

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

Université A. Mira Bejaia



Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

**Mémoire de Master II**

Filière: Génie des Procédés

Option : Génie de l'Environnement

Thème

**Synthèse des hybrides Argile-PEG : Application à  
l'adsorption d'un colorant textile basique**

Réalisé par :

**M<sup>elle</sup> Ait KHELIFA Siham**  
**M<sup>elle</sup> OUSSID Lila**

Encadré par :


**M<sup>me</sup> H. BELKACEMI**  
**M<sup>elle</sup> N. AIT OUKLI**


Membres du Jury :


**Présidente : Dr. L. AIT BRAHAM**  
**Examinatrices : M<sup>me</sup> AHNAI**  
**M<sup>me</sup> BRAHIMI**  
**M<sup>me</sup> BEN KHOUDJA**


Promotion : 2012-2013


# Remerciements


 *Nous remercions ALLAH le tout puissant de nous avoir donné le courage et la patience pour réaliser ce travail.*

 *Nous tenons à remercier très profondément Mme. BELKACEMI ainsi que M<sup>elle</sup> AIT OUAKLI de nous avoir encadré, conseillé et encouragé et de nous avoir permis de travailler dans un cadre très agréable, nous vous sommes infiniment reconnaissantes.*

 *Nous remercions les membres du jury d'avoir évalué notre travail.*

 *Nous remercions profondément tous les enseignants du département de génie des procédés qui nous ont donné de leurs savoir et nous ont soutenu tout au long de notre cursus.*

 *Nous remercions tous les techniciens de laboratoire LTMGP pour leur aide, et leurs précieux conseils.*

 *Enfin, nos remerciements s'adressent à toutes les personnes ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*



*Je dédie ce travail :*

*A mes très chers parents qui n'ont jamais cessé de me témoigner leur affection et de m'apporter leurs soutient depuis toujours, en témoignage d'affection et de profondes reconnaissances envers eux, et aux quels je ne rendrai jamais assez.*

*A mon très cher mari Yamine, pour son amour et ses sacrifices, à qui je fais part de ma joie et ma détresse.*

*A toute sa famille*

*A ma sœur Faroudja et son marie Mouhand-chrif*

*A mes frères M.elaziz, Khelaf, Fahim, yacine et mon petit frere Ferse.*

*A mes belles Sœurs Zouhra , Fadila, Souad , Djamila et Ouardai*

*A mes nièces Haniai, Silya, Walid , Djidji et Koussiela*

*A mes amies Kahina, Sabrina, Kaltoum, Zaina, Chahra, Wafaet, Warda.  
que DIEU vous protège.*

*Je le dédie également à ma collègue de travail Lila, qu'elle trouve ici mon respect le plus profond.*

*Siham*



*Je dédie ce travail :*

*A mes très chers parents qui n'ont jamais cessé de me témoigner leur affection et de m'apporter leurs soutient depuis toujours, en témoignage d'affection et de profondes reconnaissances envers eux, et aux quels je ne rendrai jamais assez.*

*A mes sœurs Rahima et Mounira  
A mes frères Saleme et A/Ghani.*

*A mes Oncles et Tantes  
A Tous mes Cosins et Cosines*

*A mes amies Rosa, Chafia, Dalila , Fahima, Fatima, Adache ,Lynda et Nassima, que DIEU vous protège.*

*Je le dédie également à ma collègue de travail Sihame, qu'elle trouve ici mon respect le plus profond.*

*Lila*

## **Liste des symboles**

## LISTE DES SYMBOLES ET SIGLES

$\alpha$		Pente de la droite transformée BET.
$\beta$		Ordonnée à l'origine de la droite transformée BET.
$\varepsilon$	J/mol	Potentiel thermodynamique de Polanyi
$\lambda_{\max}$	nm	Longueur d'onde maximale
$\rho$	g/l	Masse volumique de l'azote
<b>2<math>\theta</math></b>	°	Angle de diffraction

### Caractères Grecs

### Caractères Latins

$C_e$	mg/l	Concentration du colorant dans le surnageant à l'équilibre
$C_i$	mg/l	Concentration initiale du colorant
$C_t$	mg/l	Concentration du colorant dans le surnageant à l'instant t
% élim		Taux d'élimination
$K_F$		Coefficient de Freundlich
$K_L$	l/mg	Constante de Langmuir caractéristique
$k_2$	mg. g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>	Constante de vitesse du second ordre
1/n		Paramètre de Freundlich
$q_e$	mg/g	Quantité de colorant adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre
$q_{\max}$	mg/g	Capacité maximale d'adsorption
$q_t$	mg/g	Quantité du colorant adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'instant t
$R_L$		Paramètre d'équilibre ou facteur de séparation
$R^2$		Coefficient de corrélation
d	Å ou nm	Distance inter feuillets
$S_{BET}$	m <sup>2</sup> /g	Surface spécifique calculée par la méthode BET
$S_{cum}$		Surface spécifique cumulée.
$S_k$		Surface développée par les pores d'un diamètre donné.
$S_{mic}$	m <sup>2</sup> /g	Surface microporeuse
$S_{ext}$	m <sup>2</sup> /g	Surface spécifique externe
t	Å	Épaisseur statique des couches adsorbées.
t	min	Temps de contact
T	°C ou K	Température
$T_{amb}$	°C	Température ambiante
$V_{ads}$	cm <sup>3</sup> /g	Volume adsorbé

**Sigles**

AlFaditex	Algérie Fabrication de Divers Textiles
BET	Brunauer Emmett et Teller
DRX	Diffraction des Rayons X
<b>FTIR</b>	Spectrophotométrie infrarouge par transformée de Fourier.
UV	Ultra - Violet
K	Kaolin traité
<b>KH1,KH2</b>	Kaolins hybrides avec à base du kaolin et les polymères PEG 1000 et PEG2000 respectivement
BM	Bentonite sodique
BMH1, BMH2	bentonite hybrides avec à base du bentonite et les polymères PEG 1000 et PEG2000 respectivement
<b>PEG</b>	Polyéthylène glycol
<b>CEC</b>	Capacité d'échange cationique
GRL	Rouge Asucryl

## *Listes des figures*



<b>Figure I.1</b> : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1.....	5
<b>Figure I.2</b> : Représentation schématique de l'augmentation de l'espace interfoliaire des phases argileuses gonflantes par hydratation des cations en position.....	7
<b>Figure I.3</b> : Structure cristallographique de minéraux argileux .	7
<b>Figure I.4</b> : Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux (Cas de la kaolinite) .....	8
<b>Figure I.5</b> : Classification des isothermes selon Brunauer et Coll.....	15
<b>Figure I.6</b> : Classification selon IUPAC des quatre types d'hystérésis .....	17
<b>Figure I.7</b> : Classification des isothermes par Giles et coll.....	18
<b>Figure I.8</b> : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain .....	22
(1-diffusion externe ; 2- diffusion interne (dans les pores) ; 3-diffusion de surface .....	22
<b>Figure II.1</b> : La constitution d'un polymère .....	27
<b>Figure II.2</b> : Les principaux groupes de polymères .....	30
<b>Figure II.3</b> : Schéma simplifié des trois mécanismes de formation.....	32
d'un hybride organique-inorganique .....	32
<b>Figure II.4</b> : Organigramme d'intercalation de polymère .....	32
<b>Figure II.5</b> : Organigramme de polymérisation in situ .....	33
<b>Figure III.1</b> : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les opérations d'adsorption....	47
<b>Figure VI.1</b> : Distribution granulométrique du kaolin .....	51
<b>Figure VI.2</b> : Distribution granulométrique de la bentonite(BM).....	51
<b>Figure IV. 3</b> : diffractogramme X de la matière première : a) kaolin, b) bentonite.....	54
<b>Figure IV.4</b> : Diffractogrammes X des polymères, a) PEG1000 ; b)PEG2000.....	55
<b>Figure IV.5</b> :diffractogramme X des hybrides: a-) KH1, -b) KH2 .....	56
<b>Figure IV.6</b> : Diffractogramme des hybrides: -a) BMH ; -b) BMH2 .....	58
<b>Figure IV.7</b> : Spectres infrarouges des kaolins hybrides KH1 (40%), KH2(40%) et de référence (K). .....	60
<b>Figure IV.8</b> : Spectres infrarouges des bentonites hybrides BMH1(30%, 40%), BMH2(30%, 40%) et de référence (BM).....	61
<b>Figure IV.9</b> : Analyse par BET de BM et BMH2(50%) : a) Isothermes d'adsorption de l'azote; b) Courbes de fonction BET.....	63
<b>Figure IV.10</b> : Spectre d'absorption Visible du colorant basique.....	65
<b>Figure IV.11</b> : Evolution de la quantité du colorant adsorbée sur : a)K, b ) KH2,c) BM et d) BMH2 en fonction du temps de contact (pH=5 ; m=0,1g ; w=300 tr/min) .....	66
<b>Figure IV.12</b> : Influence du pH sur l'adsorption du colorant sur la K,KH1, BM ,etBMH2(Ci = 100mg/l; m = 0,1g ; w = 300 tr/min ;t=60min).....	68
<b>Figure IV.13</b> : Influence de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du colorant par : -a- K et KH2, -b- BM et BMH2 (Ci = 100 mg/l; w = 300trs/min; pH = 5, T = 20°C, t = 60 min).....	69
<b>Figure IV.14</b> : Isotherme d'adsorption du colorant sur : a- K et KH2, b-BM et BMH2 .....	71
<b>Figure IV. 15</b> : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir : a- K et KH2,b- BM et BMH2(T = 20°C, (m = 0.1 g; Ci = 100 mg/l; w = 300 tr/min; pH = 5) .....	72
<b>Figure IV. 16</b> : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich : a- K et KH2,b- BM et BMH2.....	74
(T = 20°C, m = 0.1 g; Ci = 100 mg/l; w = 300 tr/min; pH = 7) .....	74

<b>Figure IV.17:</b> Représentation graphique selon le modèle du premier ordre pour -a-K,-b-KH <sub>2</sub> ,-c-BM,-d-BMH <sub>2</sub> à T = 20°C .....	76
<b>Figure IV.18:</b> Représentation graphique selon le modèle du second ordre pour les différentes concentrations : a- K, b-KH <sub>2</sub> , c-BM et d- BMH <sub>2</sub> à T = 20°C .....	77
<b>Figure IV.19:</b> Représentation graphique selon le modèle intra-particulaire pour les différentes concentrations pour les adsorbants : a- K, -b-KH <sub>2</sub> , c-BM, et d-BMH <sub>2</sub> à T = 20°C .....	78

## **Listes des tableaux**

<b>Tableau I.1:</b> Affinite des colorants vis-a-vis les fibres.....	11
<b>Tableau I.2:</b> Principales differences entre les deux types d'adsorption .....	13
<b>Tableau I.3:</b> Effet du facteur de separation sur le type d'adsorption .....	19
<b>Tableau II .1:</b> Classification structurale des materiaux hybrides organique inorganiques .....	31
<b>Tableau III.1:</b> Proprietes physiques et chimiques des polymeres PEG 1000 et PEG2000 .....	36
<b>Tableau III.2 :</b> Caracteristiques du colorant Rouge Asucryl GRL.....	37
<b>Tableau III.3:</b> Composition chimique en oxydes du kaolin.....	37
<b>Tableau III.4:</b> Composition chimique de bentonite (BM) .....	38
<b>Tableau III.5:</b> Les pourcentages en masses en kaolin (K), en bentonite(BM)et en polymere (PEG 1000, PEG2000) dans les melanges hybrides .....	41
<b>Tableau IV.1:</b> Tamisage des fractions de kaolin (K).....	51
<b>Tableau IV.2 :</b> Tamisage des fractions de la bentonite (BM) .....	52
<b>Tableau IV.3:</b> Diametre moyen de la bentonite et du kaolin.....	53
<b>Tableau IV.4:</b> donnees du modele BET .....	64
<b>Tableau IV.5:</b> Valeurs des constantes de langmuir .....	72
<b>Tableau IV.6:</b> Valeurs des constantes de freundlich .....	73
<b>Tableau IV.7:</b> Constantes de vitesse k2 et quantites adsorbees a l'equilibre (qe) du colorant sur les adsorbants .....	77

## *Sommaire*

## **Sommaire**

Liste des symboles

Liste des figures

Liste des tableaux

INTRODUCTION..... 1

### ***Chapitre I***

#### ***Les argiles et l'adsorption***

I.1. Les argiles .....	4
I.1.1. Classification des argiles .....	5
I.1.2. Propriétés des argiles .....	6
I.1.3. Les différents types de minéraux argiles. ....	6
I.1.3.1. La Kaolinite .....	9
I.1.3.2. Les sméctites.....	9
I.1.3.3. Les illites.....	9
I.1.3.4. La bentonite : .....	9
I.1.4 . Application des argiles dans l'élimination des colorants textiles .....	10
I.1.4.1. Définition des colorants textiles .....	10
I.1.4.2. Nomenclature des colorants textiles .....	10
I.1.4.3. Classification des colorants textiles.....	11
I.2. L'adsorption.....	12
I.2.1. Généralités .....	12
I.2.2. Définition de l'adsorption.....	12
I.2. 3. Différents types d'adsorption.....	12
I.2.4. Isothermes d'adsorption .....	14
I.2.5. Modélisation de l'adsorption .....	18
I.2.5.1. Modèle de Langmuir .....	18
I.2.5.2. Modèle de Freundlich.....	20
I.2.5.3. Les autres modèles d'adsorption .....	20
I.2.6. Mécanisme d'adsorption.....	20
I.2.7. Cinétique d'adsorption.....	21
I.2.7.1. Modèles basés sur la réaction .....	22
I.2.7.2. Modèles basés sur la diffusion.....	23

## **Sommaire**

I.2.8. Principaux facteurs influençant l'adsorption .....	23
---	----

### ***Chapitre II***

#### ***Les matériaux polymères et les hybrides***

II.1. Généralités sur les Polymères .....	26
II.1.1. Définition d'un polymère .....	26
II.1.2. Classification des polymères .....	27
II.1.2. 1. Suivant leurs origine .....	27
II.1.2. 2. Suivant leurs structure .....	27
II.1.2. 3. Suivant leurs propriétés thermiques .....	28
II.1.3. Propriétés des Polymères .....	29
II.1.4. Utilisation des polymères .....	29
II.2. Les matériaux hybrides organique-inorganiques:(argile/ polymère).....	30
II.2.1. Définition des matériaux hybrides .....	30
II.2.2. Classement des matériaux hybrides.....	30
II.2.3. Les différents types d'hybrides polymères-argiles .....	31
II.2.4. Méthodes de synthèses des matériaux hybrides.....	32
II.2.4.1. Intercalation de polymère .....	32
II.2.4. Intercalation de polymère .....	32

### ***Chapitre III***

#### ***Mise en Œuvre expérimentale et techniques d'analyse***

III.1. Matériels et Réactifs.....	35
III.1.1. Matériels utilisés .....	35
III.1.2. Réactifs .....	35
III.2 : Préparation mécanique et analyse dimensionnelle des matières premières inorganiques (kaolin et bentonite) .....	38

## Sommaire

III.3. Protocole expérimental de synthèse des kaolins hybrides (KH1, KH2) et des Bentonites hybrides (BMH1, BMH2) .....	39
III.4. Méthodes de caractérisations .....	42
III.4.1. Diffraction des rayons X (DRX) .....	42
III.4.2. Spectrophotométrie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR) .....	43
III.4.3. Caractérisation texturale : Détermination de la surface spécifique par méthode BET .....	43
III.4.4. Dosage par spectrophotométrie UV-visible .....	44
III.5. Application des matériaux hybrides synthétisés ( KH1, KH2, BMH1 et.....	46
BMH2) à l'adsorption d'un colorants textiles .....	46
III.5.1. Paramètres étudiés .....	46
III.5.2. Protocole expérimental .....	46
III.5.3. Préparation des solutions étalons .....	47
III.5.4. Calcul des quantités adsorbées (qt) .....	47
III.5.5. Détermination du taux d'élimination du colorant (%élim) .....	48

## *Chapitre IV*

### *Résultats et discussions*

IV.1. Caractérisations physico-chimiques des matières premières (K, BM) et les hybrides (KH1, KH2, BH1, BH2) .....	50
IV.1.1. Analyse granulométrique des matières premières du Kaolin et de la bentonite .....	50
VI.1.2. Caractérisation minéralogique par diffractions des rayons X .....	53
VI.1.2.1. Caractérisation des matières premières de kaolin(K) et de bentonite (BM) .....	53
IV.1.2.2. Caractérisation des hybrides KH1, KH2, BMH1 et BMH2 par diffractions des rayons X .....	54
VI.1.3. Caractérisation par infrarouge FTIR .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
IV.1.4 : Caractérisation texturale .....	61
IV.1.4.1 : Isothermes d'adsorption d'azote à 77 K .....	61



## Sommaire

IV.2. Application des matériaux hybrides (KH <sub>2</sub> , BMH <sub>2</sub> ) dans l'élimination d'un colorant textile basique.....	63
IV.2.1. Etude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption du colorant .....	64
IV.2.1.1. Influence du temps de contact et de la concentration initiale .....	64
IV.2.1.2. Influence du pH .....	66
IV.2.1.3. Influence de la masse d'adsorbant .....	67
IV.2.2. Isothermes d'adsorption .....	68
IV.2.2.1. Type d'isotherme d'adsorption.....	69
IV.2.2.2 Modélisation des isothermes d'adsorption .....	70
IV.2.2.3.Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
IV.2.3.3 Modèle cinétique du premier ordre (équation de Lagergren).....	73
IV.2.3. 4.Modèle cinétique du second ordre .....	75
IV.2.4. Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire .....	77
CONCLUSION GENERALE .....	80

Références bibliographiques

## **Introduction**

## Introduction

Les ressources en eau, menacées par les activités humaines, industrielles et agricoles, et par l'évolution climatique, sont devenues un enjeu majeur, auquel le monde entier attache aujourd'hui une très grande importance. L'eau potable est bien sûr le point central de l'inquiétude des opinions publiques et des dirigeants, mais à long terme il est clair pour tous que tout rejet polluant, en particulier peu biodégradable ou toxique, est une menace et une complication pour la production d'eau potable. Il convient donc de réduire au maximum les émissions polluantes au niveau des effluents.

Parmi les industries consommatrices d'eau en grande quantité, on trouve celle du textile, avec celle de la tannerie en tête de liste. Les secteurs de teintures, de l'impression et du finissage du textile y occupent une place de choix. Ces activités génèrent une pollution importante en eaux résiduaires. Les effluents sont très chargés en colorants acides et basiques, des sels et des adjuvants qui peuvent constituer une menace sérieuse pour l'environnement. Leur présence dans l'eau, même à des quantités très faibles est très visible, indésirable et d'une très grande toxicité. Leur présence dans les systèmes aquatiques réduit la pénétration de la lumière et retarde ainsi l'activité photosynthétique. Ils ont également une tendance à complexer les ions métalliques en produisant une micro-toxicité pour la faune et d'autres organismes [1].

Les recherches actuelles sont alors orientées vers des procédés de traitement de faibles coûts en utilisant des matériaux comme les argiles et d'autres matériaux adsorbants, qui permettent d'atteindre l'amélioration des rendements des procédés de dépollution classiques et des installations, et constituent ainsi un développement majeur pour les procédés innovés [2].

Ainsi, on a vu naître les matériaux nanocomposites, tout particulièrement les nanocomposites à base d'argiles [3,5]. Cette technologie a pu voir le jour grâce aux récents exploits qui ont été réalisés en matière de microscopies électroniques. Ainsi, on a pu découvrir une nouvelle gamme de matériaux encore méconnus et dont on ignorait l'existence [4,6].

En reliant la science des matériaux aux problèmes de pollution des eaux découle notre travail de recherche, qui a pour objectif de développer un nouveau matériau adsorbant : l'hybride argile /polymère compétitif au charbon actif. Son application au traitement des effluents industriels des eaux chargés en colorants synthétiques organiques, pourrait être plus efficace là où le traitement biologique ne pourrait apporter une solution.

Notre étude consiste à mettre au point les matériaux adsorbants, kaolin-PEG et bentonite-PEG, puis montrer l'influence des paramètres physico-chimiques : la concentration, le pH, le temps de séjours, le rapport adsorbant/adsorbat, sur le taux d'élimination d'un colorant textile (Rouge asucryl), par les hybrides à différents poids moléculaires du polymère.

## *Chapitre I*

### *Généralités sur les argiles et l'adsorption*

## **Chapitre I**

### **Généralités sur les argiles et l'adsorption**

#### **I.1. Les argiles**

L'argile est l'une des matières premières les plus utilisées depuis la plus haute antiquité. En effet, grâce à sa plasticité, elle permettait de fabriquer des récipients nécessaires à la vie quotidienne.

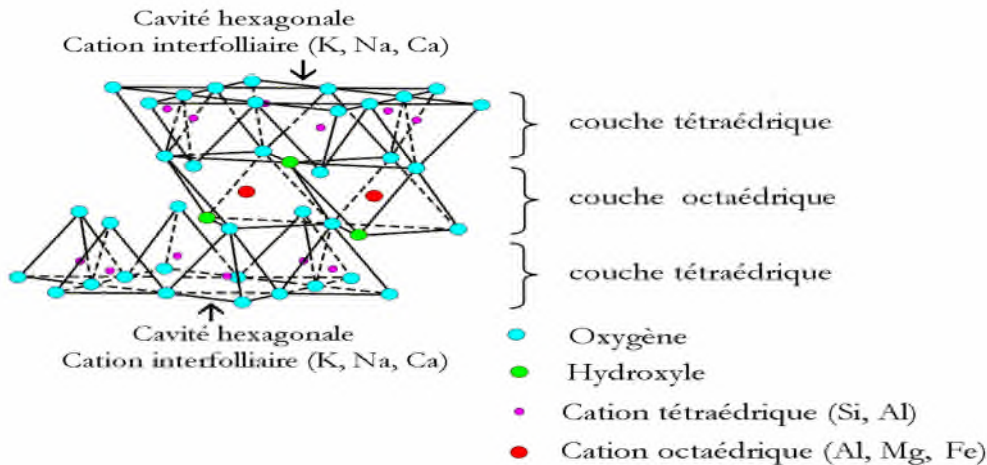
L'intérêt accordé, ces dernières années à l'étude des argiles, par de nombreux laboratoires dans le monde, se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces spécifiques qu'elles développent, la présence des charges électriques à la surface, et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie. Ils confèrent aux argiles des propriétés hydrophiles [7].

Les minéraux argileux sont des silicates hydratés (il s'agit généralement de silicates d'aluminium, mais parfois de silicates de magnésium), de structure feuilletée qui a fait que ceux-ci sont classés dans la famille des phyllosilicates. Selon la famille du minéral argileux considéré, les particules les plus fines peuvent être constituées d'un feuillet ou d'un assemblage de quelques feuillets, dont la taille est très faible, de l'ordre de 2 à 5  $\mu\text{m}$  ; ces dimensions sont caractéristiques propres aux particules argileuses qui ne se retrouvent pas dans d'autres minéraux [8]. L'organisation structurale des phyllosilicates se base sur une charpente d'ions  $\text{O}^{2-}$  et  $\text{OH}^-$ . Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques ( $\text{O}^{2-}$  et  $\text{OH}^-$ ) et tétraédriques  $\text{O}^{2-}$ . Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires, viennent se loger des cations de tailles variables ( $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) en position tétraédrique ou octaédrique. Ces éléments s'organisent dans des plans pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques, dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace interfoliaire et correspond à la distance basale  $d_{001}$  des plans inter-réticulaires d'axe  $\vec{c}$  spécifique à chaque type d'argile.

Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par  $\text{Al}^{3+}$  (ou un autre ion métallique trivalent) la structure est dénommée dioctaédrique.

Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle trioctaédrique.

Par ailleurs, il peut exister des substitutions isomorphiques 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  $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+$ ). Ces substitutions entraînent un déficit de charge qui est compensé, à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs [9].



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

### I.1.1. Classification des argiles

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes [10] :

- *Minéraux à 7 Å* : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å.
- *Minéraux à 10 Å* : Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å.
- *Minéraux à 14 Å* : Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires,
- *Minéraux interstratifiés* : L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

### I.1.2. Propriétés des argiles

#### ➤ Capacité d'échange cationique (CEC)

Les atomes de valence  $n$  substitués dans les couches octaédriques ou tétraédriques par d'autres atomes de valence inférieure, créent dans le feuillet une charge globale négative. La compensation de cette charge est assurée par des cations échangeables, localisés dans l'espace interfoliaire ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ...). Le nombre et la nature du cation compensateur caractérisent l'argile. La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de cations extérieurs, qu'il est possible de substituer aux cations échangeables de 100g d'argile. Elle s'exprime généralement en milliéquivalent/100g d'argile [11].

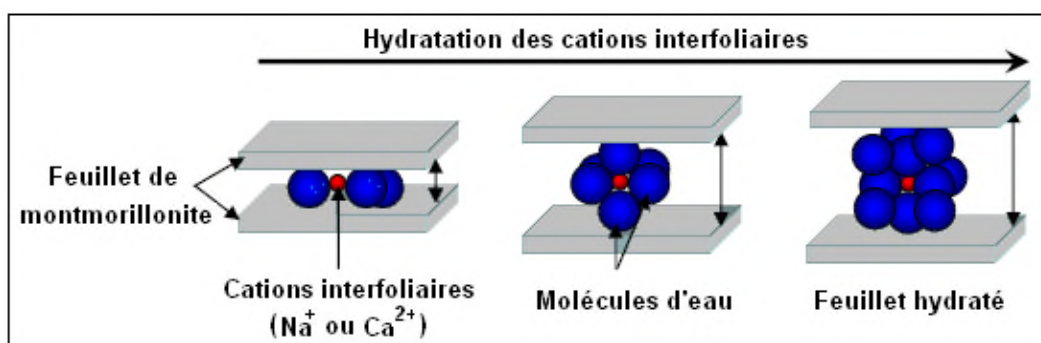
#### ➤ Gonflement et hydratation

La propriété commune à tous les phyllosilicates à CEC non nulle est le gonflement en présence d'eau. La pénétration des molécules d'eau dans les espaces interfoliaires détermine une augmentation du volume, et donc l'apparition d'une pression de gonflement qui dépend de

la distance entre les feuillets et de la nature du cation échangeable. Ces propriétés n'existent que parce que l'énergie de cohésion interfoliaire est suffisamment faible, pour que les molécules d'eau puissent pénétrer entre les feuillets. L'aptitude d'un phyllosilicate à s'hydrater résultait de la concurrence entre :

- l'énergie d'attraction des molécules d'eau (EA) qui correspond à la somme des interactions eau-cations, eau-eau et eau-feuillets).

- l'énergie de cohésion interfeuillets (EC) qui dépend des cations interfoliaires, de l'origine de la charge du feuillet et du mode d'empilement des feuillets)[12].



**Figure. I.2 :** Représentation schématique de l'augmentation de l'espace interfoliaire des phases argileuses gonflantes par hydratation des cations en position.



➤ **La surface spécifique :**

Elle est composée de la surface externe du tactoïde (assemblage d'empilement de plusieurs feuillets) et de la surface interne correspondant à l'espaceinterfoliaire. L'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de gonflement plus élevé[13].

