

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MUSTAPHA STAMBOULI DE MASCARA

Faculté des Sciences Exactes



Département de Chimie

Thèse

Pour l'obtention du diplôme de doctorat en sciences

Option : Chimie des Matériaux

**Modification des Diatomites et Bentonites Algériennes par des Espèces
Chimiques Minérales et Organiques. Synthèses, Caractérisations
et Applications**

Présenté par :

Mr. Chentouf Sadek

Devant le jury :

Président	: Mr. Mohamed Bouchekara	Pr	Université de Mascara
Examineur	: Mme Zohra Bengharez	Pr	Université de Sidi Bel Abbas
Examineur	: Mr. Madani Ghelamallah	Pr	Université de Mostaganem
Examineur	: Mr. Benali Mouffok	Pr	Université de Sidi Bel Abbas.
Rapporteur	: Mr. Smail Kacha	Pr	Université de Sidi Bel Abbas.
Co-rapporteur	: Mr. Reda Marouf	Pr	Université de Mascara.

Année universitaire : 2019 – 2020

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé en collaboration entre le laboratoire de Matériaux Application et Environnement (L.MAE) à l'université de Mascara, sous la direction de Monsieur le professeur REDA MAROUF et le laboratoire de Matériaux Avancés et Physicochimie pour l'Environnement et la Santé (MAPES), à l'université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes, dirigé par Monsieur le professeur SMAIL KACHA.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Messieurs les Professeurs REDA MAROUF et SMAIL KACHA pour la confiance qu'ils m'ont témoignée en m'accueillant au sein de leur laboratoire et m'avoir facilité mon intégration au sein de leur équipe.

Je suis infiniment reconnaissant au Pr. MOHAMED BOUCHEKARA de l'Université de Mascara, pour avoir accepté de présider le jury, en dépit de ses nombreuses occupations.

Je voudrais également exprimer mes remerciements à Monsieur Mr. MADANI GHELAMALLAH professeur à l'université de Mostaganem pour avoir accepté de faire partie du jury en tant qu'examinateur.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à mon directeur de thèse, Monsieur SMAIL KACHA, Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbes, en reconnaissance de sa compétence, de son dévouement et de ses précieux conseils qui m'ont été d'un grand soutien moral et m'ont amené à réaliser ce travail.

Je voudrais remercier très sincèrement mon co-encadreur Monsieur REDA MAROUF professeur à l'université de Mascara, pour sa disponibilité permanente et pour ses orientations et remarques pointues, tout au long de cette étude.

Je tiens à remercier très sincèrement Monsieur BENALI MOUFFOK, professeur à l'université de Sidi Bel Abbes, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

J'adresse également mes vifs remerciements à Madame ZOHRA BENGHAREZ, professeur à l'université de Sidi Bel Abbes, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin à l'achèvement de cette thèse. Merci à mes parents et ma famille pour leur soutien moral et physique.

DEDICACE

A mes parents

A toute ma famille

À tous ceux qui me sont chers

RESUME

La synthèse, la caractérisation et l'application de composites : polyaniline-diatomite (PAD) et polyaniline-bentonite (PAB) dans l'adsorption du Rouge Réactif 120 (RR) et du Bleu Acide 113 (BA), colorants azoïques anioniques en solution aqueuse ont été réalisées. Les caractéristiques de la diatomite et de la bentonite après modifications ont été examinées avec la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX) et l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Les conditions opératoires affectant l'adsorption tel que le dosage de l'adsorbant, le pH initial des solutions de colorants et le temps de contact ont été déterminés. L'étude cinétique a montré que l'adsorption des colorants est décrite par le modèle du pseudo-second ordre, avec une très bonne approximation. L'isotherme d'adsorption du colorant RR est adaptable au modèle de Freundlich, qui exprime une rétention des molécules du colorant sur des sites d'adsorption hétéro-énergétiques, tandis que celle du colorant BA est adaptable au modèle de BET concernant le PAD, ce qui traduit une distribution en multicouches qui peuvent contenir plusieurs épaisseurs de molécules adsorbées. Les capacités d'adsorption des deux composites sont comparables. Il a été trouvé que le PAB fixe 72.85 mg/g (RR) et 85.52 mg/g (BA), tandis que le PAD fixe 65.34 mg/g (RR) et 80,33 mg/g (BA). Nous pouvons conclure que l'adsorption utilisant les matériaux composites (PAB et PAD) est un procédé efficace pour l'élimination des colorants anioniques et azoïques en solution aqueuse.

Mots clés : composite, polyaniline-diatomite, polyaniline-bentonite, synthèse, caractérisation, colorants anioniques, adsorption

ABSTRACT

The synthesis, characterization and application of the Polyaniline-Diatomite (PAD) and the Polyaniline-bentonite (PAB) composites in the adsorption of Red Reagent 120 (RR) and Acid Blue 113 (AB), anionic azo dyes in aqueous solutions were carried out. The characteristics of diatomite and bentonite, after adequate modifications, were examined using the scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared (FTIR). The operating conditions affecting adsorption, such as the adsorbent dosage, initial pH of dye solutions, and contact time were also specified. The kinetic study indicated that the adsorption of dyes can be described using the pseudo-second-order kinetic model, with a very good approximation. The adsorption isotherm of the Red Reagent 120 (RR) dye can be fitted by the Freundlich adsorption isotherm model, which represents the retention of dye molecules on adsorption hetero-energetic sites. However, the adsorption isotherm of the blue acid (BA) dye can be better fitted by the BET model concerning the PAD, thus reflecting a distribution in several layers that can contain many thick sheets of adsorbed molecules. The adsorption capacities of the two composites are comparable; it has been found that PAB fixes 72.85 mg / g (RR) and 85.52 mg / g (BA), while PAD fixes 65.34 mg / g (RR) and 80.33 mg / g (BA). In conclusion the adsorption using the composite materials (PAD and PAB) is an efficient process for the removal of anionic and azo dyes in aqueous solution.

Keywords: Composite; Polyanilinediatomite; polyaniline-bentonite ; Synthesis; Characterization; Anionic dyes; Adsorption

المخلص

تخليق وتوصيف وتطبيق المركبات: بوليانيولين دياتوميت (PAD) وبوليانيولين بنتونيت (PAB) في امتزاز الأحمر التفاعلي 120 (RR) وحمض الأزرق 113 (BA) ، أصباغ الأزو الأنيونية في محلول مائي. تم فحص خصائص الدياتوميت والبنتونيت بعد التعديلات باستخدام المسح المجهر الإلكتروني (SEM) ، حيود الأشعة السينية (DRX) وتحويل فورييه للأشعة تحت الحمراء (IRTF). تم تحديد ظروف التشغيل التي تؤثر على الامتزاز مثل جرعة الماصة ، ودرجة الحموضة الأولية لمحاليل الصبغة ووقت الاتصال. أظهرت الدراسة الحركية أن امتزاز الأصباغ موصوف في نموذج الرتبة الثانية المزيفة ، بتقريب جيد جدًا. إن isotherm isorm لامتصاص الصبغ RR قابلة للتكيف مع نموذج فرندلش ، الذي يعبر عن الاحتفاظ بجزيئات الصبغ في مواقع امتصاص الإمداد بالطاقة المغايرة ، في حين أن صبغة BA قابلة للتكيف مع نموذج BET فيما يتعلق بـ PAD ، وهو ما يترجم إلى توزيع في طبقات متعددة والتي قد تحتوي على عدة سمك من الجزيئات الممتصة. قدرات الامتزاز من اثنين من المركبات قابلة للمقارنة. وقد وجد أن PAB يصلح 72.85 ملغم / جم (RR) و 85.52 ملغم / جم (BA) ، بينما يحدد DAP 65.34 ملغم / جم (RR) و 80.33 ملغم / جم (BA). يمكننا أن نستنتج أن الامتزاز باستخدام المواد المركبة PAB و PAD هو عملية فعالة لإزالة الأصباغ الأنيونية والأزو في محلول مائي.

الكلمات المفتاحية: مركب، بوليانيولين دياتوميت بوليانيولين، بنتونيت، تخليق، توصيف، أصباغ أنيونية، الادمصاص

ABREVIATIONS

RR 120 : Rouge Réactif 120

BA 113 : Bleu Acide 113

q_e : La quantité d'adsorbat présente sur l'adsorbant (mg/g)

C_e : La concentration à l'équilibre du l'adsorbat (mg/l).

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

m : La masse initiale de l'adsorbant (g).

V : Volume de la solution (L).

q_m : Capacité maximale d'adsorption de la monocouche en (mg/g).

K_L : Constante de Langmuir.

R_L : Facteur de séparation.

K_F : Constante tenant compte la capacité d'adsorption (mg/g).

$1/n$: Constante tenant compte la capacité d'adsorption.

θ : Représente le taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant.

$R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

T : Température absolue en (K).

C_e : Concentration à l'équilibre en (mg/l).

K_T : Constante de Temkin en (L.mg^{-1}) .

ΔQ : Variation de l'énergie d'adsorption en (J.mol^{-1}).

X_m : Quantité d'adsorbat nécessaire pour recouvrir le solide d'une seule monocouche (mg/g).

A : Constante qui décrit l'énergie d'interaction entre les molécules de l'adsorbat et la surface de l'adsorbant.

k_1 : Constante de vitesse du pseudo premier ordre (min^{-1}).

t : Temps de contact (min).

k_2 : Constante de vitesse du second ordre [mg/(g.min)].

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

X_i : Représente la valeur de l'épaisseur de la couche limite.

K_{int} : Constante des vitesse diffusion intraparticulaire [mg/(g.min)].

k' , k_{id} : Constantes de vitesse de diffusion externe et intra-particulaire.

PANI : La polyaniline.

PAD : Polyaniline-diatomite.

PAB : Polyaniline-bentonite.

MEB : La Microscopie Electronique à Balayage.

DRX : La Diffraction des Rayons X.

IRTF :L'Infra-Rouge à Transformée de Fourier.

LISTES DES FIGURES

- Figure I-1** : Exemple de colorant azoïque
- Figure I-2** : Exemple de colorant anthraquinonique.
- Figure I-3** : Exemple de colorant triphénylméthane.
- Figure I-4** : Exemple de colorant indigoïdes
- Figure I-5** : Exemple de colorant xanthène.
- Figure I-6** : Exemple de colorant nitré.
- Figure I-7** : Exemple de colorant acide : Rouge acide 27.
- Figure I-8** : Exemple de colorant : Vert basique 4.
- Figure I-9** : Exemple de colorant direct.
- Figure I-10** : Exemple de colorant : Mordant Bleu 9.
- Figure I-11** : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux
- Figure I-12** : Les isothermes d'adsorption en phase liquide
- Figure I-13** : Modèle d'adsorption en monocouche
- Figure I-14** : Modèle d'adsorption en multicouches
- Figure I-15** : (a) Site tétraédrique isolé et assemblage de plusieurs sites tétraédriques ;(b) projection d'un assemblage de sites T mettant en évidence la maille hexagonale.
- Figure I-16** : Site octaédrique isolé et assemblage de plusieurs sites octaédriques.
- Figure I-17** : Représentation schématique de l'assemblage des phyllosilicates (a) TO ou 1:1 ; et (b) TOT ou 2:1.
- Figure I-18** : Structure de la montmorillonite.
- Figure I-19** : Schéma de la polyaniline.
- Figure I-20** : les différents états d'oxydation de PANI
- Figure I-21** : Processus de dopage de la leuco-éméraldine base par oxydation
- Figure I-22** : Processus de dopage protonique de la polyaniline émarldine base.
- Figure I-23** : Définition morphologique de nanocomposites.
- Figure I-24** : Schématisation des différentes morphologies possibles pour les composites à renfort d'argile.
- Figure II-1** : Structure chimique de colorant : RR 120
- Figure II-1** : Structure chimique de colorant : BA 113
- Figure III-1** : Images MEB de la diatomite (a) et du composite PAD (b).
- Figure III-2** : Diffractogramme DRX de (a) Diatomite, (b) PAD.
- Figure III-3** : Spectre IRTF de la (a) Diatomite, (b) PAD.

Figure III-4 : influence du dosage de l'adsorbant sur l'élimination des deux colorants en solution aqueuse.

Figure III-5 : Influence du pH initial des solutions sur le pourcentage d'élimination des colorants.

Figure III-6 : Le point de charge zéro (pH_{PZC}) du PAD.

Figure III-7 : Influence du temps de contact sur l'élimination des colorants.

Figure III-8 : Ajustement de l'adsorption des colorants au modèle de pseudo-premier ordre.

Figure III-9 : Ajustement de l'adsorption des colorants au modèle de pseudo-second ordre.

Figure III-10 : Ajustement de l'adsorption des colorants au modèle de diffusion inter-particulaire.

Figure III-11 : Ajustement de l'adsorption des colorants au modèle de diffusion intra-particulaire.

Figure III-12 : Isothermes d'adsorption des deux colorants sur le PAD.

Figure III-13 : Ajustement des isothermes d'adsorption des colorants au modèle de Freundlich (a) Bleu Acide; (b) Rouge Réactif.

Figure III-14 : Ajustement des isothermes d'adsorption des colorants au modèle de Langmuir (a) Bleu Acide; (b) Rouge Réactif.

Figure III-15 : Ajustement de l'isotherme d'adsorption du colorant Bleu Acide au modèle de BET.

Figure IV-2 : Diffractogramme DRX de : (a) bentonite, (b) PAB.

Figure IV-3 : Spectre IRTF de : (a) bentonite, (b) PAB.

Figure IV-4 : influence du dosage de l'adsorbant sur l'élimination des deux colorants en solution aqueuse.

Figure IV-5 : Influence du pH initial des solutions sur le pourcentage d'élimination des colorants.

Figure IV-6 : Le point de charge zéro (pH_{PZC}) du PAB.

Figure IV-7 : Influence du temps de contact sur l'élimination des colorants.

Figure IV-8 : Ajustement de l'adsorption des colorants au modèle de pseudo-premier ordre.

Figure IV-9 : Ajustement de l'adsorption des colorants au modèle de pseudo-second ordre.

Figure IV-10 : Ajustement de l'adsorption des colorants au modèle de diffusion inter-particulaire.

Figure IV-11 : Ajustement de l'adsorption des colorants au modèle de diffusion intra-particulaire.

Figure IV-12 : Isothermes d'adsorption des deux colorants sur le PAB.

Figure IV-13 : Ajustement des isothermes d'adsorption des colorants au modèle de Freundlich.

Figure IV-14 : Ajustement des isothermes d'adsorption des colorants au modèle de Langmuir.

Figure IV-15 : Ajustement de l'isotherme d'adsorption du colorant Rouge Réactif au modèle de BET.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

Tableau I-2 : Les différences entre les deux types d'adsorption.

Tableau I-3 : Synthèse des principales applications de la PANI et des polymères conducteurs.

Tableau II-1 : Composition chimique de la bentonite purifiée.

Tableau II-2 : Composition chimique de la diatomite.

Tableau II-3 : Caractéristiques physico-chimique des colorants utilisés.

Tableau III-1 : Paramètres cinétiques de l'adsorption des colorants sur le PAD.

Tableau III-2 : Application des modèles des isothermes à l'adsorption des colorants sur le PAD.

Tableau IV-1 : Paramètres cinétiques de l'adsorption des colorants sur le PAB.

Tableau IV-2: Application des modèles des isothermes à l'adsorption des colorants sur le PAB.

Tableau IV-3 : Comparaison des capacités d'adsorption de certains adsorbants pour l'élimination des colorants basiques à partir des solutions aqueuses.

Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I-1 Généralités sur les colorants	4
I-1-1 Origine de la couleur.....	4
I-1-2 Structure chimique des colorants.....	5
I-1-2-1 Le groupement chromophore	5
I-1-2-2 Le groupement auxochrome	5
I-1-2-3 Le groupe solubilisant	6
I-1-3 Classification selon la nature chimique	6
I-1-3-1 Les colorants azoïques	6
I-1-3-2 Les Colorants anthraquinoniques	6
I-1-3-3 Les colorants triphénylméthanés.....	7
I-1-3-4 Les colorants indigoïdes	8
I-1-3-5 Les colorants xanthènes	8
I-1-3-6 Les phtalocyanines	9
I-1-3-7 Les colorants nitrés et nitrosés	9
I-1-4 Classification tinctoriale	9
I-1-4-1 Les colorants acides ou anioniques	10
I-1-4-2 Les colorants basiques ou cationiques	10
I-1-4-3 Les colorants développés ou azoïques insolubles.....	10
I-1-4-4 Les colorants de cuve	11
I-1-4-5 Les colorants directs	11
I-1-4-5 Les colorants directs	11

I-1-4-6 Les colorants à mordants.....	11
I-1-5 Application des Colorants.....	12
I-1-6 Les colorants et leurs impacts environnementaux.....	13
I-2 Généralités sur l'adsorption	14
I-2-1 Nature de l'adsorption.....	15
I-2-1-1 L'adsorption chimique (chimisorption)	15
I-2-1-2 L'adsorption physique (physisorption)	15
I-2-2 Spécificité de l'adsorption	15
I-2-2-1 Nature du solide	16
I-2-2-2 Adsorbants minéraux.....	16
I-2-2-3 Adsorbants organiques	17
I-2-2-4 Nature du soluté	17
I-2-3 Les facteurs influençant l'adsorption	18
I-2-3-1 La température	18
I-2-3-2 Nature de l'adsorbant.....	18
I-2-3-3 Nature de l'adsorbat	18
I-2-3-4 Orientation des molécules	19
I-2-3-5 Surface spécifique	19
I-2-3-6 Le pH.....	19
I-2-4 Description du mécanisme d'adsorption.....	19
I-2-5 Classification des isothermes d'adsorption.....	20
I-2-6 Les isothermes d'adsorption.....	22
I-2-6-1 Isotherme de Langmuir.....	22
I-2-6-2 Isotherme de Freundlich	24
I-2-6-3 Isotherme de Temkin	25
I-2-6-4 Isotherme B. E. T (BRUNAUER, EMMET et TELLER).....	25
I-2-7 Cinétique d'adsorption	27
I-2-7-1 Modèles cinétiques du pseudo premier ordre	27
I-2-7-2 Modèles cinétiques du pseudo second ordre	27
I-2-7-3 Modèles de Diffusion intraparticulaire	28
I-2-7-3-1 Coefficient de diffusion	28

I-3 Généralités sur la diatomite	30
I-3-1 Propriétés de la diatomite.....	30
I-3-2 Modification de la diatomite	30
I-3-3 Application.....	31
I-4 Généralités sur la bentonite.....	33
I-4-1 Origine de la bentonite.....	33
I-4-2 Description et propriétés des argiles.....	34
I-4-2-1 Structure lamellaire.....	35
I-4-3 Types de bentonites	36
I-4-3-1 Bentonites naturelles	37
I-4-3-2 Bentonites activées	37
I-4-4 Propriétés de la bentonite	38
I-4-4-1 La capacité d'échange cationique	38
I-4-4-2 La surface spécifique	38
I-4-4-3 Le gonflement	39
I-4-5 L'utilisation de la bentonite.....	39
I-5 La polyaniline.....	41
I-5-1 Introduction.....	41
I-5-2 Polyaniline conductrice.....	42
I-5-3 Synthèse de la polyaniline	42
I-5-4 Dopage de polyaniline	44
I-5-5 Morphologie des films déposés et dynamique moléculaire.....	45
I-5-6 Applications de la polyaniline	46
I-6 Généralités sur les nanocomposites.....	48
I-6-1 Définition d'un nanocomposite.....	48
I-6-2 Classification des nanocomposites.....	49
I-6-2-1 Les composites à matrice organique.....	49
I-6-2-2 Les composites à matrice métallique.....	49
I-6-2-3 Les composites à matrice céramique.....	49

I-6-3 Les différents nanorenforts.....	50
1-6-3-1 Les nanoparticules.....	50
I-6-3-2 Les nanotubes et nanofibres	50
I-6-3-3 Les plaques, lamelles et feuillets	50
I-6-4 Morphologie des nanocomposites et caractérisation.....	51
I-6-5-1 Nanocomposites à base d'argile.....	52
I-6-6 Techniques d'élaboration des nanocomposites	53
I-6-6-1 Polymérisation in-situ	53
I-6-6-2 Polymérisation en solution.....	54
I-6-7 Applications	54
I-6-7-1 Propriété structurale.....	54
I-6-7-2 Propriété barrière.....	55
I-6-7-3 Réduction de l'inflammabilité.....	56
I-6-7-4 Amélioration de la conductivité.....	56

Chapitre II : Partie Expérimentale

II Introduction.....	58
II-1 Matériel et méthodes.....	58
II-1-1 Produits chimiques utilisés.....	58
II-2 Purification des matériaux.....	60
II-2-1 Purification de la bentonite.....	60
II-2-1-1 Sédimentation.....	61
II-2-1-2 Décarbonatation.....	61
II-2-1-3 Dispersion et obtention d'une argile sodique.....	61
II-2-2 Purification de la diatomite.....	62
II-3 Synthèse du polymère (PANI).....	62

II-4 Synthèse des nanocomposites : (Aniline/Diatomite) et (Aniline/Argile).....	62
II-5 Préparation des solutions de colorants.....	63
II-6 Méthode de dosage des solutions colorées.....	63
II-6-1 Détermination de la longueur d'absorption maximale (λ_{\max}).....	64
II-6-2 Etalonnage des solutions.....	64
II-7 Protocoles expérimentaux des essais d'adsorption des colorants sur les matériaux utilisés.....	64
II-7-1 Influence de la masse.....	64
II-7-2 Influence du pH.....	65
II-7-3 Cinétique d'adsorption.....	65
II-7-4 Isotherme d'adsorption.....	66
II-7-5 Calcul des quantités adsorbées.....	66
II-8 Les techniques de caractérisations utilisées.....	66
II-8-1 Point de zéro charge PZC	66
II-8-2 Spectrométrie infrarouge (IR).....	67
II-8-3 La diffraction des rayons X (DRX)	67
II-8-4 La Microscopie électronique à balayage (MEB)	68

CHAPITRE III :

Adsorption des colorants RR120 et BA113 par le PAD

III-1 Introduction.....	69
III-2 Résultats et discussions.....	70
III-2-1 Caractérisation du PAD.....	70
III-2-1-1 Images au Microscope Electronique à Balayage (MEB).....	70
III-2-1-2 Diffraction des Rayons X (DRX)	72
III-2-1-3 Spectre Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	73
III-2-2 Effet de la masse de l'adsorbant.....	74

III-2-3 Effet du pH sur l'élimination des colorants	75
III-2-4 Cinétique de l'adsorption.....	77
III-2-4-1 Cinétique de pseudo-premier ordre.....	79
III-2-4-2 Cinétique de pseudo-second ordre	80
III-2-4-3 Processus de diffusion.....	81
III-2-5 Isothermes d'adsorption	85
III-3 Conclusion	90

CHAPITRE IV :

Adsorption des colorants RR120 et BA113 par le PAB

IV-1 Introduction.....	91
IV-2 Résultats et discussions.....	92
IV-2-1 Caractérisation du PAB.....	92
IV-2-1-1 Images au Microscope Electronique à Balayage (MEB).....	92
IV-2-1-2 Diffraction des Rayons X (DRX)	92
IV-2-1-3 Spectre Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	93
IV-2-2 Effet de la masse de l'adsorbant.....	95
IV-2-3 Effet du pH sur l'élimination des colorants.....	96
IV-2-4 Cinétique de l'adsorption.....	98
IV-2-4-1 Cinétique de pseudo-premier ordre.....	99
IV-2-4-2 Cinétique de pseudo-second ordre.....	100
IV-2-4-3 Processus de diffusion.....	101
IV-2-5 Isothermes d'adsorption.....	104
IV-3 Conclusion.....	109
Conclusion générale.....	110
Références bibliographiques	

INTRODUCTION GENERALE

Les activités industrielles représentent une source de pollution très importante et contribuent à la détérioration de l'environnement et de la santé. L'industrie textile consommatrice d'une très grande quantité d'eau, génère une pollution très importante du milieu aqueux avec des rejets fortement contaminés par des colorants. Les eaux de rejets textiles se caractérisent par un niveau élevé de coloration due à la présence de colorants résiduels, dont la plupart sont toxiques et résistant aux traitements biologiques [1,2].

