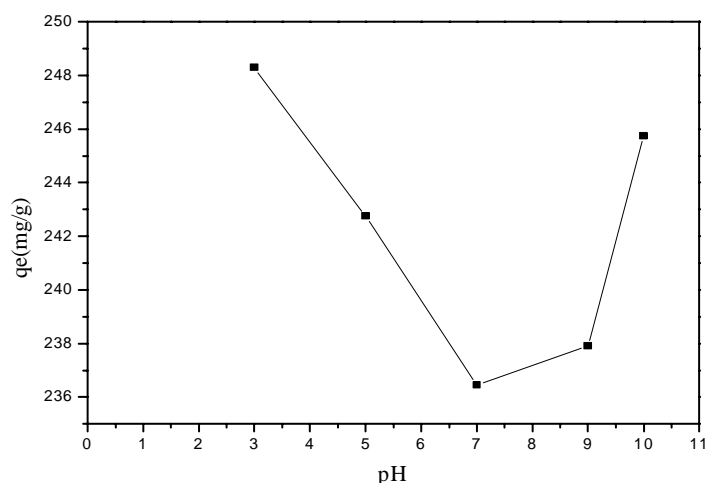


Figure V.16 : Variation de quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de pH.

En contrôlant les variations des quantités adsorbées en fonction du pH du milieu, à partir d'une concentration initiale de colorant de **50 mg/l** et une masse de la bentonite sodique de **0.02g**. On constate que la quantité du **JV** adsorbée sur la bentonite sodique diminue de **248.3 mg/g** à **pH=3** jusqu'à **242.75 mg/g** à **pH=5**, et **236.45mg/g** à **pH=7**, puis augmente avec l'augmentation du pH pour atteindre **237.9 mg/g** à **pH=9**, **245.75 mg/g** à **pH=10**.

Le pH joue un rôle important sur l'adsorption du colorant **JV** comme le montre la **Figure V.15** et **Figure V.16**. D'après ces courbes nous constatons que la capacité d'adsorption maximale est atteinte à **pH=3**.

A pH acide malgré la présence des ions H_3O^+ , nous constatons que la capacité d'adsorption est supérieur à celle au pH neutre, donc il n'y aurait qu'une faible compétition entre les liaisons H_3O^+ et les cations du colorants. A pH basique on pourrait suggérer un mécanisme par échange cationique, résultat constaté par **Celis et al (2012)**.

Ce résultat a été reliqué par d'autres recherches antérieures comme ceux d'**Ozcan et al (2006) [87]** et également **Akar et Uysal (2010) [88]**, qui ont trouvé que le pH basique augmentait la capacité d'adsorption des colorants cationique. Ceci s'expliquerait par le fait qu'à l'état basique, la charge négative domine la surface de l'adsorbant. Ainsi une attraction électrostatique sensiblement élevée existe entre les charges négative de la surface de l'adsorbant et les charges positive du colorant **[89, 90]**.

V.3.4. Influence de la température :

D'après notre étude de la variation de la température on a obtenu les résultats qui sont présentés sur les figures suivantes :

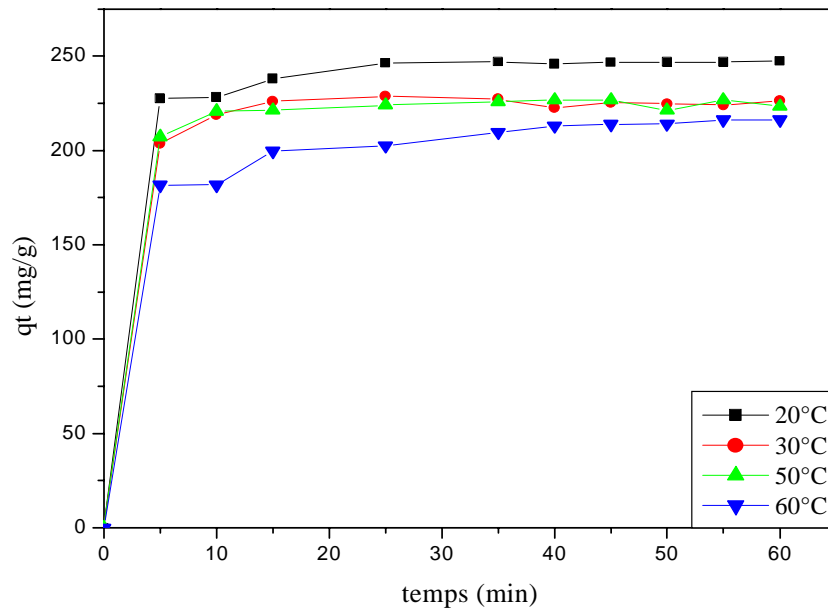


Figure V.17 : Influence de la température sur l'adsorption du **JV** sur la bentonite sodique

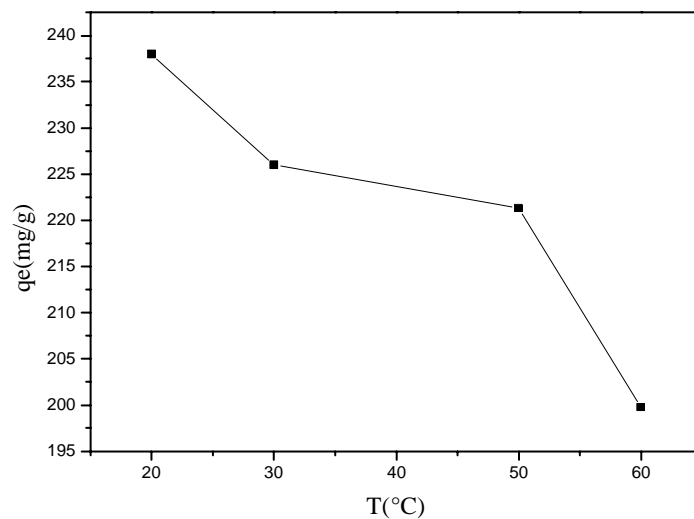


Figure V.18 : Variation de quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la température.

D'après la **Figure V.17** et **Figure V.18**, on remarque que l'augmentation de la température conduit à la diminution de la quantité adsorbé du colorant par la ben-Na, l'augmentation de la température est défavorable pour le phénomène d'adsorption de JV ce qui signifie que c'est une réaction exothermique.

V.3.5. Influence de la force ionique :

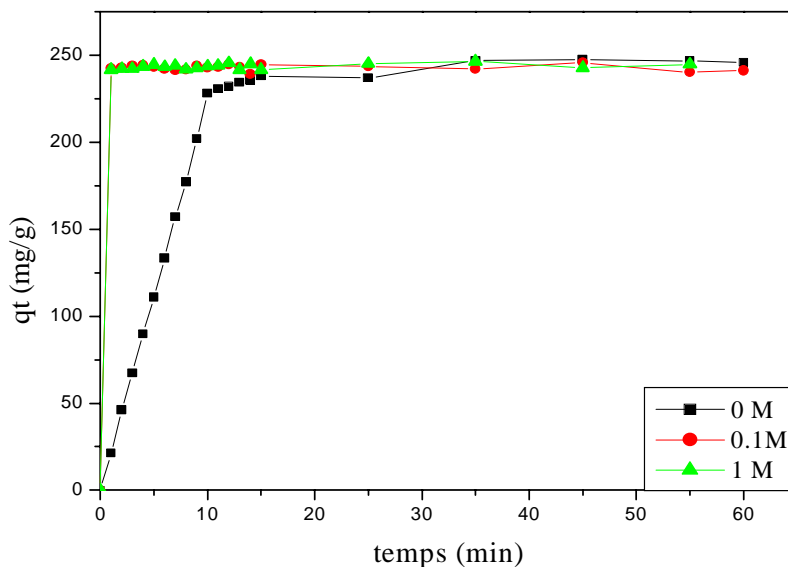


Figure V.19: Effet de la force ionique sur l'adsorption de JV sur bent-Na

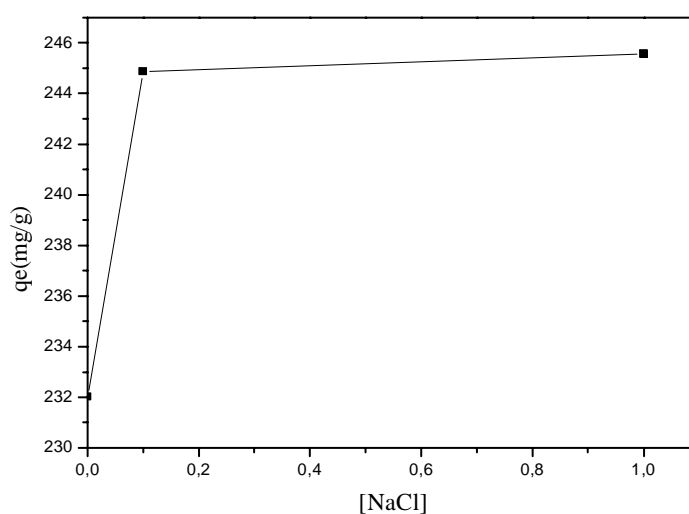


Figure V.20: Variation de quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de concentration de NaCl.

On remarque d'après les **Figure V.19** et **Figure V.20** que l'addition de NaCl favorise le processus d'adsorption du **JV** sur la bent-Na, et on remarque aussi une légère augmentation de la quantité adsorbée. On remarque essentiellement la diminution du temps d'équilibre. Avec L'essai à **0M** de NaCl, on atteint l'équilibre à environ **15 min**, alors que pour **0.1** et **1M** l'équilibre est atteint presque instantanément.

V.4. Etude cinétique :

Cette étude a été menée de manière à déterminer les quantités fixées de l'adsorbat choisi (jaune viocryl) depuis sa mise en contact jusqu'à l'atteinte de l'équilibre dynamique. Elle permet de mettre en évidence la spécificité des interactions physico-chimiques entre les ions métalliques et l'adsorbant et d'obtenir la vitesse initiale d'adsorption, le coefficient de transfert de matière et le coefficient de diffusion.

V.4.1. Cinétique de 1^{er} ordre :

La validité de l'équation de Lagergren donnée dans le chapitre III est d'abord testée en traçant $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t , la **Figure V.21** nous permet de déterminer la constante de vitesse K_1 et le coefficient de corrélation R^2 .