**I.1.3. Les différents types de minéraux argileux**

Il existe différents types d'argiles qui sont classés selon leur minéralogie :

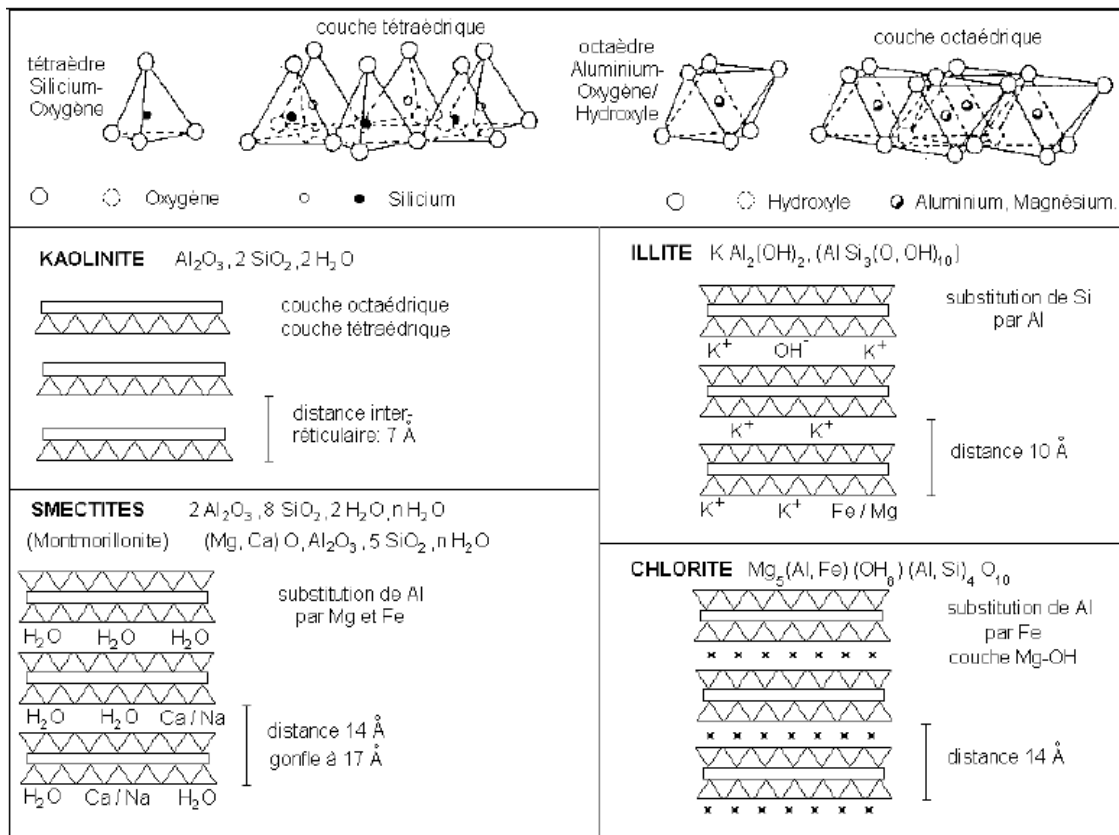


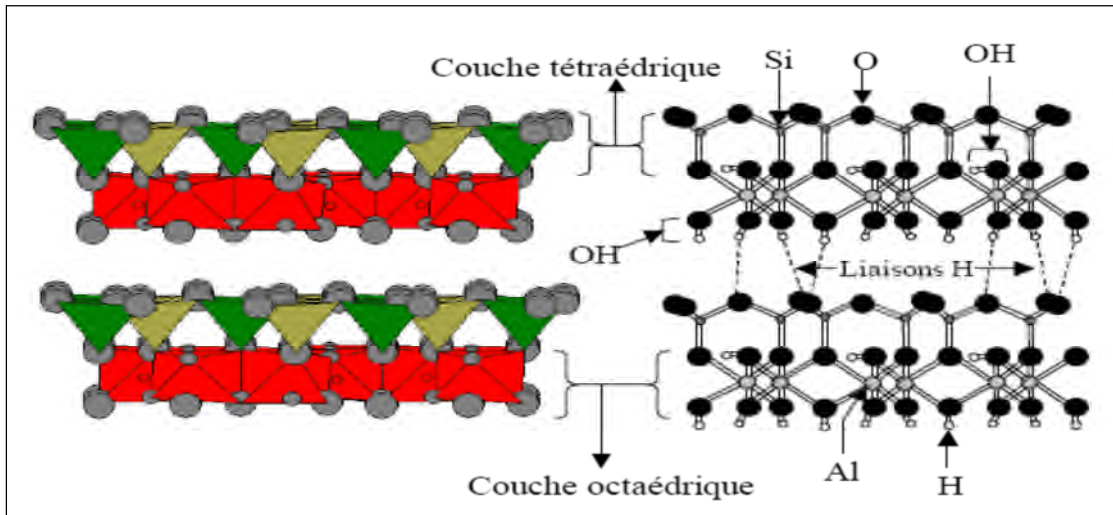
Figure I.3 : Structure cristallographique de minéraux argileux[14].

**I.1.3.1. La kaolinite**

La Kaolinite qui est le minéral majoritaire du kaolin, et aussi présente dans l'environnement diversifié. En effet, le kaolin est susceptible de se former dans des conditions d'altération poussée, comme les sols tropicaux ou milieux hydrothermaux[15].

La kaolinite présente une structure minéralogique de type 1:1, avec une distance basale d'environ 7Å, et de type di-octaédrique (un site octaédrique sur trois reste vacant[16]).

Le feuillet est toujours neutre, dioctaédrique et alumineux, de composition  $(Si_2)(Al_2)O_5(OH)_4$  par demi-maille. Morphologiquement, la kaolinite se présente sous forme de particules hexagonales constituées par des empilements de plusieurs feuillets. La faible capacité d'échange des kaolinites est due à des sites de surface amphotères [9] et un faible espace interfoliaire.



**Figure I.4 :** Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux

(Cas de la kaolinite) [17].

### A. Propriétés des kaolins industriels

Une bonne connaissance de la relation entre les propriétés, et les rôles des composants du kaolin industriel, sont indispensables à la maîtrise et au contrôle de la qualité des produits commercialisés [18]. Parmi les principales propriétés recherchées, on cite :

- **La couleur :** Le kaolin a habituellement une couleur blanche ou proche du blanc. Cependant, la plupart du temps, le kaolin est associé à une quantité mineure de minéraux auxiliaires contenant des éléments de transition, tels que le fer et le titane dans des oxydes, hydroxydes, oxy-hydroxydes, sulfures et carbonates [19].
- **La Cristallinité :** Le niveau de l'organisation structurale de la kaolinite est un paramètre utile dans l'industrie du kaolin. Diverses relations ont été employées pour déterminer des « indices de cristallinité » [20], à partir des diagrammes de diffraction X, de courbes d'analyses thermiques différentielles ou de spectres infrarouges [21].

- **Propriétés thermiques :** La kaolinite est un minéral réfractaire (La température pyroscopique ou de résistance thermique est de l'ordre de 1800°C). Mais en association avec des minéraux comme les micas, les feldspaths ou les carbonates, la température d'apparition d'une phase liquide lors du frittage se trouve être abaissée [18].
- **La dureté :** La kaolinite est tendre avec une dureté entre 1 et 2 (en moyenne 1.5) sur l'échelle de Mohs. Ce qui signifie, que les kaolins relativement purs sont de faible dureté et ne sont pas abrasifs. Cette propriété est très importante dans beaucoup d'applications industrielles[22].

### I.1.3.2. Les sméctites

Les smectites (Montmorillonites) sont des argiles dites potentiellement très gonflantes. Ce sont des phyllosilicates constitués de deux couches tétraédriques, encadrant une couche octaédrique (phyllosilicates 2 : 1) de type T:O:T. 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 Å.

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[23].

### I.1.3.3. Les illites

Ce sont des argiles composées de l'association d'une couche octaédrique (O) (alumineuse) et de deux couches tétraédriques (T) (siliceuses), espacées par une distance basale d'environ 10 Å. Néanmoins, il peut y avoir des substitutions (remplacement de Si par Al). Des cations ( $K^+$ ) sont adsorbés dans l'espace inter-foliaire, afin de compenser le déséquilibre des charges. L'illite a une capacité d'échange cationique faible. Il n'y a pas d'hydratation des espèces interfolaires[24].

### I.1.3.4. La bentonite :

Elle contient plus de 75 % de montmorillonite [3], elle se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie)[ 25].

#### **I.1.3.4.1. Microstructure de la bentonite**

##### ➤ **Le feuillet**

Le feuillet est l'unité structurale de base définissant la nature minéralogique, l'appartenance au type d'argile, les propriétés physico-chimiques ainsi que le comportement macroscopique. Il représente la répétition horizontale de la demi-maille dans les directions  $x$  et  $y$ . Dans la famille des smectites, la charge d'un feuillet varie de 0,2 à 0,6 électron par maille, selon la localisation des substitutions et le taux d'occupation des couches octaédriques [26].

##### ➤ **La cristallographie du feuillet**

Les phyllosilicates sont des silicates particuliers pour lesquels les tétraèdres  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  sont disposées en couches (la couche tétraédrique T), selon un motif hexagonal par mise en commune trois oxygènes. La base de la couche tétraédrique est électriquement neutre. Les oxygènes apicaux sont reliés à une couche d'octaèdres (O). Lorsque la couche O est liée de part et d'autre à une couche T, on obtient le groupe des phyllosilicates T:O:T ou 2:1 [25].

#### **I.1.4. Application des argiles dans l'élimination des colorants textiles**

De nombreux travaux rapportés dans la littérature [27, 28, 29], ont montré que la bentonite est un adsorbant efficace des colorants textiles, notamment les colorants basiques. Cette élimination se fait par adsorption physique, suivant une cinétique de deuxième ordre.

##### **I.1.4.1 Définition des colorants textiles**

On désigne par le terme colorant textile toute substance colorée capable de teindre une fibre d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur ; appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation ; auxochromes [30].

Selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères, afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes [31].

##### **I.1.4.2. Nomenclature des colorants textiles**

Le premier colorant de synthèse, la mauvéine (utilisé pour la soie et le coton), a été obtenu par Perkin en 1856. Suivant cet exemple, les colorants synthétiques furent tout d'abord baptisés de noms de plantes (amarante, fuchsine garance, etc.), puis de noms de minerais (vert

malachite, auramine, etc.). Les colorants furent ensuite désignés selon leur constitution chimique (bleu de méthylène, violet de méthyle, vert naphthalène, etc.) [32].

Actuellement, les fabricants de matières colorantes déposent des marques protégées pour les différentes classes de colorants, en fonction de leur procédé d'application. Ainsi, chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code le caractérisant. Ce code est composé de chiffre et de lettres pouvant avoir différentes significations (par exemple : B = bleuâtre, R = rougeâtre, Y ou J = jaunâtre) [32, 33].

#### I.1.4.3. Classification des colorants textiles

La classification la plus couramment rencontrée dans les industries textiles, est basée sur les domaines d'application aux différents substrats. Ainsi, le teinturier 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 [32]. Selon cette classification, on distingue les classes suivantes:

- Colorants cationiques ou basiques ;
- Colorants anioniques regroupant les colorants acides, directs et réactifs ;
- Colorants non ioniques: colorants dispersifs.

Chaque type de colorant cité ci-dessus, est appliqué sur une fibre bien spécifique avec laquelle il présente une affinité (Tableau I.3).

**Tableau I.1** : Affinité des colorants vis-à-vis les fibres [34].

Classe de colorant	Fibres utilisées
Acide	Laine, nylon
Basique	Acrylique
Direct	Cellulose
Dispersé	Synthétique
Réactif	Cellulose

Le colorant textile utilisé dans cette étude appartient à la famille des colorants basiques. Ce colorant est nommé, Rouge Asucryl GRL.

## I.2. L'adsorption

### I.2.1. Généralités

A l'interface d'un système solide - liquide, il se produit des phénomènes particuliers qui sont à l'origine d'un grand nombre de méthodes de séparation. Quel que soit le système, l'interface peut intervenir dans la fixation des molécules de la phase liquide sur la phase solide. Ce phénomène s'appelle adsorption. L'application de l'adsorption à des fins de séparation doit tenir compte des divers aspects tels que le mécanisme selon lequel, la molécule de liquide s'adsorbe à la surface du solide, les propriétés structurales de l'interface, le mode de mise en contact entre les deux phases ainsi que les conditions opératoires.

### I.2.2. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants, selon divers processus plus ou moins intenses.

Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent de la surface des matériaux est la désorption. De plus, l'adsorption est un phénomène spontané, se produisant dès qu'une surface solide est mise en contact avec un gaz ou un liquide[35]. Le solide est appelé adsorbant (substrat) et la substance qui s'adsorbe est l'adsorbat, que nous appellerons plus couramment soluté afin d'éviter toute confusion avec l'adsorbant.

### I.2.3. Différents types d'adsorption

On distingue souvent deux processus fondamentaux, la chimisorption et la physisorption, qui diffèrent complètement par les énergies mises en jeu et par leur nature :

#### a) Adsorption chimique

La chimisorption est essentiellement le résultat de l'établissement de liaisons de types ioniques, qui s'établissent entre les cations (ou anions) et les charges négatives (ou positives) de la surface des matériaux adsorbants.

L'ion ou l'atome ainsi fixé se situe à une distance très rapprochée de la surface du solide, et on tend à le considérer comme appartenant au solide.

Cette situation confère à ce type d'adsorption spécifique une énergie élevée, et le phénomène n'est plus réversible du point de vue thermodynamique. Il est ainsi fait référence à une adsorption spécifique de haute affinité (énergies supérieures à  $50 \text{ kJ mol}^{-1}$ )[36].

### Adsorption physique

L'adsorption de molécules sur un substrat se traduit par une augmentation de la densité de l'adsorbat à l'interface des deux phases. L'adsorption est dite physique lorsqu'elle est due à des forces d'interactions physiques entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et l'adsorbat. Ces forces sont dues au mouvement des électrons à l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer de petits moments dipolaires instantanés. Un petit dipôle local peut induire sur une autre molécule, un autre dipôle instantané orienté de sorte que l'interaction entre les deux dipôles soit attractive. Des interactions électrostatiques peuvent aussi se combiner aux forces de Van Der Waals. Ces interactions sont importantes entre molécules polaires ou ioniques. Les molécules ioniques (cations ou anions) peuvent être spécifiquement ou non spécifiquement adsorbées sur les adsorbants, qui présentent des groupements de surface. La distinction entre l'adsorption spécifique et non spécifique est basée sur la nature de la réaction d'adsorption et sur l'existence d'un contact direct ou non entre la molécule adsorbée et la surface adsorbante [37].

**Tableau I.2:** Principales différences entre les deux types d'adsorption.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Température de processus	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Distribution de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 kcal/mole	Supérieure à 10 kcal/mole
Energie mise en jeu	Faible	Élevée
Type de formation	Formation en multicouches et monocouches	Formation en monocouche

## I.2.4. Les isothermes d'adsorption

La mise en contact d'un adsorbant et d'un adsorbé conduit à un équilibre thermodynamique, qui s'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes en phase fluide. Selon le couple adsorbé-adsorbant étudié, l'allure de la courbe isotherme peut être différente.

### I.2.4.1. Types d'isotherme

#### I.2.4.1.1. En phase gazeuse

Les isothermes d'adsorption obtenues d'un graphique en reportant la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant ( $n_a$ ) en fonction de la pression relative ( $\frac{P}{P_s}$ ) du fluide adsorbé. L'allure des isothermes d'adsorption physique, nous renseigne sur les caractéristiques texturales du matériau en question. Selon le couple adsorbé-adsorbant étudié, l'allure de la courbe peut être différente.

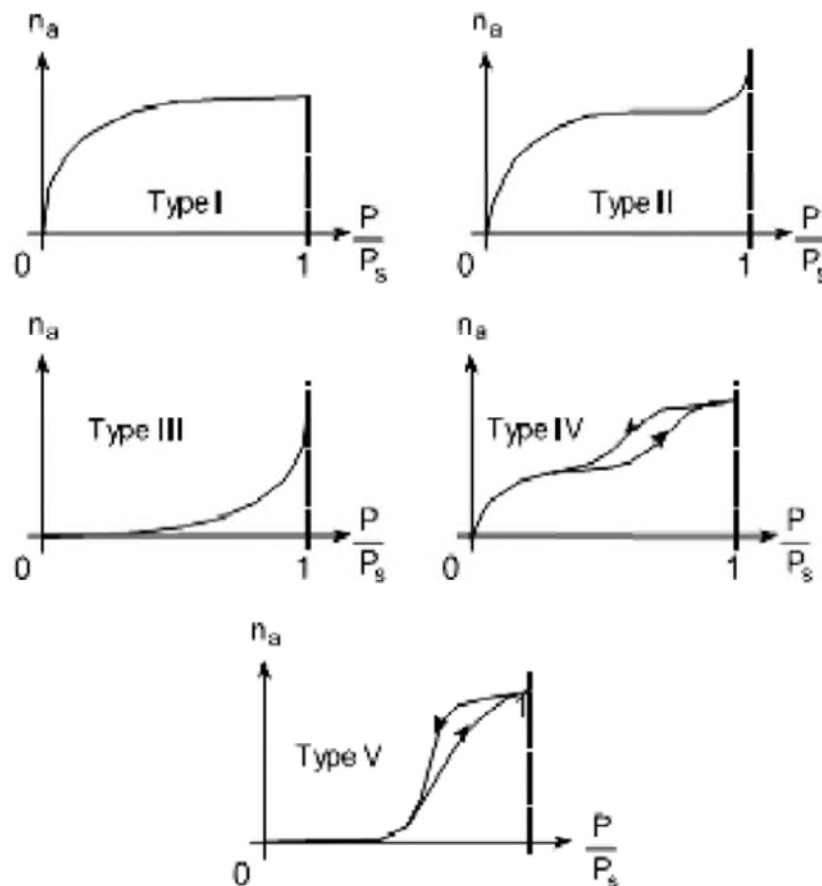


Figure 1.5 : Classification des isothermes selon Brunauer et Coll. [38].



Avec :

P : pression de l'adsorbat en phase fluide et  $P_s$  : pression de l'adsorbat à la saturation.

Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant. La grande majorité des isothermes d'adsorption peut être classée en cinq catégories selon leur allure (figure I.6) [39].

#### **a. Isotherme de type I**

Cette isotherme est caractéristique des solides microporeux dont le diamètre est inférieur à 25Å. Les diamètres des micropores sont de même ordre de grandeur que les dimensions d'une molécule de gaz ; les pores se remplissent préférentiellement même aux faibles pressions. Ce type d'isotherme est relative à une adsorption en monocouche et elle peut être physique ou chimique [38,40].

#### **b. Isotherme de type II**

Ce type II est observé dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux important de diamètre supérieur à 500 Å. L'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche jusqu'à condensation capillaire. Ce qui traduit l'existence d'interactions intermoléculaires fortes comparées aux interactions entre les molécules et le solide.

#### **c. Isotherme de type III**

Elle indique la formation de couches polymoléculaires, dès le début de l'adsorption et avant que la surface soit recouverte complètement d'une couche monomoléculaire. L'adsorption additionnelle est facilitée du fait que l'interaction de l'adsorbât avec la couche formée est plus importante que l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant.

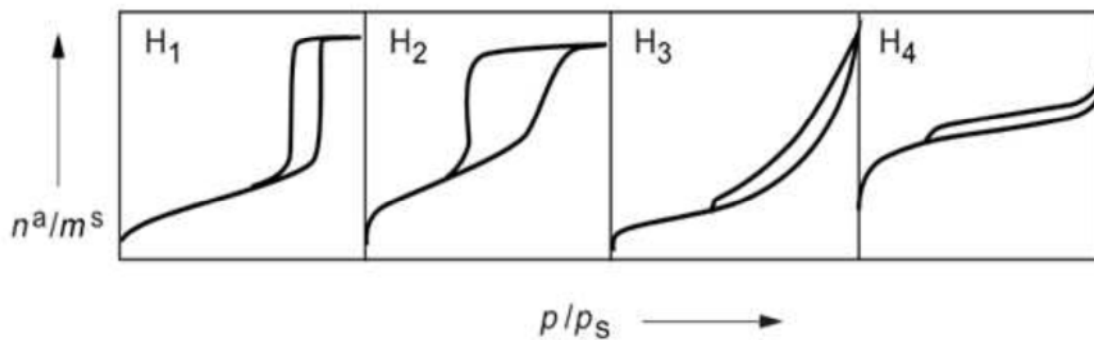
#### **d. Isotherme de type IV**

Les isothermes de type IV sont associées aux adsorbants plutôt mésoporeux de diamètre des pores compris entre 20 et 500 Å. La présence de deux paliers peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide. Quand les interactions entre les molécules et la surface sont plus fortes que celles des molécules entre elles, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à être occupés que lorsque la première couche est totalement saturée.

#### **e. Isotherme de type V**

Les isothermes de type V sont caractéristiques d'adsorbants microporeux avec formation de multicouches dès les faibles pressions. Comme pour l'isotherme de type III, ce comportement est représentatif d'interactions plus fortes entre les molécules d'adsorbats qu'entre molécules adsorbant-adsorbat.

Après avoir atteint la saturation ( $P/P_s=1$ ), en déterminant les volumes de vapeur restant adsorbés sur le solide pour les valeurs de pression relatives ( $P/P_s$ ) décroissantes, on peut obtenir l'isotherme de désorption. Souvent l'isotherme de désorption ne coïncide pas avec l'isotherme d'adsorption, ce qui conduit à l'apparition du phénomène d'hystérésis ou d'hystérèse : la quantité de vapeur restante adsorbée lors de la désorption pour une valeur ( $P/P_s$ ) donnée est supérieure à celle retenue lors de l'adsorption à la même pression. Ce phénomène est toujours observé dans le cas des isothermes IV et V. Les différentes formes des boucles d'hystérésis classées par l'IUPAC sont représentées sur la figure I.7[41].



**Figure I.6:** Classification selon IUPAC des quatre types d'hystérésis[41].

#### I.2.4.1.2. En phase liquide

L'évolution des quantités adsorbées en fonction de la concentration à l'équilibre diffère selon la nature structurale des solides. Quatre classes principales appelées S, L, H et C, basées sur la forme de la partie initiale de l'isotherme ont été répertoriées sur la figure I.7[42].

##### a. Les isothermes convexes de type S

Elles sont obtenues lorsqu'on adsorbe des molécules polaires sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire. L'adsorption du solvant est appréciable, du fait que l'adsorption devient progressivement plus facile lorsque la quantité adsorbée croît.

L'explication proposée est que les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes, à cause de l'attraction latérale, ceci conduit à une couche adsorbée dans laquelle les molécules sont adsorbées verticalement. Cet arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption [43].

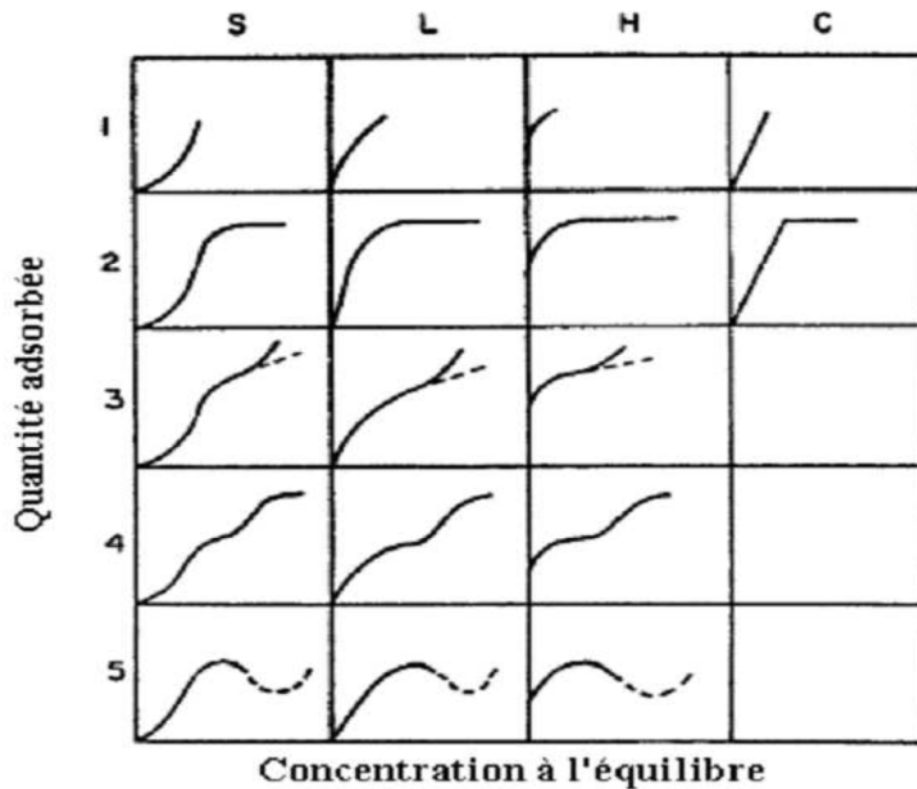


Figure I.7 : Classification des isothermes par Giles et coll[44].

#### b. Les isothermes concaves de type L

Elles sont dites de Langmuir et sont les plus fréquentes, elles sont caractérisées par une courbe concave par rapport à l'axe des concentrations. L'élimination du soluté devient de plus en plus difficile lorsque le degré de recouvrement de la surface de l'adsorbant augmente. Cette isotherme suggère que l'adsorption de la molécule de soluté se fait à plat sur la surface de l'adsorbant et la compétition entre les molécules du solvant et du soluté pour l'occupation des sites d'adsorption est faible.

#### c. Les isothermes de type H (haute affinité)

Elles sont obtenues lorsqu'il y a affinité entre l'adsorbant et l'adsorbant. A très faibles concentrations, les courbes ne débutent pas par zéro mais par une valeur positive sur l'axe des quantités adsorbées. Cette isotherme est considérée comme un cas particulier de l'isotherme L. Ces isothermes sont rencontrées lorsqu'il y a une chimisorption du soluté, ou bien un échange d'ions.

#### d. Les isothermes de type C

Dans le cas de l'isotherme linéaire de type C, la répartition du soluté adsorbé entre les deux phases s'effectue de façon égale. Ces courbes se rencontrent lorsqu'il y a compétitivité

entre le solvant et le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption. Ce type d'adsorption se rencontre lorsque l'adsorption concerne les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer les molécules du solvant. Avec ce type d'isotherme, il est recommandé de travailler à des concentrations réduites en adsorbat.

Dans chaque classe, on rencontre un palier correspondant à la formation d'une couche monomoléculaire de soluté adsorbé. Une augmentation de l'adsorption au-delà de ce palier peut induire une réorientation des molécules déjà adsorbées pour donner lieu à une couche compacte condensée ou bien à une adsorption en multicouche. Pour certaines isothermes, on obtient un maximum d'adsorption (optimum). Ce phénomène pourrait résulter d'une association du soluté au sein de la solution, de sorte que son affinité pour le solide diminue[45,46].

### I.2.5. Modélisation de l'adsorption

Le phénomène d'adsorption a été modélisé par plusieurs modèles mathématiques et empiriques dont chacun repose sur des hypothèses et des approximations. Parmi les modèles largement utilisés, on cite :

#### I.2.5.1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir, initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, s'adapte très bien à la représentation d'isothermes de type L en phase aqueuse. Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses [41] :

- Seul une couche monomoléculaire se forme sur le solide ;
- les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents ;
- chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule ;
- il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

Dans ces conditions, les isothermes peuvent être modélisées par l'Équation I.1 :

$$q_e = q_{max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{I.1})$$

Où ;  $q_e$  : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant, à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$q_{max}$ : Quantité maximale adsorbées ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$K_L$  : Constante de Langmuir ( $\text{L.mg}^{-1}$ )

$C_e$  : Concentration de soluté en phase liquide à l'équilibre ( $\text{mg.l}^{-1}$ )

La transformée linéaire de ce modèle est donnée par l'équation (I.2) :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{K_L q_{max}} \quad (\text{I.2})$$

En portant  $\frac{C_e}{q_e}$  en fonction de  $C_e$ , on obtient une droite de pente  $\frac{1}{q_{max}}$  et d'ordonnée à l'origine  $\frac{1}{K_L q_{max}}$ .

Cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation  $q_{max}$  et  $b$  ( $q_{max}$  exprime la quantité de soluté fixée par unité de masse de solide, dont la surface est considérée comme totalement recouverte par une couche monomoléculaire,  $b$  est liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide) est la constante de Langmuir. Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par un terme sans dimension, appelé paramètre d'équilibre ou facteur de séparation ( $RL$ ), qui est donné par la relation suivante [47,48] :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_i} \quad (\text{I.3})$$

Où :

$C_i$  : la concentration initiale du colorant en mg/l.

La valeur du facteur de séparation ( $RL$ ) donne une indication sur le type d'adsorption, comme le montre le Tableau II.3.

**Tableau I.3:** Effet du facteur de séparation sur le type d'adsorption [48 ,49]

Valeur de RL	Type d'adsorption
$0 < RL < 1$	Favorable
$RL > 1$	Défavorable
$RL = 1$	Linéaire
$RL = 0$	Irréversible

### I.2.5.2 Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle empirique, qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces énergétiquement hétérogènes (cas d'adsorption non idéale) et la formation de multicouches. Freundlich a supposé que l'énergie de liaison ou la chaleur d'adsorption décroît exponentiellement avec l'augmentation de la saturation de la surface du solide [50,51].

L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation I.4.

$$q_e = K C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{I.4})$$

Où

$q_e$ : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

$C_e$  : concentration de soluté en phase liquide à l'équilibre ( $\text{mg.l}^{-1}$ ).

$K$  et  $n$  sont des constantes expérimentales associées à la capacité relative d'adsorption et à l'affinité du système respectivement. La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est sous la forme :

$$\text{Ln } q_e = \text{Ln } K + \frac{1}{n} \text{Ln } C_e \quad \text{s}$$

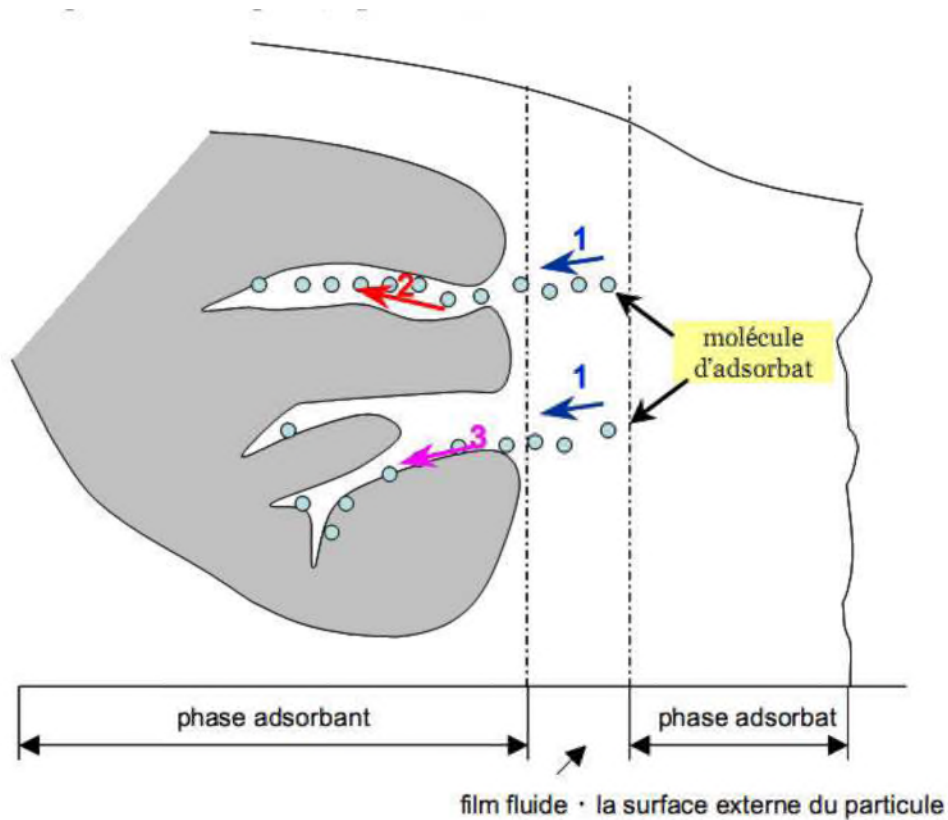
(I.5)

### I.2.5.3. Les autres modèles d'adsorption

D'autres modèles ont été développés pour décrire les interactions entre les adsorbants et les adsorbats, tels 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.

### I.2.6. Mécanisme d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes, qui sont schématisées sur la figure I.8[52].



**Figure I.8:** Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain

(1-diffusion externe ; 2- diffusion interne (dans les pores) ; 3-diffusion de surface[53].

1. Transfert de masse externe : correspond au transfert du soluté par diffusion à travers le film fluide autour du grain au sein de la solution à la surface externe des grains.
2. Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) : qui a lieu dans le fluide remplissant les pores; les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.
3. Diffusion de surface: elle correspond aux sauts des molécules déjà adsorbées le long de la surface du pore[53].

### I.2.7. Cinétique d'adsorption

L'équilibre d'adsorption dépend de la vitesse de transfert (résistance externe et interne opposée au transfert) et aussi de la vitesse de la réaction d'adsorption. La modélisation de la cinétique d'adsorption nous permet de savoir l'étape limitante. On parle ainsi de modèles basés sur la réaction et de modèles basés sur la diffusion.

### I.7.1. Modèles basés sur la réaction

#### a. Modèle pseudo- premier ordre

C'est le plus ancien des modèles cinétiques, il a été proposé par Lagergren en 1898. Ce modèle considère l'adsorption comme limitée par la formation de la liaison entre soluté et site actif.

L'équation différentielle de Lagergren qui régit la cinétique d'adsorption du 1<sup>er</sup> ordre est :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{I.6})$$

Avec  $q_e$  et  $q_t$ , sont respectivement les quantités de soluté adsorbées en mg/g à l'équilibre et à l'instant t.  $k_1$  est la constante de vitesse de premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

L'intégration de l'équation I.11 entre 0 et t conduit à l'équation I.6 :

$$\text{Ln}(q_e - q_t) = \text{Ln}(q_e) - K_1 t \quad (\text{I.7})$$

La valeur de  $q_t$  en mg/g à l'instant t est calculé à l'aide de la relation I.7 :

$$(q_t) = (C_0 - C_t) \frac{V}{m} \quad (\text{I.8})$$

Avec

V : volume de la solution (l)

m : masse de l'adsorbant (g)

$C_0$ : Concentration initiale (mg/l)

$C_t$ : Concentration résiduelle à l'instant t (mg/l)

#### b. Modèle pseudo- second ordre

Ce modèle développé par Y.S. Ho et G. McKay, il traduit l'existence d'un équilibre entre espèce en solution et espèce adsorbée. Le modèle pseudo-seconde-ordre suit l'équation :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{I.9})$$

Elle a pour solution :

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + K_2 \quad (\text{I.10})$$



Elle s'écrit aussi sous la forme linéaire suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{I.11})$$

S

$1/q_e$ : Constante ou taux de recouvrement à l'équilibre (mg. g<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>).

Notons que  $q_e$  et  $k_2$  sont déterminés en traçant  $\frac{1}{q_e - q_t}$  en fonction de t.

## I.7.2 Modèles basés sur la diffusion

### a. Modèle de diffusion externe

Lorsque la diffusion externe est l'étape limitante, les résultats de l'adsorption peuvent être présentés par l'équation suivante 1.11 :

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = K_f \frac{A}{V} t \quad (\text{I.12})$$

Avec :

$K_f$  : Coefficient de diffusion externe (cm.s<sup>-1</sup>) ; t : (s) ;

$\frac{A}{V}$  : Rapport entre la surface externe d'adsorption de l'adsorbant et le volume total de la solution (cm<sup>-1</sup>).

### b. Modèle de diffusion interne (intra-particulaire)

La diffusion intra-particulaire est fréquemment l'étape limitante dans beaucoup de processus d'adsorption. La possibilité de la diffusion intraparticulaire peut être explorée en utilisant le modèle de diffusion intraparticulaire proposé par Weber et Morris [54].

$$q_t = K_d \sqrt{t} \quad (\text{I.13})$$

Où :

$K_d$ : Coefficient de diffusion interne (mg.g<sup>-1</sup>.min<sup>-1/2</sup>)

En représentant  $q_t$  en fonction de  $\sqrt{t}$ , on obtient la constante de vitesse  $K_d$ , ce qui nous permet de mettre en évidence les différentes étapes du processus.

## I.2.8. Principaux facteurs influençant l'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de facteurs sont susceptibles d'avoir une influence sur le processus d'adsorption du soluté en phase liquide, pour lesquels nous citons:

### a. L'adsorbant [55]

- La texture (surface spécifique et distribution des pores) qui dépend de la nature des matériaux utilisés pour la préparation de l'adsorbant et du mode d'activation.
- La nature des groupements fonctionnels de surface.

**b. L'adsorbat [56 ,55]**

- Sa taille moléculaire
- Sa polarité
- Sa solubilité

**c. Les conditions opératoires [57]**

- pH
- La concentration en adsorbat et en adsorbant
- Forces ioniques
- Température de la solution
- Temps de contact adsorbat-adsorbant
- Vitesse d'agitation

## *Chapitre II*

### *Les matériaux polymères et les hybrides*

## Chapitre II

### Les matériaux polymères et les hybrides

#### II.1. Généralités sur les Polymères

Les polymères, appelés communément "matières plastiques", sont indissociables de notre environnement et de notre vie pratique. Ils se sont imposés dans tous les domaines de nos activités: des objets les plus banals jusqu'à des applications techniques sophistiquées, en passant par leur utilisation dans les produits d'hygiène ou alimentaires. Le plus souvent synthétiques, quelquefois naturels, ils doivent céder à leurs larges gammes de caractéristiques, durs, mous ou élastiques, transparents ou opaques, isolants et quelquefois conducteurs, plus ou moins résistants aux conditions agressives de leur usage, toujours légers. C'est la nature particulière de leurs molécules en forme de chaîne, ainsi que la variété des modes d'assemblage qu'elles adoptent, qui est à l'origine de cette diversité [58].

##### II.1.1. Définition d'un polymère

La définition la plus généralement utilisée est celle d'un système formé par un ensemble de macromolécules, c'est-à-dire d'entités moléculaires de grande dimension, issues de l'assemblage covalent d'un grand nombre d'unités répétitives plus communément appelées unités (ou motifs) monomères [58].

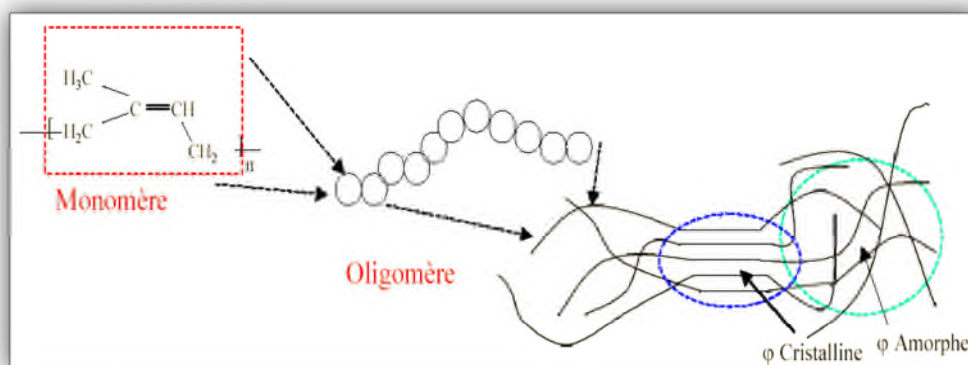


Figure II.1: La constitution d'un polymère

Le nombre moyen de ces unités de base (monomères) dans les molécules finales (polymères) représente le degré de polymérisation. Si ce degré est élevé, on parle de hauts polymères. Par contre s'il est faible, le composé est d'un oligomère [59].

Le nom des polymères est généralement dérivé de celui du monomère en ajoutant le préfixe poly, exemple : polyéthylène, poly(acide glycolique), polytétrafluoroéthylène, polyamide, ....etc[60].

### II.1.2. Classification des polymères

#### II.1.2. 1.Suivant leurs origine

Ils peuvent être naturels, synthétiques et polymères de transformation.

##### A. Polymères naturels

Les polymères naturels sont issus du règne végétal ou animal. On peut cependant mentionner, dans cette catégorie, les polysaccharides (cellulose, amidon...), les protéines (laine, soie...), le caoutchouc naturel, .etc [61].

##### B. Polymères synthétiques

Totalement issus du génie de l'homme, sont obtenus par polymérisation de molécules monomères. Leurs variétés sont innombrables et ce sont eux qui seront les plus souvent considérés par la suite [61].

##### C. Polymères de transformation

Les polymères artificiels sont obtenus par modification chimique de polymères naturels, de façon à transformer certaines de leurs propriétés; les esters cellulosiques (nitrocellulose, acétate de cellulose ...) ont toujours connu une certaine importance économique [61].

#### II.1.2. 2.Suivant leurs structure

La structure d'une macromolécule, du point de vue nature chimique et du point de vue conformation spatiale, a un rapport essentiel avec les propriétés finales attendues pour l'utilisation du matériau (pur ou composite) élaboré à partir de cette macromolécule. L'arrangement moléculaire a un rôle fondamental dans la structure des macromolécules [62].

##### Polymères linéaires

Les molécules des polymères linéaires sont formées de longues chaînes de monomères, reliées les unes aux autres par des liaisons chimiques. Dans certains cas,



la réalisation d'objets formés variés par extrusion, injection, soufflage, laminage de granulés de polymères. La transformation est réversible [65].

### **B. Les Thermodurcissables [66]**

Les Thermodurcissables ou thermodurs sont des matières réticulées (macromolécules tridimensionnelles). Au cours de leur transformation, la structure finale des macromolécules est obtenue par des réactions chimiques irréversibles.

### **C. Les Elastomères [66]**

Les élastomères sont des matières réticulées d'une manière incomplète. Le degré de réticulation est faible à la différence des thermodurcissables. Les pontages permettent aux macromolécules de revenir en place plus ou moins rapidement, après une déformation sous contraintes. C'est la propriété fondamentale des élastomères.

## **II.1.3. Propriétés des Polymères**

### **II.1.3.1. Propriétés mécaniques**

Les propriétés mécaniques décrivent leur comportement vis à vis à des sollicitations mécaniques telles que pressions, étirements, torsions, frottements, chocs et sous l'effet de la pesanteur. Certains polymères seront appréciés pour leur bonne stabilité dimensionnelle (par exemple les polyesters aromatiques). D'autres, seront recherchés pour leur élasticité qui leur confère une excellente capacité d'absorption des chocs. On les emploie dans les pneus, les semelles de chaussures, les matelas, les fibres textiles, élasthane (polyuréthane),...etc [67].

### **II.1.3.2. Propriétés chimiques**

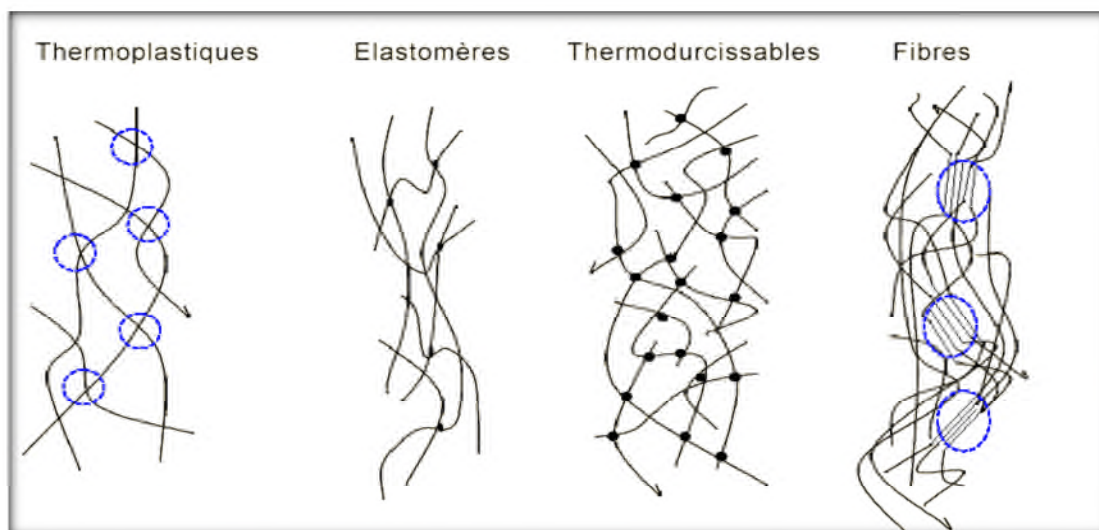
La présence de fonctions chimiques sur les molécules leur attribue des propriétés spécifiques et des aptitudes à réagir avec d'autres molécules. Leur réactivité est due à la présence des fonctions alcools, acides, amines ou aldéhydes qui réagissent facilement grâce à leurs sites nucléophiles et électrophile [68].

### **II.1.4. Utilisation des polymères**

Leurs applications industrielles majeures sont :

- les thermoplastiques : emballage, automobile ...
- les fibres : vêtements, cordes , ...
- les caoutchoucs : pneus, joints ...

- films minces : peintures, adhésifs ...



*Figure II.2: Les principaux groupes de polymères*

## II.2. Les matériaux hybrides organique-inorganiques:(argile/ polymère)

### II.2.1. Définition des matériaux hybrides

Un matériau hybride est un système dans lequel coexistent à la fois des espèces organiques et inorganiques. La nature hybride de ces matériaux leur confère non seulement des propriétés intermédiaires entre le minéral et l'organique, mais également des comportements nouveaux [69]. Ces matériaux sont formés d'une matrice et d'un renfort, la matrice peut être constituée d'une matière métallique, céramique ou polymère [70]. Le renfort assure la tenue mécanique de la matrice et peut se présenter sous forme de particules ou fibres en plus faibles quantités que la matrice [71].

### II.2.2. Classement des matériaux hybrides

La structure des matériaux hybrides peut être subdivisée en deux classes, et cela en fonction des modes d'arrangement entre la phase organique (O) et la phase inorganique (I).



**Tableau II.1** : Classification structurale des matériaux hybrides organique-inorganiques[72 ,73].

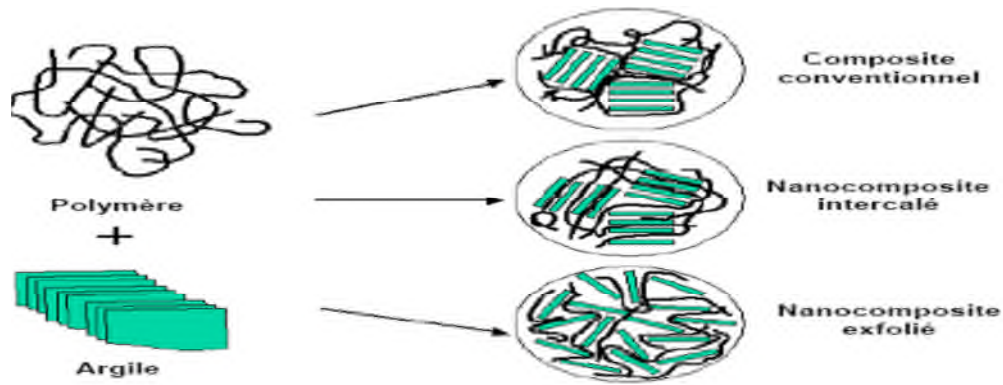
Classe	Interactions entre O et I	Structure
<b>Classe I</b>	-Faibles: interactions électrostatiques	-Incorporée: O dans I ou I dans O
<b>Classe II</b>	-Fortes : liaisons covalentes -Fortes et faibles: liaisons covalentes, ionique ou de coordination et interactions électrostatiques	-Greffée: O-I -Greffée et Incorporée: I et/ou O dans O-I

### II.2.3. Les différents types d'hybrides polymères-argiles

**1. Microcomposite conventionnel:** le polymère n'est pas intercalé entre les couches de l'argile. Les phases sont séparées non miscibles et on retrouve en général les propriétés des microcomposites.

**2. Nanocomposite intercalé :** une (ou parfois plusieurs) chaîne de polymère est intercalée entre les couches de l'argile. Le résultat est une structure inorganique lamellaire relativement ordonnée et dilatée.

**3. Nanocomposite exfolié :** ce sont des structures délaminiées où les couches de l'argile sont complètement et uniformément dispersées dans la matrice polymère. La délaminationa pour effet de maximiser les interactions polymère/argile, en augmentant considérablement la surface de contact par développement des propriétés spécifiques de ce type de nanocomposites[74].



**Figure II.3:** Schéma simplifié des trois mécanismes de formation d'un hybride organique-inorganique[72].

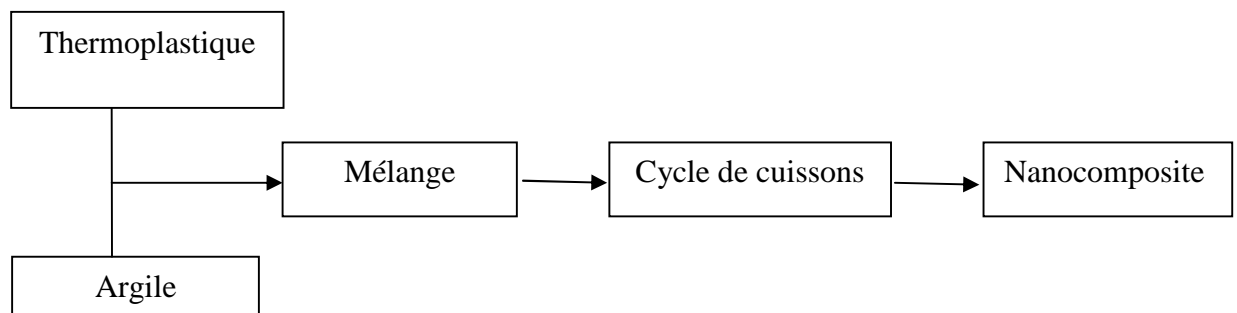
#### II.2.4. Méthodes de synthèses des matériaux hybrides

Plusieurs méthodes d'élaboration des nanocomposites, polymère-argile peuvent être utilisées. Mais, on distingue les trois modes de mise en œuvre les plus communs [73] et qui sont :

##### II.2.4.1. Intercalation de polymère

Dans cette méthode, l'argile est mélangée avec un polymère liquide ou dissout dans un solvant [76].

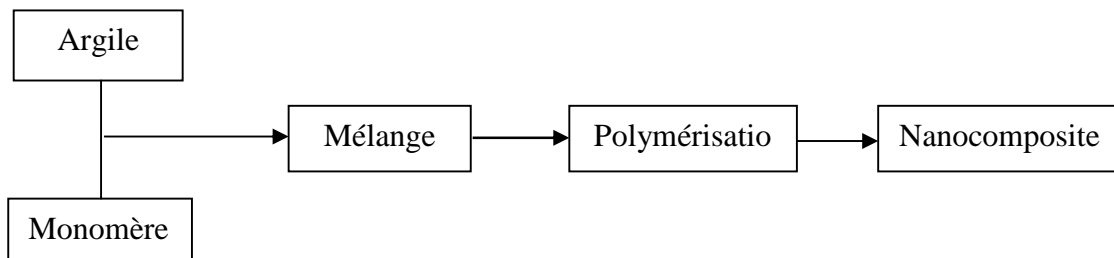
L'idée est d'optimiser les intercalations polymère-argile : les chaînes des polymères ont une perte considérable d'entropie de conformation.



**Figure II.4:** Organigramme d'intercalation de polymère[75,77]

### II.2.4.2. La polymérisation in-situ

La polymérisation in-situ a été la première méthode utilisée pour synthétiser des hybrides polymère-argile à base de polyamide [75]. Elle consiste à mélanger intimement des molécules de monomères et des feuillets d'argile. Le principe de cette méthode se base sur deux étapes: la première étape consiste à intercaler le monomère dans l'interfeuille d'argile. Cette étape peut être réalisée en utilisant une méthode directe d'intercalation. Une fois les monomères insérés dans les espaces interfoliaires, leur polymérisation est activée thermiquement, chimiquement ou même par excitation par des rayonnements UV [77].



**Figure II.5 :** Organigramme de polymérisation in situ [77].

## *Chapitre III*

# *Mise en Œuvre expérimentale et techniques d'analyse*

## Chapitre III

### Mise en Œuvre expérimentale et techniques d'analyse

Ce chapitre a pour objectif de présenter les matériels utilisés dans le cadre de cette étude sans omettre, bien sûr, d'exposer les diverses techniques utilisées, soit pour caractériser les matériaux hybrides, ou bien les méthodes d'analyse et les protocoles expérimentaux appliqués pour une quantification et une estimation précises des résultats obtenus.

#### III.1. Matériels et Réactifs

##### III.1.1. Matériels utilisés

- **Broyeur** : un broyeur planétaire à billes de marque FRITSCH a été utilisé avec une vitesse de rotation de 300 tr/mn et une durée de broyage de 20 min.
- **Tamiseuse** : l'opération de tamisage a été réalisée à l'aide d'une tamiseuse de marque FRITSCH équipée d'une série de tamis de norme AFNOR de différentes ouvertures de mailles (0.040mm → 0,56mm).
- **Une plaque chauffante menée d'un agitateur** : pour la synthèse des hybrides, les mélanges hétérogènes sont soumis à une agitation mécanique avec un agitateur de marque BS (VELP SCIENTIFICA) et à une température fixe (50°C).
- **Balance analytique** : toutes les pesées ont été réalisées avec une balance analytique de marque SCALTEC SBC32, de précision  $\pm 0,1$ mg.
- **pH-mètre** : le pH des solutions aqueuses est ajusté par ajout d'acide chlorhydrique ou de soude et contrôlé à l'aide d'un pH-mètre de marque HANNA pH211, auquel est raccordée une électrode combinée en verre.
- **Centrifugeuse** : La séparation du mélange (solution de colorant, Bentonite, Kaolin) a été réalisée à l'aide d'une centrifugeuse de marque ILETTICH EBA III, la vitesse de centrifugation a été fixée à 700 tr/sec.

##### III.1.2. Réactifs

###### III.1.2. 1. Produits chimiques

- Acide chlorhydrique (HCl), pureté 36%, (ORGANICS)
- Soude (NaOH), pureté 99 % (MERCK).

### III.1.2.2. Substances organiques

#### a) Polyéthylène glycol (PEG 1000 et PEG 2000)

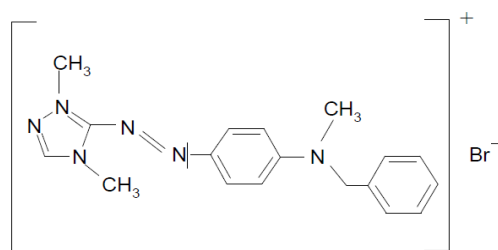
Les deux polymères non ioniques se trouvent à l'état physique écaillé de couleur nacré qui tend vers le blanc. Les propriétés physiques et chimiques de ces derniers sont rassemblées dans le tableau suivant [78,79] :

*Tableau III.1 : Propriétés physiques et chimiques des polymères PEG 1000 et PEG2000*

Nom commerciale	La formule chimique	Masse molaire g/mol	Caractéristiques
<b>PEG1000</b>	$H(CH_2CH_2O)_nOH$	1000	<ul style="list-style-type: none"> <li>- T solidification : 56°C</li> <li>- T ébullition : 149°C</li> <li>- Densité apparente : 309,35 kg/m</li> </ul>
<b>PEG2000</b>	$H(CH_2CH_2O)_nOH$	2000	<ul style="list-style-type: none"> <li>- T solidification : 66°C</li> <li>- T ébullition : 157°C</li> <li>- Densité apparente : 578,90 kg/m</li> </ul>

#### b) Le colorant Rouge Asucryl GRL

Appartenant à la famille des colorants textiles basiques, nous a été fourni par l'Entreprise : Algérie Fabrication de Divers Textiles (Alfaditex) de Remila (Bejaia). Les principales propriétés de ce colorant sont récapitulées dans le tableau III.2 et sa structure chimique est la suivante :



**Figure III.1** : Structure chimique du colorant textile RougeAsucry[80].

**Tableau III.2** : Caractéristiques du colorant Rouge Asucryl GRL[80].

Colorant	Nom commercial	Formule brute	Molécularité (g/mole)	$\lambda_{max}$ (nm)
Rouge basique 46	Rouge Asucryl GRL	C18H21N6Br	400,9	532

### III.1.2.3. Les Substances inorganiques

#### ➤ Le Kaolin

C'est un produit fini issu du traitement chimique, par blanchissement avec le dithionite de sodium et l'acide sulfurique concentré, du kaolin tout-venant. Il provient du complexe SOALKA d'El Milia et sa source est le gisement de TAMAZERT (près de Jijel)[81]. Sa composition chimique a été donnée par fluorescence X et présentée dans le tableau III.3.