Le rejet brutal et massif d'eau contenant des colorants, tels que le Rouge Réactif 120 et du Bleu Acide 113, dans l'écosystème implique des problèmes environnementaux comme la pollution esthétique et la perturbation de la vie aquatique. Ces composés qui font l'objet de notre étude sont réfractaires aux procédés de traitement habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation.

La législation sur l'élimination des colorants des effluents industriels est devenue pendant ces dernières années de plus en plus sévères. Le traitement de ces rejets textiles reste un défi majeur, surtout pour les pays en voie de développement. Ceci a donc stimulé et encouragé l'utilisation et l'amélioration des techniques de dépollution existantes et le développement de nouveaux procédés industriels moins polluants afin de préserver les ressources en eau. Ce qui permet de satisfaire et de se conformer aux normes internationales de plus en plus restrictives [3].

Des procédés de traitement biologiques, physiques et chimiques ont été employés pour réduire la concentration en colorants dans les rejets. Toutefois l'impact et l'efficacité de ces traitements sont restés limités du fait de leurs coûts onéreux et du fait du faible taux d'élimination de la majorité des colorants [4].

Plusieurs méthodes et techniques de traitement de ces eaux polluées sont utilisés pour la débarrasser de ces contaminants, les procédés physico-chimiques les plus utilisés sont : la coagulation, la précipitation chimique, la filtration sur membranes, l'échange d'ions et l'adsorption.

Le traitement par la technique d'adsorption est plus utilisé pour son efficacité dans l'abattement des micropolluants organiques [5], en mettant en jeu des interactions solide-liquide. L'utilisation du charbon actif est restée pendant longtemps et jusqu'à ce jour l'adsorbant le plus efficace grâce à sa forte capacité d'adsorption due

essentiellement à sa grande surface spécifique, mais le coût du traitement pour l'obtenir est élevé, ce qui rend ce dernier non concurrentiel du point de vue économique. Ceci a encouragé les chercheurs à s'orienter vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux et largement disponibles tels que : les argiles et la diatomite. Ces matériaux ont montré une capacité d'adsorption importante et de décoloration des eaux polluées.

Ce travail a pour objectif, la détermination des conditions optimales pour l'élimination du RR120 et du BA113 par adsorption sur des supports minéraux naturels et modifiés.

Notre travail de thèse sera réparti en trois chapitres :

Le premier chapitre dédié à l'étude bibliographique, s'articule sur deux parties : dans la première partie, nous présentons un aperçu bibliographique sur les propriétés et les caractéristiques des colorants industriels, leurs structures et leurs constitutions chimiques, ainsi que la toxicité engendrée par leur présence dans les eaux des rejets industriels. Ensuite, nous donnons une présentation générale sur la méthode de traitement par adsorption et son application. La seconde partie sera réservée à un rappel bibliographique sur les matériaux utilisés le long de ce travail : l'argile, la diatomite et les nanocomposites.

Le deuxième chapitre s'attache à la partie expérimentale et aux modes opératoires, il présente les caractéristiques des appareillages et les différentes techniques de caractérisations utilisées.

Le troisième chapitre porte sur la présentation et la discussion des résultats d'analyse concernant l'élimination des deux colorants (RR120 et BA113), dans des solutions aqueuses, par adsorption sur le nanocomposite (Diatomite/Aniline) synthétisés et caractérisés par IRTF, MEB et DRX.

Le quatrième chapitre présente les résultats d'analyse concernant la l'élimination des deux colorants, dans des solutions aqueuses, par adsorption sur le nanocomposite (Argile/Aniline) synthétisés et caractérisés par IRTF, MEB et DRX.

Enfin, une conclusion générale présentant les résultats obtenus et les perspectives attendues.

I-1 Généralités sur les colorants

Parmi la totalité des colorants disponibles sur le marché, 60% à 70% d'entre eux sont alimentaire, la peinture, le bâtiment, l'automobile, l'imprimerie, la cosmétique, la chimie et dans la plasturgie [5]. Les colorants les plus présents dans le textile sont des colorants azoïques contenant une ou plusieurs fonctions azo ($-N=N-$). Si ces derniers possèdent de bonnes propriétés de fixation sur les fibres textiles, ils peuvent néanmoins s'avérer toxiques et cancérigènes [6].

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété, résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment aux détergents) et aux attaques microbiennes [7]. Les caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [8].

I-1-1 Origine de la couleur

Les premiers colorants synthétiques sont considérés comme ayant apparus en 1856 lorsque le chimiste anglais W.H. Perkin tenta de synthétiser de la quinine artificielle afin de contrecarrer les épidémies de paludisme. De nombreux colorants synthétiques sont à la suite synthétisés et produits industriellement. Cette activité s'accélère surtout après la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé [9].

En 1991 la production mondiale des colorants synthétiques est estimée à 700 000 tonnes/an [8]. Chaque colorant est classé sous un nom de code indiquant sa classe, sa nuance ainsi qu'un numéro d'ordre. La couleur des colorants résultent généralement sur la présence de doubles liaisons conjuguées et d'autres chromophores tels que les liaisons $C=C$, les cycles aromatiques et les hétérocycliques contenant de l'oxygène, du soufre ou de l'azote. Ainsi que des groupements sulfonâtes permettant d'assurer la solubilité du colorant [10].

I-1-2 Structure chimique des colorants

La structure chimique joue un rôle important dans la détermination des propriétés colorantes des composés organiques. En général, ce sont des composés organiques insaturés et aromatiques qui sont utilisés comme colorants. Une molécule type de colorant est constituée de trois parties, c'est-à-dire un chromophore, un auxochrome et un groupe solubilisant.

I-1-2-1 Le groupement chromophore

Il permet une absorption importante de lumière dans le domaine du visible ou de l'ultraviolet. Il représente, par conséquent, la portion responsable de la couleur du composé. Pour les colorants organiques, les trois chromophores les plus importants sont l'azobenzène, le triphénylméthane et l'antraquinone (Tableau I-1) [11].

I-1-2-2 Le groupement auxochrome

Le déplacement de l'absorption vers les plus grandes longueurs d'onde, dans le domaine du visible, est dû, dans la molécule de colorant, à la présence de groupements auxochromes couplés aux groupements chromophores. L'auxochrome est donc la partie qui influence l'intensité de la coloration et qui fixe le colorant sur le support.

Tableau I-1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante.

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

I-1-2-3 Le groupe solubilisant

Il améliore la solubilité du colorant et ainsi, il peut être appliqué en milieu aqueux.

I-1-3 Classification selon la nature chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore [12].

I-1-3-1 Les colorants azoïques

Ces colorants sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. On nomme « azoïque » les composés caractérisés par le groupe fonctionnel Azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore Azo (-N=N-). Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorante [13,14].

Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents [14]. Or ces composés organiques cancérogènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation.

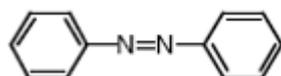


Figure I-1 : Exemple de colorant azoïque.

I-1-3-2 Les Colorants anthraquinoniques

Ils représentent, après les colorants azoïques, le groupe le plus important de matières colorantes. Avec leurs nuances bleue et turquoise, ils complètent les colorants azoïques jaunes et rouges. La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle >C=O sur un noyau quinonique qui est le chromogène [15]. En revanche, dans le bleu et le turquoise, les colorants anthraquinoniques conduisant à de meilleures caractéristiques de solidité à la lumière et de vivacité des coloris. Ainsi, ces deux classes de colorants se complètent idéalement pour composer la palette de nuances. Les chromogènes anthraquinoniques constituent la base de la plupart des colorants naturels

rouges, dont le plus célèbre est la Garance, qui après détermination de la formule chimique (dihydroxy-1,2-anthraquinone), a été synthétisé sous le nom Alizarine. La découverte des indigoïdes par leur constitution chimique, mais de qualité moins égale, car très résistants à la lumière et aux agents divers [16].

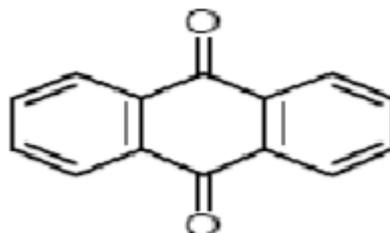


Figure I-2 : Exemple de colorant anthraquinonique.

I-1-3-3 Les colorants triphénylméthanés

Les colorants triphénylméthanés dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille [15].

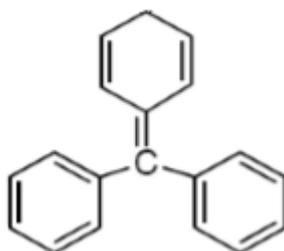


Figure I-3 : Exemple de colorant triphénylméthane.

I-1-3-4 Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales [17,18]. Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo servant principalement à la coloration de jeans, de formule chimique $C_{16}H_{10}N_2O_2$ [19].

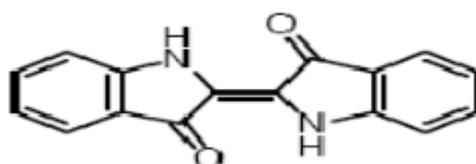


Figure I-4 : Exemple de colorant indigoïdes

I-1-3-5 Les colorants xanthènes

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [20].

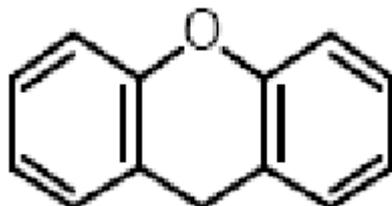


Figure I-5 : Exemple de colorant xanthène.

I-1-3-6 Les phtalocyanines

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

I-1-3-7 Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-NO_2$) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés)[15]

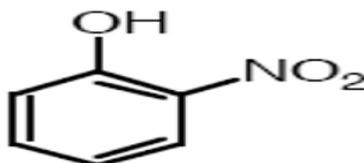


Figure I-6 : Exemple de colorant nitré.

I-1-4 Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application [21]. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [15].

I-1-4-1 Les colorants acides ou anioniques

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonâtes ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide [22]. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [19].

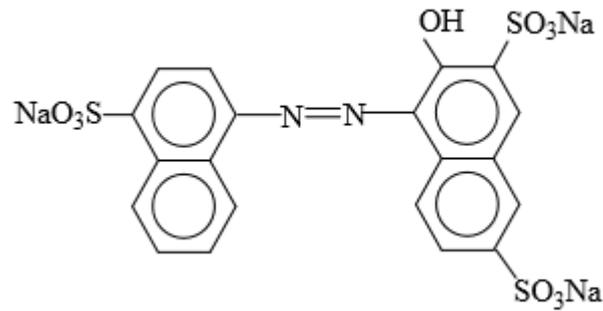


Figure I-7 : Exemple de colorant acide : Rouge acide 27.

I-1-4-2 Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur les quelles, ils permettent des nuances très vives et résistantes [23].

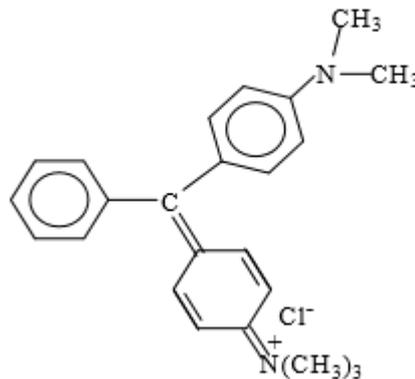


Figure I-8 : Exemple de colorant : Vert basique 4.

I-1-4-3 Les colorants développés ou azoïques insolubles

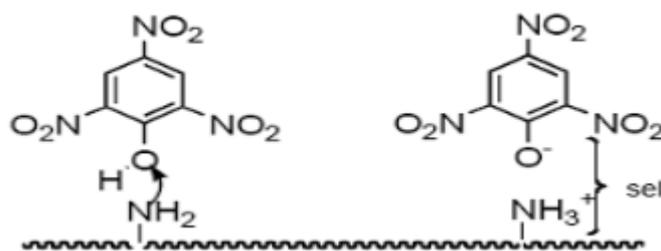
Les colorants développés ou azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol (copulant). Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction chimique entraîne le développement immédiat du colorant azoïque [19].

I-1-4-4 Les colorants de cuve

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leurs codérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim [15].

I-1-4-5 Les colorants directs

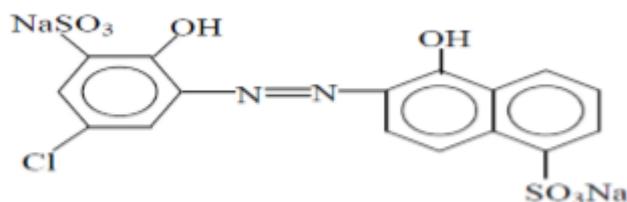
En 1884 fut découvert le premier colorant direct, le rouge Congo, qui permettait de teindre directement le coton sans l'intervention d'aucun mordant. Les colorants directs ou substantifs, tout comme les colorants acides, sont solubles dans l'eau, du fait de la présence de groupes sulfonates [16]. Les colorants directs contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.



Fibre de laine ou soie

Figure I-9 : Exemple de colorant direct.**I-1-4-6 Les colorants à mordants**

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.

**Figure I-10** : Exemple de colorant : Mordant Bleu 9.

I-1-5 Application des Colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques-uns essentiels [24] :

- Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres.
- Teinture du bain de filage des fibres chimiques.
- Teinture du cuir et des fourrures.
- Teinture du papier et du parchemin.
- Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques.
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture.
- Préparation des couleurs à la chaux pour les pré-colorations et enduits sur bâtiments.
- Colorants pour l'impression des papiers peints.
- Préparation des encres.
- Colorations des denrées alimentaires.
- Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques.

I-1-6 Les colorants et leurs impacts environnementaux

Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire. Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant aller jusqu'à cent mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

Les colorants cationiques (ou basiques) sont généralement très toxiques et résistent à toute oxydation. En effet, d'autres études ont montré que le colorant cationique (sandocryl orange) est très toxique pour les micro-organismes. En effet, après un temps de contact de 5 jours, le taux d'inhibition a été de l'ordre de 96,5%. Ce taux, est cependant plus faible avec le

colorant acide, le Lanasyn Black (32,8%) est pratiquement nul avec un autre colorant de cette même famille, le sandolan [3,18].

Les colorants métallifères sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé. Ils peuvent également causer des dégâts sur les réseaux d'assainissement et des perturbations des traitements biologiques dans les stations d'épuration à cause de leur toxicité élevée [27]. En effet, des chercheurs [28], ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermatites. Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane [29]. Des réactions allergiques, asthme quelquefois et surtout des dermatites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes (Chelite de Rouge). Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérigènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie [28]. En 1913, pour la première fois, on se rendit compte, qu'il y avait une relation entre la production d'aniline et l'apparition de cancers de la vessie : ces maladies ont particulièrement touché les ouvriers allemands [30].

Donc le traitement des effluents chargés en colorants s'avère indispensable pour la sauvegarder de l'environnement [26]. Dans le domaine du traitement des eaux usées, l'adsorption constitue une technique de choix pour l'élimination d'éléments dissous, le plus souvent organiques et à l'état de traces.

I-2 Généralités sur l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface : c'est la fixation de molécules sur la surface d'un solide. C'est donc un processus qui se produit à l'interface solide/gaz et ou solide/liquide, conduisant à un changement de phase du soluté ou à la transformation d'une surface solide. L'adsorption implique des phénomènes de diffusion et d'interactions entre la surface de l'adsorbant et les molécules adsorbables. Elle sera favorisée sur des matériaux ayant d'importante surface spécifique et une forte densité de groupements fonctionnels en surface [31 ; 32].

Il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases contiguës : gaz / liquide, gaz/solide, liquide/liquide, liquide/solide, solide/solide et pour chacun de ces types d'interfaces, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges. Il sera examiné dans cette étude que les phénomènes d'adsorption se rapportant aux interfaces liquide/solide, à savoir donc l'adsorption des liquides, purs ou en mélange, par les solides considérés généralement comme des phases pures. L'adsorption sur un solide peut être définie comme étant le phénomène physique de fixation de molécule à la surface du solide par des forces d'interaction faible de type Van der waals. Elle permet d'extraire un soluté d'un solvant liquide ou gazeux. Le terme de «surface» doit s'étendre à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide en grain non poreux, à laquelle s'ajoute, pour un solide poreux, la surface interne engendrée par les fissures et les pores accessibles aux molécules de la phase gazeuse ou liquide. Le solide qui est le siège de cette adsorption est appelé solide adsorbant, ou simplement adsorbant. Le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé adsorbat.

Les composés adsorbables sont donc en très faible concentration lorsque l'équilibre d'adsorption est atteint. L'eau est alors considérée comme une solution diluée pour laquelle se produira une adsorption préférentielle d'un soluté par rapport aux autres solutés du mélange. Ces phénomènes d'adsorption par les solides présentent un caractère universel et sont dus à des forces d'interaction essentiellement physiques.

I-2-1 Nature de l'adsorption

Selon la nature des forces qui retiennent la molécule adsorbée à la surface du solide, on distingue deux types d'adsorption :

I-2-1-1 L'adsorption chimique (chimisorption)

La chimisorption est un phénomène irréversible due à une liaison chimique forte de type covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées, ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, approchant souvent aux énergies de liaisons chimiques covalentes de l'ordre de 20 à 100 K cal/ mol.

I-2-1-2 L'adsorption physique (physisorption)

La physisorption, est un phénomène réversible et rapide due à l'existence des forces d'attractions intermoléculaires entre les solides et la substance adsorbée d'origine électrostatique de type "VAN DER-WAALS". L'énergie mise en jeu dans ce cas est faible, elle est de l'ordre de 2 à 10 K cal/mol. L'adsorption physique ne permet pas d'expliquer la totalité des phénomènes de fixation.

Tableau I-2 : Les différences entre les deux types d'adsorption.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
L'énergie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mole	20 à 100 Kcal/mole
Température de processus	Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbat	Elevée
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
La désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
L'énergie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
La cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multicouches	Conduit à une monocouche

I-2-2 Spécificité de l'adsorption

L'adsorption dépend essentiellement de la nature du solide et du soluté, le pH de la solution, la vitesse d'agitation, la concentration initiale et la masse d'adsorbant. Il y'a des solides qui possèdent des propriétés adsorbants vis à vis d'un très grand nombre de corps. D'autres au contraire présentent des spécificités assez marquées. La question se pose donc de justifier cette spécificité, d'expliquer pourquoi un solide donné est susceptible d'adsorber

certaines corps plus que d'autre. Pour répondre à cette question, on se base sur deux facteurs : la nature du solide et celle du soluté.

I-2-2-1 Nature du solide

La capacité d'adsorption du solide dépend de la surface développée ou surface spécifique du matériau. Les solides dans les milieux naturels (argiles, silice...) possédant des surfaces spécifiques variables avec l'état physico-chimique du milieu aqueux (pH, Nature des cations liés, saturation de la surface par des molécules organiques...). Ainsi pour atteindre un effet d'adsorption important, il est nécessaire que la surface de l'adsorbant soit la plus grande possible. Par conséquent, seuls les matériaux possédant une surface étendue constitue de bons adsorbants. Ce sont par exemple des substances ayant une structure spongieuse ou fortement poreuse, ou celles qui sont finement pulvérisées (état de division ou de dispersion élevé). Parmi les adsorbants utilisés en pratique citons en premier lieu, les différentes espèces de charbons adsorbants spécialement préparés (charbon de bois, d'os, etc...). Ils peuvent acquérir une porosité très développée et, par conséquent, une très grande surface des pores. En plus de la surface totale des pores, la nature de la porosité, c'est à dire la proportion des pores de telles ou telles dimensions, joue un rôle essentiel dans les processus d'adsorption.

Marchal R et ses collaborateurs [33] ont élaboré les méthodes d'études de la structure fine des pores des adsorbants et montré l'importance de cette structure pour leur pouvoir adsorbant dans diverses conditions. En plus des charbons actifs, on utilise comme adsorbants d'autres substances très poreuses ou fortement dispersées, comme le silicagel, l'alumine, le kaolin et certains aluminosilicates. Ainsi certaines argiles comme les bentonites (montmorillonite par exemple) ont une surface accessible à la plupart des molécules, variant de 40 à 800 m²/g, leur capacité d'adsorption est très variable, mais constitue le paramètre essentiel de la régulation des échanges et de la mobilité des éléments dans le milieu naturel. En plus des adsorbants naturels déjà mentionnés, de nouveaux adsorbants sont développés.

I-2-2-2 Adsorbants minéraux

Les alumines et oxydes métalliques divers ; bien que présentant pour certains des surfaces spécifiques importantes (300 à 400 m²/g), ces solides adsorbent plus sélectivement que les charbons. Leur capacité d'adsorption dépend étroitement du pH et de leur mesoporosité. En dessous des points isoélectriques, seules les molécules chargées négativement sont adsorbées sur les sites positifs. Dans l'état actuel de leur développement,

ils ne peuvent être compétitifs vis à vis du charbon actif. Cependant, certains de ces solides, comme les alumines ou les oxyhydroxydes ferriques, présentant un réel intérêt pour l'élimination du fluor, des phosphates, des nitrates.

I-2-2-3 Adsorbants organiques

Les résines macromoléculaires à surfaces spécifiques comprises entre 300 à 750 m²/g. Leurs capacités sont très médiocres par rapport à celles des charbons actifs, par contre, ces résines ont une meilleure cinétique d'adsorption (utilisation entre 5 et 10 Vol/Vol.h) et sont souvent plus faciles à régénérer (énergie de liaison faible). On peut également mentionner les (scavengers), résine anionique à forte porosité. Toutefois, ces résines ont une moindre surface spécifique et doivent en partie leur activité vis-à-vis des substances polaires (telles que : acides humiques, détergents anioniques), à leur charge ionique, ce qui les distingue des autres adsorbants.

I-2-2-4 Nature du soluté

Puisque les forces de Van Der Waals sont responsables de l'adsorption. On peut admettre que les composés les plus polarisables, ceux qui ont des groupements polaires, et ceux pouvant donner des liaisons hydrogène, sont facilement adsorbés. C'est effectivement le cas avec une oléfine par exemple. Le degré d'adsorption est proportionnel au nombre de doubles liaisons. De même les composés saturés sont faiblement adsorbés. L'ordre habituel d'adsorbabilité sur l'alumine est : acides et bases > alcools et thiols > aldéhydes et cétone > dérivés halogènes et esters > hydrocarbures non saturés > hydrocarbures saturés. Pour des composés aromatiques, l'ordre d'adsorbabilité sur l'alumine pour les groupements fonctionnels suivant est : COOH > CONH₂ > OH > NH₂ > NH-CO-CH₃ > CO₂-CH₃ > N(CH₃)₂ > O-CH₂-C₆H₅ > NO₂ > OCH₃ > H. Puisque l'enchaînement par liaison hydrogène avec l'adsorbant joue un rôle important dans l'augmentation des possibilités d'adsorption, on peut supposer qu'un enchaînement interne par liaison hydrogène dans un composé chimique diminue les possibilités d'adsorption. Il en est bien ainsi, par exemple l'hydroxy-2-anthraquinone est beaucoup plus fortement adsorbée que ne l'est la trihydroxy-1, 4,5 anthraquinone pour laquelle l'enchaînement par liaison hydrogène est important. De nombreux autres cas similaires sont connus. Le charbon est particulièrement efficace pour adsorber les composés ayant des noyaux aromatiques. Au contraire les composés aliphatiques sont généralement très faiblement retenus par celui-ci. Aussi, il est différent de la plupart des autres adsorbants et cette différence vient probablement du fait qu'il ne possède pas de

groupements polaires ou de groupement pouvant participer à un enchaînement par liaison hydrogène. Seule la polarisabilité du composé est importante puisque les composés aromatiques sont généralement beaucoup plus polarisables que les composés aliphatiques. En conclusion ; on peut dire que chaque adsorbant a une aptitude particulière vis-à-vis d'un composé donné.