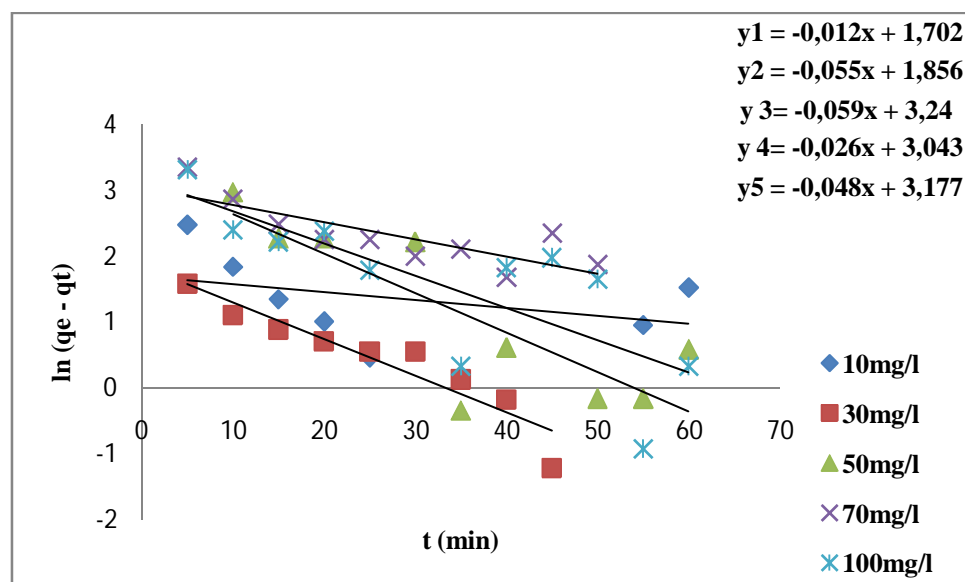


Figure V.21 : Cinétique d'élimination du **JV** selon le modèle du premier ordre à différentes concentrations

A partir des courbes précédentes on a calculé les constantes de vitesse, les coefficients, et les écarts entre q_e expérimentale et q_e calculé, les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau V.7: Valeurs des constantes de modèle cinétique de 1^{er} ordre

Concentration (mg/l)	R^2	K_1 (min ⁻¹)	q_e exp (mg/g)	q_e cal (mg/g)	Δq_e
10	0.159	0.012	5.48	41.75	36.27
30	0.844	0.055	6.39	147.75	141.36
50	0.691	0.059	25.53	247.715	222.185
70	0.657	0.026	20.96	323	302.04
100	0.594	0.048	23.97	367.85	343.88

D'après les valeurs des coefficients de corrélations, les droites $\ln(q_e - q_t) = f(t)$ ne présentent pas une bonne linéarité ($R^2 \leq 0.9$), aussi les valeurs de Δq_e sont très élevés ce qui signifie que l'adsorption de **JV** sur la bentonite sodique n'obéit pas au modèle cinétique de premier ordre.

V.4.2. Cinétique de second ordre :

A partir de l'équation représentative de la cinétique de pseudo second ordre et sa forme linéaire, la constante de vitesse K_2 peut être calculée graphiquement en traçant q_t/t en fonction de t pour différentes valeur de concentration, les résultats sont représentés sur la **Figure V.22**.

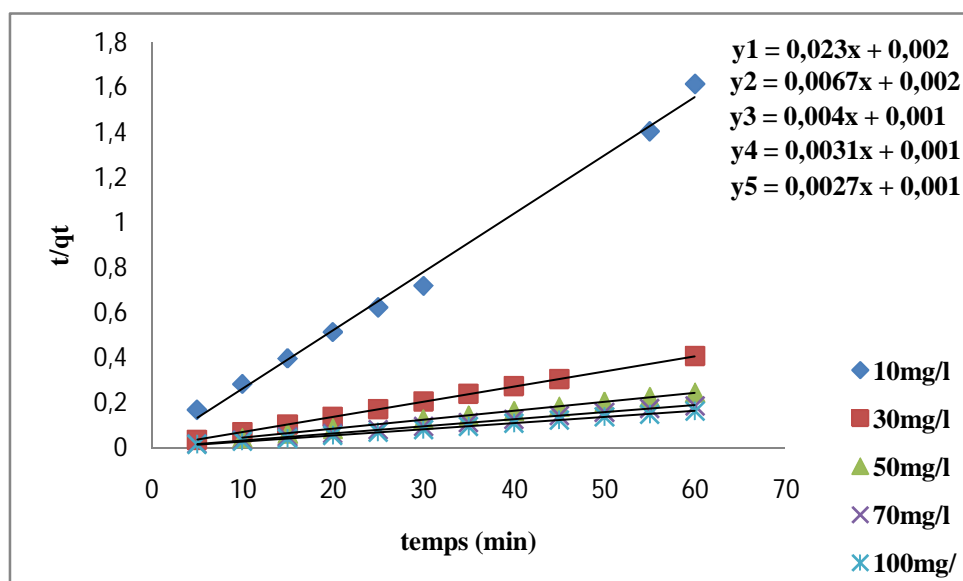


Figure V.22 : Cinétique d'élimination du **JV** selon le modèle du deuxième ordre à différentes concentrations

Les courbes présentées sur la **Figure V.22**, montrent une bonne linéarisation des résultats d'adsorptions **JV** par le modèle pseudo-second ordre. A partir des pentes de ces droites nous avons déterminé la constante de vitesse K_2 de second ordre pour chaque concentration. Les paramètres K_2 et q_{cal} , calculés à partir des pentes et les ordonnées à l'origine de ces droites, et les coefficients de corrélations R^2 sont regroupés dans le tableau ci-dessous:

Tableau V.8: Valeurs des constantes de modèle cinétique de 2^{ème} ordre

Concentration (mg/l)	R^2	K_1 (min^{-1})	q_e cal (mg/g)	q_e exp (mg/g)	Δq_e
10	0,999	0.2653	43.47	41.75	1.72
30	0,999	0.0224	149.25	147.75	1.5
50	0,996	0.016	250	247.715	2.285
70	0,999	0.0096	322.58	323	0.42
100	0,994	0.0072	370.37	367.85	2.52

D'après les résultats présentés sur le tableau précédent, on remarque qu'à différentes valeurs de concentration étudiée le coefficient de corrélation ($R^2 \geq 0.99$), et les

quantités de colorant adsorbé sont très proches des valeurs observées expérimentalement. Ses résultats expérimentaux suggèrent que le modèle pseudo-second ordre est le plus adapté pour décrire l'adsorption du **JV** sur la bentonite sodique.

V.4.3. Modèle de diffusion intra-particulaire :

L'application de l'équation $q_t = k_d t^{1/2} + C$, aux données expérimentales permet de tracer q_t en fonction de $t^{1/2}$ qui représente le modèle de diffusion intra-particulaire. Les résultats obtenus pour les différentes concentrations sont représentés sur la **Figure V.23**:

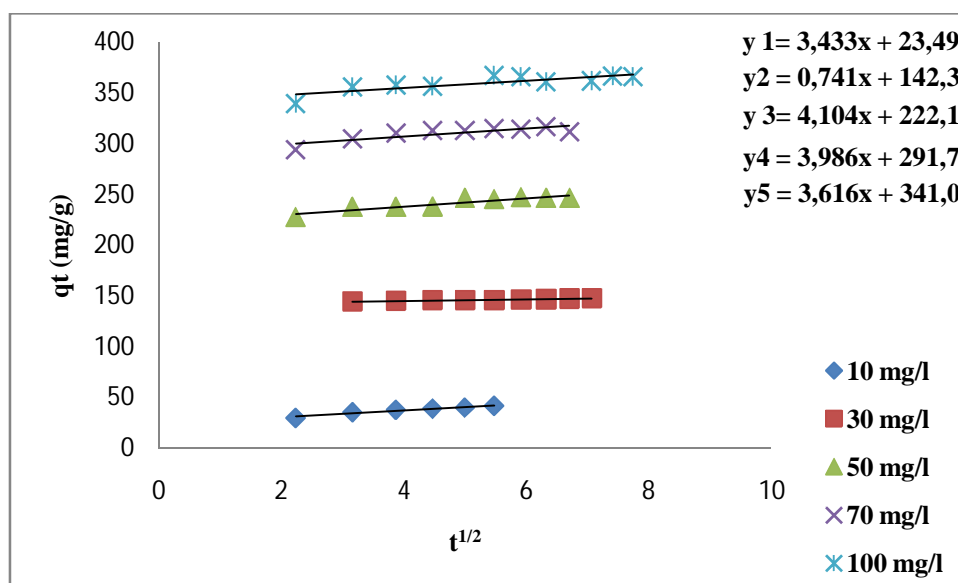


Figure V.23: Cinétique d'élimination du JV selon le modèle de diffusion intra-particulaire à différentes concentrations

Tableau V.9: Valeurs des constantes de modèle de diffusion intra-particulaire

Concentration (mg/l)	R^2	K_d (mg.g ⁻¹ .min ^{1/2})	C (mg/g)
10	0.947	3.433	23.49
30	0.968	0.741	142.3
50	0.848	4.104	222.1
70	0.716	3.966	291.7
100	0.671	3.618	341.0

Il paraît évident d'après les courbes obtenus pour différentes concentrations initiales que le processus d'adsorption se déroule en une seule étape correspond au segment qui ne passe pas par l'origine de constante de vitesse K_d cette étape est attribuée à la diffusion de l'adsorbat à travers le film de liquide qui entoure le grain de la bentonite.

V.4.4. Modèle d'Elovich:

La représentation graphique de la quantité adsorbée en fonction de $\ln(t)$ représenté sur la **Figure V.24** :

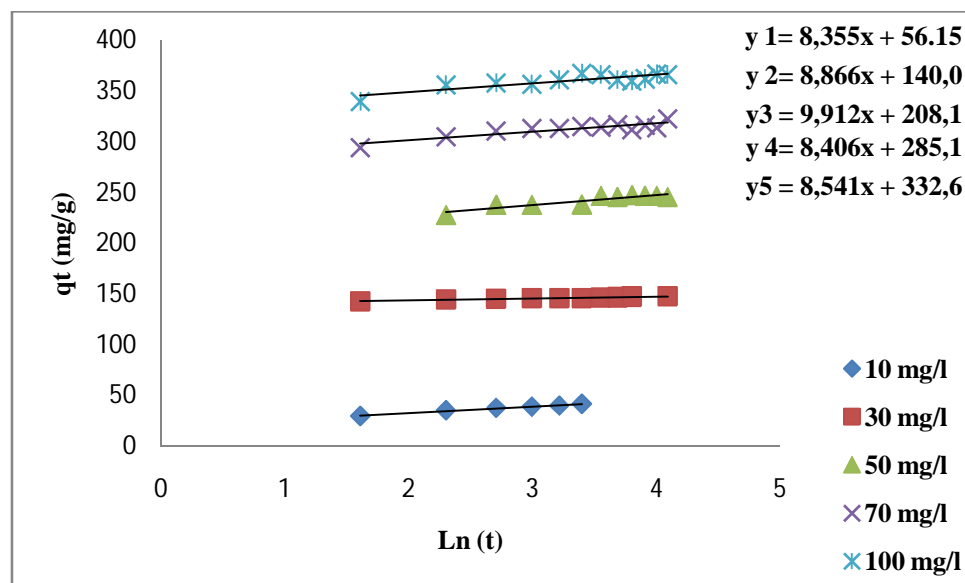


Figure V.24 : Cinétique d'élimination du **JV** selon le modèle d'Elovich à différentes concentrations

Les paramètres calculés à partir des pentes et ordonnées à l'origine de ces droites, et les coefficients de corrélation R^2 sont regroupés dans le tableau ci-dessous:

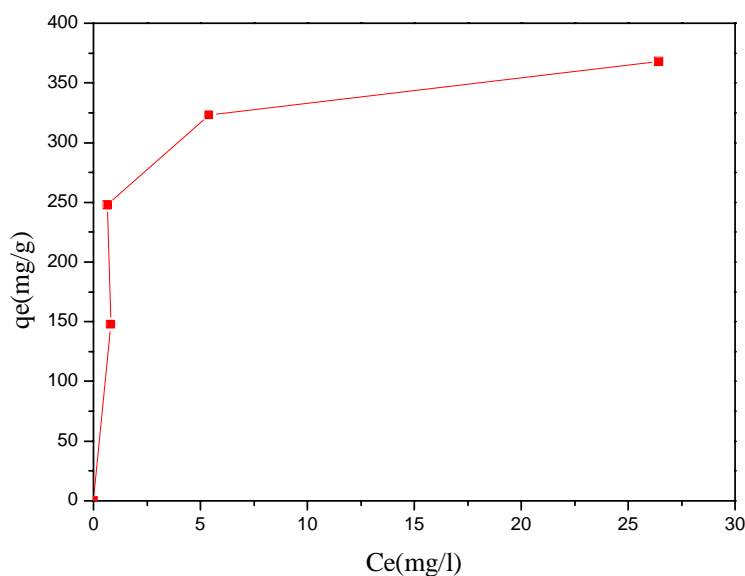
Tableau V.10: Valeurs des constantes de modèle d'Elovich

Concentration (mg/l)	R ²	β (g/mg)	α (mg/g.min)	t ₀
10	0.986	0.119	6.70*10 ³	1.46*10 ⁻⁴
30	0.974	0.112	5.65*10 ⁵	1.73*10 ⁻⁶
50	0.851	0.100	1.08*10 ¹⁰	8.47*10 ⁻¹¹
70	0.810	0.118	3.42*10 ¹⁵	2.82*10 ⁻¹⁶
100	0.741	0.117	6.78*10 ¹⁷	1.44*10 ⁻¹⁸

D'après les résultats obtenus on remarque bien que le taux d'adsorption initiale est maximal pour **C = 10 mg/l**. D'autre part on remarque une bonne régression pour **10 et 30 mg/l**, mais la régression de deuxième ordre est meilleure ce qui confirme que le modèle de deuxième ordre est mieux pour présenter l'adsorption de **JV** sur la bentonite sodique.