**Tableau III 3** : Composition chimique en oxydes du kaolin

Oxyde	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%SiO <sub>2</sub>	%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%K <sub>2</sub> O	%TiO <sub>2</sub>	%CaO	%MgO	%Na <sub>2</sub> O	%PF
<b>K</b>	33,9	48,6	0,90	2,70	0,21	0,06	0,80	0,08	10,8

### ➤ La Bentonite

C'est une bentonite sodique riche en montmorillonite, elle nous a été fournie par l'Entreprise BENTAL( Alger). Ces principales caractéristiques sont regroupées dans le tableau III. 4

*Tableau III .4 : Composition chimique de Bentonite BM*

Oxyde	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%SiO <sub>2</sub>	%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%K <sub>2</sub> O	%CaO	%MgO	%Na <sub>2</sub> O	%PF
<b>BM</b>	12-18	55-65	ppm	0,76-1,75	1-5	2-3	1-3	6,9

## III.2 : Préparation mécanique et analyse dimensionnelle des matières premières inorganiques (kaolin et bentonite)

Les caractéristiques des poudres minérales mises en œuvre ont une influence directe sur les propriétés finales du matériau. La préoccupation principale est de savoir quelles sont ces caractéristiques et quelles propriétés finales peut on atteindre. Pour cela la préparation mécanique est une étape obligatoire dans n'importe quelle étude, car la description d'une poudre n'est possible que dans l'hypothèse où l'analyse a été effectuée sur un échantillon représentatif. Généralement, la préparation mécanique peut être divisée en quatre étapes qui sont :

### a) Broyage

Cette opération sert à réduire les dimensions des grains de la matière première, à une granulométrie assez fine de l'ordre de quelques micromètres (40µm), à l'aide d'un broyeur planétaire ou manuellement en utilisant un mortier en porcelaine. On récupère l'échantillon dans des sachets hermétiquement fermés.

### b) Homogénéisation

C'est un procédé mécanique qui sert à homogénéiser la matière première solide pour qu'elle soit plus représentative de l'échantillon.



### c) Quartage

Un procédé typique pour les lots moyens de poudres (1Kg) plus ou moins grossière ; C'est la méthode du cône et de la division en quartiers. Dans ce cas, la poudre est étalée en un tas conique ou de forme circulaire et de même épaisseur (de l'ordre de la dimension du plus gros grain) qu'on aplatit, puis on divise en quartiers de mêmes dimensions. Les deux quartiers opposés sont ensuite mélangés à nouveau puis remis sous la même forme conique, et par la suite subdivisés à leur tour en quartiers. On refait la même opération jusqu'à avoir un échantillon représentatif, de masse vérifiant la loi de Recharde[82], qui est exprimée par l'inégalité suivante :

$$Q_i \geq kd^2 \quad \text{(III.1)}$$

$$m_i \leq \frac{Q_i}{kd^2} \quad \text{(III.2)}$$

$$m_i = 2^n \quad \text{(III.3)}$$

$$n = \frac{\ln(m)}{\ln 2}$$

Où,  $Q_i$ : est la masse initiale de l'échantillon à quarter.

$m$  : masse à analyser représentative après  $n$  quartages de l'échantillon initial.

$d$  : diamètre moyen du plus gros grain.

$k$  : coefficient de répartition de la minéralisation et d'hétérogénéité de la matière.

$n$  : est le nombre de quartages.

### e) Tamisage

Le tamisage permet de séparer les matières sous forme de poudre en fraction granulométriques, définies par la côte de la maille carrée du tamis (ouverture du tamis). En pratique, la détermination de la distribution granulométrique se fait par classement dimensionnel, à travers une série de tamis d'ouvertures de mailles décroissantes, placés de manière à constituer une colonne (tour de 5 tamis au maximum). Si la série est constituée de  $n$  tamis, elle donne lieu à  $n+1$  tranche granulométriques[82].

### III.3. Protocole expérimental de synthèse des kaolins hybrides (KH1, KH2) et des Bentonites hybrides (BMH1, BMH2)

Pour la synthèse des kaolins hybrides (kaolin/polymère), et des Bentonites hybrides (Bentonite/polymère), nous avons essayé d'intercaler les deux polymères PEG1000 et le PEG 2000, entre les feuillets de la bentonite (BM) et le kaolin (K), par la voie de l'adsorption directe sur le substrat. Pour réaliser et optimiser les paramètres de nos expériences, on a suivi ces étapes:

- Dans un réacteur, on a introduit une quantité de 1g de kaolin ou de Bentonite de granulométrie  $< 0,040\text{mm}$ , avec une quantité de 40ml de l'eau distillée. La suspension est d'abord dispersée par agitation magnétique continue et modérée, pendant une durée de 2 heures sous une température de  $50^{\circ}\text{C}$ .
- Dans un bécher de 50ml, on a fait dissoudre au préalable le polymère (PEG1000 ou PEG 2000 à différents taux de 0% à 50% par rapport à la masse de l'argile) dans 20ml d'éthanol, avant de l'introduire dans le réacteur, après l'écoulement des deux heures d'agitation. La réaction est maintenue pendant 12 heures au maximum.
- Après 12 heures d'agitation (à la fin de la réaction), le mélange est filtré puis séché dans une étuve pendant 48h à une température de  $50^{\circ}\text{C}$  environ. Cette température a été choisie de telle manière d'éviter la décomposition et les changements de transitions de phases du polymère.
- Enfin, après séchage, le mélange (le matériau hybride) est broyé et tamisé avec un tamis de  $40\ \mu\text{m}$  d'ouverture de maille [83]. Ensuite, les poudres obtenues (BMH1, BMH2, KH1 et KH2) ont été caractérisées par plusieurs techniques d'analyse qui sont la DRX, l'infrarouge FTIR et BET.

On notera qu'à partir de 1g de kaolin K ou de bentonite BM, on a ajouté les taux de polymère par rapport à la masse fixe de ces deux argiles : 10 ; 20 ; 30 ; 40 et 50% de PEG1000 ou PEG2000. Dans le tableau III.4 qui suit, on a donné les estimations théoriques en teneurs des hybrides de 10% à 50% en polymère, une fois que les calculs des taux en matières inorganique/organique ont été refaits par rapport à 1g de kaolin et de bentonite.

**Tableau III.5 :** Les pourcentages en masses en kaolin (K), en bentonite(BM)et en polymère (PEG 1000, PEG2000) dans les mélanges hybrides.

EchantillonHybride	Masse de kaolin ou bentonite (g)	Masse de Polymère(g)	Masse totale Du mélange (g)
K ou BM	1	0	1
KH1 ou BMH1 (10%)	//	0,1	1,1
KH1 ou BMH1(20%)	//	0.2	1,2
KH1 ou BMH1(30%)	//	0.3	1,3
KH1 ou BMH1 (40%)	//	0.4	1,4
KH1 ou BMH1(50%)	//	0.5	1.5
KH2 ou BMH2 (10%)	//	0,1	1.1
KH2 ou BMH2 (20%)	//	0.2	1,2
KH2 ou BMH2(30%)	//	0.3	1,3
KH2 ou BMH2(40%)	//	0.4	1,4
KH2 ou BMH2(50%)	//	0.5	1.5

On notera que :

- **K** : kaolin produit fini.
- **BM** :bentonite sodique
- **KH1 et BMH1**: kaolin hybride et bentonite hybride respectivement avec un taux de PEG 1000, variant de 10% à 50% par rapport à la masse de l'argile brute (Ket BM).
- **KH2 et BMH2** : kaolin hybride et bentonite hybride avec un taux de PEG 2000, variant de 10% à 50% par rapport à la masse de l'argile brute (Ket BM).

### III.4. Méthodes de caractérisations

#### III.4.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse non destructive utilisée pour l'identification et la détermination qualitatives des différentes formes cristallines présentes dans un échantillon solide.

Le principe général de la méthode consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à suivre l'intensité de ces rayons qui est diffusée selon l'orientation du réseau, des plans et de leurs éléments de symétrie 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  $2\theta$  du faisceau ; les résultats sont représentés sur des diffractogrammes [84,85].

L'identification des phases cristallines par diffraction des rayons X est rendue possible grâce aux périodicités de l'arrangement atomique, de la structure et des cristaux. Ces périodicités sont dues à un empilement de plans identiques dans un cristal et sont décrites par des longueurs correspondantes aux distances entre les plans d'empilements. La distance basale entre les plans réticulaires est nommée distance réticulaire ou  $d_{hkl}$ , ou les indices  $hkl$  désignent la direction considérée dans le cristal. Selon la loi de Bragg [86] :

$$2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (\text{III.4})$$

Avec :

$\lambda$  : Longueur d'onde du faisceau de RX incident ( $\lambda_{Cu_{k\alpha 1}} = 1,54 \text{ \AA}$  (raie  $k_{\alpha 1}$  du cuivre))

$\theta$  : l'angle de diffraction d'un plan inter-réticulaire (en rd).

$d_{hkl}$  : distance inter-réticulaire (en  $\text{Å}$ )

$n$  : ordre de reflexion

Les analyses de diffraction des rayons X ont été effectuées avec un diffractomètre de poudre de type PANALYTICAL, sur des échantillons poudres (séchés et broyés jusqu'à  $40 \mu\text{m}$ ) pour les hybrides, kaolin et Bentonite brutes. L'analyse a été effectuée sur les échantillons séchés à une température de  $50^\circ\text{C}$  à l'état solide.

### III.4.2. Spectrophotométrie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier est une technique d'analyse qualitative et quantitative, basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet, grâce à la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'identifier en même temps des fonctions chimiques présentes dans le matériau [86]. Les spectres IR constituent de véritables « empreintes digitales de la matière ».

Les analyses ont été faites sur des échantillons pastillés, préparés après broyage-mélange intime avec une poudre de KBr sec dont l'échantillon ne représente que 2% en masse.

Les spectres IRTF des échantillons ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier de marque SHIMADZU FTIR 8400, sur une gamme de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$  [86].

### III.4.3. Caractérisation texturale : Détermination de la surface spécifique par méthode BET

La surface spécifique d'une poudre représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Elle peut être déterminée expérimentalement par application de la théorie BET, aux résultats de l'isotherme d'adsorption. C'est-à-dire, à partir de la capacité de recouvrement  $V_m$  moléculaire, par un gaz inerte pour recouvrir la surface avec une couche mono moléculaire. Dans le cas où le gaz adsorbé est l'azote, l'équation BET est utilisée sous la forme suivante [87, 88] :

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)} = \frac{1}{C.V_m} + \frac{C-1}{C.V_m} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (\text{III.5})$$

Avec,

$V_{ads}$  : Volume de vapeur d'azote adsorbé par 1g de solide sous une pression P;

P : Pression d'équilibre du gaz adsorbé ( $\text{N}_2$ )

$P_0$  : Pression de vapeur à saturation à la température de l'essai en mm de Hg;

$V_m$  : Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche mono-moléculaire d'adsorbat. Il est exprimé en  $\text{cm}^3/\text{g}$  d'adsorbant;

C : Constante caractéristique du système gaz – solide étudié. Elle est liée à la chaleur différentielle d'adsorption ( $E_1$ ) et à la chaleur latente de liquéfaction de l'adsorbat ( $E_L$ ) par la relation suivante :  $C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{R.T}\right)$

R, étant la constante des gaz parfait et T la température absolue.

L'équation de BET n'est applicable que sur certain domaine de pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,35 ou les courbes théoriques et pratiques concordent.

D'après la relation (III.12), on reporte graphiquement les valeurs de  $\frac{P}{V_{ads}(p_0 - p)}$  en fonction de  $P/P_0$ , on obtient une droite de type  $Y = \alpha x + \beta$  dont la pente est  $\alpha$  et l'ordonnée à l'origine c'est  $\beta$ . Ces deux paramètres permettent de déterminer les valeurs de  $V_m$  et la constante C

tel que  $(V_m = \frac{1}{\alpha + \beta} \text{ et } C = \frac{\alpha}{\beta} + 1)$ . Connaissant  $V_m$ , on peut déterminer la surface

spécifique BET ( $S_{BET}$ ) du matériau en utilisant la relation suivante [ 87.88 ] :

$$S_{BET} = \sigma \frac{V_m \cdot N}{V_M} \quad (\text{III.6})$$

Avec,

N : Nombre d'Avogadro ( $6,025 \cdot 10^{23} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$V_M$  : Volume molaire de l'azote (22,4 l/mol)

Pour l'azote à 77K, la valeur admise de  $\sigma$  est de  $16,2 \text{ \AA}^2$  (surface de contact correspondant à une molécule d'azote) et par conséquent :

$$S_{BET} = 4,356 \cdot V_m \quad (\text{III.7})$$

Les mesures des surfaces spécifiques par cette méthode ont été réalisées sur des échantillons céramiques hybrides, finement broyés (jusqu'à 0,040mm), à l'aide d'un appareil de modèle Quantachrome NovaWin2. Il nous donne les valeurs des volumes  $V(\text{cc/g})$  de gaz adsorbé correspondant à chaque valeur  $P/P_0$  imposé, par balayage entre 0,05 et 0,985.

#### III.4.4. Dosage par spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie UV-visible est utilisée pour doser les cations présents en solution, lorsque ces derniers sont capables d'absorber des photons, dans la gamme de longueurs d'onde balayée de 400nm à 800nm située dans le domaine du visible[86].

Le spectrophotomètre utilisé au cours de cette étude est un appareil à mono faisceau de marque UVSCAN 50, piloté par un ordinateur à lecture directe des densités optiques: une source de lumière de radiations du visible est émise en direction de la chambre d'analyse, dans laquelle est disposée une cuve contenant la solution de l'échantillon à doser. Un monochromateur placé dans le trajet optique, permet de sélectionner une longueur d'onde spécifique du rayonnement absorbé par l'élément à doser, grâce à un réseau de diffraction[84.86].

Deux photorécepteurs permettent de mesurer l'intensité lumineuse de chacun des deux faisceaux. L'absorbance (A) de la solution est ensuite calculée à partir de l'équation :

$$A = \text{Log} \left( \frac{I_0}{I} \right) \quad \text{(III.8)}$$

$I_0$ : l'intensité du faisceau de référence ou incident

$I$ : l'intensité transmise au détecteur du faisceau traversant l'échantillon.

Les échantillons sont analysés à la longueur d'onde maximale  $\lambda_{\text{max}}$  correspondant au maximum d'absorption de l'élément. La valeur de  $\lambda_{\text{max}}$  est déterminée après balayage en longueurs d'ondes, de la région du spectre comprise entre 400 et 800 nm, effectué sur un échantillon en solution [89]

Les résultats des concentrations des différents échantillons en éléments chimiques, sont obtenus grâce à l'établissement au préalable d'une courbe d'étalonnage propre à chaque élément analysé. Les échantillons les plus concentrés sont dilués avant leur dosage. Le seuil limite de détection dépend du type d'élément et de la méthode de dosage. Pour l'UV-Visible, il est rare de pouvoir détecter des éléments à l'état de trace, les éléments décelables doivent avoir des teneurs de l'ordre de quelques ppm (mg/l) au moins.

### III.5. Application des matériaux hybrides synthétisés ( KH1, KH2, BMH1 et

#### BMH2) à l'adsorption d'un colorants textiles

Après la synthèse et la caractérisation des matériaux hybrides obtenus, nous avons abordé l'étude du comportement extractif et capacitif des matériaux hybrides ( KH2 et BMH2) (le choix de ces deux adsorbants à été dicté par les résultats de caractérisation DRX et FTIR) vis-à-vis d'un colorant basique de l'industrie textile (Rouge Assucryl GRL), en les comparant aux argiles brutes de K et BM respectivement.

#### III.5.1. Paramètres étudiés

L'influence de certains paramètres sur le processus de l'adsorption du colorant sur les quatre adsorbants a été présentée. Les paramètres étudiés sont :

- La concentration initiale du colorant et le temps de contact
- Le pH de la solution
- La masse de l'adsorbant

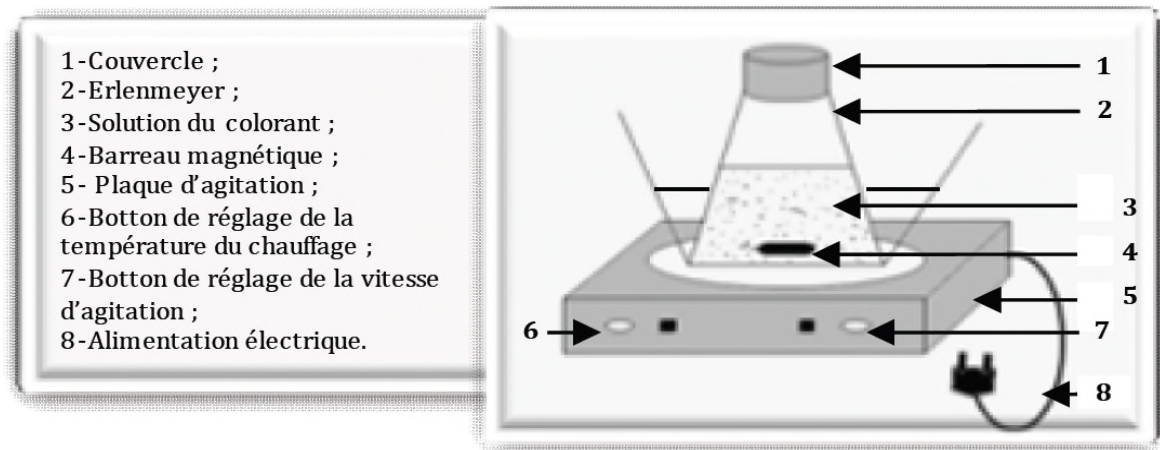
#### III.5.2. Protocole expérimental

Toutes les expériences, quel que soit le paramètre étudié, ont été réalisées dans un réacteur batch agité, figure III.1, en mettant en contact une masse de 0,1g de l'adsorbant (K, KH2, BM et BMH2) avec 100 ml d'une solution de colorant de concentration  $C_i$  (mg/l) portée préalablement à des valeurs de température et de pH désirées. Ce mélange hétérogène est soumis à une agitation mécanique à l'air libre et protégé de la lumière par du papier aluminium, afin d'éviter la décomposition des colorants.

Après un temps d'agitation donné, les échantillons sont centrifugés et la concentration résiduelle de l'échantillon est mesurée. Les résultats sont obtenus par un spectrophotomètre

UV-Visible, par comparaison à une courbe d'étalonnage du colorant.





**Figure. III.1 :** Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les opérations d'adsorption

### III.5.3.Préparation des solutions étalons

A partir de la solution mère du colorant textile de concentration 1g/l, nous avons préparé une série de solutions de concentrations déterminées par dilutions successives.

Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV-Visible. Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage représentant la densité optique en fonction de la concentration C des solutions, par application de la loi de Beer Lambert.

### III.5.4. Calcul des quantités adsorbées ( $q_t$ )

La quantité du colorant adsorbée (mg) par unité de masse (g) de l'adsorbant à l'instant t,  $q_t$ (mg/g), est exprimée par

$$q_t = \frac{(C_i - C_t)}{m} \cdot V \cdot 10^{-3} \quad (\text{III.9})$$

$C_i$  : Concentration initiale du colorant (mg/l);

$C_t$  : Concentration du colorant dans le surnageant à l'instant t (mg/l);

m : Masse de solide (g);

V : Volume de la solution (ml).

**III.5.5. Détermination du taux d'élimination du colorant (%élim)**

Le taux d'élimination est défini comme étant le rendement de la réaction d'adsorption. C'est le rapport de la quantité du colorant adsorbée à l'instant t fixe sur celle qui s'y trouve initialement dans la solution aqueuse.

$$\% \text{ élim} = \left( \frac{c_i - c_e}{c_i} \right) \cdot 100 \quad \text{(III.10)}$$

Où :

Ce: Concentration du colorant dans le surnageant à l'équilibre (mg/l).

## *Chapitre IV*

### *Résultats et discussions*

## **Chapitre IV**

### **Résultats et discussions**

L'objectif de ce chapitre est d'exposer les résultats obtenus au cours de notre étude, il est subdivisé essentiellement en deux parties :

La première partie est consacrée au résultats de la caractérisation des kaolin hybrides (KH1, KH2) et de la bentonite hybride (BH1, BH2) à différents taux de polymères (10, 20, 30, 40 et 50%), synthétisés par voie directe, ainsi que des matières premières de kaolin (K) et bentonite (B).

La deuxième partie est consacrée à l'étude de l'adsorption du colorant textile rouge Asucryl sur les quatre adsorbants : kaolin hybride, bentonite hybride, kaolin et bentonite, suivie de la modélisation de la cinétique des isothermes d'adsorption.

#### **IV.1. Caractérisations physico-chimiques des matières premières (K, BM) et les hybrides (KH1, KH2, BH1, BH2)**

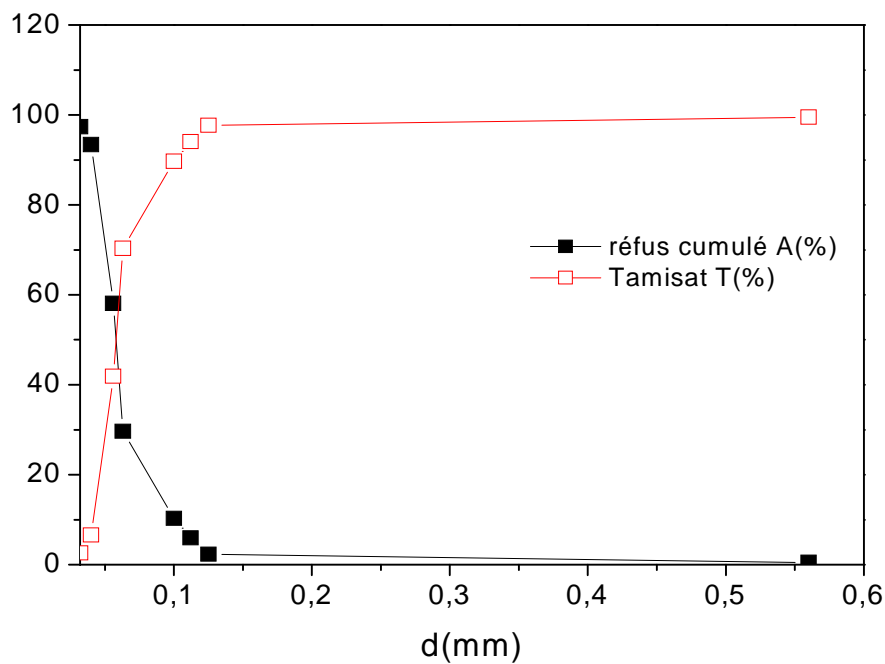
##### **IV.1.1. Analyse granulométrique des matières premières du Kaolin et de la bentonite**

Afin d'atteindre la maille de libération de l'argile, kaolinite ou montmorillonite, renfermées respectivement par les échantillons de K et de BM, une série de tamis a été choisie dont les diamètres répondent aux normes AFNOR.

Les résultats de tamisages des deux masses initiales: 709,848g et 232,61g de bentonite et de kaolin respectivement sont regroupés dans les tableaux IV.1 et IV.2 et les valeurs des refus et tamisats cumulés sont représentés sur les figures IV.1 et IV.2

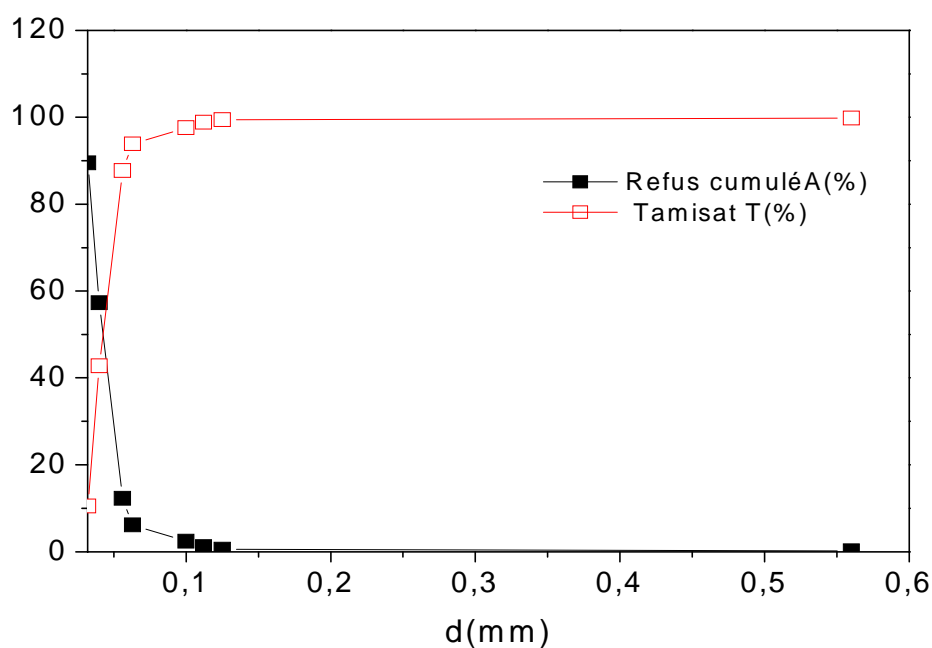
**Tableau IV.1 : Tamisage des fractions de Kaolin (K)**

ouverture de la maille d (mm)	refus par tamis ai(g)	refus cumulé Ai(g)	Refus cumulé Ai(%)	Tamisât T(%)
0,56	1,16	1,16	0,499	99,501
0,125	4,28	5,44	2,339	97,661
0,112	8,40	13,84	5,950	94,050
0,1	10,13	23,97	10,305	89,695
0,063	45,03	69,00	29,663	70,337
0,056	66,14	135,14	58,097	41,903
0,04	82,12	217,26	93,401	6,599
0,032	9,25	226,51	97,378	2,622
<0,032	6,10	232,61	100	0

**Figure VI.1 : Distribution granulométrique du kaolin**

**Tableau IV.2 : Tamisage des fractions de la bentonite (BM)**

ouverture de la maille d(mm)	refus par tamis ai(g)	refus cumulé Ai(g)	Refus cumulé Ai(%)	Tamisât T(%)
0,56	1,259	1,259	0,177	99,823
0,125	2,530	3,789	0,534	99,466
0,112	4,400	8,189	1,154	98,846
0,1	8,949	17,138	2,414	97,586
0,063	26,460	43,598	6,142	93,858
0,056	43,660	87,258	12,292	87,708
0,04	319,240	406,498	57,265	42,735
0,032	228,650	635,148	89,477	10,523
<0,032	74,700	709,848	100	0

**Figure VI.2: Distribution granulométrique de la bentonite (BM)**

### ➤ Détermination du diamètre moyen ( $d_{50}$ )

Le diamètre moyen représente 50% des particules de chaque solide, il correspond à 50% de refus ou de tamisât cumulés. Il est le point d'intersection des deux courbes  $T(\%) = f(d)$  et  $Ai = f(d)$ .