I-2-3 Les facteurs influençant l'adsorption

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière (le solvant et le soluté) manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y'a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont concurrentielles. Le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté est de loin plus importante que celle du solvant. Donc la quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

I-2-3-1 La température

L'adsorption est, le plus souvent, un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé à basse température.

I-2-3-2 Nature de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée. Cependant, si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution, l'adsorption de ce composé se retrouve freinée, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé.

I-2-3-3 Nature de l'adsorbat

Pour qu'il y'ait une bonne adsorption, il faut qu'il y'ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat. Ceci a été déjà énoncé par la règle de Traube et complété par Freundlich en écrivant que l'adsorption de substance organique, à partir de solutions aqueuses, augmente

fortement et régulièrement quand la longueur de la chaîne croît à l'intérieur d'une série homologue [34].

I-2-3-4 Orientation des molécules

L'orientation des molécules adsorbées en surface, dépend des interactions entre la surface et les molécules adsorbées en solution. Il est difficile de prévoir l'orientation des molécules d'adsorbat sur le solide, c'est le cas par exemple de l'adsorption des acides gras de formule générale $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ dans un solvant organique adsorbé sur certains métaux comme le platine, l'orientation est verticale et l'aire moléculaire de l'acide est $20.5 (\text{Å})^2$ par contre sur le noir de carbone la molécule d'acide gras s'oriente à plat, avec $114 (\text{Å})^2$, dans les deux cas on obtient une isotherme de type H.

I-2-3-5 Surface spécifique

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant.

I-2-3-6 Le pH

Le pH a parfois des effets non négligeables sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, il influe sur la charge électrique globale de l'adsorbant ; les meilleurs résultats sont acquis aux valeurs de pH les plus faibles. Cette propriété s'applique à l'adsorption des substances acides [35].

I-2-4 Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes :

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

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

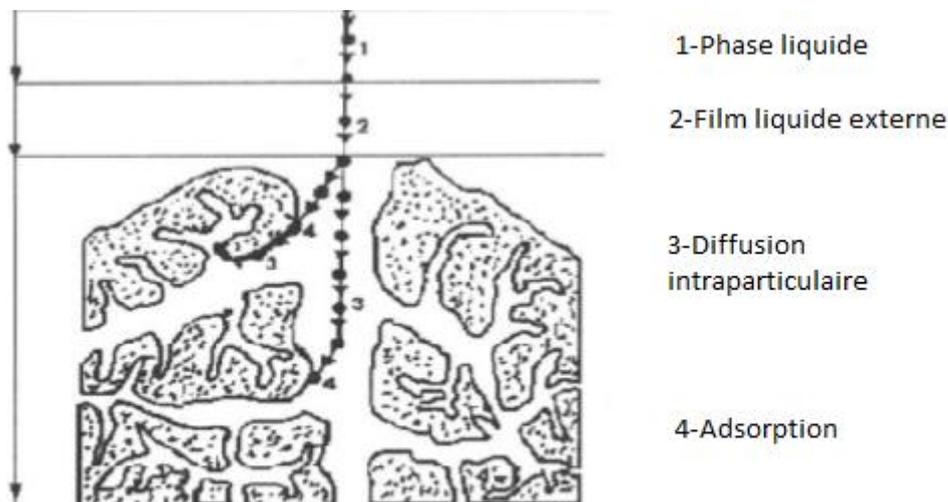


Figure I-11 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [36].

Cette figure représente un matériau adsorbant (charbon actif) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

I-2-5 Classification des isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant-adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales d'isothermes d'adsorption, nommées :

S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La Figure I-11 présente cette classification [36].

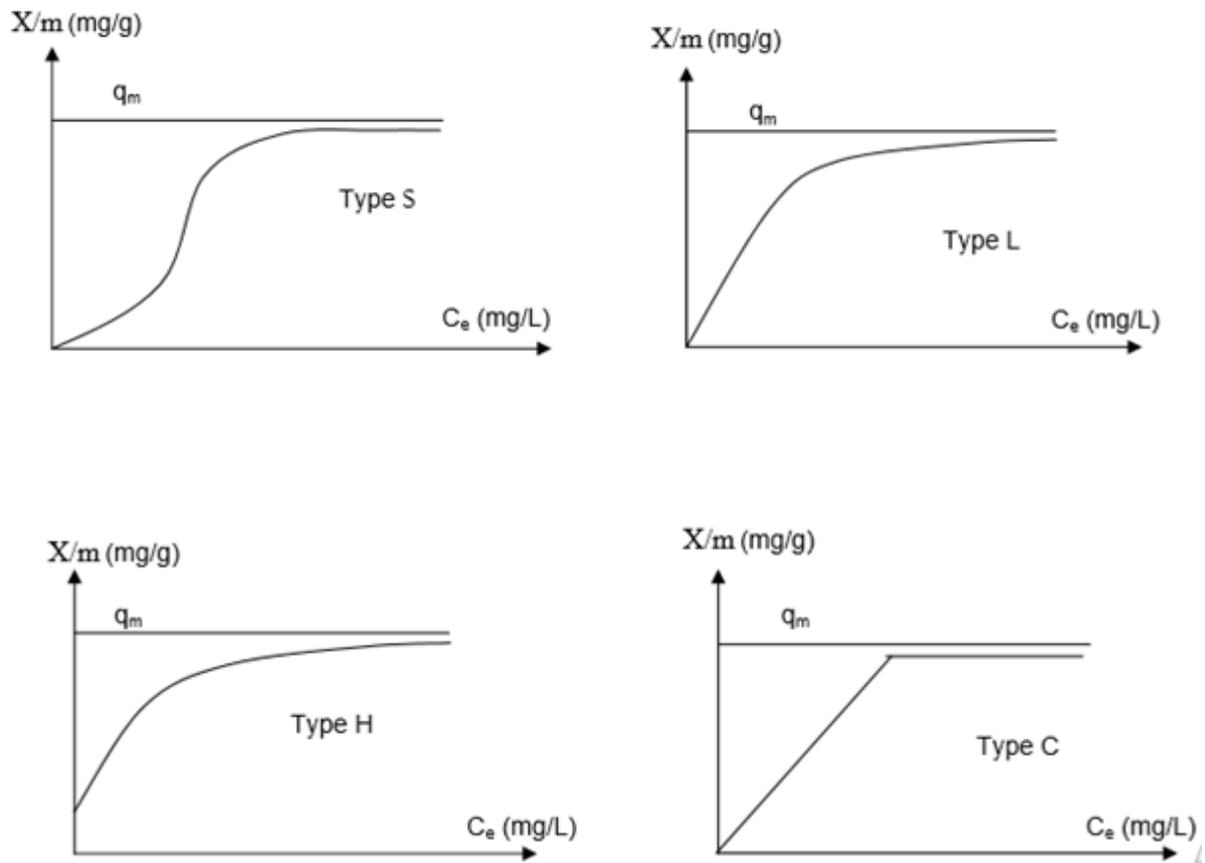


Figure I-12 : Les isothermes d'adsorption en phase liquide [37].

Après cette description, nous abordons l'interprétation des différentes classes d'isothermes :

Type S : Indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire. Ici le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites de l'adsorbant.

Type L : Langmuir normal, indique l'adsorption à plat de molécules bi-fonctionnelles. Dans ce cas, l'adsorption du solvant est faible et celle du soluté sur le solide se fait en monocouche.

Type H : Ne commence pas à zéro, mais à une valeur positive, et indique une haute affinité souvent observée pour des solutés adsorbés sous forme de micelles. Cela signifie qu'aux faibles concentrations, l'adsorption est totale.

Type C : Ligne droite, cela signifie qu'il y a une compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, toujours avec le même partage.

I-2-6 Les isothermes d'adsorption

L'adsorption du soluté est en général limitée à la monocouche. En effet, les interactions soluté-solide sont assez fortes pour concurrencer avec succès les interactions solvant-solide dans la monocouche. Mais ce n'est plus le cas dans les couches suivantes. Toutefois l'adsorption du soluté en multicouche a été observée dans certains cas, en se basant sur la forme des isothermes établies et sur le fait que la surface spécifique évaluée à partir de l'hypothèse d'une monocouche est trop faible. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité adsorbée par unité de masse de solide et la concentration de la phase fluide. On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais effectués à une température constante. Pour ce faire, on introduit des quantités connues de solide dans des volumes de solution à traiter, et après un temps de contact donné, on mesure la concentration résiduelle de la solution. On peut calculer la quantité adsorbée à l'aide de l'équation suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V \quad (1)$$

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

C_e : la concentration à l'équilibre du l'adsorbat (mg/l).

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

m : la masse initiale de l'adsorbant (g).

V : volume de la solution (L).

Les isothermes les plus connues sont celles de Langmuir qui reposent sur des hypothèses rarement satisfaisantes notamment en ce qui concerne l'homogénéité de la surface, mais elles restent les plus utilisées. L'isotherme de Freundlich est assez proche de celle de Langmuir à des concentrations moyennes. Les deux modèles (Langmuir et Freundlich) sont convenablement appliqués pour l'adsorption monocouche. Par contre l'isotherme de Brunauer, Emmet et Teller (B.E.T) est mieux adaptée à l'adsorption en multicouches.

I-2-6-1 Isotherme de Langmuir :

L'isotherme de Langmuir, proposée en 1918 repose sur les hypothèses ci-dessous.

- Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface du charbon activé.

- Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule ; par conséquent, une seule couche de molécules peut être adsorbée par le charbon activé.
- Chacun de ces sites a la même affinité pour les impuretés en solution.
- L'activité à un site donné n'affecte pas l'activité aux sites adjacents.
- La surface du solide est uniforme.
- La chaleur d'adsorption est indépendante du taux de recouvrement de la surface du solide.
- L'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche.
- Il y a un équilibre entre les molécules des deux phases.

Selon Langmuir (1918), l'équilibre est décrit par l'équation suivante :

$$q_e = q_m [K_L \cdot C_e / (1 + K_L \cdot C_e)] \quad (2)$$

La forme linéaire de l'équation de Langmuir est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \frac{1}{C_e} \quad (3)$$

Où : C_e : Concentration du soluté à l'équilibre, exprimée en (mg/L).

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g).

q_m : Capacité maximale d'adsorption de la monocouche en (mg/g).

K_L : Constante de Langmuir : c'est le rapport des constantes de vitesses d'adsorption et de désorption (L/mg).

La forme de l'isotherme peut être utilisée pour prédire si le système de sorption est favorable ou pas. La caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée par un facteur sans dimensions (R_L), appelé aussi facteur de séparation. Il est calculé selon l'équation

suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4)$$

C_0 : la concentration initiale (mg/L).

$R_L = 0$: il est irréversible

$0 < R_L < 1$: favorable

$R_L = 1$: linéaire

$R_L > 1$: non favorable.

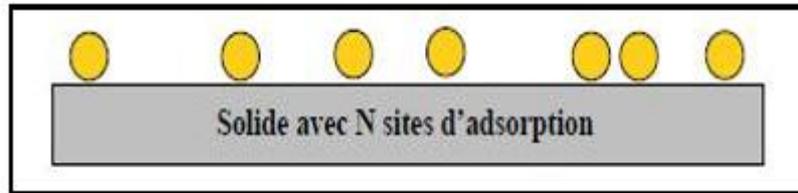


Figure I-13 : Modèle d'adsorption en monocouche [38]

I-2-6-2 Isotherme d'adsorption de Freundlich

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

L'équation de Freundlich s'écrit alors : $q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$ (5)

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

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

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (6)$$

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

Avec : q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

C_e : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption (mg/L).

K_F : Constante tenant compte la capacité d'adsorption (mg/g).

$1/n$: Constante tenant compte la capacité d'adsorption.

La constante n donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis [39] que des faibles valeurs de n ($0,1 < n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < n < 1$) ou faible ($n > 1$). La constante « n » est très souvent remplacé par « $1/n$ » ou facteur d'hétérogénéité.

I-2-6-3 Isotherme de Temkin

Temkin se base sur le fait que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement ; cette variation peut être liée à l'hétérogénéité de la surface, ou à des interactions latérales entre les molécules adsorbées. L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante :

$$\theta = (R.T / \Delta Q) \cdot \ln (K_T \cdot C_e) \quad (7)$$

θ : Représente le taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant.

$$R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

T : Température absolue en (K).

C_e : Concentration à l'équilibre en (mg/l).

K_T : Constante de Temkin en ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) .

ΔQ : Variation de l'énergie d'adsorption en ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$).

I-2-6-4 Isotherme B. E. T (BRUNAUER, EMMET et TELLER)

L'hypothèse de (B. E. T) repose sur la formation de multicouches. Les molécules se posent les unes sur les autres pour donner une zone inter-faciale qui peut contenir plusieurs épaisseurs de molécules adsorbées, cette dernière est représentée sur la Figure I-13.

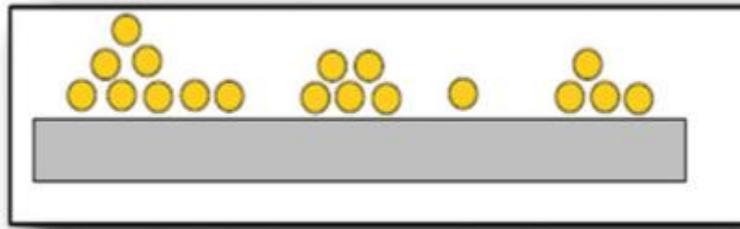


Figure I-14 : Modèle d'adsorption en multicouches [38]

Ce modèle admet la formation de multicouches d'adsorbat, une distribution homogène des sites de la surface de l'adsorbant et l'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et une deuxième énergie qui retient les couches suivantes. Le modèle rend compte aussi du phénomène de saturation et fait intervenir la solubilité du soluté dans son solvant, sous la forme de la concentration (C_s) de saturation. L'isotherme de (BET), proposée en 1938, repose sur les hypothèses ci-dessous.

- Plusieurs couches successives de molécules peuvent être fixées sur l'adsorbant.
- Les sites d'adsorption sont distribués uniformément à la surface de l'adsorbant.
- Chaque site est indépendant des sites voisins.
- L'énergie d'adsorption relie la première couche de molécules, alors que l'énergie de condensation retient les couches successives suivantes.

Cette isotherme est proposée sous la formule suivante :

$$\frac{C_e}{(C_s - C_e)q_e} = \frac{1}{AX_m} + \frac{(A-1)C_e}{AX_m C_s} \quad (8)$$

Où : C_e , C_s : Concentrations du soluté en solution à l'équilibre et après saturation (mg/L).

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

X_m : Quantité d'adsorbat nécessaire pour recouvrir le solide d'une seule monocouche (mg/g).

A : Constante qui décrit l'énergie d'interaction entre les molécules de l'adsorbat et la surface de l'adsorbant.

Les paramètres de ce modèle peuvent être calculés, par extrapolation, à partir de la droite :

$$\frac{C_e}{(C_s - C_e)q_e} \text{ vs } \frac{C_e}{C_s} \quad (9)$$

I-2-7 Cinétique d'adsorption

L'étude des mécanismes d'adsorption des solutés comme la vitesse d'adsorption et la diffusion intraparticulaire, utilise des modèles cinétiques qui sont souvent employés dans l'analyse des résultats expérimentaux.

I-2-7-1 Modèles cinétiques du pseudo premier ordre

Dans ce modèle la vitesse de sorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e et la quantité q_t adsorbée à cet instant, et que l'adsorption est réversible. Le modèle cinétique du pseudo premier ordre est souvent formulé par l'équation de Lagergren [40] qui peut être exprimée par l'équation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (10)$$

Un développement de ce modèle prenant en compte la réaction de désorption est également proposé. L'intégration de l'équation devient :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (11)$$

Où :

k_1 : Constante de vitesse du pseudo premier ordre (min^{-1}).

t : Temps de contact (min).

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) à la saturation de monocouche.

q_t : Quantité adsorbée (mg/g) par unité de masse de l'adsorbant à l'instant t .

I-2-7-2 Modèles cinétiques du pseudo second ordre

Selon Ho et McKay [41], ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, il permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation

rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible. Ce modèle est exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (12)$$

L'intégration de cette équation suivie de sa linéarisation nous donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (13)$$

Où :

q_t et q_e : Les quantités adsorbées aux temps t et à l'équilibre.

k_2 : Constante de vitesse du second ordre [mg/(g.min)].

I-2-7-3 Modèles de Diffusion intraparticulaire

Généralement, il existe quatre étapes dans le processus d'adsorption par les solides poreux [42] et qui sont citées dans le § **I-2-4**

I-2-7-3-1 Coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion intraparticulaire est déterminé par le modèle de Weber et Morris [43]. Ils établissent expérimentalement que lorsque l'adsorption est contrôlée par la diffusion intraparticulaire, la fraction de soluté adsorbée varie proportionnellement avec la racine carrée du temps ($t^{1/2}$) durant l'étape initiale de la cinétique d'adsorption pendant laquelle la quantité adsorbée reste inférieure à 20 % de la capacité maximale.

Le modèle de la diffusion intraparticulaire est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = k_{int} t^{1/2} + X_i \quad (14)$$

Où : k_{int} : La constante de la diffusion intraparticule de Weber en (mg/g. min)

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

X_i : Représente la valeur de l'épaisseur de la couche limite.

K_{int} : Constante des vitesse diffusion intraparticulaire [mg/(g.min)].

t : Temps de contact (min).

Le modèle cinétique de diffusion dans le film liquide (couche limite) est donné par l'équation suivante [44] :

$$\ln \frac{(C_0 - C_e)}{(C_t - C_e)} = k \left(\frac{a}{V} \right) t = k' t \quad (15)$$

C_0 , C_t , C_e : Concentrations initiale, au temps t et à l'équilibre du soluté en solution (mg/L).

a : Aire de l'interface solide/liquide

V (L) : Volume de la solution (L).

k' , k_{id} : Constantes de vitesse de diffusion externe et intra-particulaire

L'ajustement des points expérimentaux sur les tracés des droites $\ln \frac{(C_0 - C_e)}{(C_t - C_e)}$ vs t et q_t vs $t^{1/2}$ permet de confirmer si tel ou tel type de diffusion représente une étape déterminante dans le processus global de l'adsorption.

Dans ce travail, nous avons étudié l'adsorption des deux colorants utilisés par les deux matériaux : la diatomite et la bentonite modifiées par l'aniline.

I-3 Généralités sur la diatomite

Les diatomées sont des organismes unicellulaires [45] qui vivent en tant qu'individus ou en groupes appelés colonies. Ils existent dans toutes les eaux de la terre, sel et frais. Ils forment des coquilles faites de silice (le nom minéral de cette silice est opale) dont ils extraient de l'eau. Leurs coquilles microscopiques sont très complexes, belles et ont à juste titre été appelées « les joyaux de la mer ». Les diatomées sont très abondantes et fournissent de la nourriture pour de nombreux animaux aquatiques. Lorsque les diatomées meurent, leurs coquilles de silice s'accumulent sur le sol de la masse d'eau dans laquelle elles vivaient. Des couches épaisses de ces coquilles de diatomées ont été fossilisées (préservées) dans le disque de rock. Ces couches, ou lits, de diatomées sont appelées : la terre de diatomées, ou la diatomite ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Cette dernière est blanche de couleur crème, elle est très poreuse. La diatomite à son origine est une roche sédimentaire siliceuse formée principalement par des fragments de squelettes (armure) de diatomées qui se compose généralement de 87 à 91% de dioxyde de silicium (SiO_2), avec des quantités importantes d'alumine (Al_2O_3) et de l'oxyde ferrique (Fe_2O_3) [46]. De la silice amorphe, un constituant de la diatomée frustule est le composant principal de la diatomite.

Aux États-Unis, d'importants gisements de diatomite se trouvent en Californie, Nevada, Washington et de l'Oregon. Parmi ces États, la Californie et le Nevada produisent la plus grande quantité de diatomite. D'importants producteurs de diatomite dans le monde sont la France, la Chine, le Danemark et la Russie. Les ressources de diatomite à travers le monde seront appelées à répondre à la demande dans un avenir prévisible. L'Algérie est parmi ces pays producteurs de la diatomite, le gisement de diatomite est situé à 5 km de Sig (ville de Mascara-Algerie). Les réserves géologiques sont estimés à 6 millions de tonnes.

I-3-1 Propriétés de la diatomite

Elle est non seulement légère et poreuse, mais a aussi une grande surface spécifique, point de fusion élevé et la stabilité chimique [47]. En outre, la diatomite a été considérée comme une matière de qualité alimentaire par la Food and Drug Administration (FDA) [48]. Ainsi, elle a le potentiel d'être un pas cher, efficace adsorbant respectueux de l'environnement.

I-3-2 Modification de la diatomite

Récemment, de nombreux chercheurs [49-50] ont rapporté que la diatomite naturelle peut adsorber certains colorants efficacement avec une absorption de puissance en raison de sa structure macroporeuse. La plupart porte sur certains colorants cationiques. Comparée avec des colorants cationiques, la diatomite naturelle possède une moindre efficacité par rapport à ceux anioniques [51-52]. Par conséquent, il est nécessaire de modifier la diatomite naturelle, afin de l'utiliser en tant que nouvel agent d'adsorption des colorants anioniques dans les eaux usées. Les chercheurs [53-55] ont mis au point des procédés de modification, par exemple, en utilisant des oxydes de manganèse, de microémulsion et de calcination pour améliorer le rendement de la diatomite.

Il existe plusieurs méthodes pour modifier les caractéristiques de surface de la diatomite pour divers fins. La purification de la diatomite dans HCl et la calcination de diatomite [56-57] ont été appliquées pour faire une diatomite plus inerte pour l'utilisation de cette dernière comme support de filtre. Dans ces procédés, la disparition des groupes OH sur la surface de la diatomite à un effet néfaste sur la zone de surface [58]. La diatomite a été modifiée par un traitement à NaOH et le dépôt de l'oxyde de manganèse pour améliorer la capacité d'adsorption de la diatomite afin d'éliminer les métaux lourds comme Pb, Cd et Cu à partir des eaux usées. Cette diatomite modifiée a une surface de 80 m^2 et une capacité d'adsorption Q_e de 99,00 mg Pb/g ; 55,56 mg Cu/g et 27,86 mg Cd/g, respectivement. Il a été expliqué que l'oxyde de manganèse et de par son blocage des pores de la diatomite joue un rôle important dans l'adsorption des métaux lourds. Une autre diatomite modifiée avec la chaux et de sulfate d'aluminium a été utilisée pour éliminer le phosphore à partir des eaux usées [56]. Cette modification pourrait résulter des groupes hydroxyles d'aluminium transplantés sur la surface de la diatomite et l'enlèvement élevé du phosphore, principalement par chimisorption. Le phosphore total (PT) était réduit de 5,2 mg/L dans les effluents à 0,55 mg/L dans les effluents traités et l'élimination de 80% de PT. Cette efficacité a été obtenue par une modification chimique de la diatomite [58].

I-3-3 Application

En raison de ses propriétés spécifiques (structure poreuse, haute teneur en silice, faible densité, faible coefficient de conductivité, etc.) [59-60], la diatomite a été appliquée à de nombreux égards, comme adjuvant de filtration [61], adsorbant [62-68], matériau isolant [69], support de catalyseur [70], insecticide naturel et grain protecteur [71], un abrasif doux, et un

additif de silice dans du ciment et de divers autres composés. Ainsi l'une des principales utilisations de la diatomite est celle comme absorbant pour les fluides tels que l'acide, l'engrais liquide, l'huile, l'eau et l'alcool.