V.5. Isotherme d'adsorption:

La représentation de la quantité d'adsorbant en fonction de leur concentration en solution à l'équilibre est appelée isotherme d'adsorption elle est donnée dans la **Figure V.25**.

**Figure V.25 :** Isotherme d'adsorption de **JV** sur la bentonite sodique

L'isotherme d'adsorption de **JV** est de type **L** selon la classification **Giles et al.** Des allures de ces isothermes on constate que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale.

V.5.1. Modélisation des isothermes:

On peut caractériser notre échantillon en utilisant les modèles classiques comme Freundlich et Langmuir :

V.5.1.1. Modèle de Langmuir :

La droite de régression linéaire de Langmuir est représentée dans la **Figure V.26** :

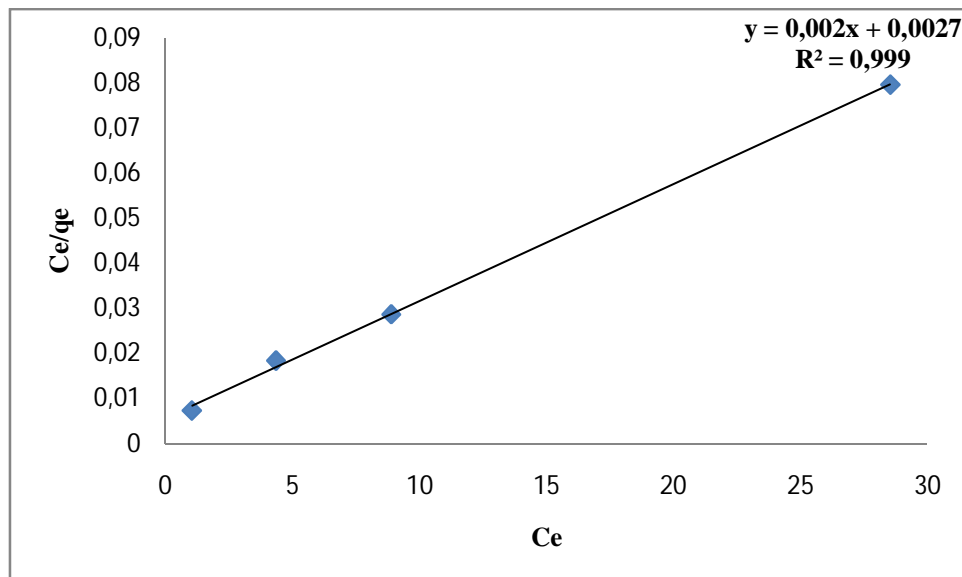


Figure V.26 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir

Les valeurs des paramètres de l'équation de Langmuir sont calculées à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite observées sur le graphe précédent :

Tableau V.11 : Valeur des constantes de Langmuir

K_L	q_{\max} (mg/g)	R^2
1.35	370.37	0.999

D'après le graphe la valeur de coefficients R^2 est proche de **1** ce qui nous permet de constater que l'adsorption de **JV** sur la bentonite sodique vérifie l'hypothèse de Langmuir qui dit :

Les sites d'adsorption à la surface sont tous énergiquement équivalents, chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule, l'adsorption se fait en monocouche il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Les valeurs de facteur de séparation (R_L) qui aussi caractérise l'isotherme de Langmuir sont données sur le **Tableau V.6** :

Tableau V.12 : Valeurs des facteurs de séparation de modèle de Langmuir

R_L				
10 mg/l	30 mg/l	50 mg/l	70 mg/l	100 mg/l
0.0689	0.0246	0.0148	0.0105	0.0074

D'après les résultats mentionnées dans le **Tableau V.12** on constate que les valeurs de R_L diminuent avec l'augmentation de la concentration de l'adsorbat, aussi on remarque que $0 < R_L < 1$ cela signifie que l'adsorption de **JV** est favorable.

V.5.1.2. Modèle de Freundlich :

La droite de régression linéaire de Freundlich est représentée dans la **Figure VI.27**:

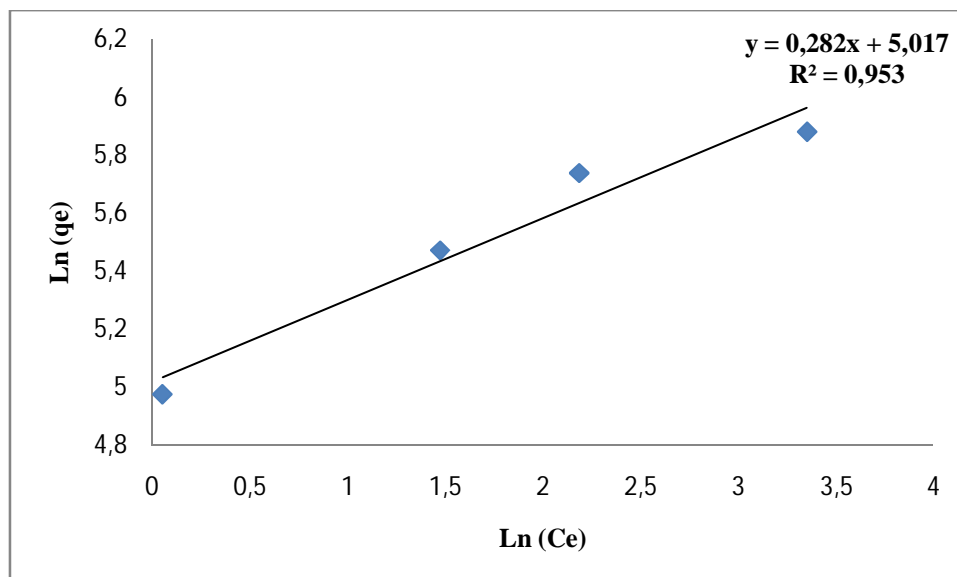


Figure V.27 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich

A partir de la figure précédente on détermine les paramètres K_F , $1/n_F$, ces résultats ainsi que le coefficient de corrélation sont reportés dans le tableau suivant :

Tableau V.13 : Valeurs des constantes de modèle de Freundlich

n_F	$1/n_F$	K_F	R^2
3.54	0.282	150.95	0.953

On remarque bien que la valeur de $1/n_F$ qui est le facteur d'hétérogénéité est inférieure à 1 ce qui veut dire que le processus d'adsorption de **JV** sur la bentonite sodique est favorable et que notre isotherme est concave de type **L**, à propos de la valeur de K_F on remarque que sa valeur est importante ce qui suggère que l'adsorbant a une très grande capacité d'adsorption.

V.6. Etude thermodynamique :

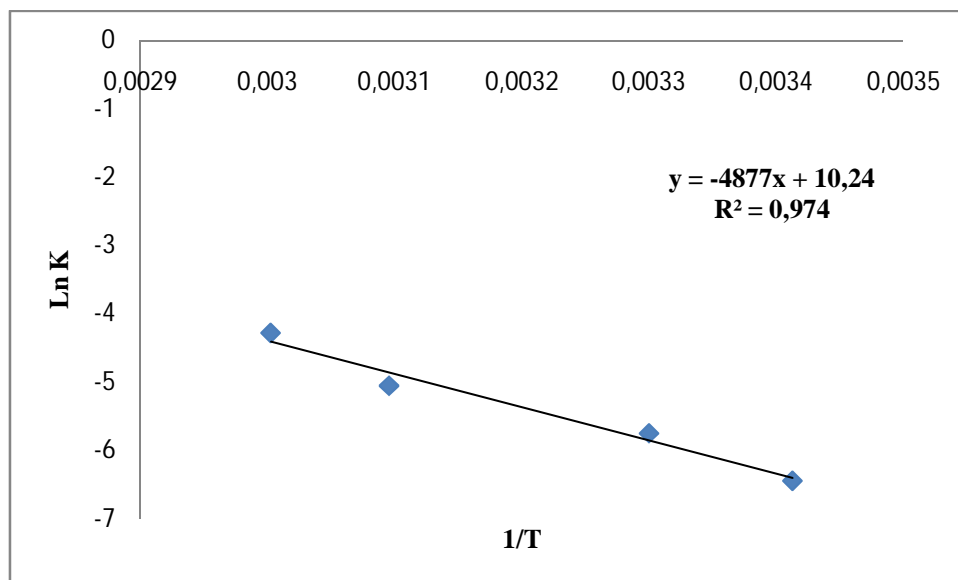


Figure V.28 : $\ln K$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption de **JV** sur bent-Na pour $C=50$ mg/l

Le tracé de $\ln K$ en fonction de $1/T$ dans la **Figure V.28** précédente donne une droite de pente $\Delta H/R$, est une ordonnée à l'origine $\Delta S/R$, les valeurs obtenues sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau V.14 : Paramètres thermodynamique

C₀ (mg/l)	T (°K)	ΔH (KJ/mol)	ΔS (KJ/°K.mol)	ΔG (KJ/mol)
50	293	-40.57	0.085	-65.475
	303			-66.325
	323			-68.025
	333			-68.87

L'analyse de ces paramètres thermodynamique montre que le processus d'adsorption sur la bentonite sodique, se fait avec des réactions spontanées et favorables ($\Delta G \leq 0$) les valeurs négative de ΔH suggèrent que le processus d'adsorption de **JV** sur la bentonite sodique est exothermique, on voit bien que la valeur d'entropie est faible.

On remarque aussi, que $\Delta G < 0$ ce qui signifie que l'adsorption du jaune viocryl est une réaction spontanée.