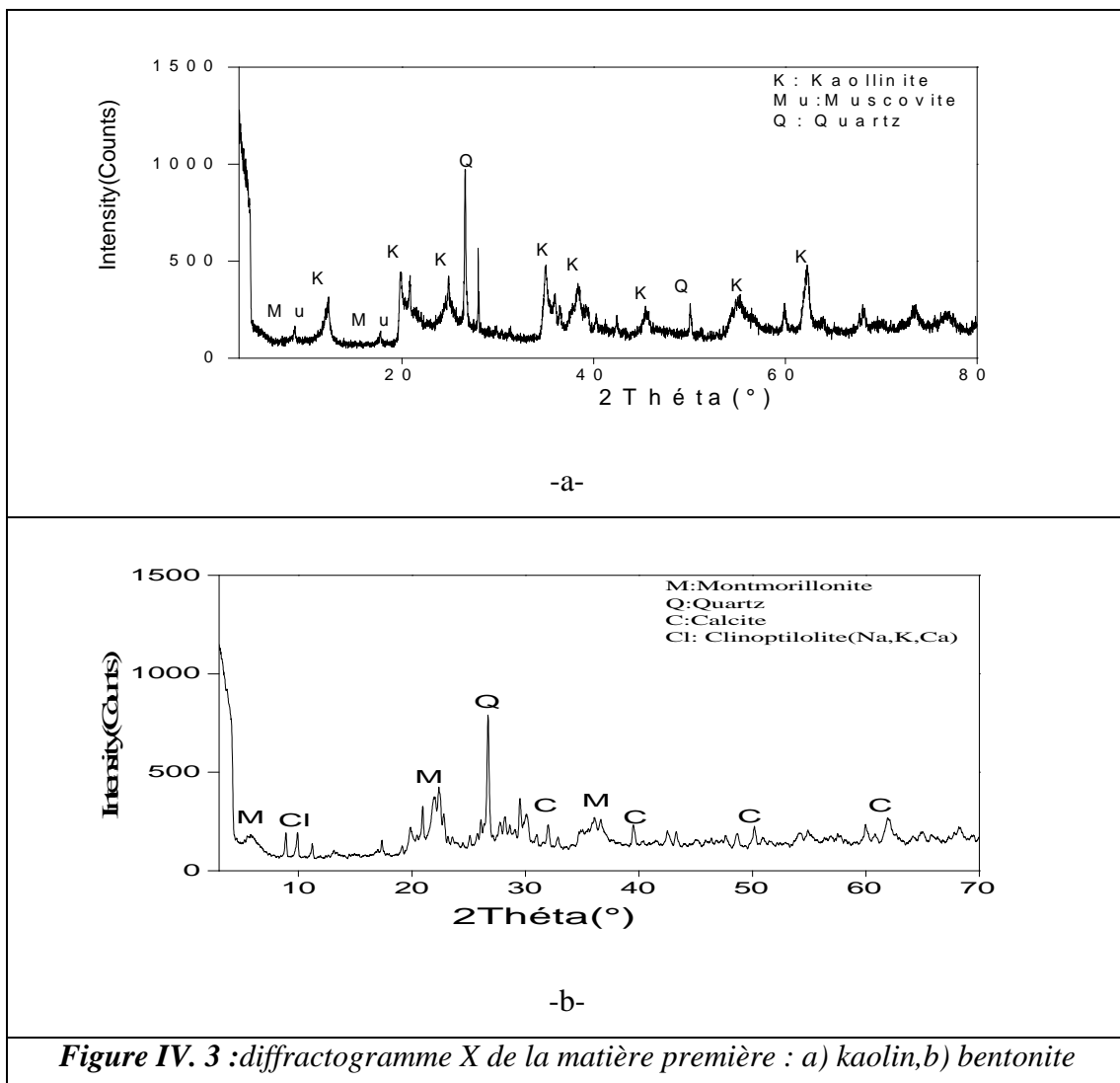
**Tableau IV.3 : Diamètre moyen de la bentonite et du Kaolin**

Adsorbants	bentonite	Kaolin
Dmoy(mm)	<b>0,058</b>	<b>0,042</b>

**VI.1.2.Caractérisationminéralogique par diffractions des rayons X**

**VI.1.2.1. Caractérisation des matières premières de kaolin(K) et de bentonite (BM)**

La composition minéralogique qualitative des matières premières de kaolin et de bentonite broyées jusqu’à une granulométrie de 40 µm, est déterminée par diffraction des rayons X (DRX), pour identifier les phases minéralogiques et les minéraux qui rentrent dans la composition de ces échantillons. Les diffractogrammes X représentés sur les figures IV.3.a et IV.3.b correspondent respectivement aux échantillons K et BM.



**Figure IV. 3 :diffractogramme X de la matière première : a) kaolin,b) bentonite**

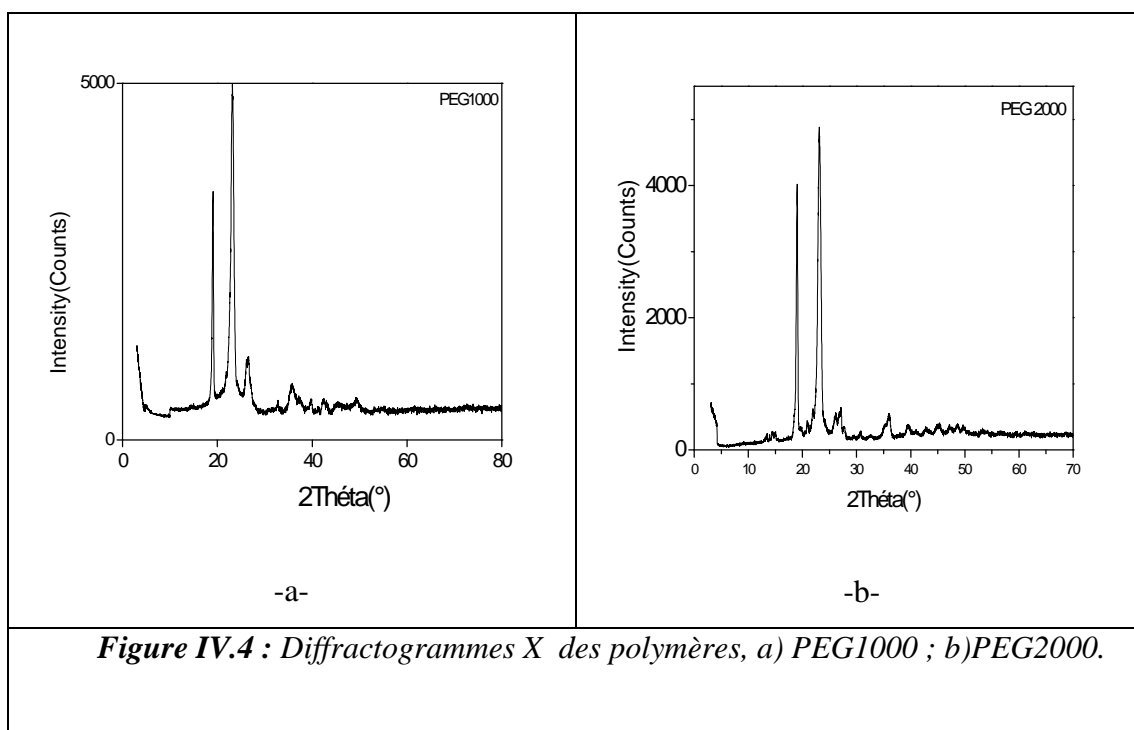
➤ **Discussion**

- Le diffractogramme X de kaolin figure VI.3(-a-), nous montre que la kaolinite est la principale phase minéralogique du kaolin. Ce dernier est caractérisé par ses principaux pics de diffraction à  $2\theta$ :  $12,36^\circ$  ;  $20,38^\circ$  ;  $24,90^\circ$ , respectivement des plans de diffraction (001), (1,-1,0) et (002). La seconde phase la plus importante est celle du quartz ( $2\theta = 26,7^\circ$ ) du plan (101) et aussi la muscovite ( $2\theta = 8,90^\circ$ ) attribué au plan de diffraction (002).

- Le diffractogramme X de bentonite (figure VI.3-b-), nous montre que ce matériau est un mélange de montmorillonite (M), d'impuretés, de quartz (Q), de calcite (C), et de Clinoptilolite (Na, K, Ca) ce dernier est appartenant au groupe des silicates et/ou la famille des aluminosilicates hydratés, ses principaux pics de diffraction se situent à  $2\theta$  :  $5,87^\circ$  ;  $9,8^\circ$  ;  $26,78^\circ$  et  $31,95^\circ$ .

**IV.1.2.2. Caractérisation des hybrides KH1, KH2, BMH1 et BMH2 par diffractions des rayons X**

➤ *Diffractogrammes X des polymères PEG1000 et PEG2000*





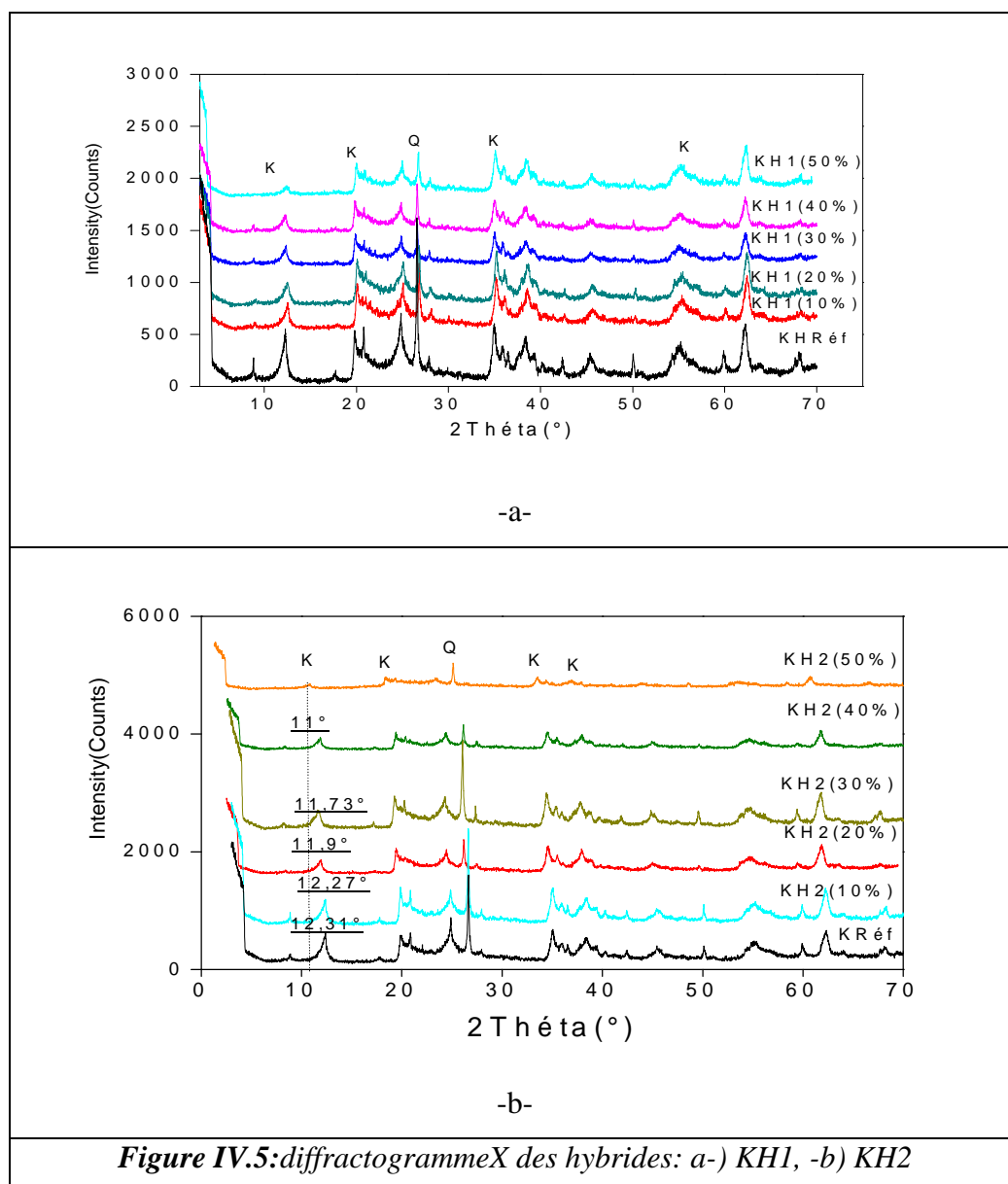
➤ **Discussion**

Les diffractogrammes X des figures (IV.4.10.a et IV.4.b) des deux échantillons de polymères purs de PEG1000 et PEG2000 montrent des structures semi-cristallines similaires.

On notera l'existence des mêmes principaux pics de diffraction, situés successivement à  $2\theta$  d'environ  $19^\circ$  et  $23^\circ$ .

➤ **Diffractogrammes X des kaolins hybrides : KH1 et KH2**

Les deux séries d'hybrides, KH1 et KH2 ont été caractérisées par DRX par rapport au kaolin de référence (K), les diffractogrammes X obtenues sont données sur les figures suivantes :



### ➤ Discussion

Le diffractogramme X de la figure IV.5.a, nous montre une diminution de l'intensité du pic le plus caractéristique attribué à la kaolinite ( $2\theta=12,31^\circ$ ) des plans de diffraction (001) et son déplacement vers de plus faibles angles jusqu'à  $11^\circ$ , correspondant à une augmentation de la distance basale  $d_{001}$ , due à une faible intercalation du polymère PEG1000 sur les sites de la kaolinite [90].

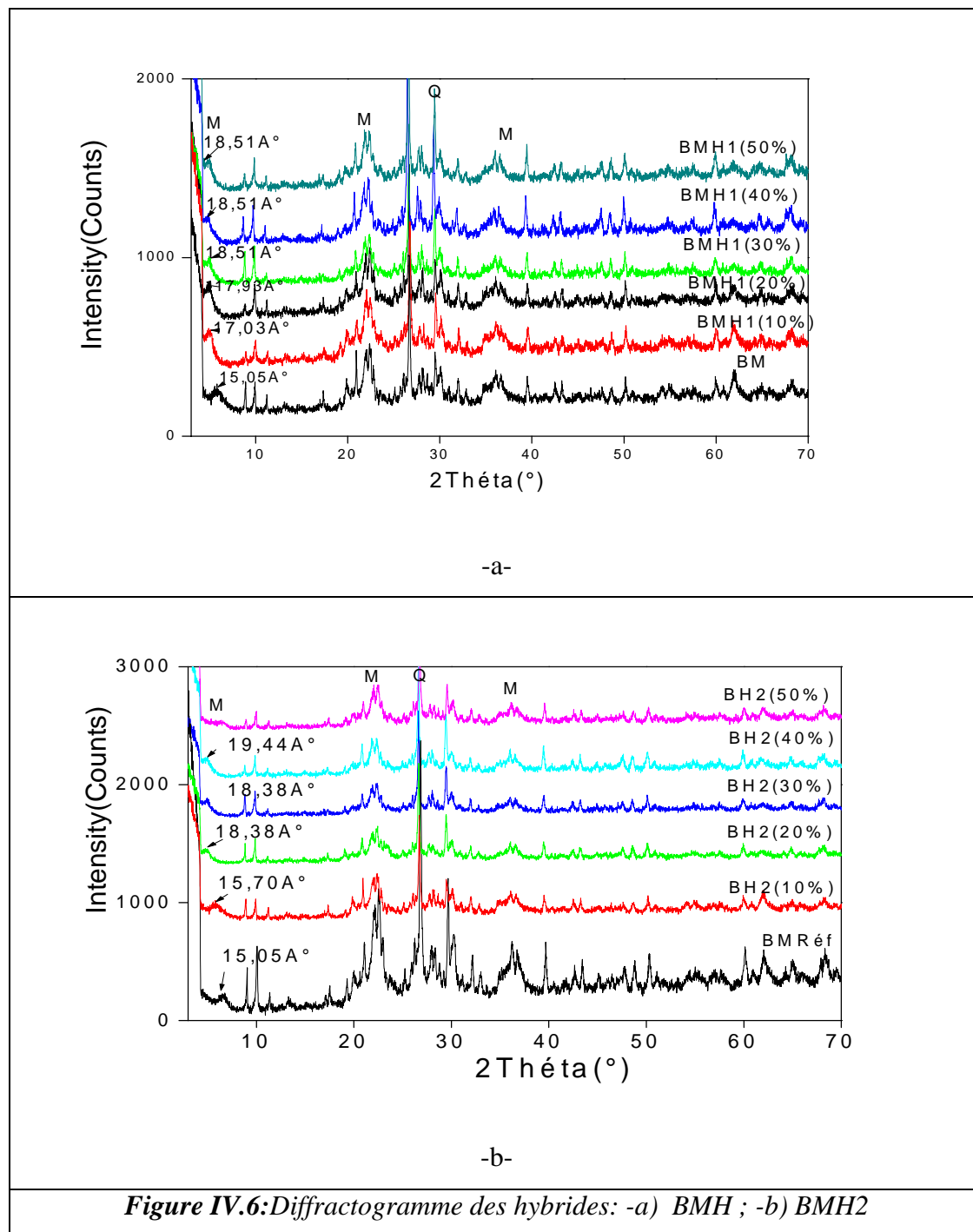
Le diffractogramme X de la figure IV.5.b, nous montre clairement l'augmentation progressive de la distance interlamellaire avec le rehaussement du taux de polymère de 10% à 40% pour les échantillons de kaolin hybrides avec PEG2000 (KH2). Ce qui montre aussi l'intercalation du PEG dans l'espace interfoliaire, par fixation du groupement OH (pontage hydrogène) en bout de chaîne sur les sites octaédriques [94,95]. Cette distance interlamellaire pouvant atteindre une valeur de  $8\text{Å}$ , due à l'organisation des chaînes hydrocarbonées dans l'espace entre les feuillets de l'argile. Ce qui dépend en grande partie de la longueur de la chaîne et de la concentration du polymère [92,96].

Les diminutions des intensités des pics situés à  $2\theta : 20,83^\circ$  et  $26,59^\circ$ , attribués au quartz tendent aussi à disparaître, par diminution considérables de leurs intensités respectives. Ce qui met en évidence la formation d'une phase amorphe par dissolution du quartz, due à la dispersion du polymère dans la suspension des échantillons de kaolin, sous l'action chimique du PEG2000 [91,92, 96] sur le groupement silanol du quartz.

On conclue que l'ajout du PEG1000a provoqué une diminution moins importante des intensités du pic de la kaolinite ( $2\theta=12,31^\circ$ ), témoignant d'une faible intercalation, tandis que le PEG 2000 a provoqué une augmentation sensible de la distance  $d_{001}$ , ce qui met en évidence l'existence d'une forte intercalation par rapport au précédent cas de polymère. Ces résultats peuvent être attribués à la différence des poids moléculaires et des tailles des chaînes polymériques. Le domaine d'optimisation des différents paramètres physicochimiques prennent en compte principalement la variation du taux de polymère, qui doit se situer dans l'intervalle [20% - 40 %].

➤ *Diffractogrammes X des bentonites hybrides : BMH1 et BMH2*

Les deux séries d'hybrides, BMH1 et BMH2 ont été caractérisées par DRX et comparées par rapport à la bentonite de référence (BM), les diffractogrammes X obtenues sont données sur les figures suivantes :



### ➤ Discussion

Les diffractogrammes illustrés dans les figures IV.6.a nous montrent l'augmentation progressive de la distance interlamellaire ( $d_{001}$ ) attribuée à la montmorillonite ( $2\theta=5,87^\circ$ ) des plans de diffraction (001), avec le rehaussement du taux de polymère de 10% à 40%, pour les deux types de polymères (PEG1000 et PEG2000). Ce qui montre le phénomène très important de l'intercalation du PEG dans l'espace interfoliaire de la bentonite, [94,95]. Cette distance interlamellaire peut atteindre une valeur de  $18,51 \text{ \AA}$  pour BMH1 et  $19,44 \text{ \AA}$  pour BMH2 pour le même taux (40%). Ceci est dû à l'organisation des chaînes hydrocarbonées dans l'espace inter-feuillets de l'argile, l'augmentation dépend ainsi de la longueur de la chaîne et de la concentration du polymère [92,96].

Pour les hybrides BMH2, on remarque la disparition du pic de la montmorillonite ( $2\theta=5,87^\circ$ ) pour un taux supérieur à 40% de polymère, attribuée à l'exfoliation de la bentonite.

On conclue que l'ajout du PEG1000 et PEG2000 a provoqué l'augmentation de la distance interlamellaire  $d_{001}$ , et celle-ci varie en fonction du taux de polymère ajouté. Les résultats des hybrides avec PEG 2000 restent meilleurs que ceux avec PEG 1000. Ils peuvent être influencés par la différence du poids moléculaire des polymères et leurs taux compris dans l'intervalle de variation [20% - 40 %].

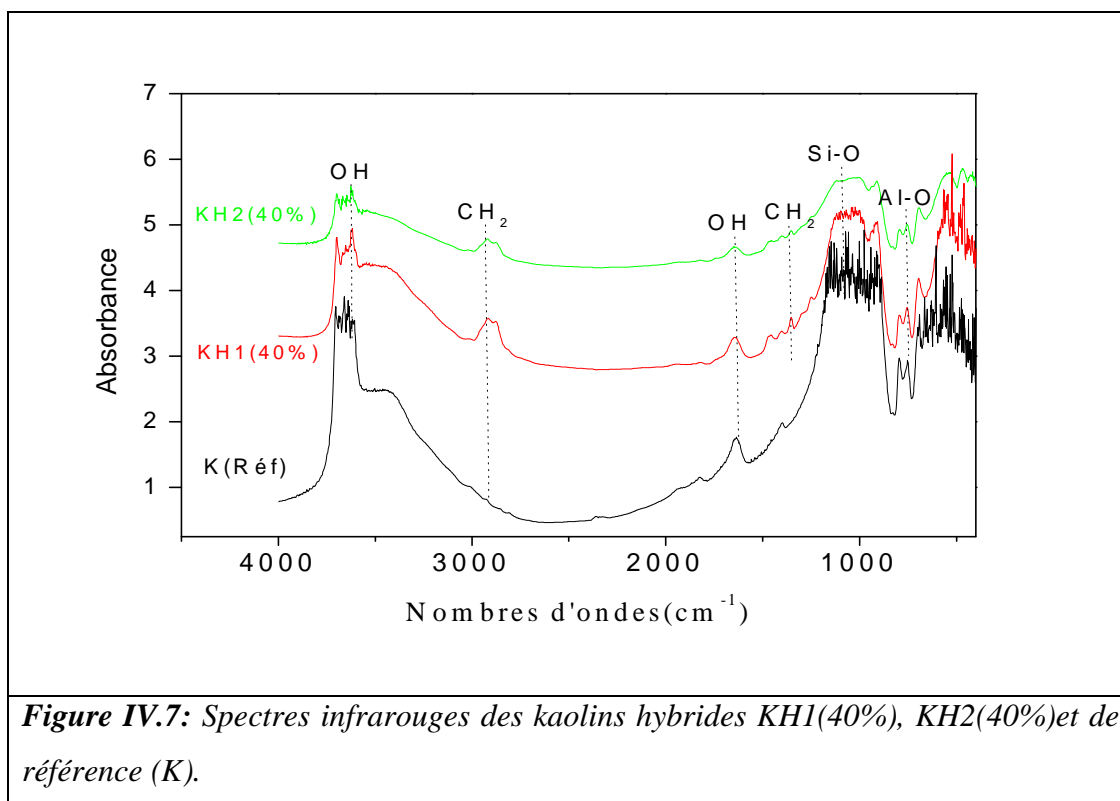
### VI.1.3. Caractérisation par infrarouge FTIR

Afin de s'assurer de la présence du polymère et de son influence sur la structure des deux types d'argiles, on doit identifier les groupements chimiques existant dans les échantillons de kaolin hybride et de bentonite hybride à différents taux de polymères, par rapport aux substances pures, par comparaison de leurs spectres infrarouges respectifs.

L'identification des différentes bandes IR de vibrations a été effectuée à partir des tables d'identification infrarouge, ainsi qu'à partir des données relevées dans la littérature sur les hybrides dérivés des phyllosilicates [97].

➤ Spectres IR des kaolins hybrides KH1 et KH2

La figure IV.7 représente les spectres IR respectivement des kaolins hybrides KH1 (40%) et KH2(40%) modifiés par PEG1000 et PEG2000.



**Figure IV.7:** Spectres infrarouges des kaolins hybrides KH1(40%), KH2(40%) et de référence (K).

➤ Discussion

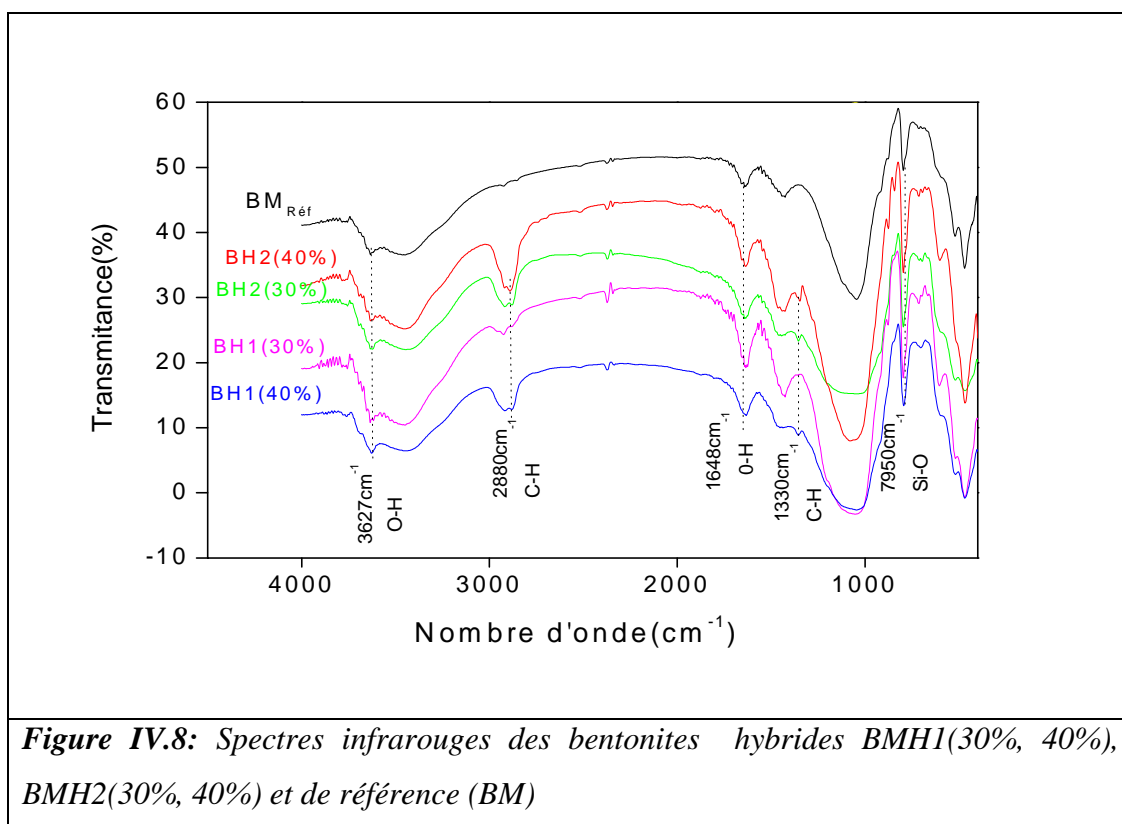
L'examen des spectres infrarouges (figure IV.7) met en évidence les bandes d'absorption que nous présentons comme suit :

- ✓ Les bandes situées entre 3400-3800 cm<sup>-1</sup> et 1550 cm<sup>-1</sup>, correspondent aux vibrations d'élongations des groupements OH de la couche octaédrique [91,92]. En comparant celles de référence (K) à celles des hybrides, on remarque que les intensités de ces bandes diminuent pour le cas de l'hybride KH1 (40%-PEG1000) et davantage pour KH2(40%-PEG2000) par rapport à celle de référence Kref. On note une modification très nette de l'aspect des 3 bandes OH après insertion du PEG. Ce résultat est due à l'augmentation du taux de polymère dans le kaolin, qui se fixe par liaisons hydrogènes aux sites octaédriques de la kaolinite.