I-4 Généralités sur la bentonite

L'argile est une matière première d'origine volcanique utilisée depuis la plus haute antiquité, elle est composée essentiellement de la montmorillonite (plus de 75% en masse). L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et des propriétés hydrophiles. La montmorillonite est définie comme une substance minérale formée de silicates d'alumines hydratés, présentant une structure feuilletée, le feuillet de la montmorillonite est formé par une couche octaédrique (O) comprise entre deux couches tétraédriques (T). Ce qui explique les propriétés d'échanges d'éléments.

Les caractéristiques physico-chimiques, les propriétés clarifiants des argiles d'origines diverses firent l'objet de nombreuses études. En Algérie, les gisements de bentonite (argile) les plus importants économiquement se trouvent dans l'oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [72].

I-4-1 Origine de la bentonite

La bentonite est une argile constituée principalement de montmorillonite ; l'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. La bentonite est une dénomination de la montmorillonite. Cette dernière a été découverte dans des gisements argileux situés près de Montmorillon dans la Vienne, en France. Les bentonites découvertes dès 1888 contiennent au moins 75% de montmorillonite. Sous sa forme brute naturelle, la bentonite est une roche tendre ayant à peu près la consistance du kaolin, c'est à dire friable, onctueuse au toucher, sa teinte est blanche, grise ou légèrement teinte de jaune. Elle provient de la dévitrification des couches volcaniques sous l'influence des eaux à réaction alcaline ou acide. En plus de la montmorillonite, cette terre peut contenir d'autres minéraux argileux (kaolinite, illite,...) ainsi que des impuretés sous forme de gypses, de carbonates,...etc.

I-4-2 Description et propriétés des argiles

Les minéraux représentent environ 45% de la masse du sol [73]. La dénomination «Argile minérale» correspond à des silicates de taille inférieure à 2 μm , généralement produits par la désagrégation chimique de roches de silicate à la surface de la terre.

I-4-2-1 Structure lamellaire

Les argiles appartiennent à la famille des phyllosilicates. Ils présentent une structure lamellaire, dont l'élément de base est le feuillet. Les feuillets sont constitués de couches tétraédriques (T) et octaédriques (O).

La couche T est constituée par des tétraèdres de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ (Figure I-15 (a)), dans lesquels l'atome de silicium est entouré de quatre atomes d'oxygène. Les tétraèdres se combinent en partageant trois atomes d'oxygène, dits «basaux», et forment une maille hexagonale (Figure I-15 (b)). Les atomes d'oxygène non partagés, dits «apicaux», pointent tous dans la même direction.

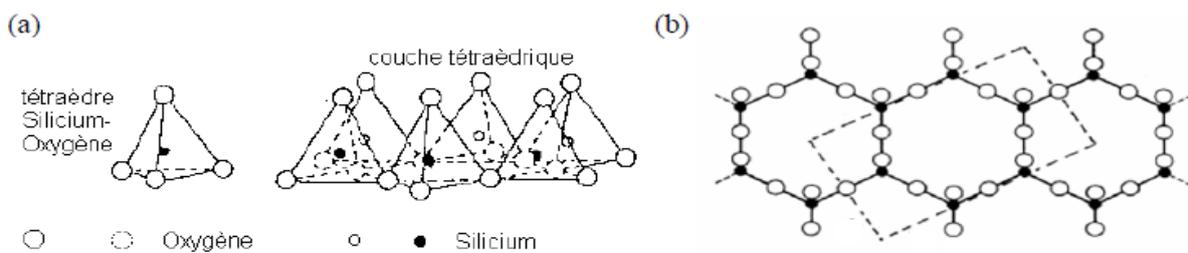


Figure I-15 : (a) Site tétraédrique isolé et assemblage de plusieurs sites tétraédriques ; (b) projection d'un assemblage de sites T mettant en évidence la maille hexagonale.

La couche O est constituée d'octaèdres $[\text{AlO}_3(\text{OH})_3]^{6-}$ (Figure I-16), dans lesquels un atome central d'aluminium est lié aux atomes d'oxygène et aux groupements hydroxyles situés aux sommets de la structure. Cette configuration permet l'insertion de gros cations comme par exemple le Mg^{2+} , ou le $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. L'occupation des sites octaédriques est binaire, si tous les sites sont occupés, la structure sera classée dans la catégorie des argiles trioctaédriques. Si cette condition n'est pas remplie, il y aura un site vacant pour deux occupés, dans ce cas, l'argile entre dans la catégorie des argiles dioctaédriques [74].

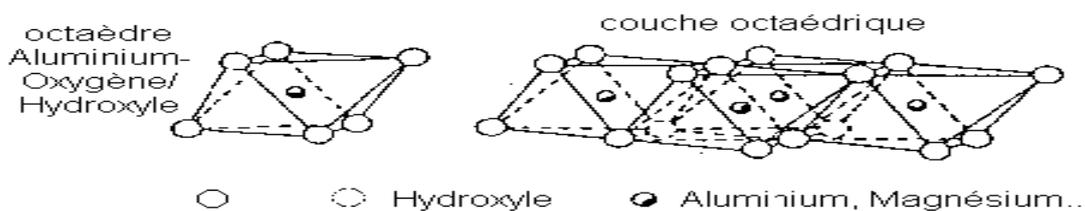


Figure I-16 : Site octaédrique isolé et assemblage de plusieurs sites octaédriques.

Une couche octaédrique est constituée de deux plans d'ion OH^- (ou O^{2-}), ils s'agencent avec une couche tétraédrique et constituent des feuillets. Les assemblages les plus courants sont :

TO ou 1:1, où un feuillet est constitué d'une couche T et d'une couche O.

TOT ou 2:1, où un feuillet est constitué d'une couche O prise en sandwich entre deux couches T. Ces assemblages sont représentés de manière schématique dans la Figure I-17.

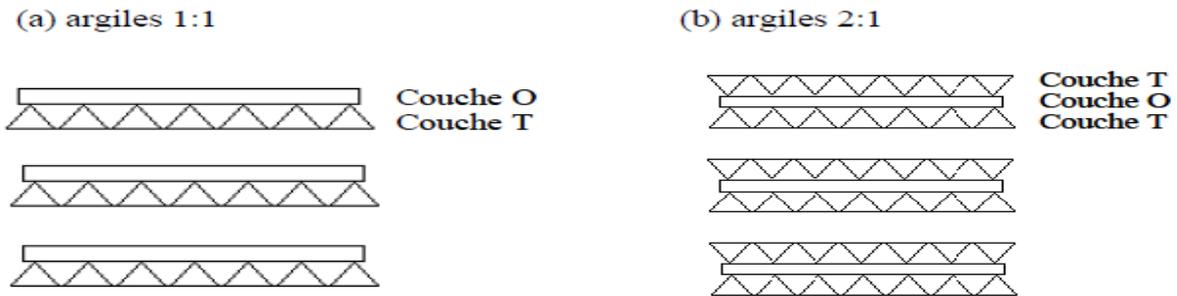


Figure I-17 : Représentation schématique de l'assemblage des phyllosilicates (a) TO ou 1:1 ;
et (b) TOT ou 2:1.

Le feuillet élémentaire de la montmorillonite est formé par une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques [74], (Figure I-18).

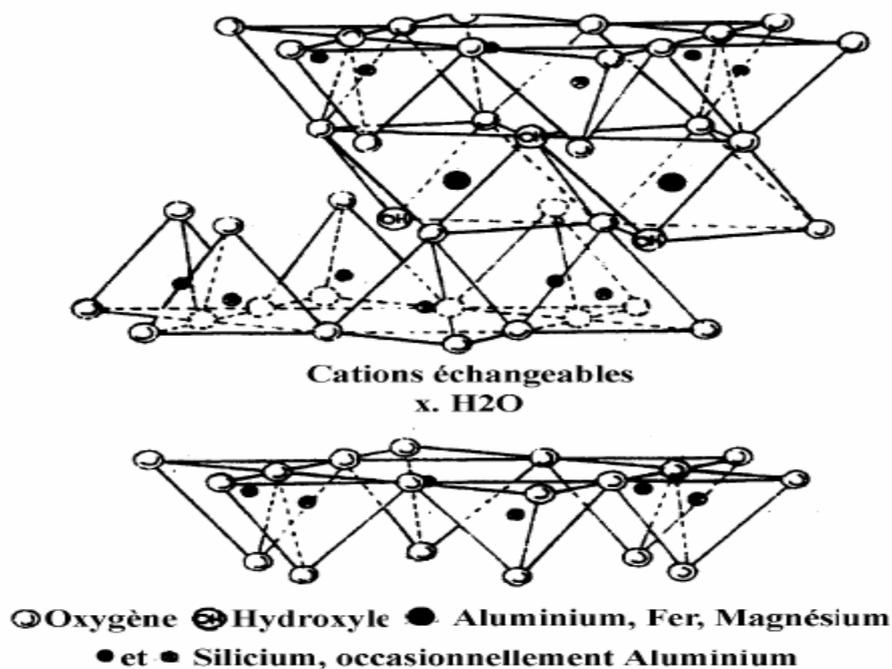


Figure I-18 : Structure de la montmorillonite (Grim, 1968), cité par [75].

Des substitutions ioniques isomorphiques ont souvent lieu. Par exemple, des cations Si^{4+} peuvent être substitués par des Al^{3+} ou Fe^{3+} dans la couche tétraédrique et les cations Al^{3+} peuvent être substitués par des cations Mg^{2+} ou Fe^{2+} dans la couche octaédrique. La charge négative n'est pas précisément localisée dans le feuillet, elle va plutôt être considérée comme une moyenne répartie sur le cristal entier. Le déficit de charge positive dans les feuillets, causé par ces substitutions est compensé par des cations localisés entre les feuillets (dans l'espace interfoliaire). Les cations peuvent être des métaux alcalins ou alcalinoterreux. Ces cations sont échangeables et peuvent être hydratés, en conséquence, les argiles possèdent une capacité d'échange cationique (CEC) et une facilité à gonfler en présence d'eau. La CEC est souvent exprimée en milliéquivalents par gramme d'argile (meq/g), et correspond à la quantité des cations échangeables retenue dans l'espace interfoliaire.

I-4-3 Types de bentonites

On distingue trois types de bentonites par rapport à leur pouvoir de rétention de molécules organiques, qui sont :

- Bentonite sodique naturelle
- Bentonite calcique naturelle
- Bentonite activée

I-4-3-1 Bentonites naturelles

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

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

I-4-3-2 Bentonites activées

Les bentonites brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation (activation). L'argile joue un rôle important dans certains domaines d'activité, tels la fabrication de médicaments et le traitement des eaux polluées, par exemple dans l'adsorption de composés organiques toxiques [76-77]. L'activation est un procédé qui

consiste à améliorer les propriétés d'adsorption de l'argile en lui faisant subir un traitement thermique ou chimique, lors de l'activation alcaline, les bentonites calciques (les plus fréquentes) sont transformées par traitement avec la soude en bentonites de sodium, qui se caractérisent notamment par une capacité de gonflement plus élevée. L'activation avec des acides comme l'acide chlorhydrique augmente la porosité par dissolution périphérique des smectites. Il en résulte un produit de haute capacité d'adsorption. On utilise en général le carbonate de sodium [78-79] ou des acides forts, tels que l'acide sulfurique [80-81]. Cette activation génère des effluents toxiques non valorisables et nécessitant d'énormes quantités d'eau pour le lavage des argiles activées. L'activation au chlorure d'ammonium (NH_4Cl) [82] induit une diminution de la capacité d'échange cationique [83].

I-4-4 Propriétés de la bentonite

La bentonite se disperse facilement dans l'eau. On obtient une suspension dont les propriétés sont en fonction des caractéristiques suivantes :

I-4-4-1 La capacité d'échange cationique

Une propriété remarquable des argiles est leur capacité à interagir avec les espèces chimiques présentes dans une solution aqueuse. Ces espèces chimiques, qui peuvent être aussi bien ioniques que moléculaires, vont pouvoir s'adsorber sur la surface externe des particules d'argile ou sur les surfaces internes.

C'est cette propriété d'adsorption ou d'absorption de certaines espèces chimiques présentes en solution qui est appelée la capacité d'échange cationique (CEC). Cette capacité est mesurée en nombre de charges fixées sur la surface de l'argile et, plus précisément, en nombre de moles de charges ioniques pour 100 g d'argile séchée (milliéquivalent/100 g) [84].

Quand plusieurs espèces cationiques sont présentes dans la solution, un processus de sélection va s'opérer entre les différentes espèces. La concentration va jouer un rôle important puisque, plus un cation sera présent en forte concentration dans la solution, plus il sera présent à la surface d'argile. Ainsi, si l'on souhaite échanger les cations interfoliaires par un cation en particulier, il suffit de placer la montmorillonite dans une solution présentant un très large excès de cette espèce.

Il est possible d'obtenir de la Na-montmorillonite, c'est-à-dire de la montmorillonite ayant pour unique espèce interfoliaire des cations Na^+ , en plaçant de la montmorillonite naturelle dans une solution aqueuse de chlorure de sodium NaCl . Ensuite, après rinçage, on obtient de la Na-montmorillonite. Elle est composée de deux couches tétraédriques de silice externes et une couche centrale octaédrique possédant une charge de 0,67 par maille unitaire

de formule $[Al_{3,33} Mg_{0,67}]^{-0,67} Si_8 O_{20} (OH)_4$ et d'un espace interfoliaire aqueux contenant $0,67 Na^+$ par maille élémentaire $(n \times H_2O)Na^+_{0,67}$ [85]

Il est important de noter que les molécules et les cations organiques peuvent être également adsorbés par la montmorillonite. Dans le cas des molécules organiques, cela donne lieu à de nombreuses applications dans le domaine du traitement des eaux et dans le domaine pharmaceutique.

Le remplacement des cations compensateurs interfoliaires par des cations organiques trouve tout naturellement son application dans les nanocomposites, puisque c'est cette propriété qui permet de rendre les argiles organophiles et ainsi d'envisager leur dispersion dans la matrice polymère.

1-4-4-2 La surface spécifique

Les méthodes de détermination de la surface spécifique des phyllosilicates les plus couramment utilisées reposent sur l'introduction progressive d'un réactif dans une suspension aqueuse jusqu'à saturation.

Le volume introduit à la saturation est lié à la surface spécifique du phyllosilicate. Il est nécessaire que le réactif utilisé développe des interactions spécifiques avec le silicate étudié afin de couvrir toute sa surface, et en particulier ses surfaces interfoliaires [75].

1-4-4-3 Le gonflement

Le gonflement consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaire d'équilibre sous une pression donnée. Cette distance peut atteindre 100 Angströms pour certaines montmorillonites sodiques sous pression atmosphérique [86].

Les propriétés de gonflement des montmorillonites sont dues au caractère hydrophile de toute sa surface, en raison de la présence de cations hydratés dans les galeries interfoliaires. Cependant, cette condition n'est pas suffisante car ces propriétés de gonflement vont être gouvernées par le type et le nombre de cations inorganiques présents dans les galeries.

Plus les cations compensateurs sont petits et faiblement chargés, plus le gonflement de l'argile sera important. Ces ions facilement hydratés permettent grâce à leur complexion avec des molécules d'eau la diminution des forces attractives entre feuillets.

Le gonflement est décroissant selon le type de cation compensateur suivant : $Li^+ > Na^+ > Ca^{+2} > Fe^{+2} > K^+$. Le cas du potassium est un cas spécifique car cet ion possède exactement la dimension des cavités en surface du feuillet et s'y retrouve piégé, devenant ainsi moins hydratable et moins échangeable.

I-4-5 L'utilisation de la bentonite

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie). Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines d'activité, tels la fabrication de médicaments, la fabrication du ciment et le traitement des eaux polluées, aussi dans différents domaines tels que le forage, la fonderie, la céramique, la peinture, les terres décolorantes, ..., etc.).

Pour de nombreuses applications techniques, Elles sont utilisées pour des opérations de clarification ou de stabilisation protéique des moûts et des vins. Les bentonites fixent certaines protéines instables et permettent ainsi leur élimination. Les bentonites sont capables de fixer de la matière colorante. Elle peut être utilisée comme adsorbants du phénol et de colorants présents à fortes concentrations dans les eaux résiduaires.

Donc les matériaux utilisés: la diatomite et la bentonite ont été modifiées par l'aniline.

I-5 La polyaniline

I-5-1 Introduction

La polyaniline (PANI) est un des polymères conducteurs intrinsèques les plus intéressants vu sa stabilité environnementale, sa facilité de préparation et ses intéressantes propriétés électriques, optiques et électrochimique. Ce matériau est constitué d'une succession de cycles aromatiques de type benzéniques pontés par un hétéroatome d'azote (Figure I-19).

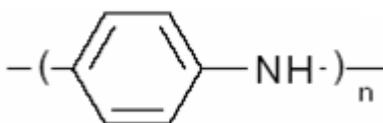


Figure I-19 : Schéma de la polyaniline.

Les premiers travaux sur la polyaniline (PANI) de Runge datent des années 1830 [89]. Quelques années plus tard, Fritzsche [90] a entrepris les premières tentatives d'analyse de ces produits appelés aussi « noir d'aniline ».

En 1856, William Henry Perkin [91] découvre la mauvéine par oxydation de l'aniline en présence de toluidine qui devient ainsi le premier colorant industriel breveté et fait de la Pani le premier polymère conducteur commercialisé, même si, à l'époque, elle n'était pas connue pour ses propriétés de conduction.

En 1910, les travaux de Green et al [92] déterminent la terminologie actuelle de la Pani et de ses différents états d'oxydation. Mais l'élan sur les études de la Pani a été donné par la découverte en 1974 de la synthèse du polyacétylène et de son dopage en 1977. En effet, après ces découvertes, l'ensemble des polymères conducteurs dont la Pani grâce à leurs nombreuses applications potentielles, font l'objet de nombreuses recherches.

Depuis 1987, d'après les travaux de MacDiarmid et al [93], la Pani est apparue comme un matériau prometteur grâce à ses propriétés spécifiques. En effet, en comparaison avec les autres polymères conducteurs, elle apparaît comme un matériau stable vis-à-vis de l'environnement extérieur [94] tout en ayant une conductivité élevée et contrôlable [95].

Au cours du développement de la Pani, l'intérêt porté à ce polymère a vu plusieurs grandes étapes :

- Un intérêt initial dû à ses propriétés spécifiques et ses applications potentielles importantes
- Un déclin d'intérêt dû à ses faibles propriétés mécaniques (matériau infusible et insoluble)

- Un regain d'intérêt grâce à la découverte de nouveaux procédés de synthèse amenant les propriétés mécaniques nécessaires au polymère pour sa mise en œuvre.

I-5-2 Polyaniline conductrice

La forme conductrice de la polyaniline, ou sel de polyéméraldine (Figure I-22), est porteuse de charges. Ces charges sont apportées par protonation (dopage). Le sel de polyéméraldine est la seule forme conductrice de la polyaniline. Elle est de couleur verte et peut atteindre des conductivités de quelques dizaines de S/cm [96]. Cette forme présente un intérêt considérable dans la détection d'ammoniac. Toutefois, comme beaucoup d'autres polymères conducteurs, la forme conductrice de polyaniline est insoluble dans la plupart des solvants usuels, et reste difficile à utiliser dans les procédés standards de microfabrication.

I-5-3 Synthèse de la polyaniline

La synthèse de la PANI remonte assez loin en arrière. En effet, c'est en 1862 que Lethby [94] l'obtient pour la première fois par une synthèse électrochimique. Il décrit ce produit comme un précipité vert foncé déposé sur l'électrode. Ce n'est qu'au début du siècle dernier en 1910 que Green et Woodhead reprirent la synthèse de la PANI par oxydation de l'aniline avec le persulfate d'ammonium APS [93]. Plus tard en 1985 Mac Diarmid avait décrit la PANI comme un nouveau polymère conducteur [97]. Et depuis le début des années 1990 jusqu'à nos jours, la polyaniline tient une place importante dans le domaine des polymères conducteurs.

Par comparaison avec d'autres PCT [98], la PANI s'est avérée la plus stable chimiquement une fois préparée dans son état conducteur. La méthode de synthèse par voie chimique qui permettra d'obtenir la PANI présente les meilleurs résultats dans trois catégories (chimique, physique ainsi qu'une synthèse facile). Dans la littérature, il a été montré que la méthode de synthèse des polymères conjugués influe sur les propriétés du matériau [99]. Dans le cas de la PANI de nombreuses méthodes de préparation ont été utilisées afin d'obtenir une conductivité élevée [100]. Ainsi différents acides ont été utilisés pour le dopage.

La PANI peut être rendue conductrice par plusieurs méthodes : une première méthode directe appelée (standard) consiste à faire une synthèse de la PANI par voie chimique. Par cette méthode, l'aniline est polymérisé par action d'agents oxydants chimiques, tel que l'APS et le persulfate de potassium, en présence d'un acide qui sert de dopant.

Une autre méthode consiste à polymériser l'aniline électrochimique par oxydation anodique au sein d'un solvant qui est généralement un solvant polaire chloroforme, tétrahydrofurane THF et en présence d'un électrolyte approprié (solution adaptée qui permet le passage du courant électrique par déplacement d'ions) [101]. Particulièrement dans le cas d'aniline, on utilise l'acide tel que le HCl [76]. Il est connu que la PANI existe dans trois états d'oxydation bien définis [102-105]

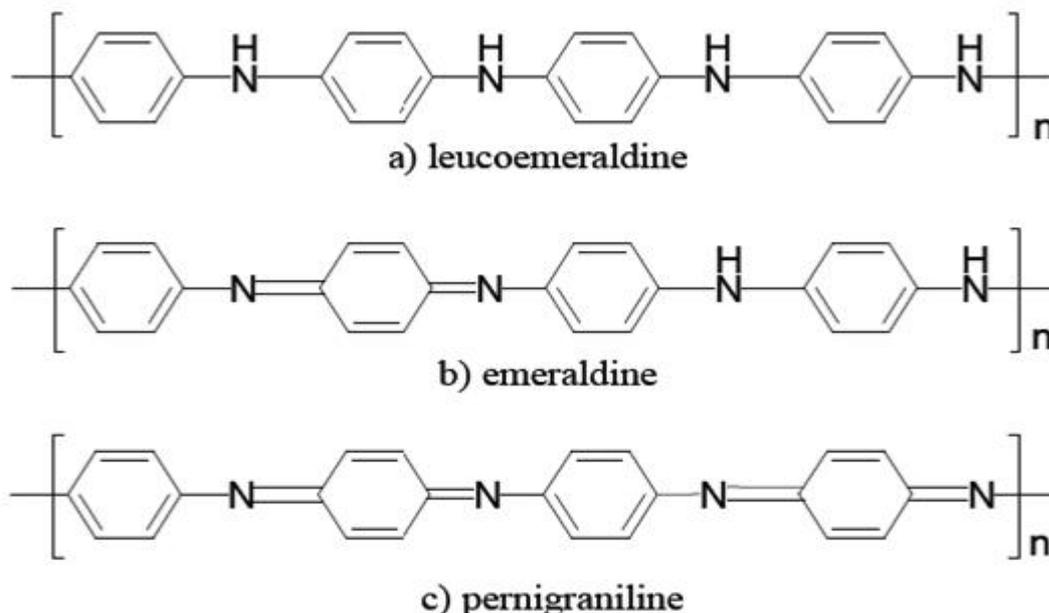


Figure I-20 : les différents états d'oxydation de PANI

La synthèse électrochimique offre plusieurs avantages par rapport à celle chimique. En effet, la déposition du polymère in-situ se fait sur l'électrode éliminant ainsi les problèmes de mise en œuvre. La voie électrochimique offre aussi la possibilité de contrôle de l'épaisseur, de la morphologie et du degré de dopage du polymère en agissant sur la quantité de charge passée. En plus, la polyaniline est simultanément oxydée vers son état dopé lors de la croissance du film. Cependant, seules de faibles quantités de matière peuvent être synthétisées par cette méthode (limitant son usage à l'échelle industrielle). C'est pourquoi, nous nous intéresserons plutôt à la polyaniline issue de la polymérisation par voie chimique. Nous présenterons notamment les travaux de recherche s'y rapportant et les défis encore à relever pour la maîtrise de la synthèse, du dopage et de la mise en œuvre de films de polyaniline.