V.7. Etude de l'adsorption de jaune viocryl sur la bentonite modifiée :

Dans cette partie on a suivi la même démarche que pour la bentonite sodique et les résultats trouvés sont interprétés comme suit :

V.7.1. Influence de la concentration :

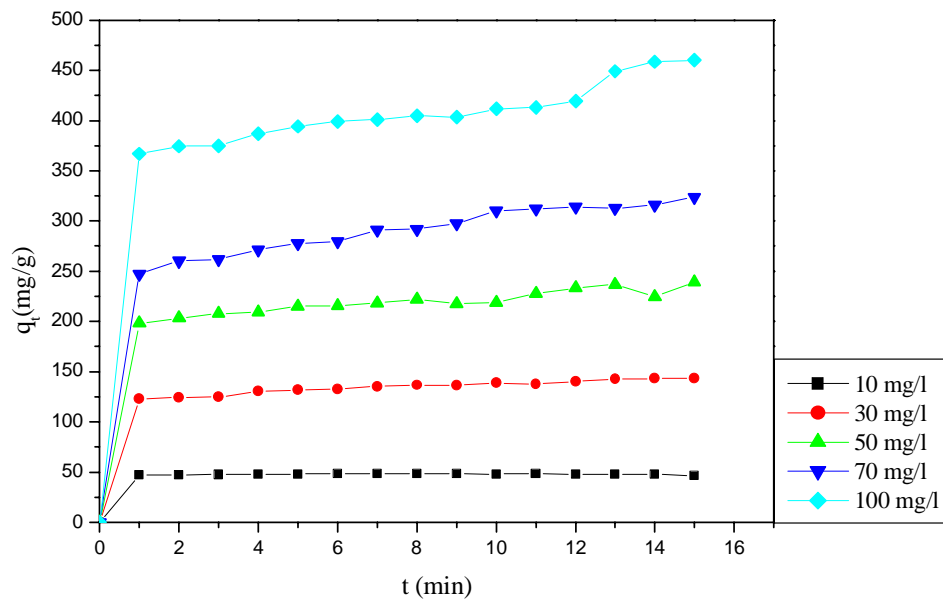


Figure V.29 : Influence de la concentration sur l'adsorption du **JV** sur la bentonite modifiée

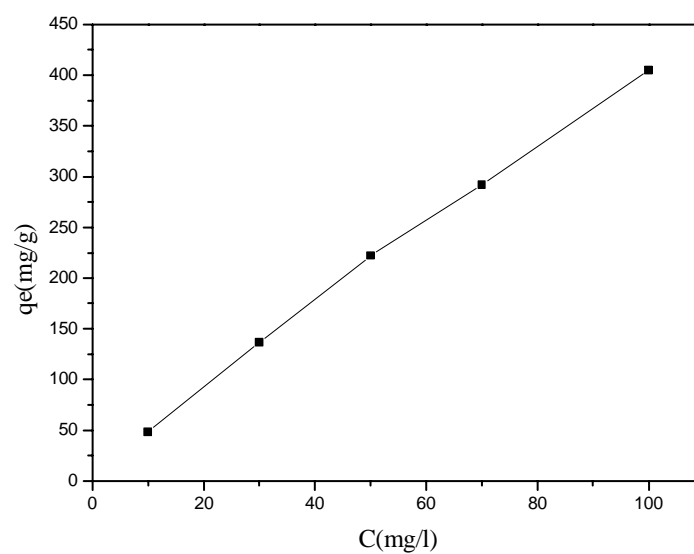


Figure V.30 : Variation de quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration.

D'après les figures précédentes on remarque bien que la quantité adsorbé de **JV** augmente avec l'augmentation de la concentration de colorant, qui atteint des valeurs maximale supérieur à celle de la bentonite sodique Cette augmentation peut être expliquée par l'augmentation de la surface spécifique de notre adsorbant.

Pour le temps d'équilibre on remarque bien qu'il est compris entre la 1^{ère} et la 5^{ème} minute. L'adsorption de la bentonite modifiée est très rapide par rapport à celle de la bentonite sodique.

V.7.2. Influence de température :

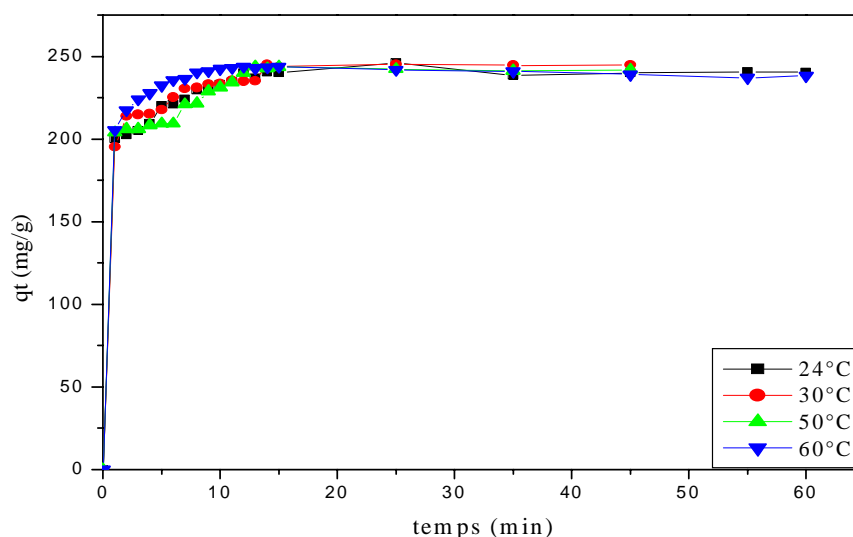


Figure V.31 : Influence de température sur l'adsorption du **JV** sur la bentonite modifiée

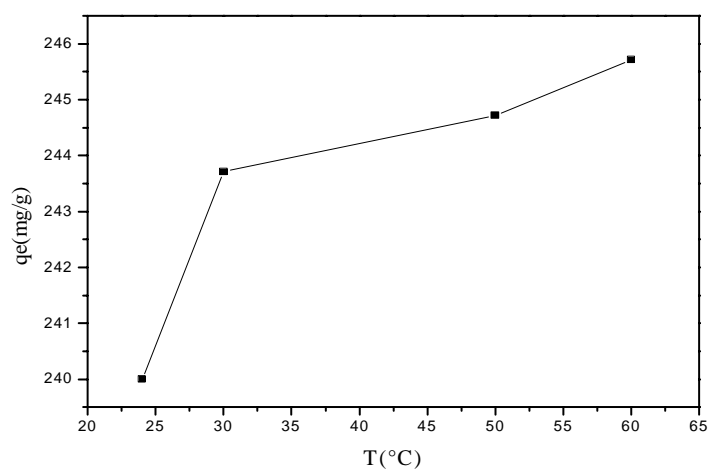


Figure V.32 : Variation de quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la température.

D'après les figures on remarque que l'augmentation de la température fait augmenter la quantité adsorbée contrairement aux résultats obtenus pour la bentonite sodique. On peut dire que le facteur température favorise l'adsorption de **JV** sur bentonite modifiée ce qui suppose une réaction endothermique.

V.7.3. Influence de la force ionique :

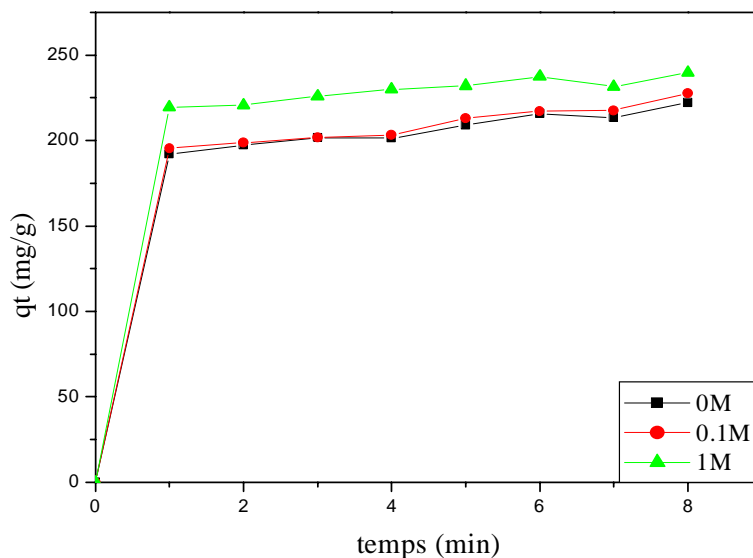


Figure V.33 : Effet de force ionique sur l'adsorption de **JV** sur la bentonite modifiée

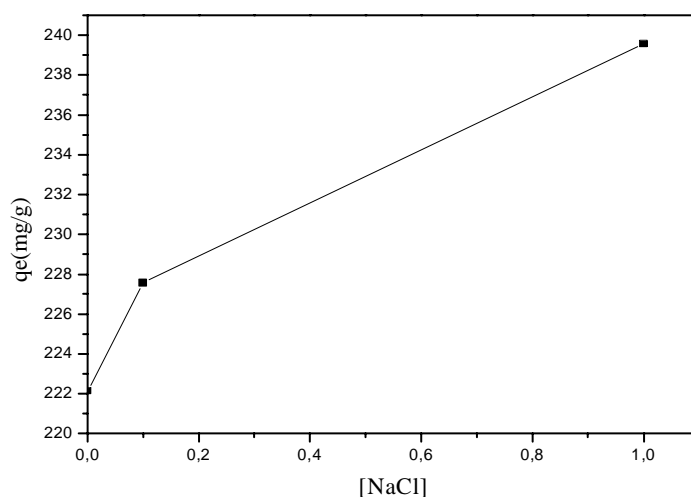


Figure V.34 : Variation de quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de [NaCl].

D'après le **Figure V.33** et **Figure V.34** on remarque l'ajout de NaCl à différentes concentrations de **0 M**, **0.1M** et **1 M** fait augmenter la quantité adsorbée par **JV** de **222.143 mg/g**, **227.571 mg/g** et **239.571 mg/g** respectivement cela peut expliquer comme décrivent **Cione et al (2000)** l'addition de sel favorise le processus de rapprochement-association des particules d'argile, donc la formation d'une porosité nouvelle et de site de surface nouveaux ou les molécules de colorant seraient piégés.

V.8. Etude cinétique :

V.8.1. Cinétique de 1^{er} ordre (Lagergren) :

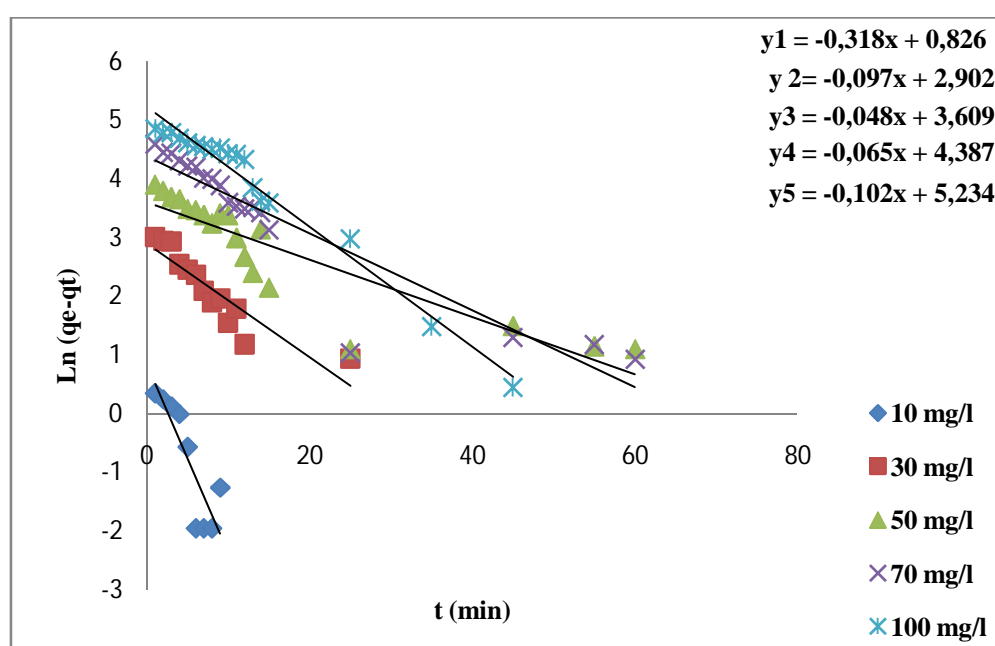


Figure V.35 : Cinétique d'élimination du **JV** selon le modèle du premier ordre à différentes concentrations