- ✓ L'ajout des polymères PEG1000 et PEG2000 fait apparaître les 2 bandes d'élongation asymétrique et symétrique de  $\text{CH}_2$  à  $3000\text{-}2900\text{cm}^{-1}$  et de déformation à  $1400\text{ cm}^{-1}$  [92,97], ce qui témoigne de l'existence d'une intercalation du polymère dans la phase argileuse en particulier de la kaolinite.

➤ *Spectres IR des bentonites hybrides BMH1 et BMH2*

Les spectres de FT-IR de bentonite de référence et celles des hybrides sont montrés dans Figure IV.8.



**Figure IV.8:** Spectres infrarouges des bentonites hybrides BMH1(30%, 40%), BMH2(30%, 40%) et de référence (BM)

➤ **Discussion**

L'examen des spectres des bentonites hybrides BMH1 et BMH2 (Figure IV.8) fait apparaître des bandes d'absorption que nous présentons comme suit :

- la bande située dans l'intervalle  $3200\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$ , avec un pic intense à  $3627\text{cm}^{-1}$  caractérisant la montmorillonite, correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique. En comparant celles de référence à celles des hybrides, on remarque que les intensités de ces bandes augmentent pour le cas de l'hybride BMH1 (40%-PEG1000) et BMH2(40%-PEG2000) par

rapport à celle de référence BM. Ce résultat est due à l'augmentation du taux de polymère dans l'argile [91, 92].

Les liaisons Si-O sont caractérisées par les bandes d'absorption suivantes:

- ✓ - la bande intense située entre 900 et 1200  $\text{cm}^{-1}$  et centrée vers 1040  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O [91].
  
- ✓ L'ajout des polymères PEG1000 et PEG2000 fait apparaître les 2 bandes d'élongation asymétrique et symétrique de  $\text{CH}_2$  à 2880  $\text{cm}^{-1}$  et de déformation 1330  $\text{cm}^{-1}$  [92,97], ce qui confirme la réalité de l'intercalation de ces derniers dans l'argile [93] avec des intensités qui augmentent avec le taux et le poids moléculaire du polymère, en atteignant des valeurs maximales pour l'hybride avec 40% de PEG2000.
  
- ✓ Ces résultats confirment ceux obtenus par la DRX

D'après les résultats de DRX et de FTIR, on conclut que la meilleure intercalation est obtenue pour les hybrides avec le polymère PEG2000 pour un taux de 40%.

De ce fait, il ressort qu'une sélection des deux hybrides KH2(40%) et BMH2(40%), pour leurs applications en tant qu'adsorbants d'un colorant textile (Rouge Asucryl), s'avère utile et peut constituer l'objectif de la deuxième partie de ce travail.

Tout le long de cette étude, on doit réaliser des essais par comparaison avec les références K et BM.

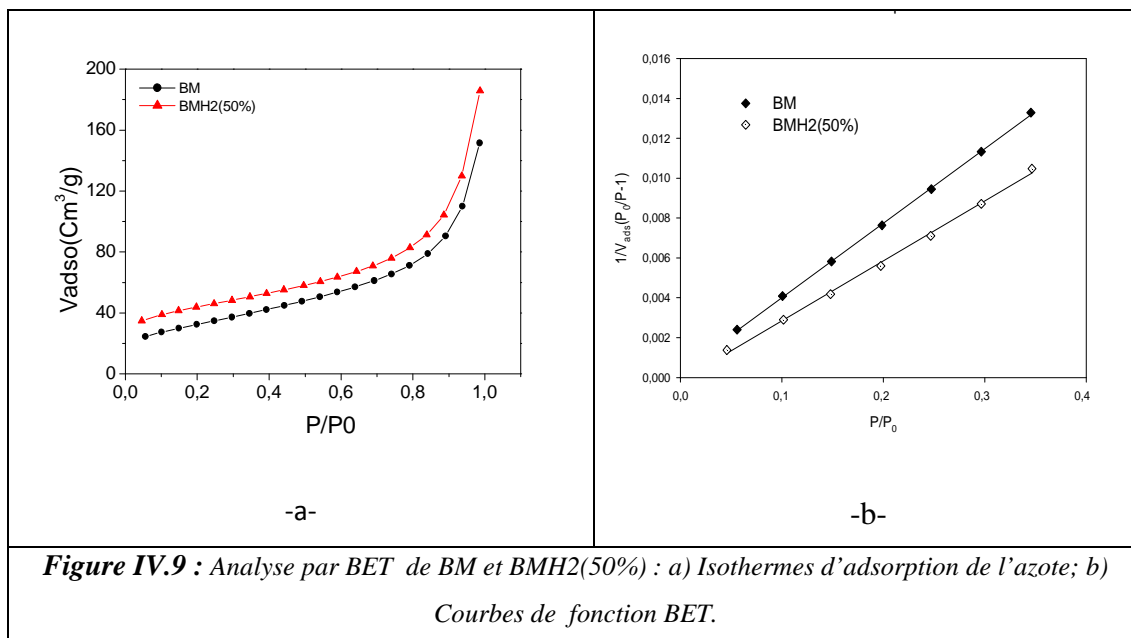
#### **IV.1.4 : Caractérisation texturale**

La caractérisation de la texture des matériaux repose essentiellement sur les isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote à sa température de liquéfaction (77 K). Rappelons que la texture d'un solide peut être définie par sa surface spécifique, son volume poreux, la forme et la taille de ces pores ainsi que la distribution poreuse.

##### **IV.1.4.1 : Isothermes d'adsorption d'azote à 77 K**

L'allure des isothermes d'adsorption est une, parmi les indicateurs des formes et des caractéristiques texturales des matériaux solides. C'est une donnée expérimentale objective qui doit être tout d'abord prise en considération avant de tenter d'obtenir des informations quantitatives.

Les isothermes d'adsorption sont tracées, pour les deux adsorbants (BM et BMH2(50%)), en reportant la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant en fonction de la pression relative. Les résultats obtenus sont tracés sur la figure IV.9-a ci-dessous :



**Figure IV.9 :** Analyse par BET de BM et BMH2(50%) : a) Isothermes d'adsorption de l'azote; b) Courbes de fonction BET.

La forme des isothermes d'adsorption obtenues sur les deux matériaux s'apparentent au type IV de la classification de l'IUPAC. Ce type d'isotherme est obtenu avec des adsorbants mésoporeux et poreux. Toutefois pour des raisons techniques on n'a pas pu réaliser la courbe de désorption pour étudier son allure afin de se prononcer sur la forme des pores.

On remarque une augmentation du volume de gaz adsorbé dans le matériau hybride BMH2(40%). Cela peut être dû à l'intercalation du polymère d'ou l'augmentation de sa surface spécifique.

L'équation transformée BET est utilisée comme une équation de référence pour le calcul de la constante C et la quantité de matière (masse, volume ou nombre de mole) nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbat.

Les résultats d'adsorption d'azote obtenus sont exploités pour le calcul des surfaces spécifiques en appliquant la théorie de BET. Pour obtenir la surface spécifique de ces adsorbants, il faut d'abord trouver le domaine de pressions relatives dans lequel l'équation transformée BET est applicable [32, 84].



Dans le domaine  $0,05 \leq P/P_0 \leq 0,35$ , la représentation des données expérimentales dans le diagramme  $(P/P_0, 1/V_{ads} (P_0/P-1))$  est une droite (Figure IV.9) pour les deux matériaux. L'exploitation des pentes et des ordonnées à l'origine de ces droites nous permet d'accéder à la constante C et à  $V_m$ , afin de déduire la surface spécifique de chaque échantillon en appliquant l'équation III.5.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

**Tableau IV.4: Données du modèle BET**

Système	Pente	Ordonnée à l'origine	C	$V_m$ (cm <sup>3</sup> /g d'adsorbant)	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)
BM	0,0374	0,0003	125,667	26,525	111,54
BMH2(50%)	0,0267	- 0,0001	-260,5	38,445	167,686

D'après les résultats obtenus, il s'ensuit que les surfaces spécifiques des deux échantillons qui sont : 111,54m<sup>2</sup>/g pour BM et 167,686 m<sup>2</sup>/g pour BMH2(40%) présentent des écarts considérable

A la lumière de ces résultats, on déduit que le PEG 2000 est intercalée entre les feuillets de la bentonite [69,92], ce qui à permet l'écartement de ces dernières d'où l'augmentation de la surface spécifique, [120]. Ces résultats confirment ceux obtenus par la DRX.

## **IV.2. Application des matériaux hybrides (KH2, BMH2) dans l'élimination d'un colorant textile basique**

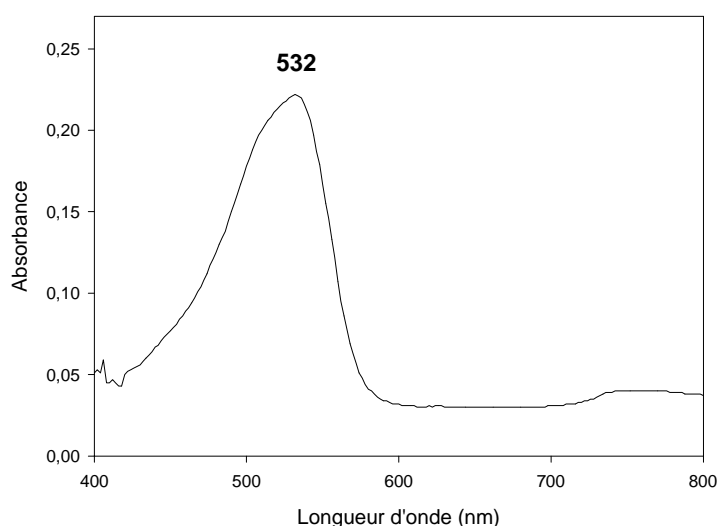
Au cours de cette partie, nous étudierons le comportement des deux hybrides : BMH2 et KH2 pour un taux de 40% élaborés ainsi que les argiles de référence K et BM à titre comparatif, vis-à-vis de l'adsorption du colorant rouge Asucryl, qui représente un polluant organique potentiel.

Dans un premier temps, nous étudierons l'influence de certains paramètres sur la quantité de colorant adsorbé par les quatre adsorbants.

Dans un deuxième temps, nous étudierons la cinétique d'adsorption du colorant par les quatre adsorbants, ainsi que la modélisation des isothermes d'adsorptions obtenues.

### IV.2.1. Etude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption du colorant

Pour mettre en évidence l'influence de certains paramètres susceptibles d'affecter le processus de l'adsorption, nous avons fait varier successivement la concentration initiale du colorant, le temps de contact, le pH initial de la solution et la masse d'adsorbant. Toutes les analyses ont été réalisées à une longueur d'onde  $\lambda = 532\text{nm}$ , qui correspond à la longueur d'onde maximale du colorant, obtenue par balayage automatique entre 400 et 800 nm (figure IV.9).



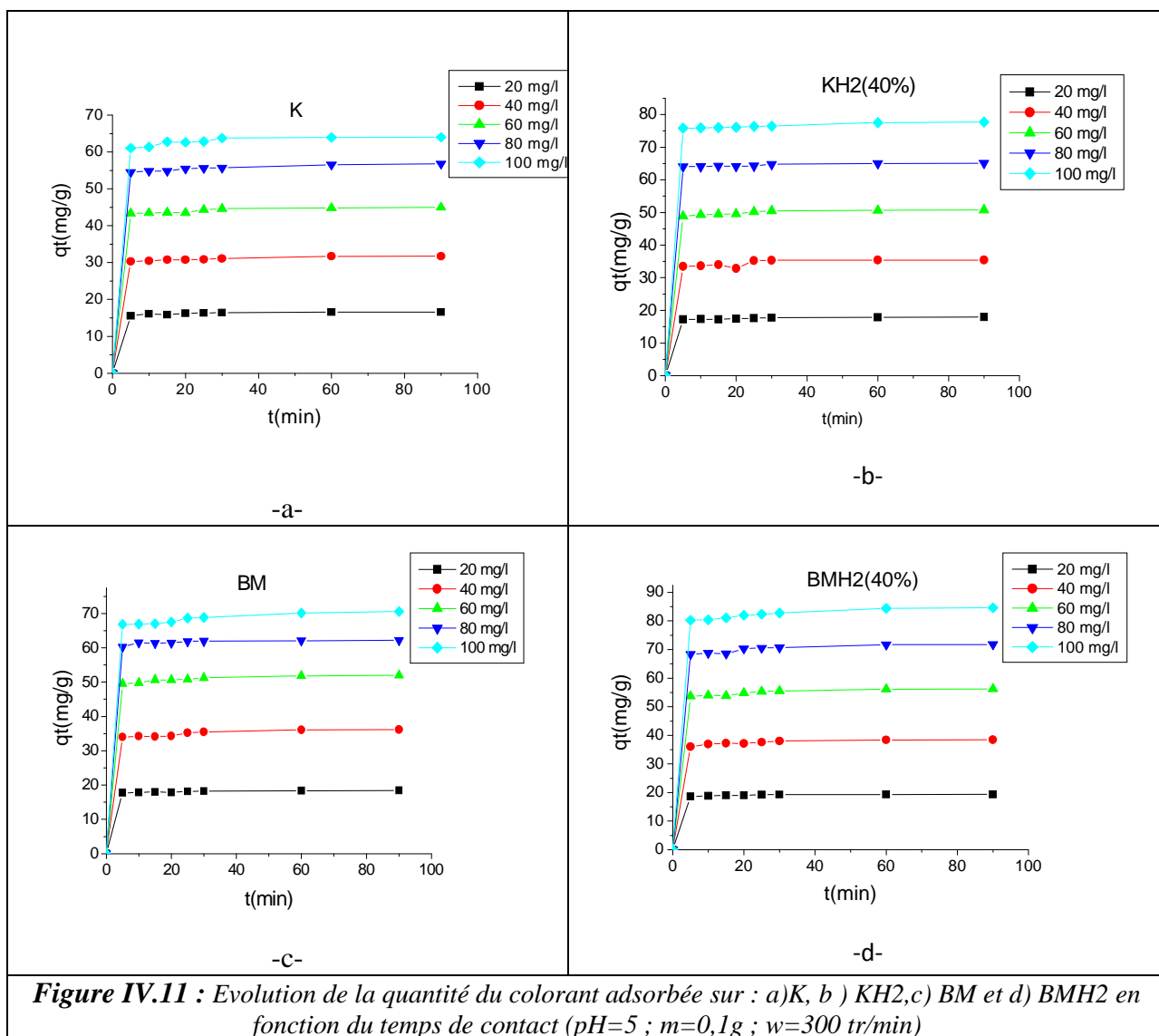
*Figure IV.10: Spectre d'absorption Visible du colorant basique.*

#### IV.2.1.1. Influence du temps de contact et de la concentration initiale

L'influence du temps de contact sur l'adsorption du colorant par les adsorbants constitue un premier paramètre incontournable, car il nous permet de déterminer la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre, et pour mieux cerner dans un premier temps l'existence d'une adsorption par les matériaux étudiés. On doit le fixer par la suite à une valeur optimale, afin de discuter les autres paramètres pour la suite de nos expériences.

L'étude a été réalisée pour des concentrations en colorant qui varie de 20 à 100 mg/l. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.10 (a, b, c et d)

qui illustrent l'évolution de la quantité du colorant adsorbée  $Q_t$ (mg/g) sur K, KH2, BM et BMH2, en fonction du temps de contact  $t$  (min).



L'analyse de ces courbes montre que la quantité du colorant adsorbé augmente rapidement pendant les premières minutes, puis tend à se stabiliser entre 10 et 90 minutes. Par ailleurs, la durée de contact au bout de laquelle l'équilibre est atteint est indépendante de la concentration initiale en colorant de la solution, soit pour les hybrides ou les argiles de références K et BM.

La cinétique d'adsorption rapide, constatée au début du processus, peut être interprétée par le fait qu'au début de l'adsorption le nombre de sites actifs disponibles à la surface des matériaux est important. Après un certain temps, le reste des sites vacants deviennent difficilement accessibles à cause de l'existence des forces de

répulsion entre les molécules du colorant adsorbées par les matériaux et celles qui se trouvent en solution [98].

Pour des concentrations égales, le taux d'élimination du colorant est meilleur en présence des hybrides BMH2 et KH2 comparée à celles des argiles Ket BM.

Ce résultat ne peut donc être attribué aux phénomènes d'intercalation du polymère PEG 2000 entre les feuillets de la bentonite et de la kaolinite.

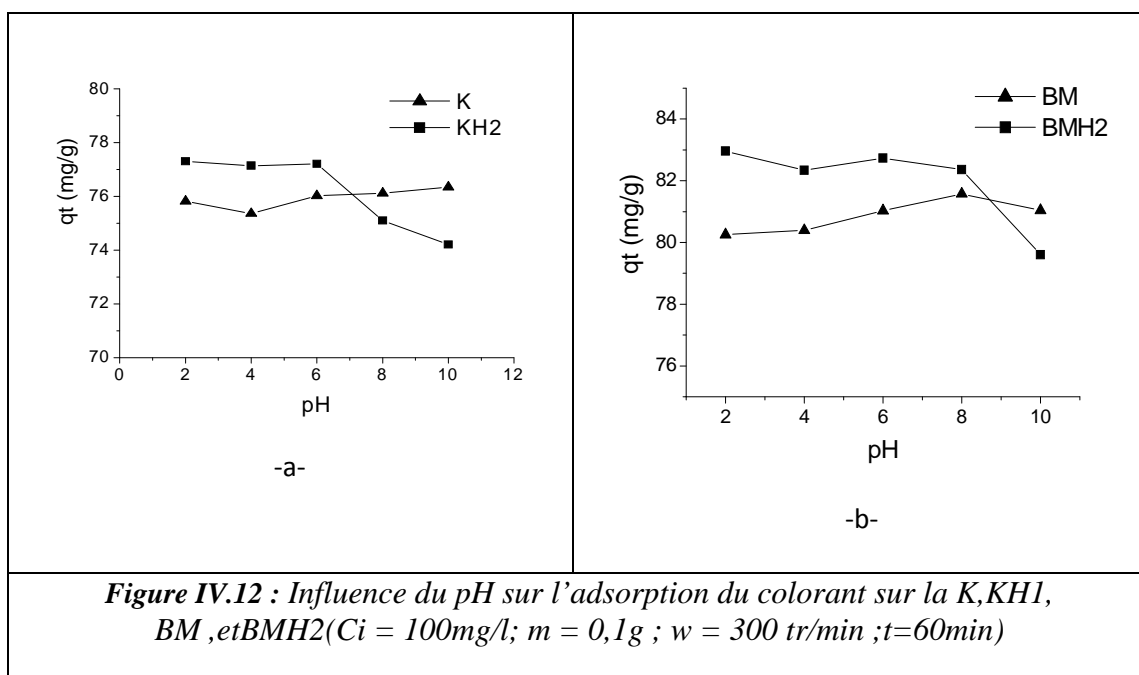
Vu la faible variation de la quantité adsorbée au-delà de 30 minutes de contact adsorbant - adsorbat pour les différents matériaux, nous avons choisi de fixer la durée des essais à 60 minutes afin de s'assurer que le phénomène de sorption du colorant est complet et que l'équilibre est bien atteint pour l'ensemble des échantillons [99 ,100].

#### IV.2.1.2. Influence du pH

L'effet du pH sur le procédé de déplacement du colorant par les adsorbants a été étudié par la mise en contact de 100 ml de la solution du colorant (100 mg/l) avec 0.1g de l'adsorbant.

La mise en contact des adsorbants (K, KH2, BM et BMH2) avec la solution du colorant, dont le pH varie de 2 à 10 dans nos expériences. Sa valeur est ajustée par l'addition de solutions de HCl (0.1N) ou de NaOH (0.1N).

Les résultats obtenus sont regroupés sur la figure VI.12



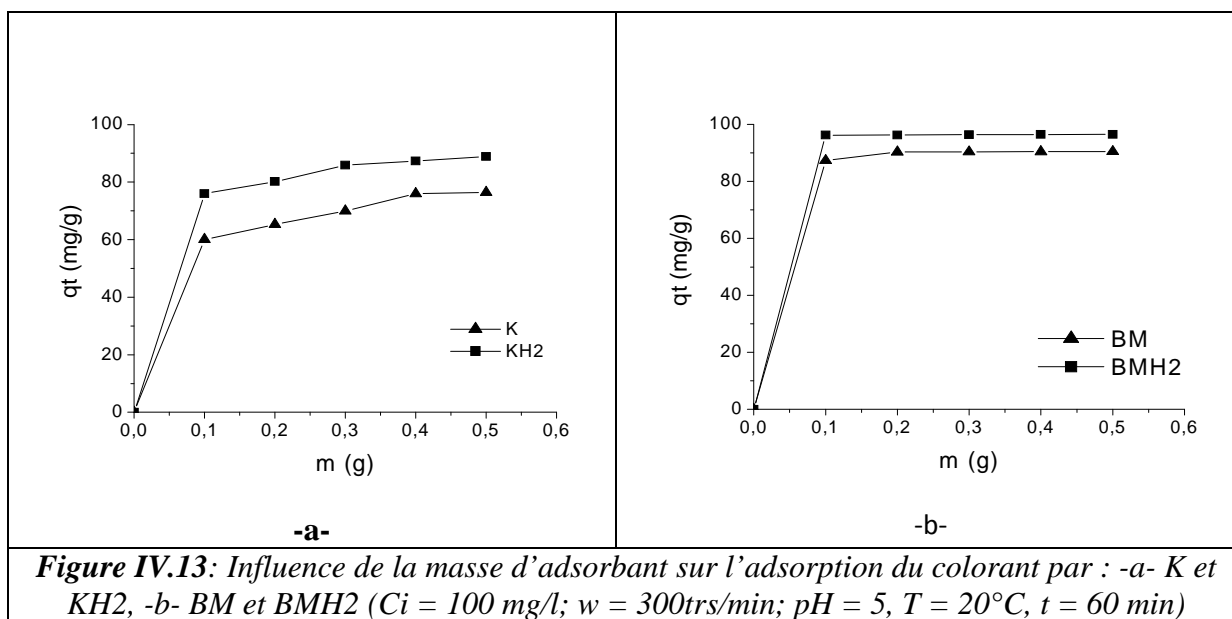
L'analyse des résultats de la Figure IV.12, montre que la capacité d'adsorption des matériaux dépend du pH de la solution, la quantité du colorant éliminée augmente avec l'augmentation du pH pour les argiles K et BM dans l'intervalle [4-8], par contre les valeurs diminuent pour les hybrides avec l'augmentation du pH dans l'intervalle [4-10].

On remarque que la grande quantité de colorant adsorbée pour K et B M été observée à pH égale à 8, alors que pour les hybrides, KH2 et BMH2, la quantité adsorbée optimale a été obtenue à pH égale à 6. Ces résultats peut donc être attribués à la nature des argiles, qui subit une déprotonation des OH des sites octaédriques plus favorable à un pH basique (8). Les sites chargés négativement attirent plus le colorant et favorisent l'adsorption des molécules de colorant sur l'argile brute. Tandis que pour les hybrides, l'intercalation du polymère exerce une attraction sur les cations  $H^+$  qui sont fixés par liaisons hydrogènes les groupements oxygénés du polymère. Ce qui rend favorable l'attraction exercée par l'adsorbant ainsi chargé sur le pôle ou le groupement électronégatif du colorant, qui renforce un mécanisme de chimisorption. On peut conclure que le domaine d'optimisation se trouve dans l'intervalle [4-7] et la quantité du colorant adsorbée sur BMH2 reste la meilleure par rapport à KH2, BM et K.

#### **IV.2.1.3. Influence de la masse d'adsorbant**

L'influence de la dose d'adsorbant sur la quantité de colorant adsorbé, a été étudiée par la mise en contact des solutions de colorant à une concentration initiale de 100mg/l avec des masses d'adsorbant qui varie de 0,1 à 0,5g.

Les résultats obtenus sont regroupés dans les figures IV.13 (a et b) qui représentent la quantité de colorant adsorbée en fonction de la masse d'adsorbant, pour les adsorbants K, KH2, BM et BMH2 :



L'analyse des deux figures montre que la quantité du colorant fixée sur l'adsorbant augmente en fonction de la masse de ce dernier, puis elle se stabilise après une masse donnée.

Il est également clair que pour la (figure IV.13-a), l'élimination totale du colorant est atteinte pour une masse d'adsorbant de 0,4g pour K et KH2, par contre pour BM et BMH2 cette quantité est atteinte avec une masse de 0,2g seulement.

L'augmentation de la quantité du colorant éliminée  $q_{\text{ten}}$  en fonction de la masse d'adsorbant est due à l'augmentation de la surface de sorption, et à la disponibilité d'un nombre important de sites d'adsorption [102].

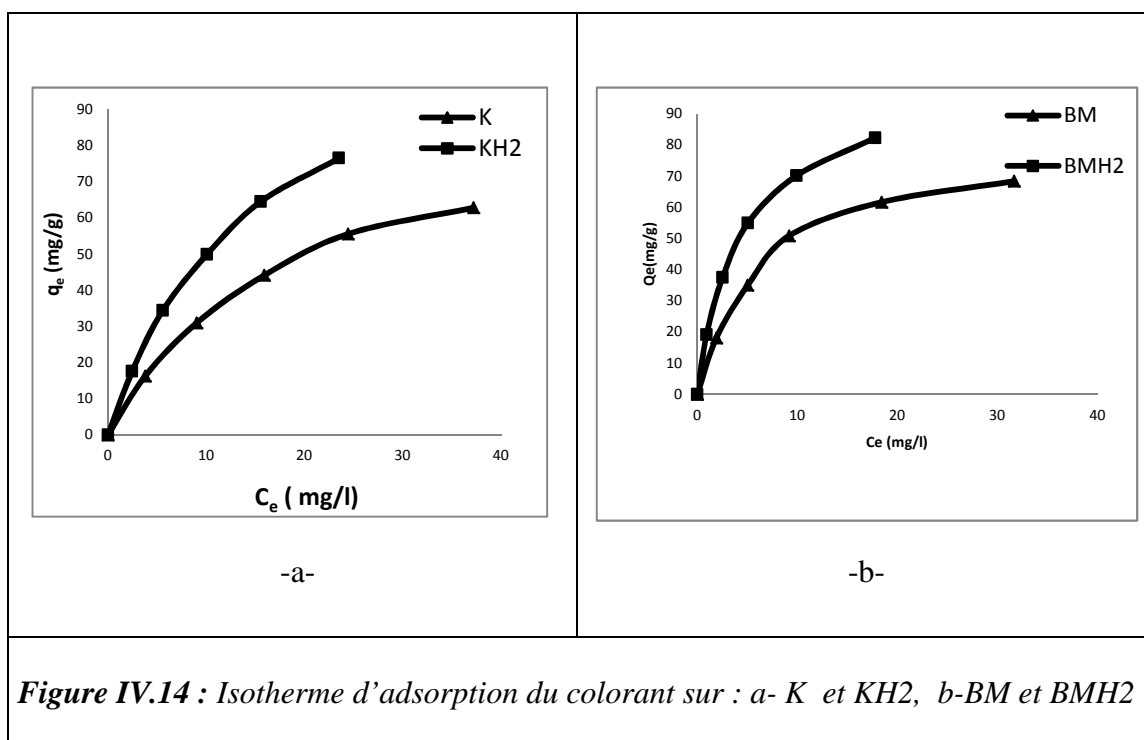
La différence de masse d'adsorbant qui nous permet d'avoir une élimination totale du colorant dans la solution peut être attribuée aux propriétés du kaolin, de la bentonite ainsi qu'à l'action chimique du polymère sur les hybrides [103].