Les effets de divers facteurs tels que le pH de la solution, le type d'acide utilisé (organique ou inorganique), sa concentration ou bien son environnement stérique sur le

processus de polymérisation chimique ont été largement étudiés. Dans leurs travaux, Cao et al [106] ont montré que la dépendance du poids moléculaire de la polyaniline vis-à-vis de l'acidité du milieu réactionnel indique que deux processus en compétition contrôlent la synthèse : la polymérisation et la dégradation due à l'hydrolyse.

I-5-4 Dopage de polyaniline

Comme pour les autres polymères conducteurs, le dopage de la PANI peut s'effectuer selon une réaction d'oxydoréduction (Figure I-21) qui s'accompagne d'une modification du nombre d'électrons du système π . Il s'agit dans le cas de la PANI d'un dopage de type p, soit une réduction d'électrons (ou une introduction d'espèces accepteuses).

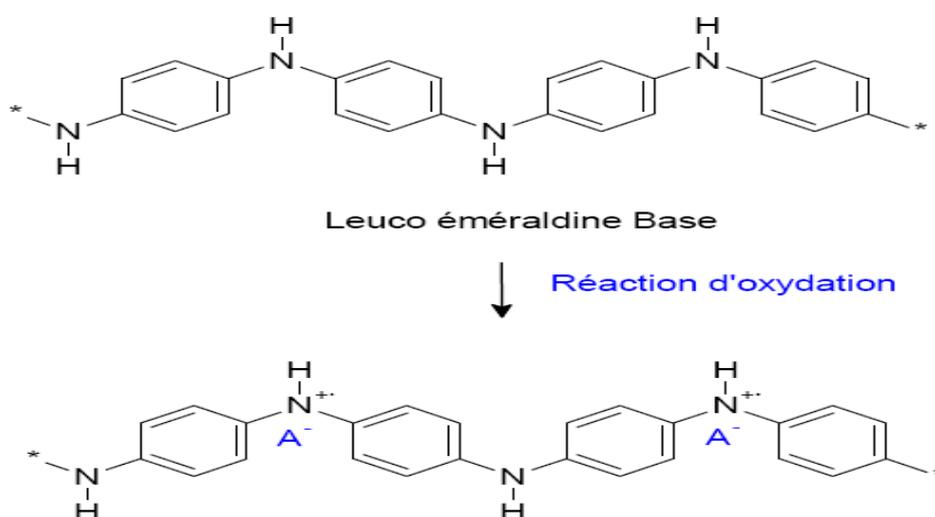


Figure I-21 : Processus de dopage de la leuco-éméraldine base par oxydation

Mais la plus grande particularité de ce polymère est qu'il peut être également dopé par réaction avec un acide de Lewis [97] ou par simple protonation de la forme éméraldine base par un acide de Brönstedt [98]. Dans ce dernier cas, le dopage acido-basique (Figure I-21) consiste en la protonation des atomes d'azote des sites imines. En effet, les pK_a de 2,5 et 5,5 correspondent respectivement aux motifs benzène diamine et quinone diamine, favorisent la protonation des sites imines [96]. Le dopage acido-basique de la PANI s'effectue sans modification du nombre d'électrons π ni de l'état d'oxydation de la chaîne, seules les orbitales de ces électrons sont modifiées. Le sel d'éméraldine ainsi obtenu est le même que dans le cas du dopage redox. Le dopage protonique de type -p offre la possibilité de doper et dé-doper la PANI de manière infinie par un stimulus extérieur tel que le pH.

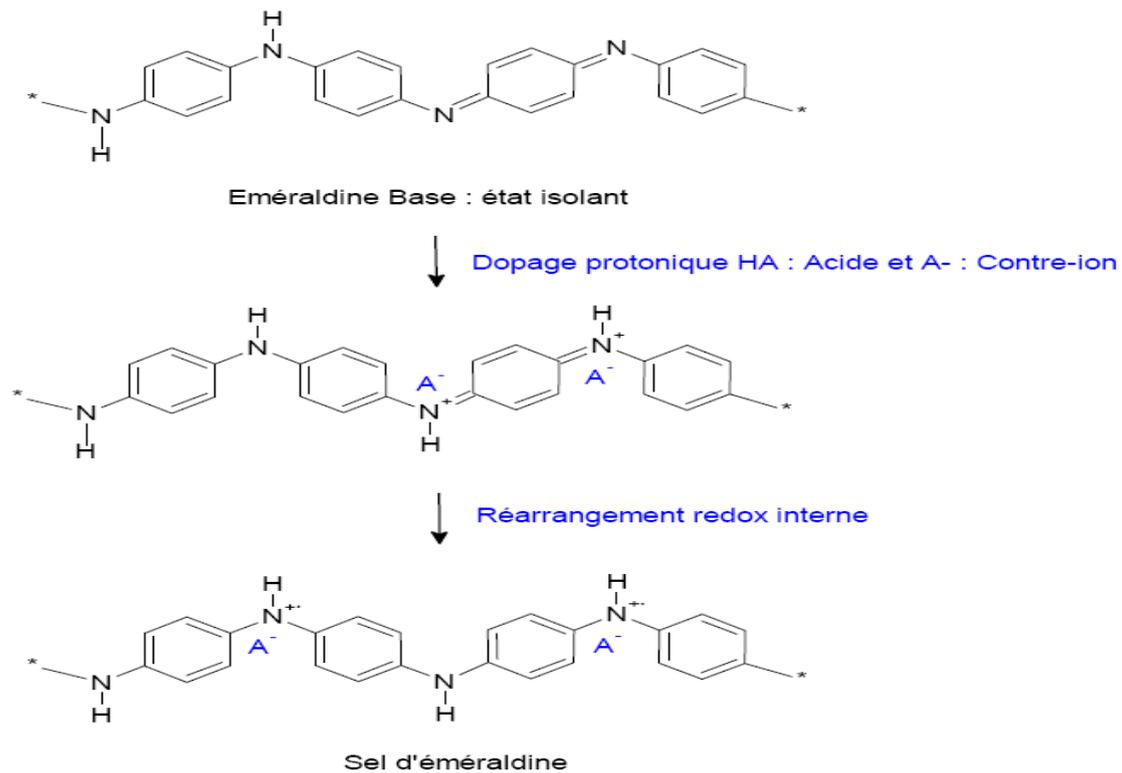


Figure I-22 : Processus de dopage protonique de la polyaniline émarldine base.

Ce type de dopage permet une grande souplesse d'amélioration des propriétés de mise en œuvre et de transport électronique si on tient compte de la grande variété de dopants pouvant ainsi être introduits dans la matrice polymère.

Il a été démontré que la nature de l'ion dopant affecte les propriétés finales de la polyaniline telles que sa conductivité, sa cristallinité, sa solubilité, et par conséquent sa mise en œuvre [107]. Les acides sulfoniques, par exemple, donnent à la polyaniline d'intéressantes propriétés en termes de solubilité et de stabilité thermique. En effet, lorsque ces acides sulfoniques ont un groupe alkyle à longue chaîne, ils peuvent plastifier la polyaniline en augmentant la séparation inter-chaîne et facilitent ainsi la pénétration des molécules du solvant dans le réseau des chaînes de polyaniline. En plus, ces chaînes alkyls peuvent agir comme un groupe compatible avec le solvant pour améliorer la solubilité du polymère [108].

I-5-5 Morphologie des films déposés et dynamique moléculaire

Des études spectrométriques ont été réalisées sur la polyaniline plast-dopée par des diesters d'acides sulfosuccinique semi-cristallins avec de longues chaînes flexibles. Elles ont

montré que le désordre dynamique pour la polyaniline dopée concerne les queues aliphatiques des contres-ions et non toute la chaîne polymère [109].

La morphologie granulaire de la polyaniline apparaît lorsqu'elle est préparée dans des acides forts alors que la morphologie nano-tubulaire est observée lorsque la PANI est préparée dans les acides faibles comme l'acide acétique ou les acides carboxyliques [109]. Il a aussi été rapporté qu'un dopage complet de la polyaniline n'est possible que si l'oxydation se fait dans un milieu aqueux ou dans des acides faibles.

I-5-6 Applications de la polyaniline

Les applications commerciales sont le plus souvent basées sur les avantages de mise en œuvre et de réduction des coûts de fabrication qu'apportent les polymères conducteurs vis-à-vis des matériaux inorganiques. Une synthèse des principales applications est présentée dans le tableau I-3

Applications à l'état conducteur (dopé)	<ul style="list-style-type: none">• Electronique plastique (électrodes et circuits)• Adhésif conducteur• Blindage électromagnétique• Revêtement antistatique• Peinture conductrice• Revêtement anti-corrosion
Applications utilisant le processus de dopage/dédopage	<ul style="list-style-type: none">• Dispositifs électrochromes• Capteurs chimiques• Capteurs biochimiques• Capteurs thermiques• Batteries rechargeables
Applications à l'état non dopé	<ul style="list-style-type: none">• Electronique plastique (transistors, cellules photovoltaïques)• Dispositifs d'affichage (OLED)• Laser polymère• Isolation de câbles à haute tension• Revêtement anti-corrosion

Tableau I-3 : Synthèse des principales applications de la PANI et des polymères conducteurs

I-6 Généralités sur les nanocomposites

I-6-1 Définition d'un nanocomposite

Un matériau composite est constitué de plusieurs composants élémentaires, dont l'association confère un ensemble de propriétés qu'aucun des composants, pris séparément, ne possède. Le but que l'on recherche le plus souvent en substituant un matériau composite à un matériau traditionnel, est pour une même rigidité de structure, un gain de masse appréciable. Un matériau composite est constitué de deux phases : La matrice et le renfort ou la charge.

Les nanocomposites constituent une classe de matériaux à part entière : bien qu'ils aient la même composition que les composites classiques, notamment concernant la nature de la matrice, leur différence réside dans la taille des composants (matrice ou renfort) et dans le fait que certaines propriétés spécifiques n'apparaissent qu'à l'échelle du nanomètre.

- (1) Composite dans lequel les renforts ont une dimension inférieure ou égale au nanomètre.
- (2) Matériaux résultant de mélanges multiphasiques, dont la répartition en tailles caractéristiques est voisine de la centaine de nanomètres, voire inférieure.

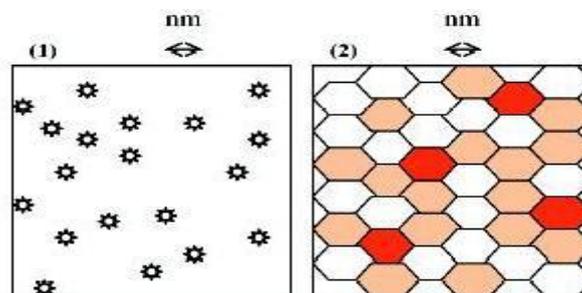


Figure I-23 : Définition morphologique de nanocomposites

Les nanocomposites peuvent pallier à certaines de ces limites et présentent des avantages face aux composites classiques à renforts micrométriques :

Une amélioration significative des propriétés mécaniques notamment de la résistance sans compromettre la ductilité du matériau car la faible taille des particules ne crée pas de larges concentrations de contraintes.

I-6-2 Classification des nanocomposites

On peut appliquer la classification classique des composites suivant la nature de la matrice, dans l'ordre croissant de la température d'utilisation. Les matériaux composites à

matrice organique ne peuvent être utilisés que dans un domaine de température ne dépassant pas 200 à 300°C, alors que les autres types de composites sont utilisés au-delà : jusqu'à 600 degrés pour une matrice métallique et jusqu'à 1000 degrés pour une matrice céramique.

I-6-2-1 Les composites à matrice organique

Aussi appelés composites à matrice polymère, ils sont sûrement les plus développés du fait de l'importance commerciale de ces derniers et de la maîtrise (coût et savoir-faire) de nombreux processus de fabrication.

I-6-2-2 Les composites à matrice métallique

Dont certains procédés de fabrication s'inspirent de la métallurgie des poudres. Les particules de seconde phase peuvent être des oxydes, borures, carbures, nitrures. Les composites à matrice métallique encore appelés *MMCs* pour métal-matrix composites se sont développés grâce à la facilité et à la maîtrise des procédés de fabrication ainsi qu'à leur faible coût.

I-6-2-3 Les composites à matrice céramique

Ils sont utilisés pour des applications à plus haute température comme des oxydes, carbures ou nitrures. L'utilisation des céramiques est limitée notamment par leur ténacité à rupture, leur résistance à la fatigue et aux chocs thermiques. Pour résoudre ces problèmes, l'incorporation d'une seconde phase ductile dans la matrice céramique est une solution.

I-6-3 Les différents nanorenforts

Les renforts ont au moins une de leurs dimensions morphologiques inférieure à 100 nm et peuvent être classés en fonction de leur géométrie [110].

I-6-3-1 Les nanoparticules

Les premières nanoparticules ont été utilisées il y a plus de cent ans (nanoparticules métalliques dans les peintures mayas, noir de carbone dans les pneus). Les améliorations et nouvelles méthodes visent à obtenir un meilleur contrôle de leur taille, de leur morphologie et de leurs propriétés de surface. On distingue les méthodes utilisant la condensation d'une phase gazeuse (pyrolyse, plasma, CVD,...) et la voie chimique (*wet chemistry*) à partir de précurseurs placés en solution.

I-6-3-2 Les nanotubes et nanofibres

Les nanotubes et nanofibres ont un diamètre inférieur à 100 nm et un rapport longueur/diamètre d'au moins 100. Les nanofibres traditionnelles ont fait l'objet de nombreuses études. Une avancée plus récente est venue des nanotubes de carbone avec leurs exceptionnelles propriétés mécaniques et électriques. Ils peuvent être utilisés avec une grande variété de matrices polymères (polyamide, polyester, polycarbonate, polystyrène, PPS, PEI, PEEK). La dispersion des nanotubes dans le polymère est essentielle pour obtenir les propriétés désirées. L'ajout de ces derniers dans la matrice peut augmenter la viscosité du polymère mais l'effet est moins prononcé que celui observé avec des fibres conventionnelles.

I-6-3-3 Les plaques, lamelles et feuillets

Ce sont des matériaux constitués de couches d'épaisseur de l'ordre du nanomètre et avec un rapport de forme dans les deux autres dimensions d'au moins 25. Parmi ce type de matériaux, les argiles sont peut-être les plus connues car elles sont naturelles donc faciles à extraire. Leur structure a été étudiée et déterminée il y a de nombreuses années. Chaque feuillet est constitué de deux couches de silice chargées négativement et d'un gap entre celles-ci appelé "gallery" qui contient des cations inorganiques pour équilibrer les charges et maintenir les couches de silice ensemble. Pour que ces structures soient utilisées pour des nanocomposites, il faut séparer les différentes couches. Le récent regain d'intérêt est le résultat de leurs propriétés exceptionnelles pour les nanocomposites. Ces dernières dépendent du type d'argile, du choix de prétraitement de celle-ci, du polymère et de la méthode pour incorporer les feuillets d'argile dans le polymère [111].

Trois types de nanocomposites peuvent être obtenus avec des argiles dans une matrice polymère dépendant de la nature des constituants utilisés, y compris la matrice, les cations inorganiques et l'argile [112] :

(1) Microcomposite : le polymère n'est pas intercalé entre les couches de silice. Les phases sont séparées et on retrouve les propriétés des microcomposites.

(2) Nanocomposite intercalé : une (ou parfois plusieurs) chaîne polymère est intercalée entre les couches de silice. Le résultat est une structure relativement ordonnée avec une alternance de couches polymères et inorganiques.

(3) Nanocomposite exfolié : ce sont des structures délaminiées où les couches de silice sont complètement et uniformément réparties dans la matrice polymère. La délamination a pour

effet de maximiser les interactions polymère/argile en augmentant considérablement la surface de contact et créant les propriétés spécifiques de ce type de nanocomposites [113].

I-6-4 Morphologie des nanocomposites et caractérisation

Les nanocomposites à renfort d'argile lamellaire sont constitués par une dispersion des feuillets élémentaires dans une matrice polymère. Selon les techniques de préparation, on peut obtenir ces nanocomposites dans différents états de dispersion. Nous allons donc décrire, dans ce paragraphe, les différentes terminologies qui sont souvent utilisées dans la littérature pour définir les morphologies ou l'état de dispersion des nanocomposites.

Giannelis et al [114] et Alexandre et Dubois [115] ont défini un système comme "intercalé" quand le taux de gonflement de l'argile dans le polymère excède celui de l'argile initiale. Dans ce système, les chaînes de polymère ont pénétré dans l'espace entre les feuillets. Cela conduit à une augmentation de la distance interlamellaire, tout en maintenant leur organisation bien ordonnée. Le système est dit "exfolié" ou "délaminé" lorsque la pénétration du polymère conduit à l'éclatement de la structure périodique des feuillets. Les feuillets se retrouvent alors complètement dispersés dans la matrice polymère. Enfin, on définit le système comme "immiscible" ou "microcomposite" lorsque les nanocomposites ne sont ni intercalés, ni exfoliés.

En réalité, la morphologie des nanocomposites est beaucoup plus complexe. Tout d'abord, et comme très souvent, les nanocomposites résultent de la combinaison des structures intercalées et exfoliées, d'où l'apparition d'une notion d'"exfoliation partielle". En outre, il existe également la notion de morphologie "intercalée désordonnée" et de morphologie "exfoliée ordonnée" [113]. La première se caractérise par une organisation des feuillets moins régulière et la deuxième décrit l'état d'exfoliation dans lequel les feuillets individualisés présentent une orientation privilégiée, résultant de l'importance de la fraction volumique.

I-6-5 Les procédés de fabrication

Soit la Melt-intercalation : le principe est de mélanger, à l'état fondu, l'argile et le polymère (thermoplastique) avec ou sans cisaillement. L'intercalation à l'état fondu est plus rapide que l'autodiffusion. Un dénominateur commun entre les procédés de fabrication des différents types de nanocomposites est lié à la taille des renforts qui ne sont plus

micrométriques mais nanométriques : pour obtenir les propriétés requises, il faut une distribution et une dispersion homogène des renforts qui ne doivent pas s'agglomérer. Il faut donc parfois adapter les méthodes existantes ou en inventer de nouvelles qui tiennent compte de cet effet, comme le montrent les exemples ci-dessous de nanocomposites à base de polymères classés par types de renforts.

I-6-5-1 Nanocomposites à base d'argile

La fabrication de nanocomposites utilisant des argiles se fait en deux étapes :

- **Modification des lamelles d'argile** pour les rendre compatibles avec les polymères. Les argiles sont généralement hydrophiles et naturellement incompatibles avec la plupart des polymères. L'étape préalable consiste donc en une altération de la polarité de l'argile par échange de cations dans l'espace entre les deux couches de silice : en insérant un cation de taille plus importante, la distance entre les deux couches de silice augmente, ainsi que le caractère hydrophobe de l'argile. Les facteurs influençant la déamination de l'argile incluent la capacité d'échange de cation de l'argile, la nature chimique de l'inter-couche cationique, la polarité du milieu réactif. Cette étape de prétraitement augmente ainsi le coût de fabrication du composite [116].

- **Intercalation de l'argile modifiée avec le polymère** : le polymère peut être incorporé dans l'inter-couche soit sous forme de polymère ou de monomères qui polymériseront in-situ pour aboutir au nanocomposite final. Trois stratégies peuvent être utilisées [117] :

Soit la polymérisation in situ : le monomère liquide ou en solution migre vers la "gallery" entre les couches de silicate, la réaction de polymérisation peut être déclenchée par chauffage, rayonnement ou en utilisant un initiateur intercalé également entre les couches.

Soit l'utilisation de solvants polaires : l'argile est mélangée à un solvant (toluène par exemple). On ajoute ensuite à la solution le polymère (dissout également dans ce dernier) qui va s'intercaler entre les lamelles d'argile. Le solvant est ensuite éliminé par évaporation sous vide. Cette méthode est utilisée pour des polymères sans ou avec une faible polarité, mais a l'inconvénient d'utiliser de grandes quantités de solvants.

I-6-6 Techniques d'élaboration des nanocomposites

I-6-6-1 Polymérisation in-situ

La polymérisation in situ consiste à faire polymériser les monomères en présence de l'argile. Les premiers travaux datant de 1965 [118] démontrent la faisabilité d'élaboration d'un Poly-Méthacrylate de Méthyle/Argile (PMMA/Argile) intercalé. Pour cela, le monomère polaire est préalablement inséré entre les feuillets d'une Montmorillonite Na⁺ puis la polymérisation est réalisée par un amorceur radicalaire ou un rayonnement γ . Cette méthode a été reprise par des chercheurs de Toyota [119] en 1993 dans le cas du PA6 que nous décrirons plus tard. Plus récemment, ce procédé a été utilisé dans le cas de Polyoléfines, de Polyesters ou du Polystyrène [120]. La polymérisation in situ ne se limite pas qu'aux thermoplastiques et a déjà été employée dans le cas de matrice époxy. L'argile est alors gonflée par un mélange du prépolymère et de l'agent de réticulation.

I-6-6-2 Polymérisation en solution

Dans le cas de polymère soluble dans l'eau, il est possible de préparer des nanocomposites par évaporation en utilisant l'eau comme solvant commun. L'argile non modifiée peut facilement être dispersée dans l'eau et mélangée par exemple avec des polymères tels que le Polyoxyde d'éthylène (*PEO*) ou l'alcool Polyvinylique (*PVOH*). Des structures partiellement exfoliées et intercalées sont observées pour les nanocomposites à base de *PVOH*. En revanche, les nanocomposites à base de *PEO* sont intercalés sous forme de larges tactoïdes \pm avec cependant des zones non intercalées indiquant qu'une réagglomération de l'argile se produit pendant la phase d'évaporation de l'eau. On peut également travailler avec des argiles modifiées en choisissant le solvant adéquat. Par exemples, le chloroforme peut être employé dans le cas de la caprolactone ou le polyacide lactique (*PLA*).

I-6-7 Applications

Même si les nanocomposites sont très présents au niveau de la recherche, peu sont déjà viables commercialement. Cependant, certaines applications accélèrent la transition notamment dans l'automobile, le packaging ou la tenue au feu. La plupart de ces applications concernent les matériaux à matrice polymère puisque les procédés de fabrication sont largement maîtrisés et à faible coût [121].

I-6-7-1 Propriété structurale

Toyota est l'un des pionniers pour les nanocomposites notamment pour des applications structurales dans l'automobile. Au niveau américain, Ford développe, par

exemple, une technique de dispersion de l'argile par signification permettant, à plus long terme, l'emploi de nanocomposites dans certains composants automobiles. General Motors Corp (*GM*) a franchi le pas de la recherche à la production et poursuit son effort pour intégrer des nanocomposites dans des produits de grande série. La première application commerciale a été introduite dans des marches-pieds pour les modèles 2002 des vans *GMC Safari et Chevrolet Astro* : par rapport au matériau précédent, le nanocomposite à base d'argile et d'oléfine thermoplastique (TPO) est à la fois plus léger et rigide, moins fragile à basse température et plus recyclable (car il y a moins d'additifs dans le plastique).