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau V.15: Valeurs des constantes de modèle cinétique de 1^{er} ordre

Concentration (mg/l)	R ²	K ₁ (min ⁻¹)	q _e cal (mg/g)	q _e exp (mg/g)	Δq _e
10	0.867	0.318	2.28	46.58	44.3
30	0.819	0.097	18.21	143.41	125.2
50	0.797	0.048	36.92	218.63	181.71
70	0.864	0.065	80.39	311.53	231.14
100	0.792	0.102	187.54	459.86	272.32

V. 8.2. Cinétique de second ordre :

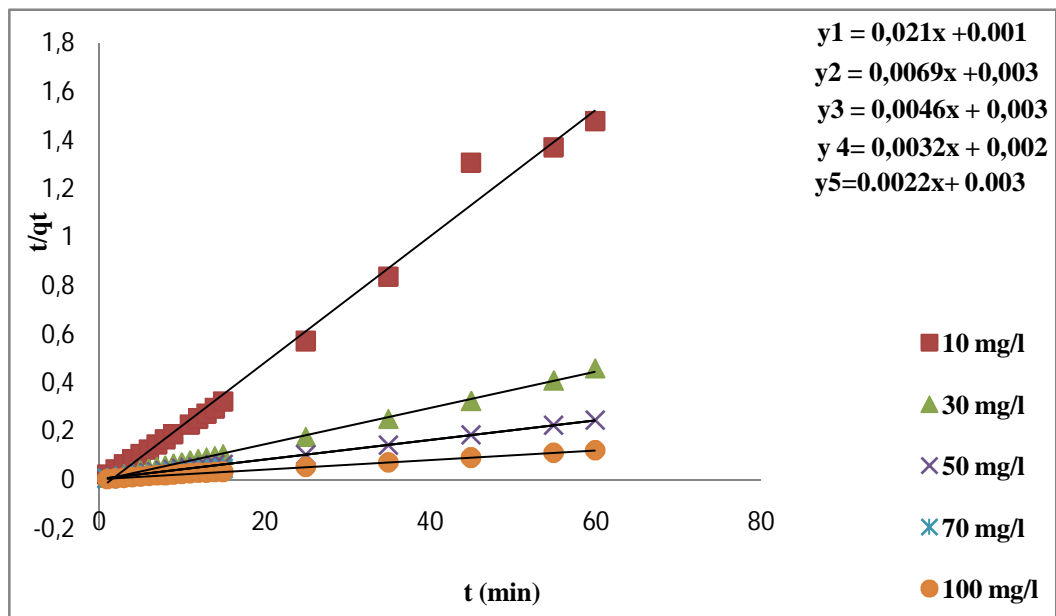


Figure V.36 : Cinétique d'élimination du **JV** selon le modèle du second ordre à différentes concentrations

Les résultats obtenus sont regroupé dans le tableau suivant :

Tableau V.16: Valeurs des constantes de modèle cinétique de 2^{ème} ordre

Concentration (mg/l)	R ²	K ₂ (min ⁻¹)	q _e cal (mg/g)	q _e exp (mg/g)	Δq _e
10	0.999	0.442	47.61	46.58	1.03
30	0.998	0.0159	144.92	143.41	1.51
50	0.999	0.0073	217.39	218.63	1.23
70	0.999	0.0051	312.5	311.53	0.97
100	0.999	0.0016	454.54	459.86	5.32

V.8.3. Modèle de diffusion intra-particulaire :

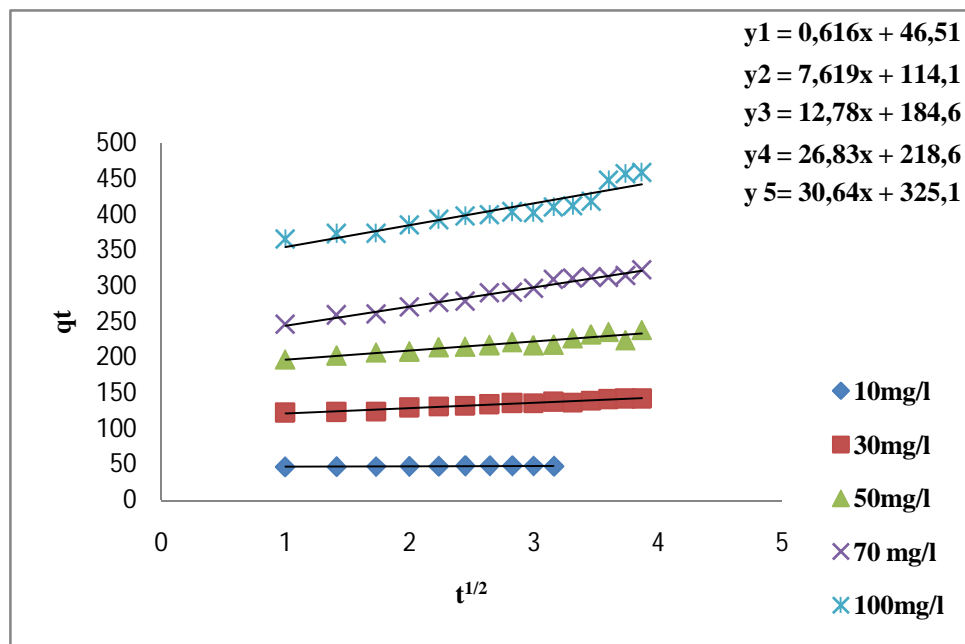
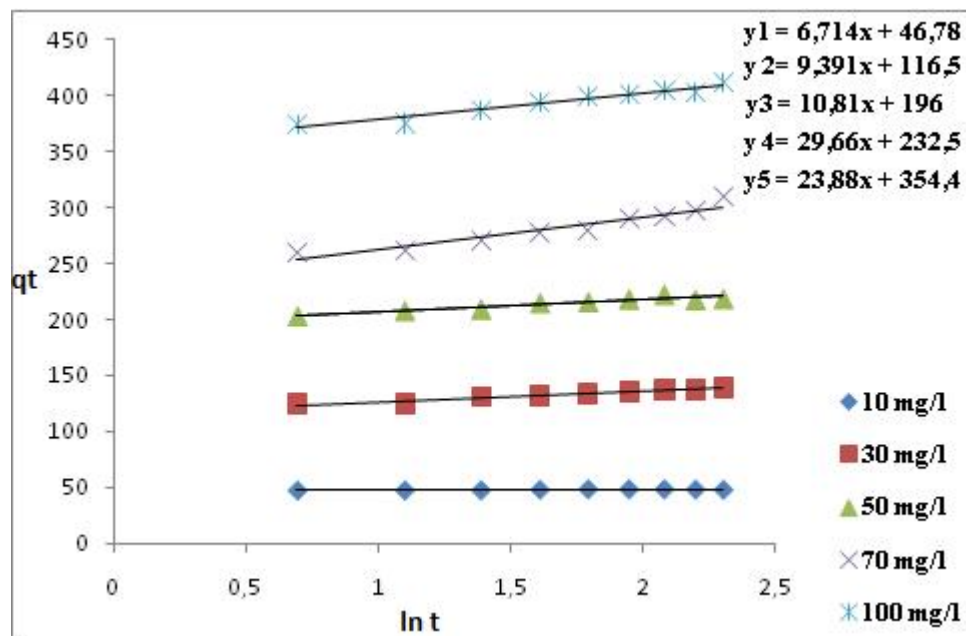


Figure V.37 : Cinétique d'élimination du JV selon le modèle de diffusion intra-particulaire à différentes concentrations

Les résultats obtenus sont regroupé dans le tableau suivant :

Tableau V.17: Valeurs des constantes de modèle de diffusion intra-particulaire

Concentration (mg/l)	R^2	K_d (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2})	C (mg/g)
10	0.750	0.616	46.31
30	0.970	7.619	114.1
50	0.887	12.78	184.6
70	0.981	26.83	218.6
100	0.859	30.64	325.1

V. 8.4. Modèle d'Elovich:**Figure V.38 :** Cinétique d'élimination du JV selon le modèle d'Elovich à différentes concentrations

Les paramètres calculés à partir des pentes et ordonnées à l'origine de ces droites, et les coefficients de corrélation R^2 sont regroupés dans le tableau suivant:

Tableau V.18: Valeurs des constantes de modèle de modèle d'Elovich

Concentration (mg/l)	R ²	β (g/mg)	α (mg/g.min)	t ₀
10	0.927	0.148	7.17*10 ³	1.39*10 ⁻⁴
30	0.961	0.106	2.30*10 ⁶	4.34*10 ⁻⁷
50	0.886	0.092	8.13*10 ⁸	1.23*10 ⁻⁹
70	0.941	0.038	6.67*10 ⁴	1.49*10 ⁻⁵
100	0.921	0.041	6.80*10 ⁷	1.47*10 ⁻⁸

D'après les résultats obtenue sur les tableaux précédents on remarque bien que la cinétique d'adsorption de **JV** sur l'argile modifié n'obéit pas au modèle de premier ordre car les droite ne présente pas une bonne linéarité on plus l'écart entre **qe** et **qt** est important.

Cependant la cinétique de deuxième ordre est plus représentative de l'adsorption par l'argile modifiée et les quantités adsorbées expérimentale sont proche de la valeur calculée, ce qui veut dire que l'adsorption de **JV** sur l'argile modifié est de deuxième ordre.

Concernant la diffusion intra-particulaire les constantes de vitesse trouvée indiquent une diffusion plus rapide par rapport à la bentonite sodique.

Est pour le modèle d'Elovich on peut dire qu'on a une bonne régression et le temps maximal d'adsorption est pour **C=10 mg/l**, mais la cinétique de deuxième ordre reste la meilleure pour représenter l'adsorption de **JV** sur la bentonite modifié.

V. 9. Isotherme d'adsorption:

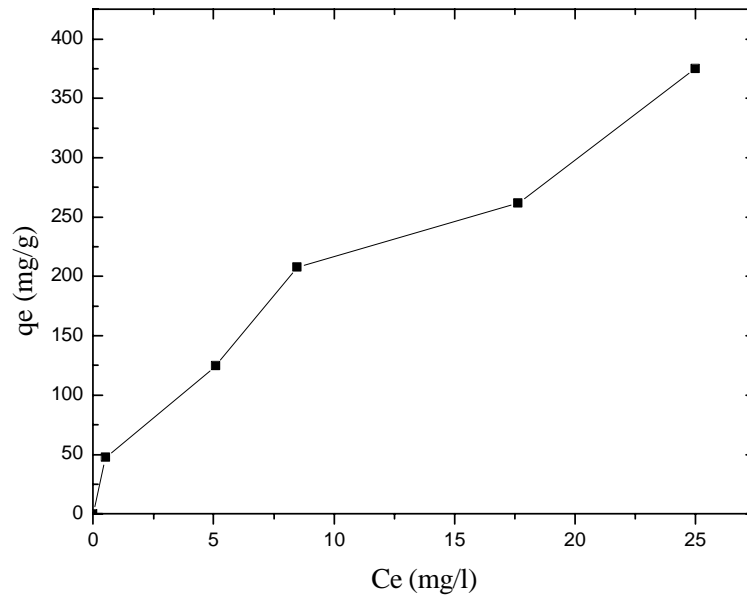


Figure V.39: Isotherme d'adsorption de **JV** sur la bentonite modifiée

En comparant l'allure de cette isotherme avec celui trouvé pour la bentonite sodique on constate que la quantité adsorbée de **JV** par la bentonite modifiée est supérieure à celle adsorbée par la bentonite sodique par exemple pour une concentration de **100 mg/l** la quantité adsorbée par la bentonite sodique est de **367.85 mg/g** par contre la quantité adsorbée par la bentonite modifiée est de **375 mg/g**.