#### IV.2.2. Isothermes d'adsorption

Pour compléter l'étude de l'adsorption du colorant sur les deux matériaux argileux (K, KH2, BM et BMH2), nous avons examiné l'isotherme d'adsorption à température ambiante ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ). D'une manière générale, une isotherme d'adsorption est la représentation à température constante de la quantité d'entités adsorbées à l'équilibre ( $q_{\text{eq}}$ ) sur un matériau en fonction de leur concentration en solution à l'équilibre  $C_{\text{eq}}$ .

### IV.2.2.1. Type d'isotherme d'adsorption

Dans le but de définir le type d'isotherme d'adsorption, nous avons représenté la quantité de colorant adsorbée à l'équilibre, en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre pour les quatre adsorbants. Les isothermes d'adsorption à température ambiante sont représentées sur la figure IV.14 et sont comparées aux modèles des isothermes d'adsorption selon la classification de Giles et al [104].



**Figure IV.14 :** Isotherme d'adsorption du colorant sur : a- K et KH2, b-BM et BMH2

La comparaison des isothermes d'adsorption du colorant sur la K et KH2 figure IV.14.a et sur la BM et BMH figure IV.14.b avec celles établie par Giles et al [105] montre que ces isothermes sont de type L répondant à un modèle de Langmuir. Ce type d'isotherme est généralement obtenu lorsque les molécules du soluté s'adsorbent à plat sur le solide et qu'il n'y a pas de compétition entre les molécules du solvant et du soluté pour l'occupation de sites d'adsorption[105].la compétition entre les molécules du solvant et du soluté pour l'occupation des sites d'adsorption est faible.

Cependant, les vitesses cinétiques représentées par les tangentes aux courbes à différents t, sont moins élevées pour les échantillons de kaolin que pour les échantillons de BM, bruts et hybrides. Ce qui montre que les cinétiques d'adsorption sont plus rapides pour les échantillons de bentonites hybrides.

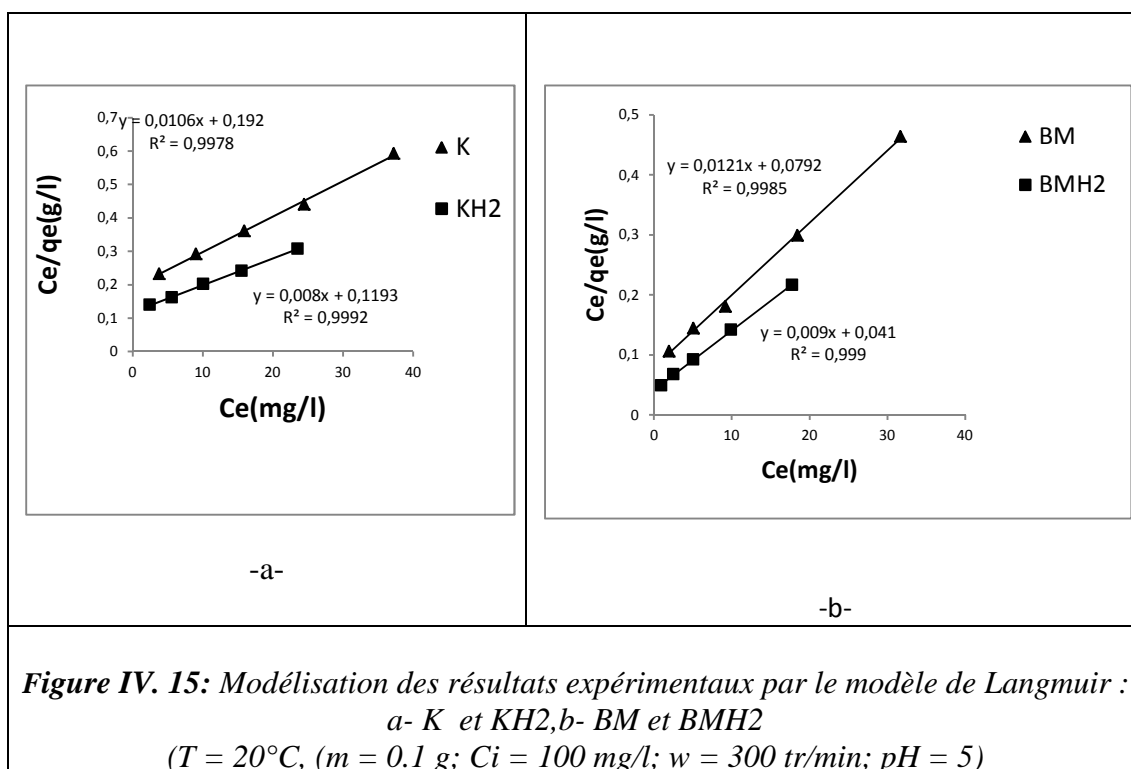
Les isothermes montrent des différences plus ou moins marquées, selon la nature de la Matrice adsorbante et de l'ion éliminé. Il paraît donc évident que l'origine du matériau influe sur sa capacité d'adsorption. Au vu des isothermes obtenues, nous constatons une meilleure affinité du colorant vis-à-vis les quatre adsorbant et plus particulièrement les hybrides KH2 et BMH2.

#### IV.2.2.2 Modélisation des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont importantes pour la description d'une interaction entre les molécules d'adsorbant et la surface d'adsorbant. Par conséquent, les modèles de Langmuir et de Freundlich, présentés dans le chapitre I, sont les plus utilisés pour modéliser les résultats expérimentaux, concernant l'adsorption en système batch du colorant basique par les adsorbants argileux [106].

##### IV.2.2.2.1. Modèle de Langmuir

La figure VI.15 montre la linéarisation des données expérimentales ( $C_e/q_e = f(C_e)$ ) Obtenues lors de l'adsorption du colorant par les adsorbants.



Le tableau IV.5 regroupe les valeurs des paramètres de l'équation de Langmuir pour l'adsorption du colorant par la K, KH2, BM et BMH2, calculés à partir des



pentés et ordonnées à l'origine des droites observées sur les graphiques de la figure IV.15

**Tableau IV.5:** Valeurs des constantes de Langmuir

Adsorbant	T (°C)	$q_{\max}$ (mg/g)	$K_L$ (l/mg)	$R_L$					$R^2$
				20mg/l	40mg/l	60mg/l	80mg/l	100mg/l	
K	20	83,33	0,055	0,475	0,312	0,232	0,185	0,153	0,997
KH2	20	111,11	0,067	0,969	0,980	0,985	0,988	0,990	0,999
BM	20	94,34	0,152	0,248	0,141	0,099	0,076	0,062	0,998
BMH2	20	125	0,220	0,186	0,102	0,071	0,054	0,987	0,999

D'après les résultats du tableau IV.4, on déduit que les valeurs des coefficients de corrélation obtenues, à partir de l'expression de Langmuir linéarisée, mettent en évidence que l'adsorption du colorant (Rouge Asucryl) obéit au modèle de Langmuir dans le cas de tous les matériaux adsorbants, ceci veut dire que les adsorbants (K etKH2,BMetBMH2) vérifient les hypothèses de Langmuir, à savoir :

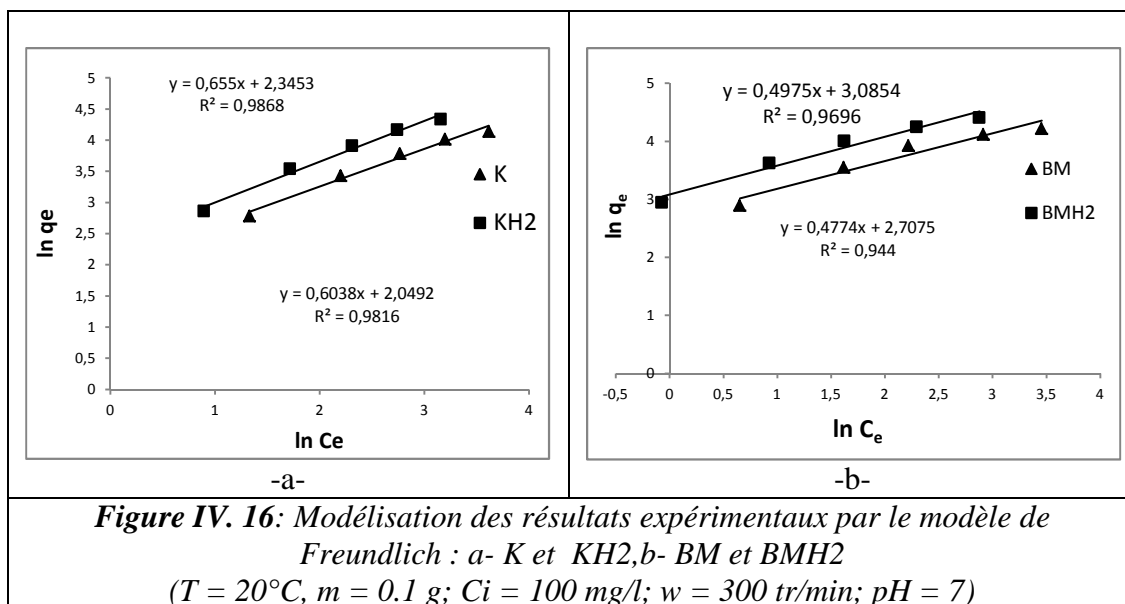
- Les sites d'adsorption à la surface sont tous énergiquement équivalents ;
- Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule ;
- L'adsorption se fait en monocouche ;
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Les valeurs de  $R_L$  sont comprises entre 0 et 1, ce qui signifie que l'adsorption du colorant sur les deux adsorbants est favorable [107].

Une meilleure efficacité des hybrides KH2 et BMH2 comparativement au kaolin K et BM respectivement est observée. Ce qui est d'ailleurs confirmé par les valeurs de  $q_m$  calculées en utilisant le modèle de Langmuir [108].

**IV.2.2.2.2. Modèle de Freundlich**

La linéarisation des isothermes par le modèle de Freundlich pour les adsorbants(K , KH2 ,BM et BMH2) est représentée sur la figure IV.16(-a,-b-) respectivement.



L'équation de Freundlich décrit les systèmes hétérogènes et l'adsorption réversible, qui n'est pas limitée à la formation d'une couche unitaire complète[109]. On peut voir sur le tableau IV.6, que les coefficients de corrélation pour les isothermes de Freundlich sont proches mais inférieurs à ceux obtenus pour l'expression de Langmuir.

Ainsi, l'isotherme de Freundlich ne peut pas être totalement rejetée dans les études d'équilibre.

A partir des pentes et ordonnées à l'origine, on a déterminé les paramètres  $K_F$  et  $1/n$ . Ces résultats ainsi que les coefficients de corrélation sont reportés dans le tableau IV.6

**Tableau IV.6:** Valeurs des constantes de Freundlich

Adsorbant	T (°C)	$K_F$	n	1/n	$R^2$
K	20	7,762	1,656	0,604	0,981
KH2	20	10,436	1,527	0,655	0,986
BM	20	14,984	2,096	0,477	0,944

BMH2	20	21,867	2,012	0,497	0,969
------	----	--------	-------	-------	-------

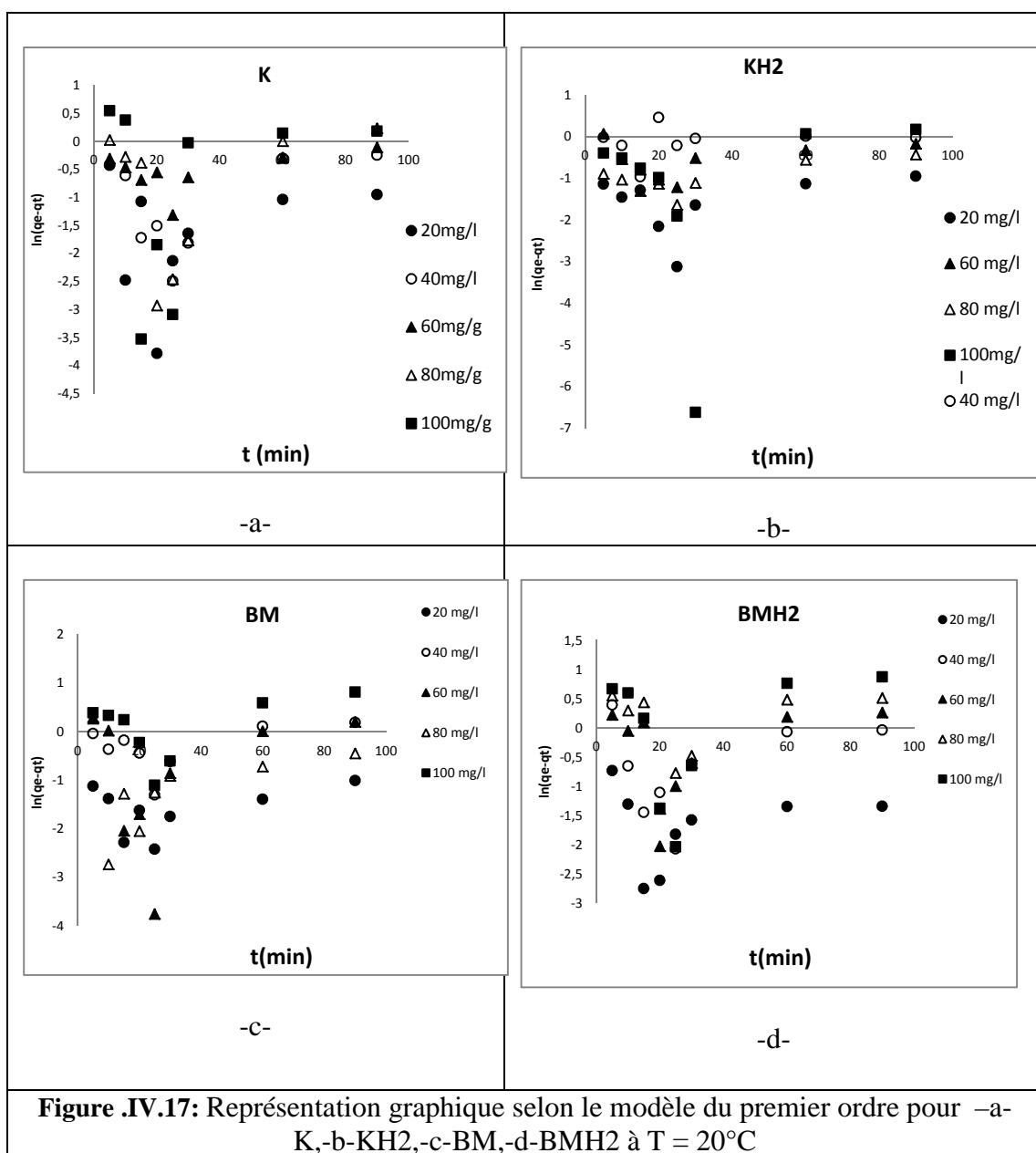
D'après les valeurs du paramètre d'intensité  $1/n$ , qui indiquent la déviation de l'isotherme d'adsorption de la linéarité. Lorsque  $n = 1$ , l'adsorption est linéaire, c'est-à-dire que les sites sont homogènes et qu'il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées. Lorsque  $1/n < 1$ , l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent. Lorsque  $1/n > 1$ , l'adsorption n'est pas favorable, les liaisons d'adsorption deviennent faibles et la capacité d'adsorption diminue [110]

#### IV.2.2.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Les isothermes d'adsorption permettent d'étudier le comportement à l'équilibre des molécules du colorant et de recueillir des renseignements sur les réactions mises en jeu lors de l'adsorption, il s'avère nécessaire d'étudier également les cinétiques des réactions afin de déterminer le temps nécessaire pour atteindre cet équilibre. C'est, en effet, un paramètre indispensable dès lors que l'on veut utiliser le système à plus grande échelle, notamment dans un cadre industriel.

#### IV.2.3.3 Modèle cinétique du premier ordre (équation de Lagergren)

La modélisation des résultats expérimentaux d'adsorption du colorant basique sur les adsorbants par le modèle cinétique de premier ordre, pour les différentes concentrations à  $T = 20^\circ\text{C}$  sont représentés sur les figures IV.17-a-, -b-, -c-, -d-, qui correspondent à K, KH2, BM et BMH2.

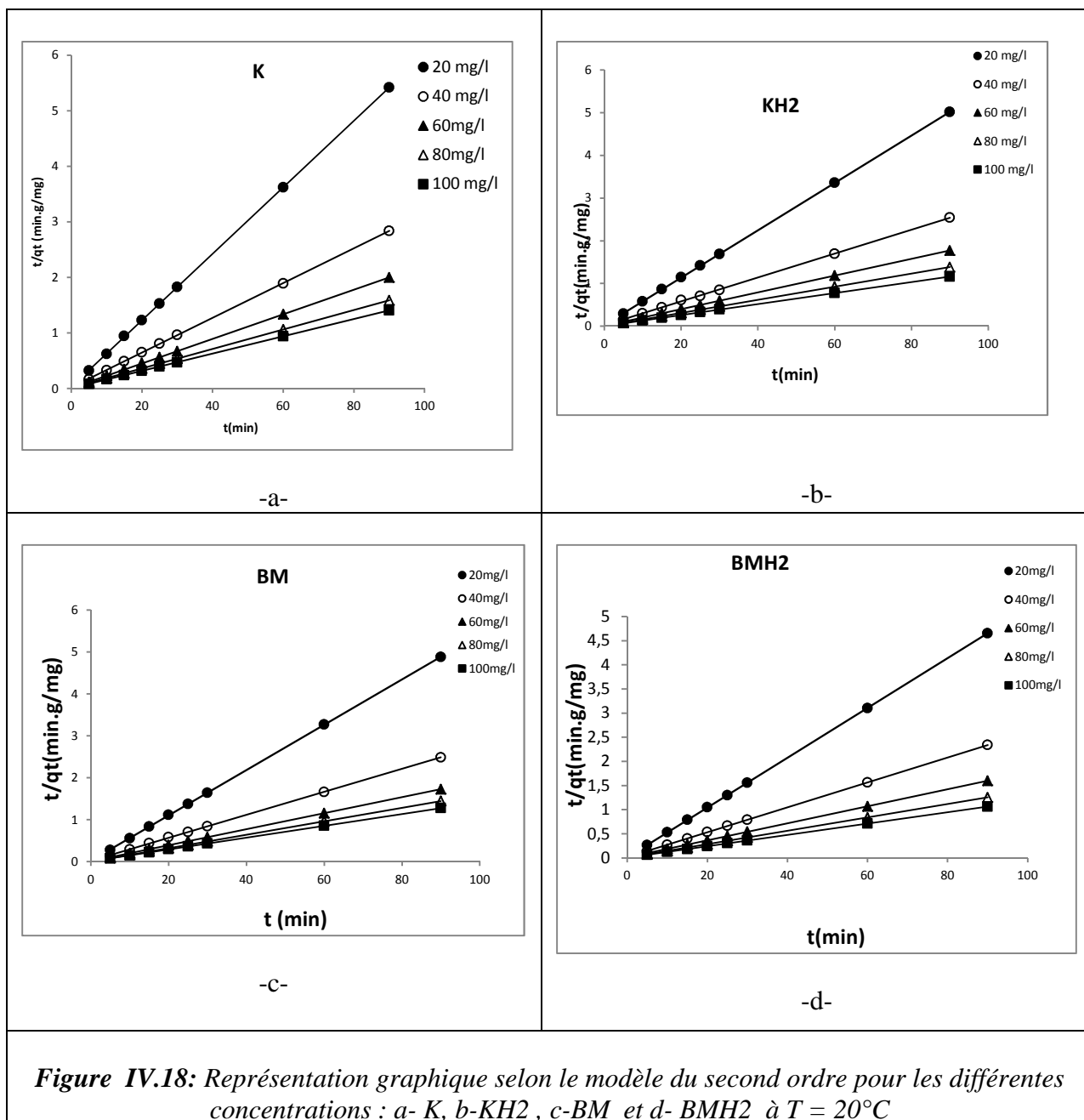


Les points de la figure ci-dessus ne correspondent pas au tracé d'une droite, ce qui indique que le modèle cinétique du premier ordre utilisé n'est pas applicable dans ce cas. Par conséquent, la cinétique d'adsorption n'est pas du premier ordre.

#### IV.2.3. 4. Modèle cinétique du second ordre

De même, la linéarisation des résultats expérimentaux d'adsorption du colorant sur les adsorbants à différentes concentrations initiales à T = 20°C par le

modèle de seconde ordre, sont tracés sur les figures IV.18-a,-b,-c,-d-) correspondent à K, KH2, BM et BMH2.



L'ensemble des courbes  $t/q$  en fonction du temps (figure IV.18) sont des droites qui ne passant pas par l'origine. La pente de ces droites nous permet de déduire la constante de vitesse ( $k_2$ ) de second ordre.

Les résultats obtenus pour différentes concentrations initiales sont regroupées dans le tableau IV.7.

**Tableau IV.7 :** Constantes de vitesse  $k_2$  et quantités adsorbées à l'équilibre ( $q_e$ ) du colorant sur les adsorbants.

Adsorbant	Concentration (mg/l)	$K_2$ (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	$q_{e\text{ cal}}$ (mg/g)	$q_{e\text{ exp}}$ (mg/g)	$R^2$
K	20	0,116	16,949	16,222	1
	40	0,032	32,258	30,965	1
	60	0,016	45,455	44,094	1
	80	0,0096	58,824	55,543	1
	100	0,0075	66,667	62,785	1
KH2	20	0,112	18,182	17,552	1
	40	0,044	35,714	34,422	0,999
	60	0,0516	52,632	49,918	1
	80	0,075	66,667	64,460	1
	100	0,036	83,333	76,488	1
BM	20	0,124	18,519	18,081	1
	40	0,034	36,496	34,951	0,9999
	60	0,036	52,356	50,811	1
	80	0,078	62,5	61,576	1
	100	0,0186	70,922	68,306	0,9999
BMH2	20	0,1849	19,380	19,067	1
	40	0,0456	38,610	37,469	1
	60	0,0330	56,497	54,929	1
	80	0,0261	71,942	70,069	1
	100	0,0173	85,470	82,210	1

D'après les résultats mentionnés sur le tableau IV.18, on remarque que les coefficients de corrélation des droites  $\frac{q_t}{t} = f(t)$  sont supérieurs à 0.99, et les quantités de colorant adsorbées à l'équilibre, calculées à l'aide du modèle du second ordre sont très proches des valeurs observées expérimentalement.

Ces résultats expérimentaux suggèrent que le modèle du second ordre se révèle le plus adapté pour décrire notre phénomène, relatif à l'adsorption du colorant sur les deux matériaux argileux [111]

#### IV.2.4. Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire

L'étude du modèle de diffusion intra-particulaire est définie par le tracé des courbes  $q_t$  en fonction de  $t^{1/2}$  qui a été proposé par Weber et Morris. Il s'exprime comme suit :

$$q_t = K_d t^{0.5} + C$$

Avec :

$K_d$  : constante de diffusion intraparticulaire ;

$C$  : constante liée à l'épaisseur de la couche limite.

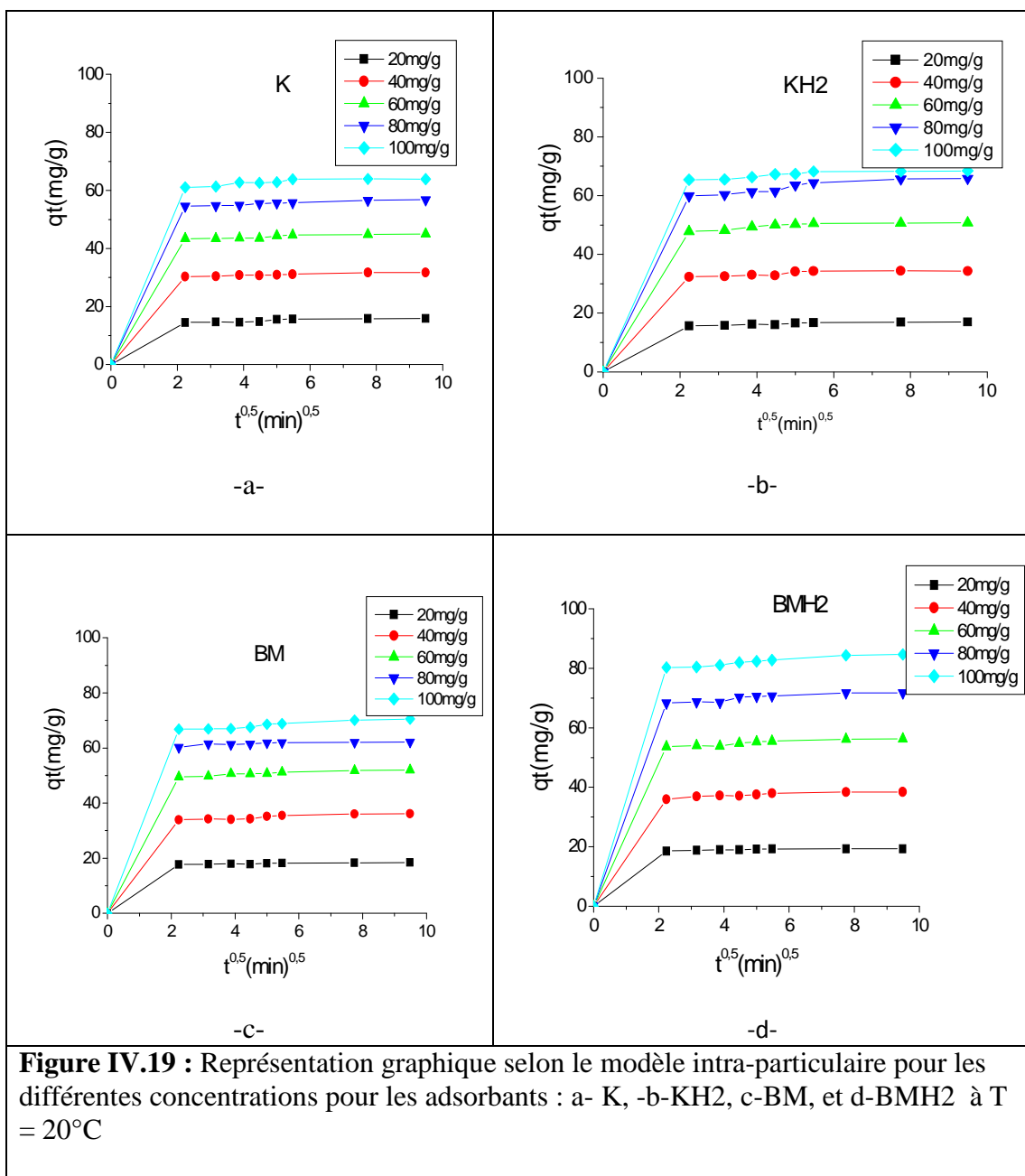
Si la représentation de la quantité adsorbée  $q$  en fonction de  $t^{0.5}$  donne une droite passant par l'origine, la diffusion intraparticulaire est l'unique étape limitante du processus d'adsorption. Dans le cas contraire, la diffusion intraparticulaire n'est pas la seule étape limitante et d'autres mécanismes influents sur la cinétique d'adsorption. C'est le cas des systèmes étudiés.

Les figures IV.19.a et IV.19.b représentent les cinétiques d'adsorption du colorant sur les différents matériaux testés selon le modèle, pour les différentes concentrations initiales à 20 °C.

Toutes ces figures, quel que soit l'adsorbant, présentent deux segments de droite. Le premier segment est relatif à la diffusion du soluté dans les pores des matériaux tandis que le second correspond à l'établissement d'un équilibre.

La déviation des droites obtenues par rapport à l'origine, pour les différents systèmes d'adsorption, représente l'effet de la diffusion à travers l'épaisseur du film entourant les particules des adsorbants testés.