Grâce au volume de production, le coût du nanocomposite, plus cher initialement, est équivalent à celui des composites TPO traditionnels car la quantité de matériaux utilisés est plus faible et qu'aucun nouvel outil n'est requis pour mouler les pièces.

I-6-7-2 Propriété barrière

L'incorporation de petites quantités d'argile augmente les propriétés barrière vis-à-vis de l'eau et des gaz. En effet, les lamelles de silicate que l'on retrouve dans la structure des argiles sont imperméables à l'eau et aux gaz. Ainsi, elles augmentent la distance à parcourir pour les molécules qui diffusent. La quantité d'argile incorporée dans les polymères et le rapport de forme des renforts contribuent à l'amélioration des propriétés barrière (un exemple d'application : les balles de tennis).

La diffusion de molécules à travers un film polymère peut être réduite de manière significative si les plaquettes de vermiculite imperméables sont alignées de façon à augmenter la distance que doivent parcourir les molécules. Plus le rapport de forme des renforts, c'est-à-dire le ratio largeur sur épaisseur, est grand, plus la diffusion des molécules est ralentie. La première application commerciale de ce revêtement nanocomposite appelé Air D-Fense se retrouve dans des balles de tennis Wilson à double noyau, qui ont une durée d'utilisation deux fois plus longue que les balles conventionnelles (i.e. elles conservent leur pression initiale et leurs propriétés de rebond plus longtemps) [122].

La couche intérieure est recouverte d'un revêtement nanocomposite à base de plaquettes de vermiculite qui inhibe la perméation de l'air de l'intérieur vers l'extérieur. Les lamelles de vermiculite sont dispersées dans de l'eau, qui ne représente qu'un pour cent du volume, de manière à permettre aux plaquettes d'être alignées. Ces dernières sont ensuite mélangées à un polymère et l'on peut atteindre des taux de chargement de 50%. Cette technologie permet de résoudre un des problèmes de l'industrie du caoutchouc qui est trop

perméable pour beaucoup d'applications. Elle pourrait s'étendre aux ballons de football, aux pneus de vélo, d'automobiles ou de camions qui perdent de l'air.

I-6-7-3 Réduction de l'inflammabilité

Les nanocomposites silicate/polymère présentent des propriétés améliorées tant au niveau de la stabilité thermique que de l'inflammabilité. Ces améliorations apparaissent pour des taux de charge (quelques %) très inférieurs à ceux rencontrés avec les matériaux classiques grâce à la formation d'une couche superficielle carbonée : 2% d'argile dans le polypropylène diminuent substantiellement le potentiel calorifique, tout en maintenant voire améliorant les autres propriétés du matériau. Les faibles quantités de particules d'argile nécessaires dans les nanocomposites n'impliquent pas ou peu de changement de fabrication du composite à base de polymères. [123].

I-6-7-4 Amélioration de la conductivité

Les nanotubes de carbone peuvent servir de renforts conducteurs pour dissiper l'électricité statique dans des équipements de fabrication de disques durs ou de semi-conducteurs. Ils peuvent également être insérés dans des pièces automobiles plastiques pour les rendre conductrices et permettre de les peindre en utilisant leurs propriétés électrostatiques. Les nanotubes ont l'avantage sur le graphite d'être efficaces à de très faibles taux de chargement et de minimiser la détérioration des propriétés mécaniques du polymère.

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations. Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels, dont la plupart sont toxiques, peu biodégradables et résistant aux traitements biologiques [25]. Le procédé d'adsorption est une technique de dépollution efficace consiste à l'élimination de ces colorant en utilisant deux nouveaux matériaux composites (PAB/PAD) ayant un taux de rétention très appréciable.

II Introduction

Nous présentons dans ce chapitre, en premier lieu les techniques analytiques ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés sur l'adsorption des colorants des deux matériaux composites (PAD/PAB). En deuxième lieu, les différentes techniques de caractérisations utilisées sont : la Spectrophotométrie UV-Visible pour les mesures d'adsorption des colorants Rouge Réactif 120 et Bleu Acide 113 ainsi que la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) ; la Diffraction des Rayons X (DRX) et l'Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) pour la caractérisation des matériaux.

II-1 Matériel et méthodes

II-1-1 Produits chimiques utilisés

Chlorure de Sodium

Il est utilisé pour la mise en forme sodique de la bentonite par échange d'ions. Il est produit par la société : TM.Media.

Formule chimique : NaCl.

Poids moléculaire : $M=58,44$ g/mol.

Aspect : cristaux blancs.

Sulfate de cuivre

Il est produit par la société : TM.Media

Formule chimique : CuSO_4 .

Poids moléculaire : $M=159,609$ g/mol.

Persulfate d'ammonium

Il est produit par la société : TM.Media

Il est utilisé comme oxydant.

Formule chimique : $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Poids moléculaire : $M=228,202$ g/mol.

Température de fusion : 120°C .

Masse volumique : $1,9$ g.cm⁻³.

La bentonite

La charge ou le renfort argileux utilisé est une argile provenant du gisement de Maghnia (Algérie), elle est sous forme de poudre fine et produite et fournie par la société nationale ENOF de Maghnia.

Colorant Rouge Réactif 120

Il est produit par la société : Sigma

Formule chimique : $C_{44}H_{24}Cl_2N_{14}O_{20}S_6Na_6$

Poids moléculaire : $M = 1470$ g/mol.

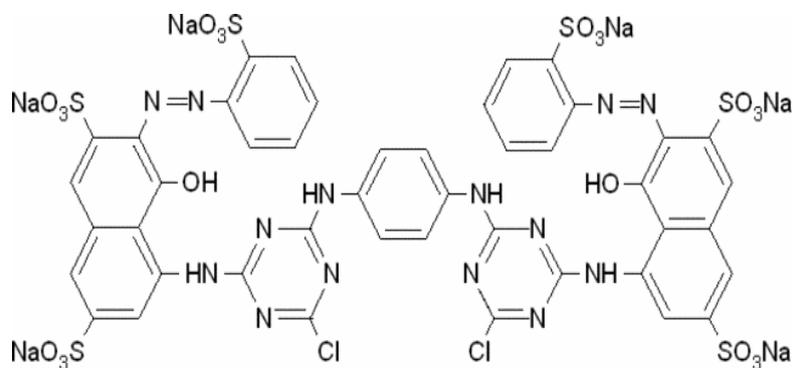


Figure II-1 : Structure chimique de colorant :RR 120

Colorant Bleu Acide 113

Il est produit par la société : Aldrich chemistry

Formule chimique : $C_{32}H_{21}N_5O_6S_2Na_2$

Poids moléculaire : $M = 681.65$ g/mol.

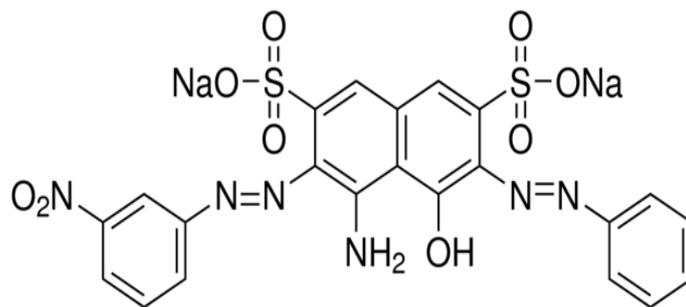


Figure II-1 : Structure chimique de colorant :BA 113

L'Aniline

Il est produit par la société :Ridel-de Haen

Formule chimique : C_6H_7N .

Poids moléculaire : $M= 93,13 \text{ g/mol}$.

Température d'ébullition : 184°C .

Température de fusion : -6.2°C .

Densité: 1.02 g.cm^{-3} .

La diatomite :

Elle sous forme de poudre fine et produite et fournie par la société nationale ENOF de Sig (Wilaya de Mascara ;Algerie)

Formule chimique : $SiO_2 \cdot nH_2O$

Poids moléculaire : $M= 60.08 \text{ g/mol}$.

II-2 Purification des matériaux

II-2-1 Purification de la bentonite

La bentonite utilisée dans cette étude provient du gisement de Maghnia (ouest Algérie). Elle est composée essentiellement de la montmorillonite (plus de 75% en masse) (Tableau1), les caractéristiques physico-chimiques, les propriétés clarifiants des bentonites d'origines diverses firent l'objet de nombreuses études. Pour obtenir une bentonite ne contenant pas d'impuretés capables de réagir en solution, nous l'avons purifiée. La méthode

suivie est celle indiquée par Robert et Tessier [124]. Nous avons, dans ce but, réalisé les opérations suivantes :

II-2-1-1 Sédimentation

Elle est nécessaire pour désagréger l'argile sous l'action de l'eau afin de laisser sédimenter les impuretés (quartz et cristobalite) et de séparer la fraction de l'argile supérieure à 2 μ m. Pour ce, 30 grammes de bentonite naturelle ont été dispersés dans un litre d'eau distillée, sous agitation continue pendant deux heures. La suspension est ensuite laissée décanter pendant une heure dans une éprouvette de 1000 mL ; les 800 mL supérieurs ont été séparés, puis complétés jusqu'à 1000 mL par l'eau distillée. La fraction de bentonite inférieure à 2 μ m, ainsi obtenue, sera utilisée dans l'opération suivante.

II-2-1-2 Décarbonatation

Elle est réalisée à froid par addition progressive de HCl 1N sous agitation. Le pH ne doit pas descendre au-dessous de pH (3.5 – 4). La suspension est laissée décanter pendant deux jours, on siphonne le surnageant et on centrifuge. L'opération est suivie par trois lavages à l'eau distillée pour éliminer CaCl₂ et HCl en excès.

II-2-1-3 Dispersion et obtention d'une argile sodique

L'échange des cations présents dans la bentonite par les cations Na⁺ se fait à l'aide d'une solution de NaCl 1N pendant deux heures. On laisse décanter une nuit, on siphonne le surnageant et on centrifuge. On procède à trois lavages à l'eau distillée de la pâte pour éliminer les ions Cl⁻ en excès. On laisse sécher à l'étuve à 110 °C pendant 24 heures, puis on procède à son broyage jusqu'à l'obtention d'une poudre fine.

La bentonite ainsi obtenue est appelée sodique, elle ne contient pratiquement pas d'impuretés. Nous lui réservons la dénomination de bentonite purifiée.

Tableau II-1 : Composition chimique de la bentonite purifiée [125]

Composant	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	Rb ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	K ₂ O
Pourcentage %	72.77	17.71	0.011	1.95	9.59	0.46	3.38	0.011	0.175	1.55

II-2-2 Purification de la diatomite

La diatomite utilisée dans cette étude provient du gisement de Sig, Wilaya de Mascara en Algérie. Elle est pure est légère, pulvérulente, finement laminée et d'une blancheur éclatante. Elle est constituée d'une forte teneur en silice (Tableau 2). Sa purification a été réalisée à froid par addition progressive de HCl 1N sous agitation. Le pH ne doit pas descendre au-dessous de pH (3.5 – 4). La suspension est laissée décanter pendant une nuit, avant de la séparer et procéder à plusieurs lavages par l'eau distillée en vue d'éliminer CaCl₂ et HCl en excès. Enfin, la pâte a été étuvée à 110 °C pendant 24 heures, puis broyée jusqu'à l'obtention d'une poudre fine de diatomite purifiée.

Tableau II-2 : Composition chimique de la diatomite [57]

Composant	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MgO
Pourcentage %	68,017	7,575	19,252	2,022	0,038	1,491	0,200	0,144	1,241

II-3 Synthèse du polymère (PANI)

La polymérisation de l'aniline commence par l'ajout de 1 mL d'aniline dans une solution qui contient (80 mL) d'acide HCl 2M, préparé dans 1g de persulfate d'ammonium (NH₄)₂S₂O₈ dissout en 20 mL d'eau distillée. La réaction est soumise sous agitation magnétique pendant 5 h à une température ambiante. La solution devient visqueuse et prend une couleur vert foncée. Le polymère résultant sous forme de poudre a été récupéré par une filtration suivie d'un lavage par l'eau distillée afin d'éliminer les traces des oligomères et d'oxydant. Enfin le PANI est séché à l'air libre pendant 24 h.

II-4 Synthèse des nanocomposites : (Aniline/Diatomite) et (Aniline/Bentonite)

Les nanocomposites ont été préparés en une seule étape, c'est-à-dire par la polymérisation in-situ. La réaction commence comme suit : une quantité de 1g de la diatomite purifiée ou bien l'argile purifiée est mise en contact avec 1 mL d'aniline et (80 mL) d'acide HCl 2M. Ce mélange est soumis sous agitation magnétique pendant 10 h à une température ambiante. Le mélange obtenu est ajouté à une solution qui contient 1g de persulfate d'ammonium (NH₄)₂S₂O₈ dissout dans 20 mL d'eau distillée. La réaction est laissée sous agitation magnétique pendant 5h. Le produit obtenu, appelé nanocomposite

(Aniline/Diatomite) ou (Aniline/Bentonite) est filtré, puis lavé à l'eau distillée afin d'éliminer les traces du monomère et d'oxydant et enfin séché à 60 °C pendant 24h.

II-5 Préparation des solutions de colorants

Les colorants utilisés dans cette étude sont des colorants industriels appartenant à la famille des colorants azoïques et sont anioniques en solution aqueuse. Le Rouge Réactif 120 (Sigma) de pureté 50-70% a été utilisé après hydrolyse suivant la méthode indiquée par Bouyakoub et al (2011) [125] : 0,1 g de colorant RR120 a été dissout dans un litre d'eau distillée, en présence de 1 g de NaHCO₃, la solution ainsi préparée a été chauffée à 50-70 °C pendant 15 minutes pour simuler les conditions appliquées dans les bains de teinture. La solution fraîchement préparée a été utilisée comme solution mère. Le Bleu Acide113 (Aldrich) de pureté 50% a été utilisé sans aucun traitement préalable. 0,1 g de colorant BA113 a été dissout dans un litre d'eau distillée, à température ambiante et utilisée comme solution mère.

Le Tableau II-3 présente les principales caractéristiques des deux colorants utilisés.

Tableau II-3 : Caractéristiques physico-chimique des colorants utilisés

Type de colorant	Pureté	Classification	Longueur d'onde (λ_{\max})	Formule brute
Rouge réactif 120	50-70%	Colorant réactif	530 nm	C ₄₄ H ₂₄ C ₁₂ N ₁₄ O ₂₀ S ₆ Na ₆
Bleu acide 113	50%	Colorant acide	566 nm	C ₃₂ H ₂₁ N ₅ O ₆ S ₂ Na ₂

II-6 Méthode de dosage des solutions colorées

L'appareil utilisé pour le dosage des colorants en solutions aqueuses est un spectrophotomètre de type (Vis-7220G, Grande Bretagne). Il s'agit d'une méthode optique d'analyse qui utilise la variation d'intensité d'un faisceau lumineux de longueur d'onde déterminée. Lorsque celui-ci traverse la solution, une partie de son rayonnement est absorbée par les molécules présentes dans la solution, l'autre partie est transmise.

II-6-1 Détermination de la longueur d'absorption maximale (λ_{\max})

Les mesures de la longueur d'onde maximale avec des solutions de colorants préparés par dilution à partir des solutions mères (0,1 g/L) précédemment obtenues. Les valeurs de (λ_{\max}) obtenues sont :

$\lambda_{\max} = 530$ nm pour le colorant Rouge Réactif 120

$\lambda_{\max} = 566$ nm pour le colorant Bleu Acid 113

II-6-2 Etalonnage des solutions

Sur la base des résultats obtenus précédemment, et dans le but de déterminer la concentration en colorant pour toute absorbance mesurée, nous avons établi les courbes d'étalonnage des deux colorants utilisés, afin de déterminer les domaines des concentrations pour lesquels, la loi de Beer-Lambert est respectée (obtention d'une droite).

Pour cela, nous avons préparé, à partir de la solution mère, par dilution successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées. Celles-ci sont par la suite, analysées par spectrophotométrie UV-Visible. Nous avons ainsi établi la droite d'étalonnage pour chaque colorant représentant la densité optique A , au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration C qui obéit la relation de Beer-Lambert.

II-7 Protocoles expérimentaux des essais d'adsorption des colorants sur les matériaux utilisés

Au niveau de notre laboratoire de recherche, nous avons pris 25 mL de la solution mère de chaque colorant (RR120/BA113) dans un 1L d'eau distillée. Nous avons ensuite procédé dans une série de béchers de 100 mL contenant 50 mL de solutions aqueuses de concentration initiale désirée (mg/L) en colorant avec une masse d'adsorbant, sous agitation magnétique, à température de 20 °C, pendant un temps de contact bien précis.

II-7-1 Influence de la masse

Pour déterminer le pouvoir adsorbant de ces deux matériaux (PAD et PAB), il faut passer par la vérification de l'influence de plusieurs paramètres. Nous avons commencé par l'étude de l'influence du dosage (la masse) en adsorbant sur l'efficacité de l'adsorption. Des doses croissantes de (PAD et PAB), dans l'intervalle de 10 à 60 mg, ont été ajoutées séparément dans une série de flacons contenant 50 mL de la solution colorée à une

concentration initiale de 25 mg/L pour chaque colorant. Les flacons sont fermés et placés en agitation pendant 30 minutes, puis laissées décanter pendant une nuit. Après les solutions colorées sont mesurées par la spectrophotométrie UV-Visible, pour déterminer la dose optimale.

II-7-2 Influence du pH

L'influence du pH initial des solutions colorées sur l'interaction colorant/matériau-composite afin de déterminer le pH optimal au bout duquel une quantité maximale de colorant est fixée. Cette étude a été réalisée dans une série de flacons de 50 mL de solutions colorées qui contiennent des masses déjà fixées des matériaux utilisés (50 mg), avec une concentration initiale de 25 mg/L pour chaque colorant pour des valeurs de pH comprises entre 3 et 12 en utilisant des solutions aqueuses de HCL et NaOH à 0,1 mol/L. Les flacons sont fermés et placés en agitation pendant 30 minutes, les solutions ont été laissées décanter pendant une nuit. Les concentrations résiduelles des colorants ont été déterminées par la spectrophotométrie UV-Visible, aux longueurs d'ondes maximales appropriées.

Le choix de cette gamme de pH est effectué afin d'examiner l'évolution de l'adsorption en fonction du pH. La mesure du pH des solutions a été effectuée à l'aide d'un pH-mètre (AD8000, ADWA, Roumanie).

II-7-3 Cinétique d'adsorption

La cinétique d'élimination des colorants par adsorption est réalisée pour déterminer le temps de contact nécessaire entre le matériau adsorbant et la solution à dépolluer. Dans une série de flacons de 50 mL de solution colorée, nous avons mis en contact des masses fixes des deux matériaux (50 mg) avec une dose optimale, correspondant à la concentration initiale de 25 mg/L pour chaque colorant. Le pH des solutions a été fixé à la valeur pH=5. Les flacons sont fermés et placés en agitation pendant un temps de contact qui varie dans un intervalle de 10 à 180 min. Les solutions ont été laissées décanter et la concentration résiduelle en colorant dans le surnageant a été analysée par la spectrophotométrie UV-Visible, aux longueurs d'ondes maximales appropriées.

Les différents résultats obtenus sont présentés sous forme de courbes $Q = f(t)$.

II-7-4 Isotherme d'adsorption

Afin de réaliser les isothermes d'adsorption des colorants sur les matériaux (PAB et PAD), nous avons introduit des masses fixes des deux matériaux (50 mg) dans une série de

flacons contenant 50 mL de solution colorée, de concentration variant de 25 à 100 mg/L. Les flacons sont fermés et placés en agitation pendant un temps de contact déjà déterminé (180 min) dans l'étude cinétique d'adsorption de ces colorants. Les solutions ont été laissées décanter et la concentration résiduelle en colorant dans le surnageant a été analysée par le spectrophotomètre UV-Visible, aux longueurs d'ondes maximales appropriées.

L'isotherme d'adsorption de chaque colorant est obtenue en traçant la courbe $Q_e = f(C_e)$.

II-7-5 Calcul des quantités adsorbées

Un calcul relativement simple permet d'obtenir la quantité de colorant fixée. La quantité de colorant adsorbée par unité de masse d'adsorbant, à un temps quelconque ou à l'équilibre, a été calculée par la formule suivante :

$$Q = \frac{(C_0 - C_f)V}{m} \quad (1)$$

Où

Q : Quantité du colorant fixée par unité de masse (mg.g^{-1}).

C_0 : Concentration initiale en colorant (mg/L)

C_f : Concentration finale du colorant en solution (mg/ml)

V : Volume de la solution colorée (mL).

m : Masse de l'adsorbant (mg).

Le pourcentage d'élimination des colorants a été obtenu en utilisant l'expression suivante :

$$\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \quad (2)$$

Où C_0 , C_e (mg/L) : Concentrations initiale et à l'équilibre du colorant en solution.

II-8 Les techniques de caractérisations utilisées

II-8-1 Point de zéro charge PZC

Le pH_{PZC} ou pH de point de charge nulle correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface du solide est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. La méthode de mesure de pH_{PZC} de la bentonite purifiée et la diatomite purifiée

consiste à ajuster le pH des solutions à différentes valeurs allant de 3 à 12. Nous ajoutons 0,15g de l'adsorbant à chaque solution de volume 50 mL à $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Le mélange est laissé sous agitation pendant 48 heures, et le pH final est alors noté. Nous traçons en premier lieu la courbe pH_{final} et en second lieu la droite formée par la droite $\text{pH}_{\text{initial}} = f(\text{pH}_{\text{initial}})$. Le point d'intersection entre les deux courbes correspond au pH_{PZC} de notre matériau. La surface est chargée positivement pour des pH inférieurs au PZC, alors que pour les pH supérieurs ; la surface est chargée négativement.

II-8-2 Spectrométrie infrarouge (IR)

La spectroscopie IR est l'une des méthodes spectrales, elle résulte du changement des états vibrationnel et rotationnel d'une liaison moléculaire, ce qui fournit des informations précieuses sur les molécules d'eau absorbées et les groupements hydroxyles structuraux des matériaux [126]. C'est donc un excellent moyen de détection des composés organiques et des structures minérales [127]. Les bandes d'absorption infrarouges correspondent à des transitions d'énergie de rotation ou de vibration moléculaire. Les modes vibrationnels sont de deux types :

- 1- L'élongation (γ) avec variation de la distance interatomique.
- 2- La déformation angulaire (δ) avec variation de l'angle entre deux liaisons adjacentes.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a été réalisée à l'aide d'un spectromètre (ALPHA-T) FTIR de marque BRUKER (Allemagne), de résolution de 2 cm^{-1} , piloté par un logiciel Opus 6.5 et muni d'un accessoire de Réflectance Totale Atténuée (ATR) en cristal de diamant robuste.

II-8-3 La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X constitue aujourd'hui l'une de ces techniques les plus utiles et les plus répandues, elle est utilisée de façon préférentielle dans la caractérisation minéralogique des matériaux [128,129] à l'échelle de la maille cristalline avant et après divers traitements physiques et chimiques.

Elle a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre de marque BRUKER utilisant la radiation monochromatique $\text{K}\alpha_1$ du cuivre (Cu $\text{K}\alpha_1$ -radiation ; $\lambda=1.05406\text{ \AA}$), géré par le logiciel EVA

La loi de Bragg établit la condition essentielle à la diffraction, elle permet de comprendre qu'étant donné que la longueur d'onde λ du faisceau X ne varie pas, l'ensemble

des distances réticulaires d (distances entre plans de diffraction) de l'échantillon. Elle est accessible en faisant varier l'angle d'incidence du faisceau θ .

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (3)$$

Lors d'un balayage en angle d'incidence du faisceau, la diffraction du faisceau par l'échantillon se manifeste par un pic d'intensité sur le signal transmis par le compteur à scintillation. On parle de pic de diffraction, correspondant à un angle de diffraction θ , équivalent à une distance réticulaire d d'après la loi de Bragg.