On remarque que cette isotherme appartient au même type que celle de la bentonite sodique **type L**.

V. 9.1. Modélisation des isothermes:

V. 9.1.1. Modèle de Langmuir :

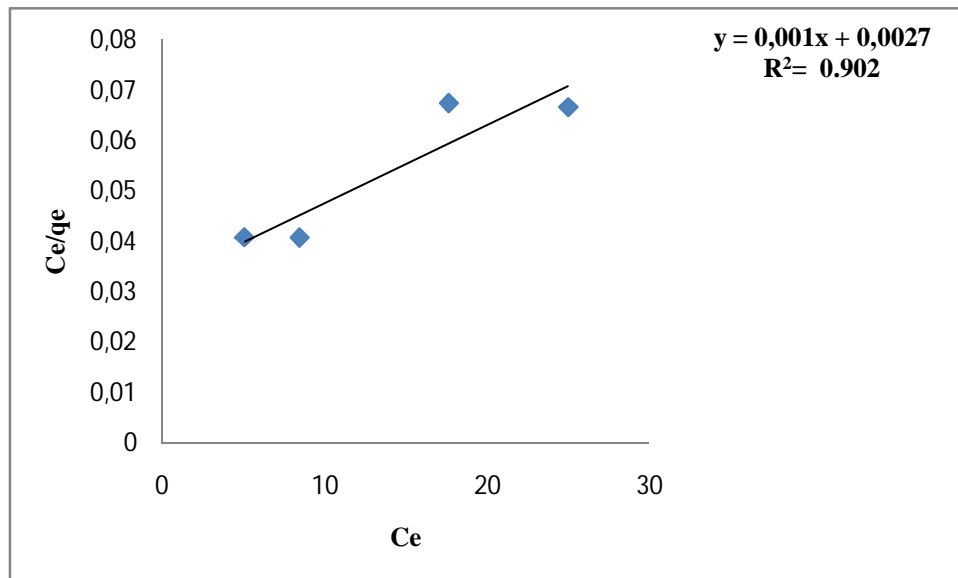


Figure V.40: Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir

Les valeurs des paramètres de l'équation de Langmuir sont calculées à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite observées sur le graphe précédent :

Tableau V.19 : Valeur des constantes de Langmuir

K_L	q_{max} (mg/g)	R^2
2.70	370.074	0.902

Les valeurs de facteur de séparation (R_L) qui aussi caractérise l'isotherme de Langmuir sont données sur le tableau suivant :

Tableau V.20: Valeurs de facteur de séparation (R_L)

R_L				
10 mg/l	30 mg/l	50 mg/l	70 mg/l	100 mg/l
0.037	0.012	0.0073	0.0052	0.0037

D'après les résultats mentionnés dans le **Tableau V.20** on constate que les valeurs de R_L diminuent avec l'augmentation de la concentration de l'adsorbat, aussi on remarque que $0 < R_L < 1$ cela signifie que l'adsorption de **JV** est favorable.

V. 9.1.2. Modèle de Freundlich :

La droite de régression linéaire de Freundlich est représenté dans la figure suivant :

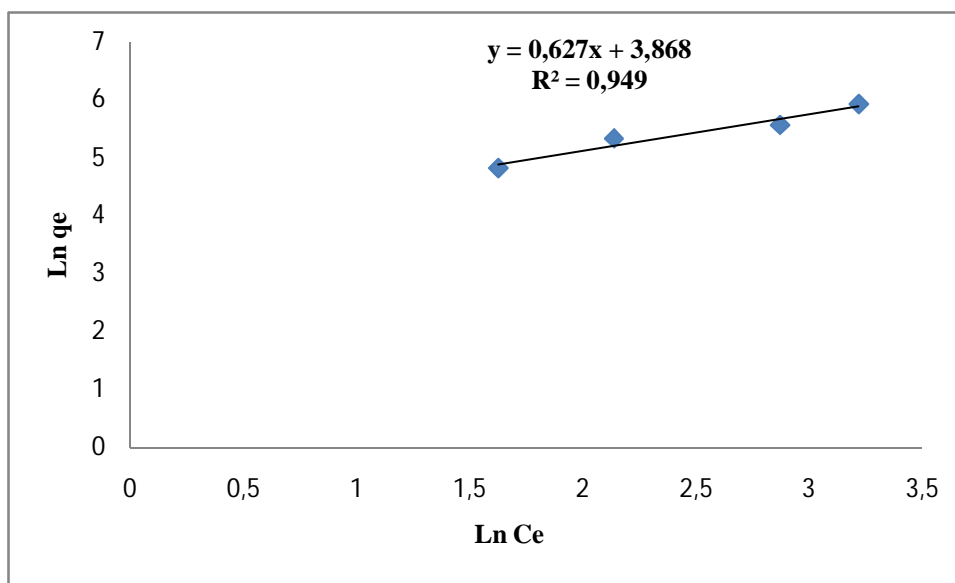


Figure V.41: Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich

A partir de la figure précédente on détermine les paramètres K_F , $1/n_F$,

Tableau V.21 : Valeurs des constantes de modèle de Freundlich

n_F	$1/n_F$	K_F	R^2
1.59	0.627	47.84	0.949

La comparaison des paramètres de ces deux modèles nous donne une estimation que la capacité maximale de fixation de **JV** sur la bentonite selon le modèle de Langmuir est maximal pour la bentonite sodique est estimé à **200 mg/g**. on remarque bien que les deux modèles conviennent pour représenter l'adsorption de **JV** sur la bentonite modifiée mais le modèle de Freundlich qui nous donne une bonne régression.

V. 10. Etude thermodynamique :

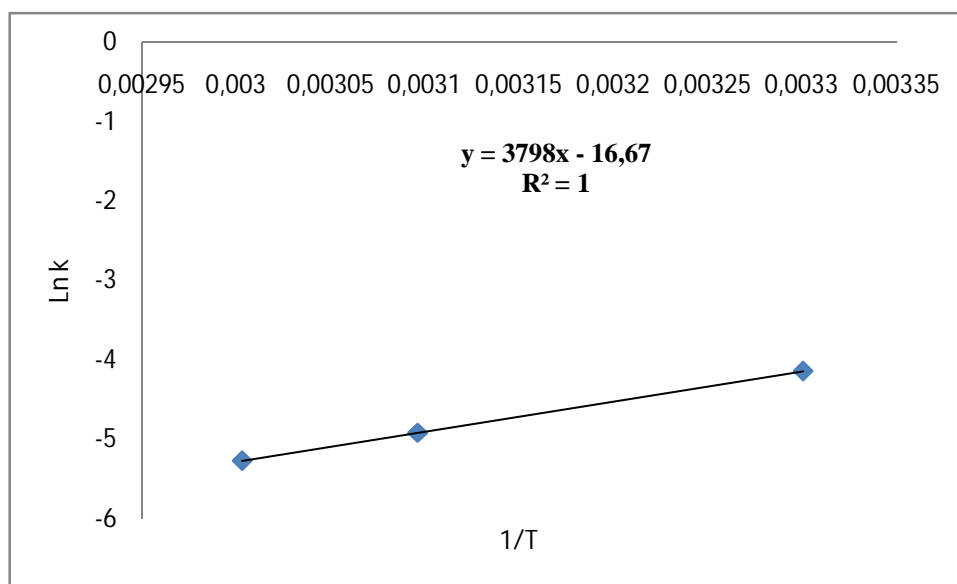


Figure V.42 : Ln K en fonction de 1/T pour l'adsorption de JV sur bentonite modifiée pour C=50 mg/l

Tableau V.22 : Paramètres thermodynamique

C₀ (mg/l)	T (°K)	ΔH (KJ/mol)	ΔS (KJ/°K.mol)	ΔG (KJ/mol)
50	293	31.57	0.138	-8.86
	303			-10.244
	323			-13.004
	333			-14.384

En comparant ces résultats avec celles trouvées avec la bentonite sodique on remarque que ΔG est faible dans le cas de la bentonite sodique. Le procédé d'adsorption dans le cas de la bentonite modifiée est endothermique contrairement à la bentonite sodique.

A decorative graphic featuring three blue circles of varying sizes (small, medium, and large) arranged in a triangular pattern. Each circle is composed of concentric layers of different shades of blue, creating a 3D effect. Thin blue lines connect the centers of the circles, forming a triangle. The background is white.

Conclusion générale

L'étude réalisée nous a permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

- L'analyse DRX a montré les résultats suivants :
 - La bentonite sodique est composée essentiellement de quartz et montmorillonite.
 - Pour la bentonite modifiée, on remarque que le pic de la montmorillonite se déplace vers les angles plus petits, ce qui a conduit, à l'augmentation de la distance inter-foliaire, preuve de l'intercalation du chitosane entre les feuillets de la bentonite sodique.
- L'analyse par IR montre une modification de la bentonite sodique qui apparaît essentiellement dans l'apparition d'un nouveau pic correspondant à la liaison – **NH** du chitosane qui est à **1597 cm⁻¹** ce qui prouve l'intercalation de chitosane entre les feuillets de la bentonite.
- Par contre l'analyse par BET a affirmé une augmentation de la surface spécifique et du volume totale des pores de la bentonite modifiée.

L'adsorption du JV sur la bentonite sodique et la bentonite modifiée réalisé sous différentes conditions opératoires nous a permis de conclure :

- La quantité adsorbée du JV par les deux adsorbants, augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant.
- La quantité adsorbée de JV par la bentonite sodique diminue avec l'augmentation de la température, par contre elle augmente avec la bentonite modifiée.
- La variation de la concentration de NaCl fait accélérer l'adsorption de JV sur les deux adsorbants, mais pour la bentonite modifiée elle fait augmenter la quantité adsorbée.
- L'augmentation de la masse d'adsorbant fait diminuer la quantité adsorbée.
- Pour la variation du pH on a constaté une diminution de la quantité adsorbée en s'éloignant du milieu acide vers le milieu neutre, par contre on a observé une augmentation de la quantité adsorbée en s'approchant du milieu basique.
- L'étude de la cinétique d'adsorption a montré que l'adsorption du JV par la bentonite sodique et bentonite modifiée obéit au modèle pseudo-second ordre.

- Les isotherme d'adsorption des deux adsorbant sont de type L. l'étude a montré que le modèle de Langmuir est le mieux adapté pour la représentation de l'adsorption du colorant par la bentonite sodique, alors que le modèle de Freundlich est le mieux représentatif pour l'adsorption avec la bentonite modifiée.
- L'étude thermodynamique de l'adsorption du JV par les deux argiles a révélé les résultats suivants :
 - Le processus d'adsorption du JV est spontané pour la bentonite sodique et modifiée puisque $\Delta G < 0$.
 - Le processus d'adsorption est favorable puisque $0 < \Delta S < 1$.
 - Le procédé d'adsorption de JV sur la bentonite sodique est exothermique, et endothermique dans le cas de la bentonite modifiée.