Ces résultats montrent que la cinétique est régie par la diffusion intraparticulaire et qui signifie que l'adsorption des molécules du colorant se fait sur la surface interne des matériaux. Ceci confirme que l'intercalation du Polymère PEG2000 se fait surtout sur les sites d'adsorption de la surface interne des grains de bentonite et de kaolin, qui s'échangent avec les molécules du colorant.





## **Conclusion**

## Conclusion

Le travail qui a été réalisé sur l'élaboration des matériaux hybrides de kaolin ou Bentonite/PEG, avait pour but l'amélioration de la capacité d'adsorption des argiles naturelles.

Pour cela, nous avons opté pour une modification des argiles de base par un polymère, et son application pour l'élimination d'un micropolluant organique; le colorant textile basique appelé Rouge Asucryle.

Pour mettre en évidence les modifications du kaolin et de la bentonite, en hybrides (KH1, KH2, BMH1, BMH2), par l'intercalation du polymère dans les galeries de la kaolinite et de bentonite, différentes techniques de caractérisations ont été appliquées, ainsi les résultats obtenus ont montré que:

L'analyse granulométrique a montré le diamètre moyen des particules est de 0,056mm pour la bentonite et 0,042mm pour le kaolin.

Les poudres des échantillons présentent:

### ➤ *Diffractogrammes X*

- Les diffractogrammes X des hybrides : KH1, KH2, BMH1 et BMH2 nous montre une diminution de l'intensité des pics les plus caractéristiques à  $2\theta=12,31^\circ$  et à  $5,87^\circ$ , attribués respectivement à la kaolinite et la bentonite. Ceux-ci correspondent au plan de diffraction (001), et relatifs à des distances basales  $d_{001}$  de  $7,15\text{Å}$  pour la kaolinite et de  $15,05\text{Å}$  pour la bentonite.

- On remarque qu'il y a l'augmentation progressive de la distance inter lamellaire avec le rehaussement du taux de polymère de 10% à 40%, ce qui met en évidence l'intercalation du PEG dans l'espace inter foliaire. Ceci est dû à l'organisation des chaînes hydrocarbonées dans l'espace inter-feuillets de l'argile.

- Les résultats dépendent aussi de la différence du poids moléculaire des deux polymères. Plus le poids moléculaire est faible plus la chaîne est moins longue, plus le polymère s'intercale dans l'espace interfeuille. L'ajout du PEG1000 a provoqué une diminution des intensités du pic de la kaolinite ( $2\theta=12,31^\circ$ ) et leur disparition, à cause de l'exfoliation et du délaminage des cristaux de kaolinite et de bentonite.

➤ **FTIR** : cette analyse montre que ce traitement a provoqué des modifications de l'aspect et des intensités des bandes OH à  $3400-3800\text{ cm}^{-1}$ , correspondant aux élongations des groupements OH des sites octaédriques.

-l'apparition et l'augmentation de l'intensité des bandes de vibration des CH à  $3000-2800\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées au polymère PEG intercalé dans les argiles.

### ➤ **Analyse de BET**

La surface spécifique de l'hybride BMH2 estimée à  $167,686\text{ m}^2/\text{g}$  est nettement supérieure à celle de la bentonite naturelle qui est seulement de  $111,54\text{ m}^2/\text{g}$ .

Pour l'optimisation du procédé, nous avons fait varier la concentration initiale du colorant, le temps de contact, le pH de la solution et la masse de l'adsorbant, pour des taux de polymère qui se situent dans l'intervalle [20% - 40 %].

Les résultats obtenus montrent que:

- L'équilibre est atteint au moins de 30 min de temps de contact adsorbant-colorant.
- La quantité du colorant adsorbée augmente avec celle de la concentration initiale en soluté. La valeur optimale est de 100mg/L.
- la capacité d'adsorption des matériaux dépend du pH, le taux d'élimination du colorant augmente avec la valeur du pH.
- la quantité du colorant adsorbée augmente en fonction de la masse de l'adsorbant, et la valeur optimale est de 0,1g. On remarque aussi qu'elle dépend du type d'adsorbant.
- L'application du modèle cinétique a montré que le processus d'adsorption du colorant sur les deux adsorbants argileux suit une cinétique de deuxième ordre.
- Les isothermes d'adsorption du colorant basique, réalisées sur les différents adsorbants (K, KH2, BM, BMH2) sont de même type L. Ce qui montre que les molécules de ce colorant s'adsorbent à plat.
- La comparaison des deux modèles d'adsorption de Langmuir et de Freundlich, montre que les deux sont validés. Mais c'est le premier modèle qui répond le plus à la cinétique d'adsorption, avec un coefficient de régression maximal de l'ordre de 0,999.
  
- Les valeurs des capacités de recouvrement  $q_{\max} = 125\text{mg/g}$ , montrent que la valeur maximale est obtenue pour la bentonite modifiée BMH2. Ce qui confirme que c'est le meilleur adsorbant pour ce polluant organique.

## ***Perspectives***

Ce travail ouvert d'autres horizons, qui pourraient être approfondis et complétés par une recherche comprenant:

- L'étude des paramètres du procédé de synthèse tels que: la vitesse d'agitation, l'effet de la température et le temps de la réaction de synthèse de l'hybride argile-PEG.
- L'utilisation d'autres polymères pour la synthèse d'un hybride encore plus performant
- Utilisation d'autres méthodes de synthèse d'hybrides telle que la polymérisation in situ, ou bien opter pour une élaboration par voie sèche qui consiste à mélanger l'argile, et le polymère à différents taux.
- Application des matériaux hybrides dans autres domaines (adsorption des métaux lourds)



## **Références bibliographiques**

**Références bibliographiques**

- [1] **eaux conG. MILLOT**. Géologie des argiles, Tome1, Masson1954.
- [2] **G. MILLOT**, Géologie des argiles, Tome1, Masson1954.
- [3] **O. BOURAS**, « Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: Synthèse et Caractérisation », Thèse doctorat Université de Limoges, Janvier (2003).
- [4] **M. J. BINETTE**, « Nouveaux matériaux nano composites dérivés des poly silicates lamellaires », thèse de doctorat, Université d'Ottawa, (1999).
- [5] **Tessier-Doyen**, thèse de doctorat. Etude expérimentale et numérique du comportement thermomécanique de matériaux réfractaires modèles, 2003, Université de Limoges.
- [6] **G. Férey**, Les solides nanoporeux, des matériaux multifonctionnels, La lettre de l'Académie des sciences N°23 (2008) 3-9.
- [7] **F.GRIDI-BENNADJI**, Thèse de doctorat, Université de Limoge (2007).
- [8] **J. GAOMBALET**. Thèse de Doctorat, l'Ecole Polytechnique, (2004).
- [9] **Nevila JOZJA**, thèse doctorat, L'UNIVERSITÉ D'ORLÉANS, Juin (2003).
- [10] **Adel Benchabane**, T doctorat, l'Université Louis Pasteu Strasbourg I, novembre (2006).
- [11] **G. MILLOT**, «Géologie des argiles», Edition Masson et Cie Paris (1964).
- [12] **N. MARTY**, Thèse doctorat, université Louis Pasteur Strasbourg (2006).
- [13] **Fatima Zohra AZZOUZ, MÉMOIRE DE MAGISTER**, université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen Algérie, (2006).
- [14] **Mohammad KONESHLOO**, thèse doctorat, Docteur de l'Ecole des Mines de Paris, novembre (2007).
- [15] **C. BICH**, Tthèse doctorat, l'Université de Lyon, (2005).
- [16] **M . KONESHLOO**, TD, Ecole des Mines de Paris, (2007).
- [17] **K. KOFFI LEON**, thèse de doctorat, Université de Limoges (2006).
- [18] **J.L .HOLM**, Phys. Chem, N° 3, pp.1362-1365. (2001).
- [19] **S. CHANDRASEKHA, S. RAMASWAMYR**, Vibrational Spectroscopy, Vol 43, pp 366–379. (2007).
- [20] **I. WILSON**, « Engineered Kaolin », IM , Industrial Mineral (Oct.2006), pp.36-42.
- [21] **E.GALAN, P.APARICO, I»** Vol. 3, N° 2, p. 59-75. (1994).
- [22] **H.MURRAY**, (1999), pp. 39-49.
- [23] **Jad WAKIM**, Thèse doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, (2005).
- [24] **H.BELKACEMI**, thèse de Doctorat, Université A. Mira de Béjaia (2007).
- [25] **S. Paumier**, Thèse doctorat, Université de poitiers (2007).
- [26] **A. Benchabane**, Thèse doctorat, Université de Louis Pasteur – Strasbourg I (2006).

- [27] **W.T. TSAI, Y.M. Chang, C.W. LAI, C.C. LO**, « Adsorption of ethyl violet dye in aqueous solution by regenerated spent bleaching earth», *Journal of Colloid and Interface Science* 289 (2005) 333–338.
- [28] **M. MANA, M. S. OUALI, L.C. DE MENORVAL**, «Removal of basic dyes from aqueous solutions with a treated spent bleaching earth», *Journal of Colloid and Interface Science* 307 (2007) 9–16.
- [29] **W.T. TSAI, Y.M. Chang, C.W. LAI, C.C. LO**, « Adsorption of basic dyes in aqueous solution by clay adsorbent from regenerated bleaching earth», *Applied Clay Science* 29 (2005) 149– 154.
- [30] **K. HUNGER**, «Industrial dyes: chemistry, proprieties, applications», Edition: WILEY-VCH (2003).
- [31] **N. BARKA**, « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté», Thèse doctorat, Université IBN ZOHR AGADIR (2008).
- [32] **J. J. DONZE**, « Colorants textiles », *Technique de l'Ingénieur* K350.
- [33] **W. T. TSAI, C. Y. CHANG, C. H. ING, C. F. CHANG**, «Adsorption of acid dyes from aqueous solution on activated bleaching earth», *Journal of Colloid and Interface Science* 275 (2004) 72–78.
- [34] **N. AZBAR, T. YONAR, K. KESTIOGLU**, «Comparison of various oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal form a polyester and acetate fiber dyeing effluent », *Chemosphere* 55 (2004) 35-43.
- [35] **TERCHI SMAIL**, (2009).
- [36] **R.E. Treybal**, *Mass transfert operation*, 3ème édition, Mc graw – Hill Book Company, 1984.
- [37] **L. Marcos**, Thèse doctorat, Ecole polytechnique de l'université de Nantes, 2001.
- [38] **SLASLI M**, Thèse de doctorat, université de Neuchâtel, Suisse, (2002).
- [39] **SLASLI M**, (2002).
- [40] **Laurtrelle, S.** Thèse de doctorat, université de Limoge, France, (2004).
- [41] **Rouquerol F et coll**, *Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. Techniques de l'Ingénieur*, P1050.
- [42] **A. Dąbrowski**, *Chemosphere*, 58(2005)1049-1070.
- [43] **Mohit R. Sunkersett**, *Technique d'ingénieur. Opération unitaire JB 2, J 2730*, (2008).
- [44] **A. Dąbrowski** , 58(2005)1049-1070.

- [45] **A. Dąbrowski, P. Podkościelny, Z. Hubicki, M. Barczak.** Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review. *Chemosphere*, 58(2005)1049-1070.
- [46] **Boudrahem F,** Contribution à l'étude de l'adsorption des ions pb (+II) par des charbons actifs dans un réacteur agité fermé, thèse de magistère, université de Bejaïa, Algérie. (2006).
- [47] **V. C. SRIVASTAVA, M. M. SWAMY, I. D. MALL, PRASAD, I. M. MISHRA,** «Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics», *Colloids and surfaces A: Physicochemical Engineering. Aspects* 272 (2006) 89-10495.
- [48] **N. KANNAN, M. M. SUNDARAM,** « Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons: a comparative study», *Dyes and Pigments* 51 (2001) 25-40.
- [49] **L. LIAN, L. GUE, C. GUE,** « Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Ca-bentonite», *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 126-131.
- [50] **Mahmood Iram,** Chen Guo. *Journal of Hazardous Materials*, 181 (2010) Pages 1039-1050.
- [51] **Grégorio Crini, Harmel Ndongo Peindy.** Adsorption of C.I. Basic Blue 9 on cyclodextrin-based material containing carboxylic groups. *Dyes and Pigments*, 70(2006) 204-211.
- [52] **Carmen MANOLE C,** Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). Thèse doctorat, institut national polytechnique de Toulouse, France, (2007).
- [53] **Carmen MANOLE C,** France, (2007).
- [54] **Alok Mittal, Dipika Kaur, Jyoti Mittal.** Batch and bulk removal of a triarylmethane dye, Fast Green FCF, from wastewater by adsorption over waste materials. *Journal of Hazardous Materials*, 163 (2009) 568-577.
- [55] **A. TALIDI,** « Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée», Thèse doctorat, Université Mohammed V-AGDAL Rabat (2006).
- [56] **I. I. SALAM, T. J. BANDOZ,** « Roll of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbon», *Journal of Colloid and interface science* 264 (2005) 37-312.
- [57] **M. BABANE,** « Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption», Edition Elsevier Paris (2000).
- [58] **Michel Fontanille,** édition Dunod, Paris (2002), P 4, 21-23, 35, 277.
- [59] **C. Zhong,** *Journal of Applied Physics* Vol. 45, No. 4A, P. 2722–2725, (2006).
- [60] **H. Von Berlepsch,** *J. Phys. D: Appl. Phys.* 18, P.1155-1170, (1985).
- [61] **P. Combette, I. Tome (I),** édition Hermann, Paris (2005), P 6, 30, 36, 216.



- [62] **I. Teraoka**, Polymer Solutions: An introduction to physical properties; Wiley Interscience; 1-10 (2002).
- [63] **J. Champetier**, chimie macromoléculaire, Tome (I), édition Hermann (1972).
- [64] **J. Champetier**,), Edition Hermann (1972), P 27,128 136, 138, 139, 141, 146, 147.
- [65] **D. Ausseur**, **Technique d'ingénieur**, P 1, 5, 51, 52, 57.
- [66] **Hoekstra H. D**, Spoormaker J. L., Breen J., Audouin L., Verdu J. UVexposure of stabilized and non stabilized HDPE films: physico-chemical characterisation. Polym. Degrad. Stab. Vol 49 (1995) 251-262.
- [67] **Mr BOUREGHDA HICHEM**, MEMOIRE du MAGISTER, UNIVERSIT HADJ LAKHDAR – BATNA , (2006).
- [68] **A.F.GOURGUES-LORENZON**, Collection de l'école des mines de Paris, Ed (2006).
- [69] **J.JABBOUR**, II(2007).
- [70] **N.G SALLEH , H.GLASAEI, R.MEHNET** (2002).
- [71] **C. BICH**, TD, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. (2005).
- [72] **CAILLERE**, Tome 2, 2ème E d,(1982) .
- [73] **A .GAUDON**, Université de Limoges, (2005).
- [74] **BOURGIGOT**, Journal of Polymer Science: part B: Polymer Physics, Vol. 41, N. 24, 3188-3213, December 15 (2003).
- [75] **M.MINET JEROME**, TD,(2003)
- [76] **S.BRUZAUD Université de Bretagne-Sud(2006)**
- [77] **M.W .LERTWIMOLNUN** , TD(2006).
- [78] **A.F.GOURGUES-LORENZON**, « Matériaux pour l'ingénieur», Collection de l'école des mines de Paris, Ed (2006).
- [79] **J .P.MERCIER, G. ZAMBELLE**, «Introduction à la science des matériaux»,3<sup>ème</sup> Edition
- [80] **GRL K. HUNGER**, «Industrial dyes: chemistry, proprieties, applications», Edition: WILEY-VCH (2003).
- [81] **D.MERABET, H.BELKACEMI**, « Caractérisation du kaolin de Tamazert et valorisation des sous produits » , rapport scientifique final, université A.Mira-Bejaia ,(2002).
- [82] **D.MERABET**, Cours post-graduation 1ere années, génie des procédés, 2006.
- [83] **N.BOUZIDI**, « Caractérisation et valorisation des sous produits du kaolin de Tamazert», Mémoire Magister, Université A . Mira de Béjaia (2006).
- [84] **BAGHDAD. BENSTAALI** , «Méthodes et techniques d'analyse physique», 1ere Edition , (2003).

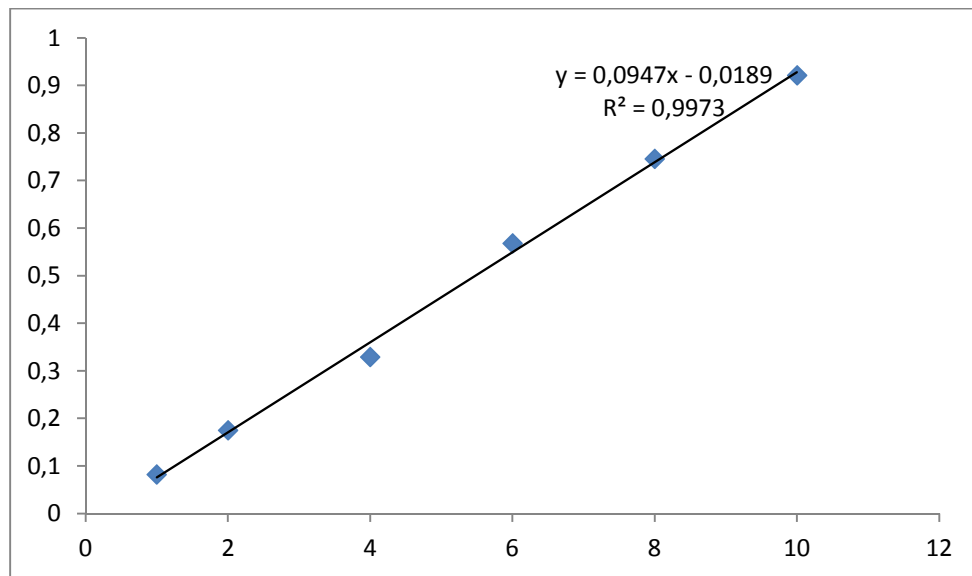
- [85] **M.HESSE, H. MEIER, B. ZEEH**, « Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique», Edition Masson (1997).
- [86] **BAGHDAD. BENSTAALI**, «Méthodes et techniques d'analyse physique», 1ere Edition, (2003).
- [87] **J. CHARPIN, B. RASNEUR**, « Mesure des surfaces spécifiques », Technique de l'Ingénieur P1045 (1982).
- [88] **S. LOWELL, J. E. SHIELDS**, « Powder surface area and porosity », 3ème Edition, Chapman & Hall (1991).
- [89] **BAGHDAD. BENSTAALI**, «Méthodes et techniques d'analyse physique», 1ere Edition, (2003).
- [90] **Eduardo ruitz**
- [91] **Luca Zampori a, Giovanni Dotelli a, Paola Gallo Stampino a, Cinzia Cristiani a, Federico Zorzi b, Elisabetta Finocchio c**, Thermal characterization of a montmorillonite, modified with polyethylene-glycols (PEG1500 and PEG4000), by in situ HT-XRD and FT IR: Formation of a high-temperature phase, Applied Clay Science 59–60 (2012) 140–147
- [92] **Paula A. Zapata a, Carolina Belverb,c, Raul Quijadad, Pilar Arandab, Eduardo Ruiz-Hitzkyb**, Silica/clay organo-heterostructures to promote polyethylene–clay nanocomposites by in situ polymerization, Applied Catalysis A: General 453 (2013) 142– 150
- [93] **Pilar Aranda and Eduardo Ruiz-Hitzky**, Poly( ethylene oxide) -Silicate Intercalation Material, Chem. Mater. 1992,4, 1395-1403.
- [94] **USUKI , KOJIMA and OKADA**,« synthèse of nylon 6-clay hybrid », j, Vol ,8, p1178,(1993).
- [95] **VAIA GIANNELIS**,« polymer nanocomposites: status and opportunities»,MRS bulletin, Vol May, pp394-401, (2001).
- [96] **H. DISLICH, P. HINZ** ,«Non-Cryst. Solids»,J , Vol 11, p48 (1982).
- [97] **J. CHO, J.W.Hong**, « European Polymer», journal 41, (2005), 367-37.
- [98] **L. LIAN, G. LIPING, C. GUO**, « Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Ca-Bentonite», Journal of Hazardous Materials 161 (2009) 126-131].
- [99] **B. H. HAMEED**, « Spent tea leaves: A new non conventional and low cost adsorbent for removal of basic dye from aqueous solutions», Journal of Hazardous Materials 161 (2009) 753-759 .
- [100] **Z. BOUBERKA, A. KHENIFI, F. SEKRANE, N. BETTAHAR, Z. DERRICHE**, « Adsorption of Direct Red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide», Chemical Engineering Journal 136 (2008) 295-305.

- [102] **B. H. Hameed**, « Spent tea leaves: A new non-conventional and low-cost adsorbent for removal of basic dye from aqueous solutions », *Journal of Hazardous Materials* 161(2009) 753–759.
- [103] **Erdal Eren**, « Removal of basic dye by modified Unye bentonite, Turkey », *Journal of Hazardous Materials* 162 (2009) 1355–1363.
- [104] **A. Dabrowski, P. Podkoscielny, Z. Hubicki, M. Barczak**, « Adsorption of phenolic compounds by activated carbon-a critical review », *Chemosphere* 58 (2005) 1049-1070.
- [105] **A. DABROWSKI, P. PODKOSCIELNY, Z. HUBICKI, M. BARCZAK**, «Adsorption of phenolic compounds by activated carbon--a critical review», *Chemosphere* 58 (2005) 1049-1070.
- [106] **Vincent Rocher**, « Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique », Thèse doctorat, Université de Pierre et Marie Curie (2008).
- [107] **S. Kubilay, R. Gürkan, A. Savran, T. Sahan**, « Removal of Cu(II), Zn(II) and Co(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto natural bentonite », *Adsorption* 13(2007) 41–51.
- [108] **S. M. Saad. Hassan, S. Nasser. Awwad, H. A. Awaad. Aboterika**, «Removal of synthetic reactive dyes from textile wastewater by Sorel's cement », *Journal of Hazardous Materials* 162 (2009) 994–999.
- [109] **M. Hasnain Isa, Lee Siewlang, Faridha. A. H. Asaari, A. Hamidi. Aziz, N. Azam Ramli, Jaya Paul A. Dhas**, « Low cost removal of disperse dyes from aqueous solutions using palm ash », *Dyes and Pigments* 74 (2007) 446-45.
- [110] **M. Hasnain Isa, Lee Siewlang, Faridha. A. H. Asaari, A. Hamidi. Aziz, N. Azam Ramli, Jaya Paul A. Dhas**, « Low cost removal of disperse dyes from aqueous solutions using palm ash », *Dyes and Pigments* 74 (2007) 446-45.
- [111] **Erdal Eren**, « Investigation of a basic dye removal from an aqueous solution onto chemically modified Unye bentonite », *Journal of Hazardous Materials* 166 (2009).

## *Annexe*

ANNEXE : 1

Courbe D'étalonnage :



ANNEXE 2 :

La quantité adsorbants (qt) de Kaolin (K) :

Temps (min)	20mg/l	40mg/l	60mg/l	80mg/l	100mg/l
5	15,5744681	30,3085106	43,3617021	54,5212766	61,0638298
10	16,1382979	30,4255319	43,4680851	54,787234	61,3297872
15	15,8829787	30,787234	43,5957447	54,8617021	62,7553191
20	16,2446809	30,7446809	43,5212766	55,4893617	62,6276596
25	16,3404255	30,8829787	44,3617021	55,6276596	62,8297872
30	16,4148936	31,1276596	44,6170213	55,712766	63,7553191
60	16,5744681	31,7021277	44,8404255	56,5425532	63,9361702
90	16,606383	31,7446809	44,9893617	56,7978723	63,9787234

La quantité adsorbants (qt) de Kaolin Hybride(KH2) :

Temps (min)	20mg/l	40mg/l	60mg/l	80mg/l	100mg/l
5	17,2340426	33,4468085	48,8510638	64,0531915	75,8191489
10	17,3191489	33,6170213	49,3404255	64,106383	75,893617
15	17,2765957	34,0425532	49,4680851	64,1914894	76,0212766
20	17,4361702	32,8510638	49,5638298	64,1382979	76,1170213
25	17,5957447	35,2234043	50,212766	64,2659574	76,3404255
30	17,7446809	35,3723404	50,5106383	64,787234	76,4893617
60	17,8723404	35,4255319	50,6382979	65,0319149	77,5531915
90	17,9361702	35,393617	50,7553191	65,106383	77,6702128

La quantité adsorbants ( $q_t$ ) de Bentonite(BM):

Temps (min)	20mg/l	40mg/l	60mg/l	80mg/l	100mg/l
5	17,7553191	33,9893617	49,5106383	60,2340426	66,8404255
10	17,8297872	34,2553191	49,7946809	61,5106383	66,9148936
15	17,9787234	34,1170213	50,6808511	61,2978723	67,0319149
20	17,8829787	34,3085106	50,6276596	61,4468085	67,5106383
25	18,1702128	35,2234043	50,787234	61,8617021	68,6382979
30	18,2553191	35,4893617	51,2340426	61,9787234	68,8510638
60	18,3297872	36,0638298	51,8191489	62,0638298	70,106383
90	18,4468085	36,1595745	52,0319149	62,212766	70,5531915

La quantité adsorbants ( $q_t$ ) de Bentonite Hybrides(BMH2):

Temps (min)	20mg/l	40mg/l	60mg/l	80mg/l	100mg/l
5	18,5851064	35,9893617	53,6808511	68,3297872	80,2553191
10	18,7968085	36,9468085	53,9787234	68,7234043	80,393617
15	19,0031915	37,2340426	53,8297872	68,5212766	81,0319149
20	18,993617	37,1382979	54,7978723	70,3191489	81,9574468
25	19,2287234	37,5957447	55,2978723	70,5319149	82,3404255
30	19,2734043	38,0106383	55,4776596	70,6914894	82,7340426
60	19,3276596	38,4042553	56,1382979	71,6914894	84,3617021
90	19,3287234	38,4361702	56,2340426	71,7446809	84,606383

## Résumé

La synthèse de l'hybride repose sur un mélange de 10% à 50% (% massique) de polyéthylène glycol (PEG1000 et 2000) et d'argile (kaolin (K) ou Bentonite (BM)). Le matériau hybride obtenu après dispersion à 50°C pendant 48h est caractérisé par plusieurs techniques (DRX, IRTF, BET), qui nous ont permis de mettre en évidence l'intercalation du polymère dans l'espace inter-feuillet de Kaolin et de Bentonite. On montre une augmentation de la capacité d'adsorption des hybrides obtenu et comparativement aux argiles brutes, qui est testée dans le traitement de solutions aqueuses d'un colorant textile basique, en système batch.

L'application du modèle cinétique a montré que le processus d'adsorption de cette molécule organique, par les adsorbants hybrides suit une cinétique de deuxième ordre. Le phénomène d'adsorption régissant ce processus est décrit par le modèle de Langmuir et Freundlich. Le calcul de  $q_{\max}$ , et  $K_F$  à partir de ce type d'isothermes montre que les hybrides ont développé d'importantes capacités d'adsorptions.

## Abstract

The synthesis of hybrid rests on a mixture from 10% to 50% (% mass) of polyethylene glycol (PEG1000 and 2000) and clays (kaolin (K) or Bentonite (BM)). The hybrid material obtained after heating at 50°C during 48h, is characterized by several techniques (DRX, IRTF, Study Bureau) which enabled us to highlight the intercalation of polymer in space inter-layer of Kaolin and Bentonite. What shows the increase in the capacity of adsorption of the hybrids obtained and compared to raw clays, are tested in the treatment of aqueous solutions of a basic textile colorants, in system batch.

The application of the kinetic model showed that the process of adsorption of this organic molecule by the adsorbents hybrid follows kinetics of second order. The phenomenon of adsorption governing this process is described by the model of Langmuir and Freundlich. The calculation of  $q_{\max}$ , and  $K_F$  starting from this type of isotherms shows that the hybrids have capacities of significant adsorptions.