II-8-4 La Microscopie électronique à balayage (MEB)

La caractérisation par la microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique qui permet d'étudier l'état de surface des matériaux par observation directe des diagrammes (images), et de déduire la rugosité de la surface.

Elle a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type Quanta 250 à filament de tungstène couplé à un système analytique complet de microanalyse EDS de marque EDAX AMTEK et de type Octane Pro. L'échantillon est bombardé par un faisceau d'électrons d'énergie de l'ordre de 20 KeV. L'impact provoque l'émission de rayons X caractéristiques des éléments constituant l'échantillon.

III-1 Introduction

Les rejets de ces industries sont généralement très chargés de colorants et auxiliaires, dont la plupart sont toxiques et peu biodégradables. Ces colorants posent de sérieux problèmes quant à leur élimination des eaux [132,133]. Récemment, une modification intéressante de la surface de la diatomite par l'aniline a donné naissance à un composite à 92% de diatomite [142,143]. Ce composite, synthétisé initialement dans le but d'avoir un matériau conducteur, a attiré notre attention pour tester le pouvoir adsorbant de ces matériaux par rapport à l'adsorption des colorants.

Ce chapitre a pour objectif d'étudier la cinétique et les isothermes d'adsorption du Rouge Réactif 120 et du Bleu Acide 113 sur le composite de polyaniline-diatomite. La cinétique et les isothermes ont été modélisées pour élucider les mécanismes régissant le processus de l'adsorption.

III-2 Résultats et discussions

III-2-1 Caractérisation du PAD

III-2-1-1 Images au Microscope Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée comme outil efficace pour caractériser les propriétés physiques surfaciales de l'adsorbant. La Figure 1 présente les images MEB de la diatomite et du composite PAD.

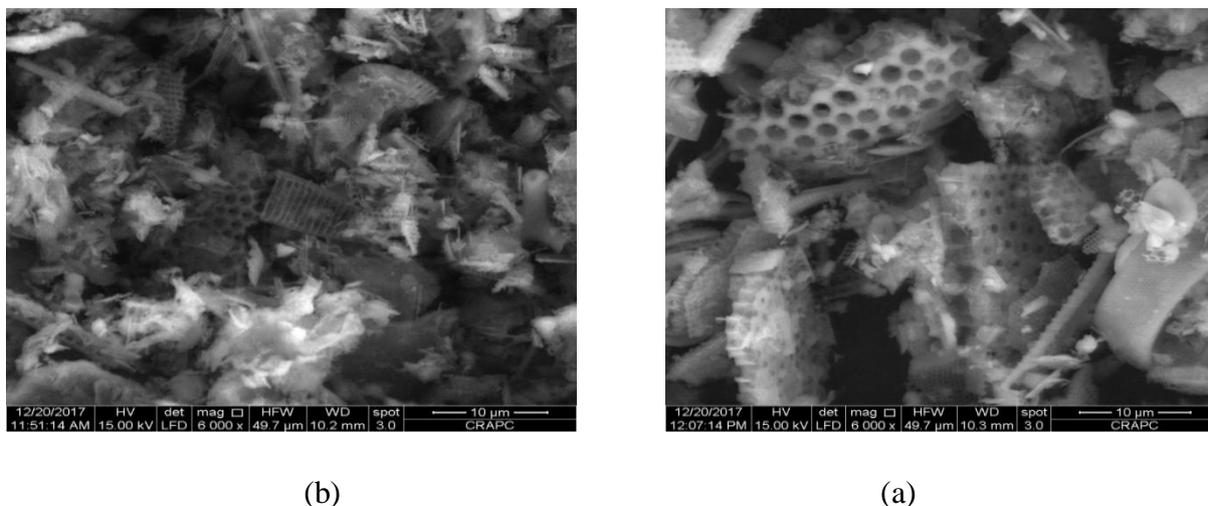


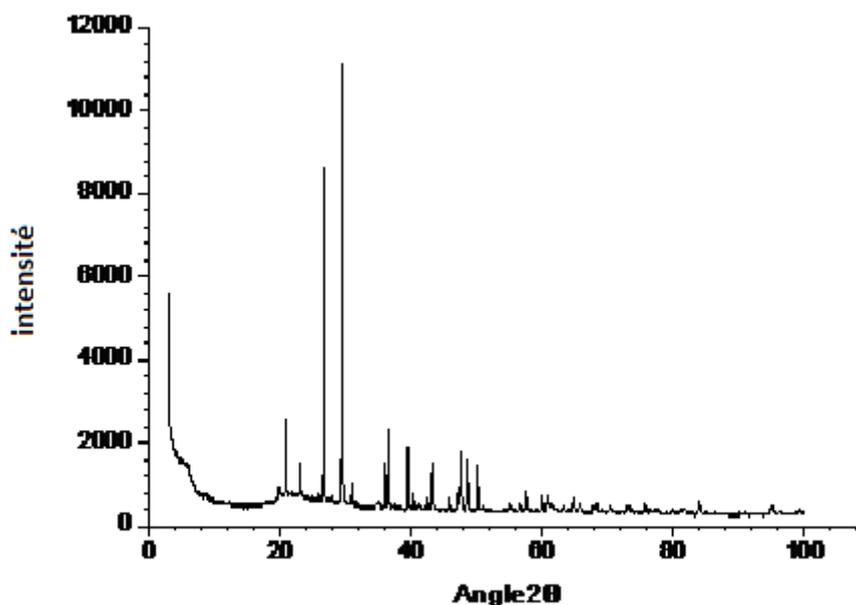
Figure III-1 : Images MEB de la diatomite (a) et du composite PAD (b).

Interprétation des résultats

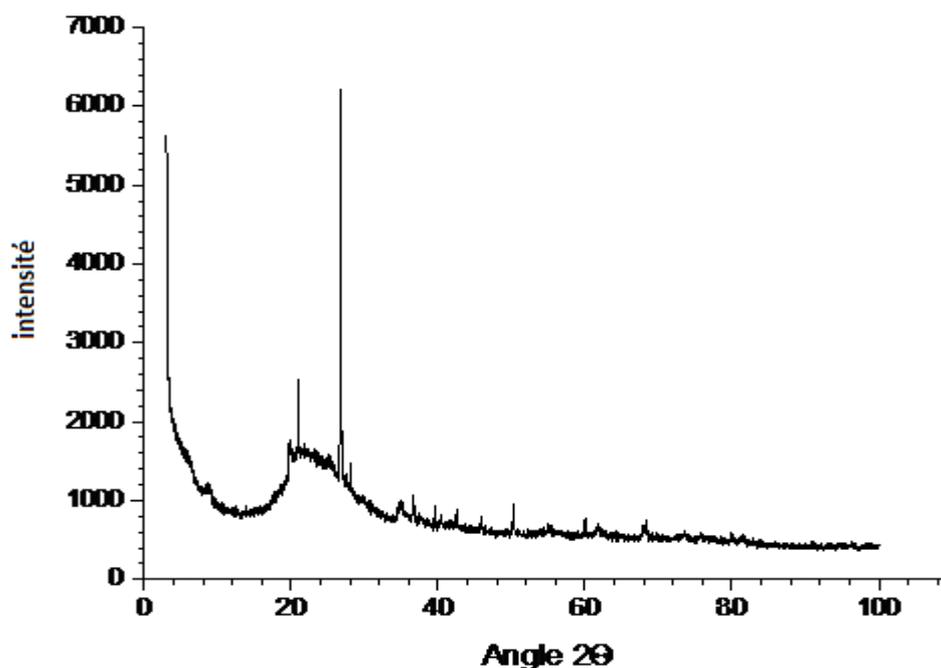
En comparant les deux images, il apparaît clairement une différence d'aspect du matériau avant et après la modification. On peut constater que certaines sites de la surface de la diatomite ont été occupés ou bien saturés par les particules de l'aniline. Le PAD ainsi formé acquiert une surface hétérogène formée de la diatomite qui offre à partir de sa surface spécifique le siège de dépôt aux molécules de la polyaniline. Li et al [143] ont indiqué qu'à partir de cette préparation on peut obtenir un composite à 92% de diatomite. Par ailleurs, Li et al.,[144] ont remarqué que la surface spécifique du composite polyaniline-diatomite est inférieure à celle de la diatomite brute, mais le volume total des pores augmente. Cette nouvelle faculté acquise par la diatomite modifiée lui permet d'offrir des canaux susceptibles de loger des couches multiples de colorants. Ces constatations sont en faveur d'une déposition des particules de l'aniline sur la surface de la diatomite.

III-2-1-2 Diffraction des Rayons X (DRX)

Les diffractogrammes RX de la diatomite et du PAD sont illustrés par la Figure III-2.



(a)



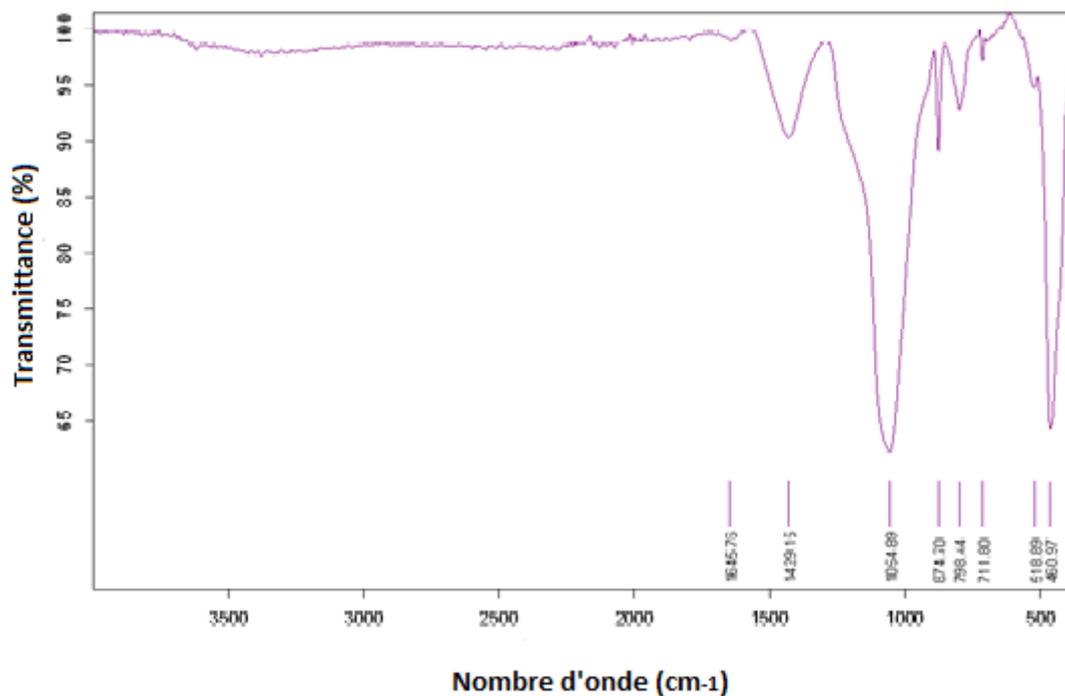
(b)

Figure III-2 : Diffractogramme DRX de (a) Diatomite, (b) PAD.

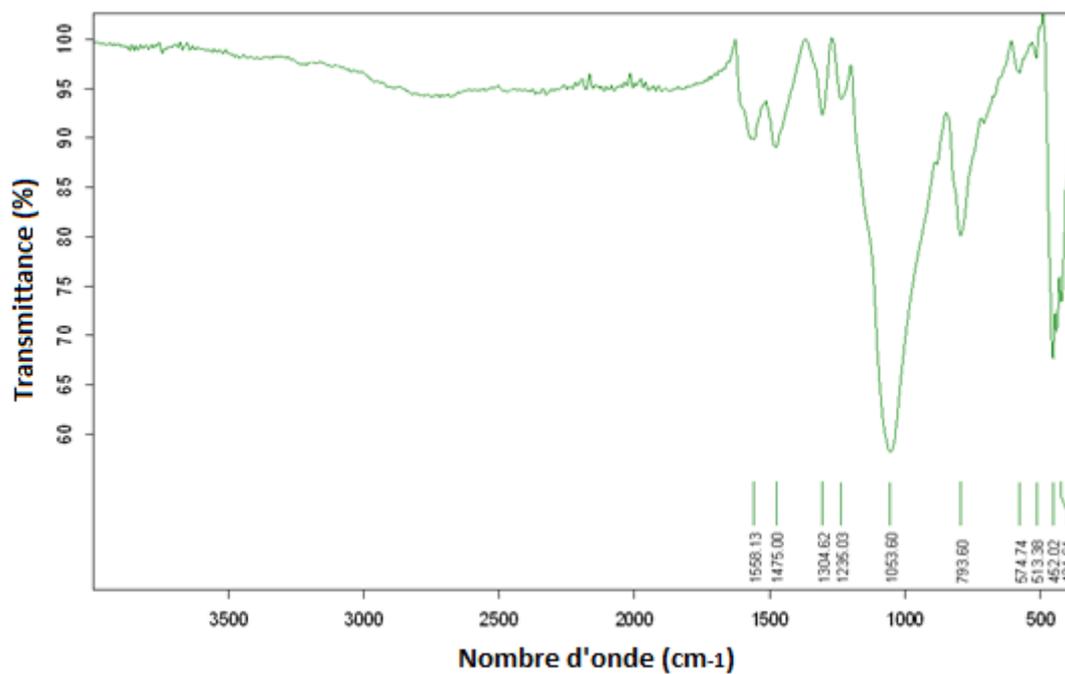
La Figure III-2 montre que les principaux pics de l'échantillon de diatomite correspondent à du quartz, de cristobalite, d'un mélange de smectite et de kaolinite et de petites quantités de hématite. Il est clair que le diffractogramme RX de la diatomite brute est différent de celui de la diatomite modifiée par l'aniline. Il est également noté que les pics de quartz ont diminué d'intensité remarquablement, tandis que la smectite-kaolinite, et l'hématite disparaissaient complètement lorsque la diatomite était modifiée par l'aniline. Par conséquent, les diffractogrammes de rayons X montrent que la structure de la diatomite a été modifiée de façon drastique avec perte de la cristallinité en faveur d'une structure plus amorphe. En effet, certains pics de la diatomite ont disparu et certains pics de faible intensité ont été créés lors de la transformation. Un comportement similaire a été noté par Gao et al. (2005)[145].

III-2-1-3 Spectre Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Les analyses de la diatomite et le PAD par l'infrarouge sont présentés sur les figures III-3



(a)



(b)

Figure III-3 : Spectre IRTF de de (a) Diatomite, (b) PAD

La Figure III-3(a) illustre les principales bandes d'absorption pour la diatomite utilisée, on retient surtout les bandes à 1054, 874, 798, 711, 518 et 460 cm^{-1} . La bande à 1054 cm^{-1} reflète l'élongation du groupe siloxane (-Si-O-Si-) et la bande de 874 cm^{-1} correspond à l'élongation Si-O du groupe silanol. Les bandes de 798 et de 711 cm^{-1} représentent des vibrations SiO-H. Les pics d'absorption aux environs de 518 et 460 cm^{-1} sont attribués à la vibration de flexion Si-O-Si. Les bandes d'absorption de la diatomite qui sortent habituellement aux environs de 3690 et 3614 cm^{-1} dues au groupe silanol libre (SiO-H), indiquées par certains auteurs [143], ne sont pas très visibles sur le spectre, probablement à cause du traitement acide de la diatomite.

La Figure III-3(b) présente les bandes d'absorption du composite PAD. On y voit qu'en plus des pics caractéristiques de la diatomite, l'existence sur le spectre des pics correspondant à la polyaniline. D'après cette Figure, il est évident que le spectre FTIR du composite contient des contributions provenant à la fois de la polyaniline et de la diatomite. Les pics caractéristiques de la polyaniline sont les suivants 1558 et 1475 cm^{-1} attribuables aux élongations C=N et C=C des cycles quinoïde et benzénoïde. Les pics à 1304 et 1235 cm^{-1} sont attribués aux élongations C-N pour le cycle benzénoïde. Cependant, il est difficile d'attribuer les autres pics d'absorption de ce composite car la diatomite et la polyaniline absorbent à des nombres d'ondes similaires. Il est également noté, en comparant les Figures III-3(a) et III-3b(b), que certains pics de la diatomite ont été décalés en raison de l'interaction avec la polyaniline. Par exemple, le pic à 798 cm^{-1} , qui s'est formé pendant la modification, passe à des nombres d'ondes plus faibles (de 798 à 793 cm^{-1}).

III-2-2 Effet de la masse de l'adsorbant

L'influence de la masse de l'adsorbant a été étudiée dans l'intervalle 10 à 60 mg dans 50 mL de solution colorée, ce qui correspond à un dosage de 0,2 à 1,2 g/L. La courbe de la Figure III-4 montre que les quantités de colorants fixées augmentent avec l'augmentation des doses d'adsorbant en solution, néanmoins une masse de 50 mg (1 g/L) est suffisante pour éliminer plus de 72% de la couleur causée par la présence, aussi bien du colorant réactif que celui acide. Au-delà d'une certaine masse, on remarque que le taux de rétention est ralenti légèrement indiquant probablement la saturation graduelle des sites d'adsorption de la surface de l'adsorbant. Il est donc utile de travailler avec des doses d'adsorbant équivalentes à la concentration retenue pour les deux colorants (25 mg/L) et d'éviter un surdosage inefficace. Dans la suite du travail et pour déterminer les capacités d'adsorption en saturant tous les sites probables, nous avons choisi de travailler avec des masses d'adsorbant de 50 mg.

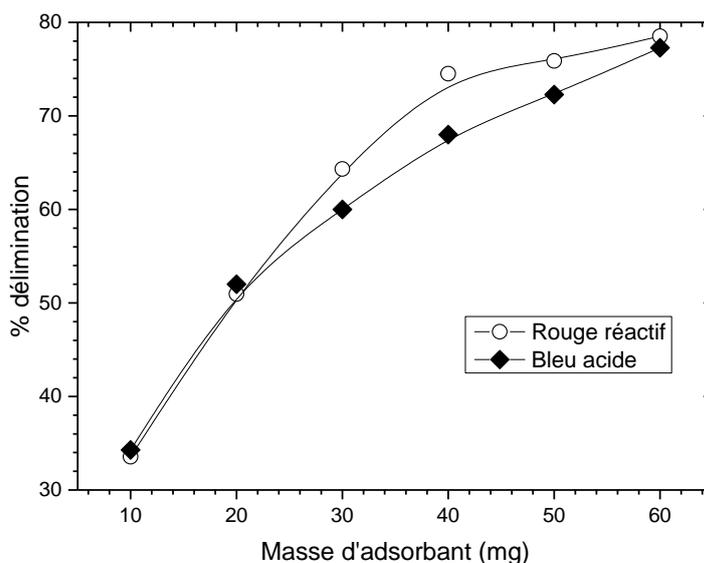


Figure III-4 : influence du dosage de l'adsorbant sur l'élimination des deux colorants en solution aqueuse.

[$C_0=25\text{mg/L}$, $V=50\text{mL}$, $t=1$ heure, $v=400$ rpm, $\text{pH}=6$, $T=20^\circ\text{C}$]

III-2-3 Effet du pH sur l'élimination des colorants

L'influence du pH initial des solutions sur l'adsorption a été étudiée dans l'intervalle de pH3 à pH12. Les quantités de colorant retenues par l'adsorbant à partir de différentes solutions ont été trouvées en relation étroite avec la valeur du pH initial de la solution (Figure III-5). Les taux de rétention sont appréciables entre les valeurs de pH comprises entre 3 et 7 pour le colorant rouge réactif et entre 3 et 6,5 pour le colorant bleu acide, avec un pic de rétention vers pH5. Une diminution graduelle d'efficacité est observée avec les pHs basiques pour les deux colorants ; au-delà de pH9, une diminution dramatique de l'efficacité a été observée. Connaissant la charge négative portée par les colorants en solution aqueuse, il est à prédire que l'adsorbant soit porteur de charge électrique variable suivant le pH des solutions.

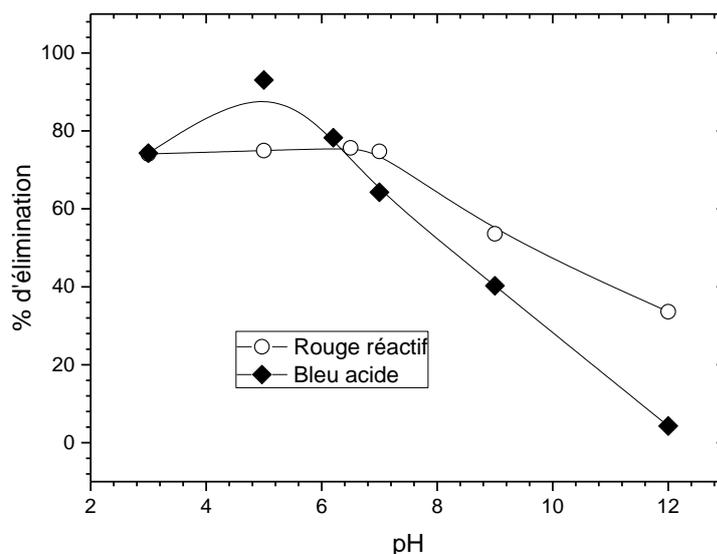


Figure III-5 : Influence du pH initial des solutions sur le pourcentage d'élimination des colorants

[$C_0=25\text{mg/L}$; $m_{\text{PAD}}= 0.050\text{g}$; $V=50\text{ mL}$; $t=1\text{ heure}$; $v=400\text{ rpm}$; $T=20^\circ\text{C}$]

Pour élucider la charge nette portée par la surface de l'adsorbant dans la fixation des colorants, nous avons procédé à la détermination du point de charge zéro ou pH_{PZC} . Celui-ci correspond à la valeur de pH du milieu pour laquelle la résultante des charges positives et négatives (charge nette) de la surface est nulle. La connaissance de la valeur du pH_{PZC} est très importante pour comprendre le comportement de l'adsorbant lorsque les forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes de fixation. Ainsi, pour déterminer le pH_{PZC} , des essais de pH ont été réalisés par une méthode simple [145]. La méthode consiste à placer 50 cm^3 de solution de NaCl 0,01 M en matras fermés et d'ajuster le pH de chaque solution sur une valeur (valeurs comprises entre 3 et 12) par addition de solution de NaOH ou HCl 0,1 M. Dans chaque matras, nous ajoutons 0,15 g d'adsorbant. Les suspensions sont maintenues en agitation constante, à température ambiante, pendant 24 h, la valeur du pH final sera ensuite notée et comparée avec celle initiale. La valeur du pH_{PZC} est celle du point où la courbe pH_{final} vs. $\text{pH}_{\text{initial}}$ intercepte la droite $\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{initial}}$.

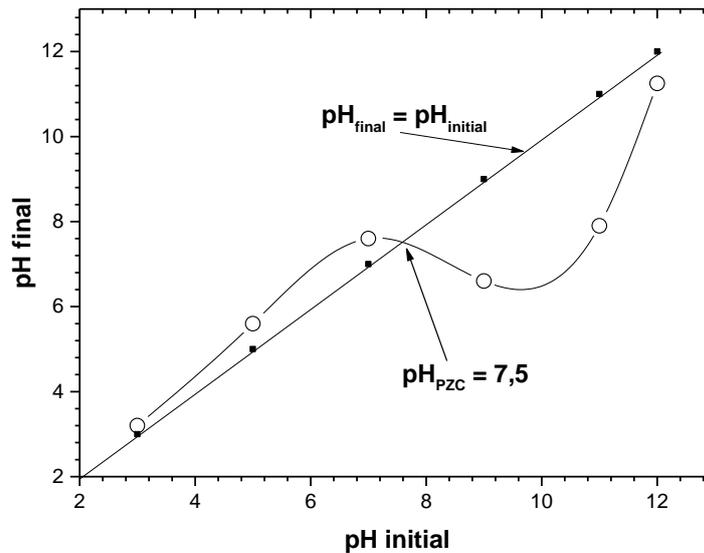


Figure III-6 : Le point de charge zéro (pH_{PZC}) du PAD.