A decorative graphic consisting of three blue circles of varying sizes, each with a darker blue center and a lighter blue outer ring. The circles are connected by thin blue lines that form a triangular shape. The circles are positioned in the top right, center, and bottom right of the page.

Référence bibliographique

Référence bibliographique

- [1] **L.Caner, F.Hubert**, Développements actuels dans l'identification et la quantification des minéraux argileux des sols, Université de Poitiers, IC2MP-HydrASA UMR7285, France.
- [2] **L. Lepluward**, Nano composites époxy/amine/ montmorillonite: Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux. Thèse matériaux, INSA de Lyon, (2002).
- [3] **E. Assaad**, Etude du processus de coagulation-floculation du système montmorillonite-chitosane dans l'élimination de métaux de transition, Mémoire présentée comme exigence partielle de la maîtrise en chimie, Université du Québec à Montréal, (2006).
- [4] **S. Caillere, S. Henin**, Minéralogie des argiles, Masson, Paris, (1963).
- [5] **W.C.Knight**, Engin. Miner. Jour. 66, 491. (1898).
- [6] **D. Damour, S. Salevetat**, Anal. Phys. Chim 21, 3781, 847. argile-polymère. Université Louis Pasteur-Strasbourg. (2006).
- [7] **R. C. Mackenzi, B. M. Blnul**, the Macaulay Institute for Soil Research, Aberdeen. 276-286 (1957).
- [8] **M. Boutehala**, Etude physico-chimique d'une montmorillonite échangée Application à la condition ionique, Thèse de magister, Université de Sétif, (1992).
- [9] **T. Cséri**, Utilisation de montmorillonites comme catalyseurs ou supports dans des réactions organiques, Thèse de doctorat, Lyon, France, (1995).
- [10] **A. Ruellan, J. Deletang**, Les phénomènes d'échange de cations et d'anions dans les sols, Orstorm, Paris (1997).
- [11] **Gherardib**, organisation multi-échelle et stabilité colloïdale de suspensions d'argiles organophiles en milieu organique. Thèse chimie-physique, Université d'Orléans (1998).
- [12] **S.Kouloughli, M.Benchikh Lehocine**, Etude des mélanges sable-bentonite utilisés dans la construction de barrières de confinement de déchets solides, Sciences et Technologie B-N°25, 34-42, juin (2007).
- [13] **I. Tchakala? L. Moctar Bawa, G.Djaneye-Boundjou, K.S.Doni et P.Aambo**, Int. J. Biol. Chem. Sci. 6(1): 461-478, (2012).
- [14] **H.H. Murray**, Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays, Chapter 6, Elsevier. Edition (2007).

- [15] **Y.H. Shen**, Water Research. 36, 1107 (2002).
- [16] **J. Ojiang, C. Cooper, S. Ouki**, Chemosphère. 47, 711 (2002).
- [17] **J-M.Gloaguen, J-M. Lefebvre**, Technique de l'Ingénieur. L'expertise technique et scientifique de référence. N2615 (2007).
- [18] **H. Fischer**, Materials and Science Engineering C 23, 763–772 (2003).
- [19] **J.Q Jiang, C.cooper, S.Ouki**, comparison of modified montmorillonite adsorbents, Part I: Preparation, Characterization and phenol adsorption, Chemosphere, 47, 711-716 (2002).
- [20] **B.Makhoukh**, Modification de labentonite par divers sels organiques. Application à la décoloration des huiles et à l'adsorption des colorants textiles, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen (2008).
- [21] **Ch.Gertz**, chemical changes of oils and fats at elevated temperature. PJ Barnes and Associates, Bridgewater (UK) 11.16 (1995).
- [22] **Y.V Dumskii, K.E Gaitov, O.I Soletskii, G.F Cherednikova, S.Y Dumskii, T.V Dochkina**, By-products from production of fuels and lube oils, New possibilities for utilization, JAOCS, 43, 6,449-452 (2007).
- [23] **A.M.Nikanorov, A.G Stradomskaya**, Chronic pollution of freshwater bodies: Data on accumulation of pesticides, oil products, and other toxic substances in bottom de posits. JAOCS, 34, 3, 314-320 (2007).
- [24] **X.Kornmann, L.A.Berglun, S J. Terte and E.P. Giannelis**, Nanocomposites based on montmorillonite and unsaturated polyester. Polym. Eng. Sci.38, 8, 1351-1358 (1998).
- [25] **J.C.Dai, J.T.Huang**, Surface modification of clays and clay-rubber composite. Appl. Clay Sci.15, 51-65 (1999).
- [26] **M.Ogawa, S. Okutomo, K.Kuroda**, Control of Interlayer microstructures of a layered silicate by surface modification with organochlorosilanes. J. Am. Chem. Soc. 120, 7361-7362 (1998).
- [27] **N. Ogata, S. Kawakage, T. Ogihara**, "Poly (vinyl alcohol)-clay and poly (ethylene oxide)-clay blends prepared using water as solvent", J. Appl. Polym. Sci. 66, 573-581 (1997).
- [28] **S.Zhiqi Shen, G.P. Simon, and Y.B. Cheng**, "The effect of processing parameters on melt intercalation of polymer-silicate nanocomposites", Journal of Australian Ceramic Society. 34, 1-6 (1998).

- [29] **G.Lagaly**, "Introduction: from clay mineral-polymer interactions to clay mineral-polymer nanocomposites", *Appl. Clay Sci.* 15, 1-9 (1999).
- [30] **H.R.Fischer, L.H. Gielgens**, and T.P.M. Koster, "Nanocomposites from polymers and layered minerals", *Acta Polym.* 50, 122-126 (1999).
- [31] **C.A. Wilkie, J.Zhu, F.Uhl**, How do nanocomposites enhance the thermal stability of polymers? *Polymer preprints*, 42, 392 (2001).
- [32] **G. Lagaly**, Interaction of alkylamines with different types of layered compounds. *Solid State Ionics*, 22, 43-51 (1986).
- [33] **A.Toubkal**, Etude de l'élimination du chrome et du bleu de méthylène en milieu aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traité et non traité, Thèse de doctorat, (2006).
- [34] **T.J. Pinnavaia**, *Heterog.Catal*, 142-164, (1984).
- [35] **K. Leroux**, Purification de la chitine par hydrolyse enzymatique à partir de coproduits de crevette *Penaeus vannamei*. Caractérisations des produits et optimisation du procédé, thèse de doctorat, Université de Nantes, Ecole Doctorale : Végétal, Environnement, Nutrition, Agroalimentaire, Mer, (2012).
- [36] **H.Gérard, B. Daniël**, « L'actualité chimique », *Journal de la société chimique de France*, 258-259 (2002).
- [37] **E. Gervasi, Ch. Jeuniaux, P. Dauby**, Aspects récents de la biologie des crustacés, *Acte de Colloques -8-IFREMER*, pages 33 à 38 (1998).
- [38] **C.G. Begoña, D. Ruth**, Evaluation of the biological properties of soluble chitosan and chitosan microspheres. *Int. J. of Pharmacy.* 148, 231-240. (1997).
- [39] **H. Zemmouri**, Utilisation du chitosane comme agent flocculant dans le traitement des eaux, Mémoire de Magister, Laboratoire de Biotechnologie Environnementale et Génie des procédés, Ecole Nationale polytechnique, Alger, Algérie, (2008).
- [40] **M.J. Zohuriaan-Mehr**, Advance in chitin and chitosan modification through draft copolymerization, *Iranian polymer journal* 14 (3) 235-265, (2005).
- [41] **A. Belaroussi, S. BelkacemSaadoun**, Etude d'extraction de colorant par adsorption sur des substances naturelles, Mémoire de Master en Chimie Industrielle, Université Mohamed Boudiaf, Oran, (2014).
- [42] **E. Guivarch**, Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton », Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de doctorat, Université Marnela-Vallée, (2004).

- [43] **F.Messemeche**, Etude qualitative et quantitative de l'adsorption d'un colorant organique sur le charbon actif, Mémoire de Master en Chimie fondamentale et appliquée, Université Med Khider Biskra, (2014).
- [44] **N. Alaounia**, Dégradation photocatalytique de polluants organiques (Méthyle orange, Pentachlorophénol et Acide benzoïque) en présence du dioxyde de titane nanocristallin élaboré par la méthode sol-gel, Thèse de Magister, Université Badji Mokhtar-Annaba, (2009).
- [45] **N. Nait Marzoug**, Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques, Mémoire de magister, Université Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras, (2014).
- [46] **P. Servais**, La matière organique dans les milieux naturels. Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, octobre, p. 49, (1999).
- [47] **J.S. Taylor, E.P. Jacobs**, Water treatment membrane processes, McGraw-Hill, New York, p. 9.1-9.70, (1996).
- [48] **D.Heddi**, Interaction des copolymères P₄VP-alkylbromé avec les colorants textiles, Mémoire de Master en Chimie, Université Abou Bakr Belkaid -Tlemcen, (2013).
- [49] **M.Stolte, M.Vieth**, ActaEndosc. 31 (2), 125–130 (2001).
- [50] **L. Naidja**, Elimination du colorant Orange II en solution aqueuse, Mémoire de Magister, Université Mentouri de Constantine, (2010).
- [51] **E. Errais**, Réactivité de surface d'argiles naturelles Etude de l'adsorption de colorants anioniques, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, (2010).
- [52] **N. Oubagha**, Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, (2011).
- [53] **S. Barclay, C. Buckley**, Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, the pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, for the South African. Water Research Commission, Volume 1, Janvier (2000).
- [54] **T. Kurbus, Y.M. Slokar, E.A.M. Lemarechal**, The study of the effect of the variables on H₂O₂/UV decoloration of vinylsulphone dye: part II. Dyes Pigments, 54, 67-78, (2002).

- [55] **W. Lemlikchi**, Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de Co-précipitation, Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, (2012).
- [56] **P.C. Vendevivere, R. Bianchi, W. Verstraete, J. Chem. Technol. Biotechnol.** 72, 289-302, (1998).
- [57] **E. Neyens, J. Baeyens, M. Weemaes, B. De Heyder, J. Hazard. Mat.** 98, 91-106, (2003).
- [58] **K. Hamada, M. Nishizawa, D. Yoshida, M. Mitsuishi**, Dyes Pigments 36, 313-322, (1998).
- [59] Santé Canada, Chloration de l'eau, votre santé et vous, mars (1999).
- [60] **I. Bounour**, Modélisation des isothermes d'adsorption dans le cas de : phénol et de bleu de méthyle sur le charbon actif en grain, Mémoire d'ingénieur d'état, Ecole nationale supérieure polytechnique, (2009).
- [61] **S. Arris**, Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous produits de céréales, Thèse de doctorat, Université de Mentouri Constantine, (2008).
- [62] **S.Bendou**, Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, Mémoire de magistère, Université M'Hamed Bougera Boumerdes, (2009).
- [63] **C.Ayral**, Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, (2009).
- [64] **A.Reffas**, Etude de l'adsorption de colorants organique (Rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir de marc de café, Thèse de doctorat, Université de Mentouri Constantine, (2010).
- [65] **S.Haddoum, S.Selatnia**, Biosorption du plomb sur une biomasse (*Pleurotus Mutilus*), Mémoire de magistère, Ecole nationale supérieure polytechnique, (2005).
- [66] **A.Boucif Allam**, Etude de la Co-adsorption de deux pesticides (Durion et Metribuzine) sur un charbon actif en poudre, Mémoire d'ingénieur d'état en chimie industrielle, Ecole nationale supérieure polytechnique, (2008).
- [67] **L.Amirouche épouse Outioua**, Etude du pouvoir de sorption du Cuivre (II), du Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes, Mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2011).
- [68] **O.Bouras**, Propriétés absorbantes d'argiles pontées organophiles : Synthèse et caractérisation, Thèse doctorat, Université de Limoge, (2003).

- [69] **N.Gherbi**, Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels, Thèse de doctorat, (2008).
- [70] **K.Fujiwara, J.Hazard.Mater**, Adsorption of platinum (IV) Palladium (II) and gold (III) from aqueous solutions onto l-lysine modified crosslinked chitosan resin, (2006).
- [71] **Y. Önal**, Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot. *Journal of Hazardous Materials*, 1719-1728, B137, (2006).
- [72] **V. Fierro, V. Torné-Fernández, A. Celzard**, Kraft lignin as a precursor for microporous activated carbons prepared by impregnation with ortho-phosphoric acid: Synthesis and textural characterisation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 243-250 92, (2006).
- [73] **V.C.Tay-Costod, et al**, removal of Cd(II) and Pb(II) ion from aqueous solution, by adsorption onto sawdust of pinus sylvestris, *journal of colloid and interface science*, (2004) a reffaire
- [74] **E.L.Grayglewicz**, adsorption of lignite-derived humic acids on coal-based mesoporous, *journal of colloid and interface science*, 284,416-423 (2005).
- [75] **F-C.WU, R-L. Tseng and R-S. Juang**, Kinetics of color removal by adsorption from water using activated clay. *Environnemental Technologie*. Vol. 22. Pp.721-729, (2001).
- [76] Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. *Chem. Eng. J.*, 150 : 366 – 373 (2009).
- [77] **N. Yahiaoui**, Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olives sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif, Mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, (2012).
- [78] **F. Alili, M. Berkane**, Optimisation du procédé de modification de la bentonite sodique par le chitosane, Mémoire de Master, Université A-Mira Bejaia, (2014).
- [79] **J. Du, H. Gemma, and S. Iwahori**, Effect of Chitosan Coating on the Storage of Peach, Japanese Pear, and Kiwifruit. *J Jpn Soc. Hort. Sci*, 66, 15-22, (1997).
- [80] **E. Assaad, A. Azzouz, D. Nistor, A.V. Ursu, T. Sajin, D.N. Miron, F. Monette, P. Niquette, R. Hausler**, Metal removal through synergic coagulation-flocculation using an optimized chitosan-montmorillonite system, *Science Direct Applied Clay Science* 37-258-274, (2008).
- [81] **Y. Suhan, S.H.Lee, K. Ho Choi et I. Park**, Preparation and characterization of chitosan-clay nanocomposites with antimicrobial activity, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 71, 464-467, (2010).
- [82] **J. P. Deng, W. T. Yang, B. Ranby**. Surface photografting polymeisation of vinyl

- acetate, maleic anhydride, and their charge transfer complex II. *J. App. Pol. Sci.* Vol 77 1522-1531, (2000).
- [83] **S.Korichi, A.Elias, A.Mefti**, Characterization of smectite after acid activation with microwave irradiation, *Applied Clay Science* 42, 709-718, (2009).
- [84] **G. Leofanti, M. Padovan, Tozzola, B.Venturelli**, Surface area and pore texture of catalysts, *Catalysis Today* 41 207-219, (2009).
- [85] **O. Bouras, J. Bollinger, M. Baudu, H. Khalaf**, Adsorption of diuron and its degradation products from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays, *Applied Clay Science* 37, 240-250, (2007).
- [86] **M.R. Kassai**, A review of several reported procedures to determine the degree of N-acetylation for chitin and chitosan using infrared spectroscopy, *Carbohydrate polymers* 71, 497-508, (2008).
- [87] **A. Ozcan, C. Omeroglu, Y. Erdogan, S. Oskan**, Modification of bentonite with a cationic surfactant. An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19. *J. of Hazardous Materials*, 140, pp.173-179, (2007).
- [88] **S.T. Akar, R. Uysal**, Untreated clay with high adsorption capacity for effective removal of C.I. Acid Red 88 for aqueous solutions: Batch and dynamic flow mode studies. *Chemical Engineering Journal* 162, pp.591-598, (2010).
- [89] **M. Hasnain Isa, Lee Siewlang, A.H.Asaani Faridha, A.Aziz. Hamidi, N.Azam Ramli, Jaya Paul A.Dhas**. Low cost removal of disperse dyes from aqueous solutions using palm ash, *Dyes and pigments*, vol 74, pp 446-453, (2007).
- [90] **Q.Y.Yue, Q.Li, Y.Su, Y.B.Gao, J.Li**, Two-step kinetic study on the adsorption and desorption of reactive dyes at cationic polymer/bentonite, *Journal of Hazardous Materials* 165, pp 1170-1178, (2009).

A decorative graphic consisting of three blue circles of varying sizes (small, medium, and large) arranged in a diagonal line from the top right to the bottom right. Each circle is composed of concentric layers of different shades of blue. Two thin, light blue lines intersect at the top center and extend downwards and outwards, framing the circles and the text.

Annexe

Annexe 1 :

1. Préparation des solutions :

➤ Solution de NaOH à 1M :

Faire dissoudre **0.4g** de **NaOH** dans une fiole de **100 ml** puis complété jusqu'au trait de jauge par l'eau distillée.

➤ Solution de HCl à 1M :

Mettre **8.6 ml** de **HCl** à **36-37%** et de densité **1.18** dans une fiole de **100ml** puis complété jusqu'au trait de jauge par l'eau distillée.

➤ Solutions de NaCl à différentes concentrations :

• Solution de NaCl à 0.1M :

Faire dissoudre **0.291g** de **NaCl** cristallisé dans une fiole de **50ml**, puis complété avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

• Solution de NaCl à 1M :

2.9g de **NaCl** cristallisé ont été dissous dans l'eau distillée dans une fiole de **50ml**, puis remplis jusqu'au trait de jauge.

Annexe 2 :

2. Les spectres d'analyse de la DRX de la bentonite modifiée à différent pH :

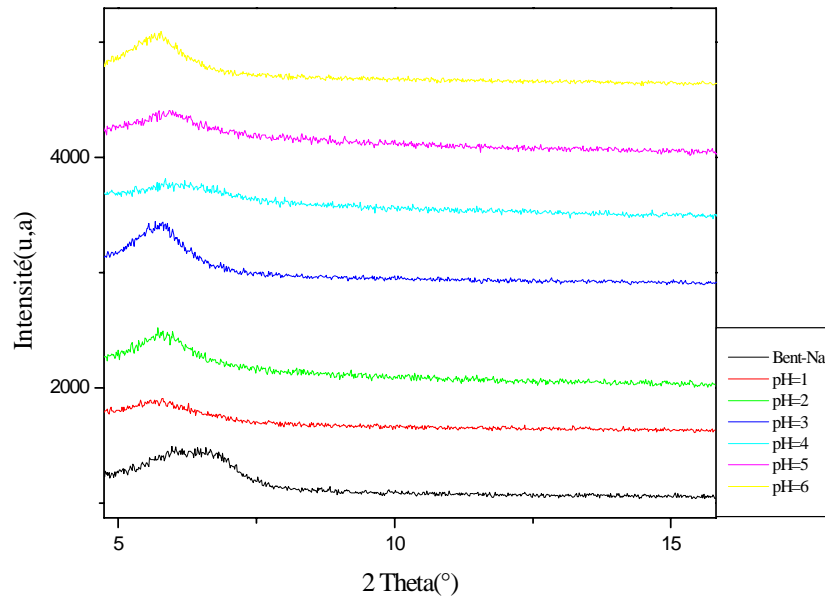


Figure 1 : Spectre DRX de la bent-Na modifiée

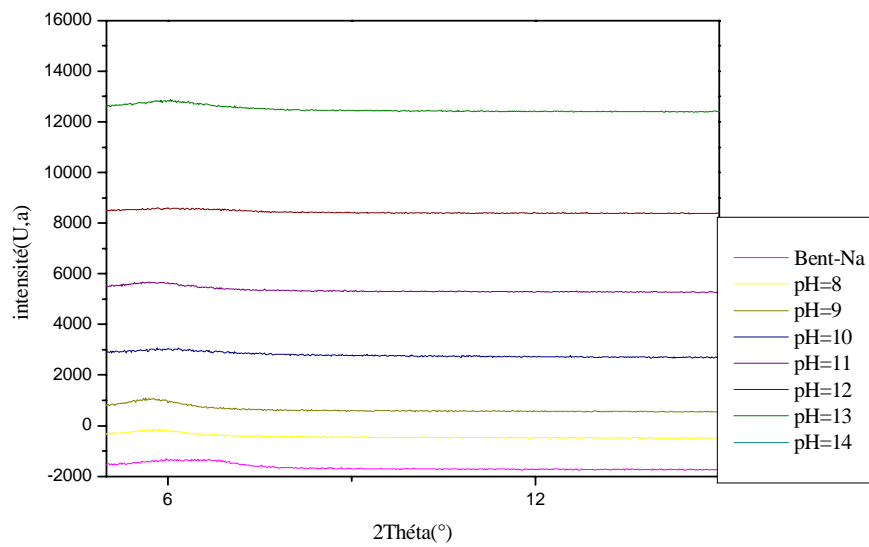


Figure 2: Spectre DRX de la bent-Na modifiée

Résumé

Les procédés utilisant l'adsorption constituent souvent une technique complémentaire à une filière de potabilisation conventionnelle lorsqu'on veut éliminer les substances organiques, généralement à l'état dissous.

Nous avons étudié l'adsorption de colorant textile le jaune viocryl par la bentonite sodique et la bentonite sodique modifiée.

Nous avons amenés à évaluer l'influence de quelques paramètres à savoir la concentration initiale de la solution du colorant, la masse de l'adsorbant, le pH du milieu, la température et la force ionique.

Les données cinétiques à l'équilibre montrent que le modèle de pseudo second ordre est mieux placé pour représenter l'adsorption du JV par la bentonite sodique et la bentonite sodique modifiée.

L'isotherme d'adsorption est décrite de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir pour la bentonite sodique et Freundlich pour la bentonite sodique modifiée.

L'étude thermodynamique montre que le procédé d'adsorption du JV par les deux matériaux est réalisé par une réaction spontanée favorable et le procédé est exothermique pour la bentonite sodique, endothermique pour la bentonite sodique modifiée.

Mots clés : adsorption, les colorants, les argiles, le chitosane.

Abstract

The processes using adsorption often a complementary technique to conventional drinking water treatment industry when you want remove organic substances, typically dissolved.

We studied the adsorption of textile dye yellow viocryl by sodium bentonite and sodium bentonite modified.

We asked to evaluate the influence of several parameters, namely the initial concentration of the dye solution, the mass of the adsorbent, the medium pH, temperature and ionic strength.

The kinetic data show the equilibrium second order model is better placed to represent the adsorption of the JV by sodium bentonite and sodium bentonite modified.

The adsorption isotherm is satisfactorily described by the Langmuir model for the sodium bentonite and Freundlich for the modified sodium bentonite.

The thermodynamic study shows that the JV adsorption method by the two materials is achieved by a favorable spontaneous reaction and the process is exothermic for sodium bentonite, endothermic for the modified sodium bentonite.

Key words: adsorption, dyes, clays, chitosan.