La Figure III-6 montre que le pH_{PZC} du PAD est égal à 7,5, ce qui démontre que la surface de l'adsorbant acquiert une charge globale positive pour les solutions de pH inférieur à cette valeur et une charge globale négative pour les pHs supérieurs au pH_{PZC} . Comme les colorants utilisés sont anioniques, leur dissolution dans l'eau fait libérer des ions colorés de charge négative (anions). Sivaraj et al. (2001) [146] a remarqué que la rétention du violet acide 17 sur l'épluchure d'orange diminue avec l'augmentation de la charge négative de la surface. Cela explique que la rétention est plus remarquable quand le pH est au-dessous de la valeur de 7,5 et que cette perte d'efficacité, au fur et à mesure que le pH dépasse cette valeur, montre que les forces électrostatiques entre espèces de charge opposées jouent un rôle important dans la réaction d'adsorption.

III-2-4 Cinétique de l'adsorption

La réaction d'adsorption se passe entre les groupements fonctionnels de la surface de l'adsorbant et les ions des colorants portant une charge négative (anions) en solution aqueuse, à travers la complexation ou l'échange ionique avec les charges positives de la surface de l'adsorbant. La réaction chimique est donc une étape importante dans la détermination du taux de transfert de masse. Néanmoins les processus de diffusion des molécules des colorants qui régissent le transport du colorant à partir du volume de la solution vers la surface du solide, la diffusion du film liquide entourant les particules de l'adsorbant ou encore la diffusion intraparticulaire [147], s'avèrent parfois des étapes limitatives dans le cas des solides poreux.

Dans ce qui va suivre, nous allons essayer d'ajuster le processus d'adsorption des deux colorants sur le PAD sur les équations décrivant les modèles cinétiques aussi bien ceux de la réaction de surface que ceux des diffusions externe et interne.

L'ordre de la réaction est un paramètre très important dans la détermination des mécanismes réactionnels. Les ordres concernant l'adsorption sur les biomasses les plus cités dans la littérature sont :

- 1) Le pseudo-premier ordre exprimé par l'équation de Lagergren sous sa forme développée [148] est donnée par l'équation :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (3)$$

Le tracé de $\log(q_e - q_t)$ vs t donne la droite avec la pente égale à $-\frac{k_1}{2,303}$ et l'ordonnée à l'origine égale à $\log q_e$.

- 2) Le pseudo-second ordre est souvent exprimé par l'équation [149] :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

Les paramètres du pseudo-second ordre peuvent être déterminés en traçant la droite $\frac{t}{q_t}$ vs t .

Avec q_t et q_e : les quantités adsorbées aux temps t et à l'équilibre.

k_1 , k_2 : constantes de vitesse du processus d'adsorption de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre.

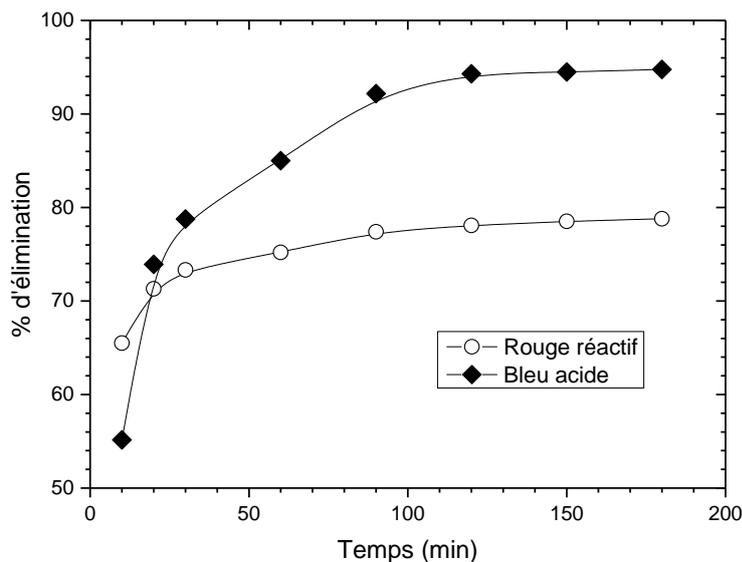


Figure III-7 : Influence du temps de contact sur l'élimination des colorants

[$C_0=25\text{mg/L}$; $m_{\text{PAD}}=0.050\text{g}$; $V=100\text{mL}$; $v=400\text{ rpm}$; $\text{pH}=6$; $T=20^\circ\text{C}$]

La Figure III-7 montre l'effet du temps de contact sur le taux de rétention des deux colorants ; celui-ci croît avec l'augmentation du temps de réaction en suivant deux pentes différentes. La première plus rapide et se situe dans les 30 premières minutes, où il est remarqué que plus de 70% de la couleur a été éliminée pour les deux colorants. La seconde pente est plutôt lente au fur et à mesure que le temps de contact augmente, ce qui laisse supposer que l'équilibre entre les fractions de colorant retenues et celles désorbées est pratiquement atteint à partir de 90 minutes. La rétention globale du colorant bleu acide est plus conséquente que celle du colorant réactif pour la concentration utilisée. Il a été obtenu 95%, et 79% respectivement pour les deux colorants. La capacité d'adsorption à l'équilibre a été trouvée égale, respectivement, à 23,69 mg/g (BA) et 19,78 mg/g (RR).

III-2-4-1 Cinétique de pseudo-premier ordre

Les paramètres du pseudo-premier ordre ont été déterminés par extrapolation du tracé de la droite $\log(q_e - q_t)$ vs t (Figure 8).

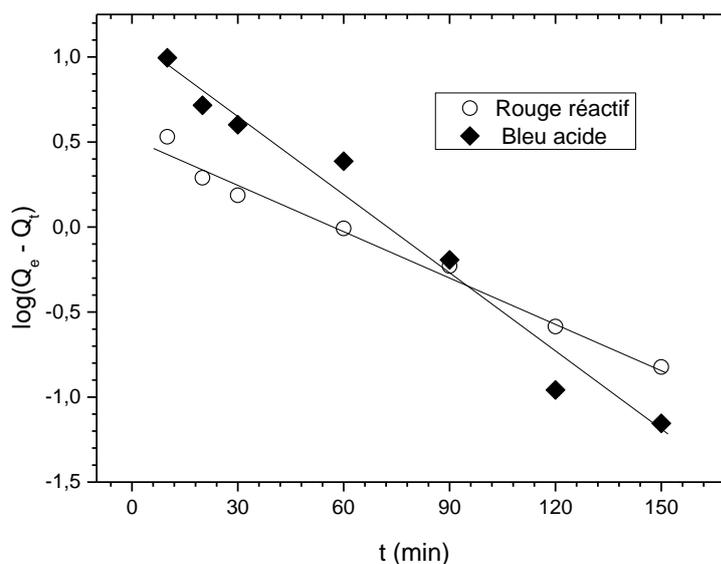


Figure III-8 : Ajustement de l'adsorption des colorants au modèle de pseudo-premier ordre.

Les équations 5 et 6 donnent les valeurs des pentes et des ordonnées à l'origine de ces droites pour les deux colorants et permettent de déterminer les valeurs des paramètres du pseudo-premier ordre, à différents temps de contact.

$$\text{Rouge réactif : } \log(q_e - q_t) = 0,52824 - 0,00903 t \quad (5)$$

$$\text{Bleu acide : } \log(q_e - q_t) = 0,52824 - 0,00903 t \quad (6)$$

Les valeurs des quantités adsorbées q_e , les constantes de pseudo-premier ordre k_1 et les coefficients de régression r^2 pour les deux colorants utilisés sont donnés sur le Tableau III-1. Les valeurs de r^2 ont été trouvées relativement faibles 0,96973 et 0,98226 ; par ailleurs, le calcul des quantités de colorant adsorbées (q_e) pour les deux colorants, trouvées égales à 3,374 mg/g (colorant rouge réactif) et 13,423 mg/g (colorant bleu acide) montre que celles-ci ne reflètent pas les quantités expérimentales. Ces observations nous mènent à dire que l'adsorption des deux colorants sur le PAD n'est pas adaptable à un processus de diffusion contrôlée puisqu'elle ne suit pas l'équation du pseudo-premier ordre, donnée par [150].

III-2-4-2 Cinétique de pseudo-second ordre

La Figure III-9 montre l'application du modèle de cinétique de pseudo-second ordre aux résultats obtenus pour l'adsorption des deux colorants sur le PAD.

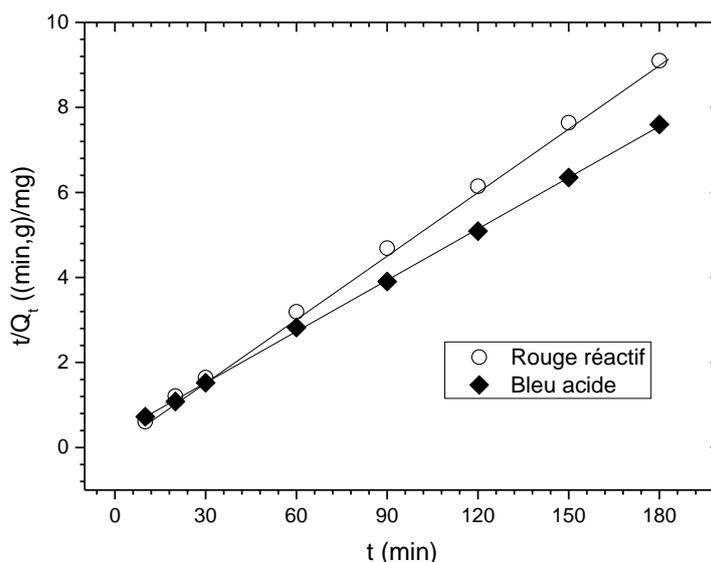


Figure III-9 : Ajustement de l'adsorption des colorants au modèle de pseudo-second ordre

Les valeurs des quantités adsorbées q_e , les constantes de pseudo-second ordre k_2 et les coefficients de régression r^2 sont donnés sur le Tableau III-1. Au vu de ces résultats, il apparaît que par ailleurs, les valeurs de r^2 sont très élevées et sont très proches de l'unité ($r^2 \approx 1$). Les quantités fixées à l'équilibre q_e sont de l'ordre de 20,096 mg/g (colorant rouge réactif) et 24,826 mg/g (colorant bleu acide) sont très proches des valeurs mesurées expérimentalement (19,78 mg/g et 23,69 mg/g, respectivement). Ces deux dernières constatations nous amènent à penser que la réaction de surface suit le modèle de pseudo-second ordre. Les équations 7 et 8 donnent les valeurs des pentes et des ordonnées à l'origine

des droites $\frac{t}{q}$ vs t pour les deux colorants et permettent de déterminer, par extrapolation, les paramètres du pseudo-second ordre, à différents temps de contact.

$$\text{Rouge réactif : } \frac{t}{q} = 0,17395 + 0,04976 t \quad (7)$$

$$\text{Bleu acide : } \frac{t}{q} = 0,31348 + 0,04028 t \quad (8)$$

III-2-4-3 Processus de diffusion

La rétention des solutés dissout dans l'eau (les colorants dans notre cas) par un solide poreux est le résultat de quatre étapes successives, qui peuvent être soit indépendantes les unes des autres, ou simultanées. La première représente la migration du soluté à partir de la phase aqueuse vers la surface du solide pour former un film autour des particules du solide. La deuxième représente la diffusion à travers les espaces interparticulaires (diffusion externe). La troisième concerne la diffusion à travers les pores intraparticulaires (diffusion interne), et enfin, la réaction chimique de surface entre les fonctions de surface de l'adsorbant et les groupements actifs des colorants. La première étape de ce transfert de matière est assurée par une bonne agitation, alors que la dernière est généralement rapide, ce qui laisse supposer que les processus de diffusion sont les plus susceptibles d'être des étapes limitatives qui contrôlent le processus global de l'adsorption.

Les modèles qui expriment la diffusion externe et intra-particulaire d'un soluté à partir d'une phase liquide vers une phase solide, sont souvent donnés, respectivement, par les équations 9 et 10 :

$$\ln \frac{(C_0 - C_e)}{(C_t - C_e)} = k \left(\frac{a}{V} \right) t = k' t \quad (9)$$

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (10)$$

C_0 , C_t , C_e (mg/L) : concentrations initiale, au temps t et à l'équilibre du soluté en solution ; a : aire de l'interface solide/liquide ; V (L) : volume de la solution ; k' , k_{id} : constantes de vitesse de diffusion externe et intra-particulaire ; C : constante.

L'ajustement des points expérimentaux sur les tracés des droites $\ln \frac{(C_0 - C_e)}{(C_t - C_e)}$ vs t et q_t vs $t^{1/2}$ permet de confirmer ou d'infirmer si tel ou tel type de diffusion représente une étape déterminante dans le processus global de l'adsorption.

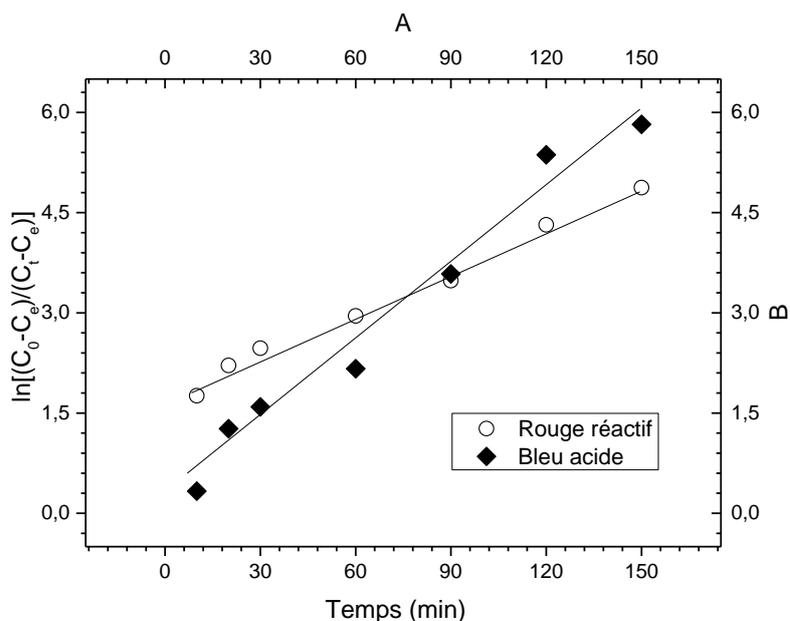


Figure III-10 : Ajustement de l'adsorption des colorants au modèle de diffusion inter-particulaire

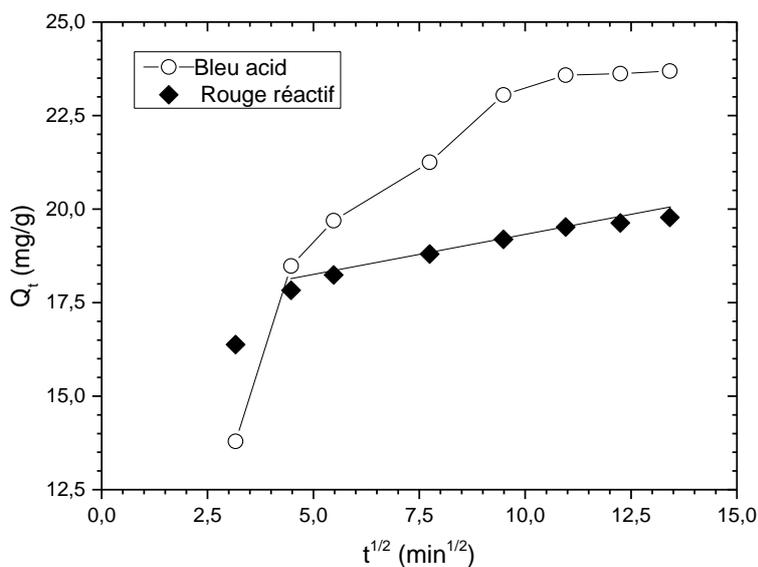


Figure III-11 : Ajustement de l'adsorption des colorants au modèle de diffusion intra-particulaire

Les Figures III-10 et III-11 présentent les tracés des deux modèles pour les colorants utilisés. Les valeurs des constantes de diffusion externe (k') et interne (k_{id}), ainsi que celles des r^2 sont donnés sur le Tableau III-1. A partir de ces deux figures, il ressort que les diffusions externe et intra-particulaire sont des étapes non négligeables dans le processus de l'adsorption du colorant rouge réactif sur le PAD. En effet, pour ce dernier la cinétique de sa

rétenion est ajustable sur les deux modèles de diffusion avec de assez bons coefficients de régression : $r^2 = 0,98902$ (externe), $r^2 = 0,96753$ (interne). Par contre le colorant bleu acide, non concerné par la diffusion intra-particulaire, la cinétique de sa rétenion est ajustable sur le modèle de diffusion externe avec un assez bon coefficient de régression : $r^2 = 0,97087$. La différence dans le comportement des deux colorants peut être attribuée à la taille de leurs molécules : la molécule du rouge réactif est plus grosse que celle du bleu acide, puisqu'elle renferme plus de noyaux aromatiques et de groupements sulfoniques (Figure III-1), son poids moléculaire est deux fois plus grand. Cela fait que le déplacement des molécules du colorant acide en solution aqueuse, pour atteindre la surface externe de l'adsorbant, est plus rapide que celles du colorant réactif ; en plus, elles ne sont pas ralenties par la diffusion dans les pores de l'adsorbant, ce qui n'est pas le cas du colorant réactif. Cette hypothèse est soutenue par la pente de la droite de la diffusion externe du colorant acide est supérieure à celle du colorant réactif (Equations 11 et 12), indiquant un déplacement plus rapide. Dans le cas du colorant réactif, la diffusion intra-particulaire, exprimée par l'Equation 13, ne devient effective qu'après les 20 premières minutes (Figure III-11). Ce temps de latence peut être expliqué par le déplacement plus facile des molécules de colorant au début du processus d'adsorption, avant de créer un encombrement au niveau des pores réduits de l'adsorbant. Néanmoins, la réaction chimique de surface, qui commence dès les premières minutes de contact et dont les points expérimentaux s'alignent sur le modèle pseudo-second ordre avec de très hauts coefficients de régression r^2 , indique que l'étape la plus influente reste les processus de diffusion aussi bien externe qu'intra-particulaire, puisqu'ils peuvent être considérés comme des étapes limitatives qui contrôlent le taux de transfert des deux colorants à chaque instant t .

$$\text{Rouge réactif : } \ln \frac{(C_0 - C_e)}{(C_t - C_e)} = 1,69885 + 0,02121 t \quad (11)$$

$$\text{Bleu acide : } \ln \frac{(C_0 - C_e)}{(C_t - C_e)} = 0,20241 + 0,03898 t \quad (12)$$

$$\text{Rouge réactif : } q_t = 17,02583 + 0,21645 t^{1/2} \quad (13)$$

Tableau III-1 : Paramètres cinétiques de l'adsorption des colorants sur le PAD

Modèles cinétiques	Paramètres	Valeurs des paramètres	
		Rouge réactif	Bleu acide
Pseudo-premier ordre	k_1 (min^{-1})	0.0207	0.0360
	q_e (cal) (mg/g)	3.374	13.423
	r^2	0,98226	0.96973
Pseudo-second ordre	K_2 (g/mg.min)	0.0142	0,0051
	q_e (cal) (mg/g)	20,096	24,826
	r^2	0,99984	0,99959
Diffusion intra-particulaire	K_{id} ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$)	0,21645	-
	C (mg/g)	17,02583	-
	r^2	0,96753	-
Diffusion inter-particulaire	K' (min^{-1})	0,02121	0,03898
	r^2	0,98902	0,97087
Données expérimentales	q_e (exp) (mg/g)	19,780	23,690

III-2-5 Isothermes d'adsorption

Ce sont les courbes tracées à température constante et exprimant les quantités de l'adsorbat, extraites de la solution, en fonction de la concentration résiduelle de l'adsorbat à l'équilibre ($q_e = f(C_e)$).

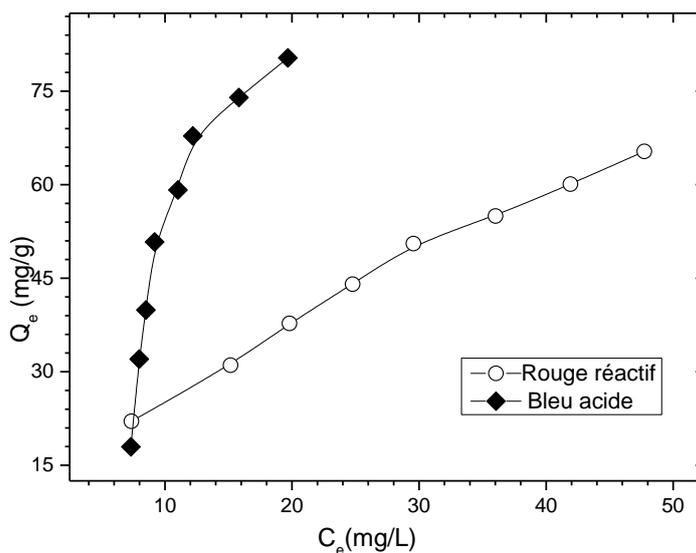
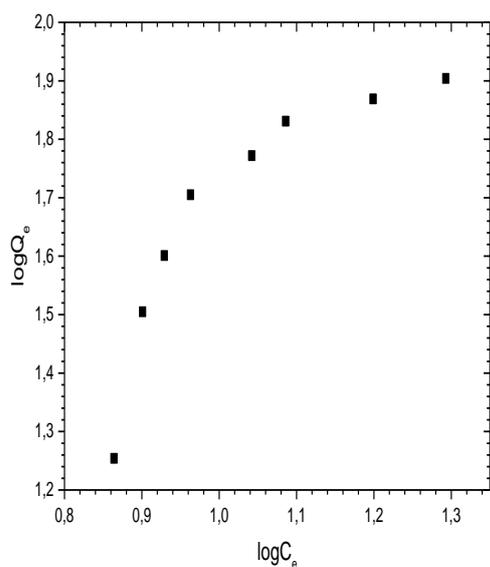
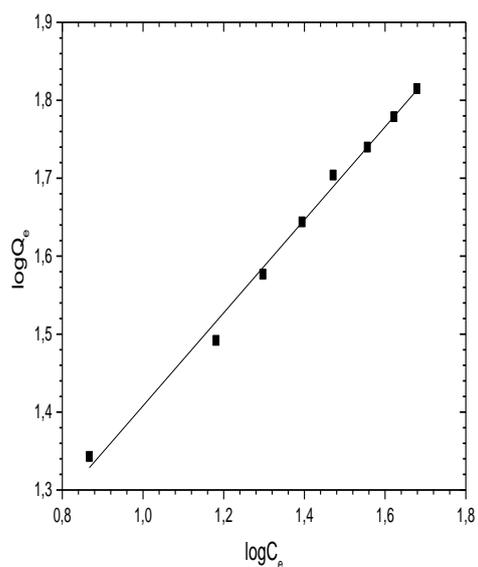


Figure III-12 : Isothermes d'adsorption des deux colorants sur le PAD

La Figure III-12 présente l'isotherme de l'adsorption des deux colorants RR et BA en solution aqueuse par le PAD. Les modèles couramment utilisés par les chercheurs dans l'expression des isothermes d'adsorption des colorants sur des solides poreux sont celui de Langmuir et celui de Freundlich [142,143,152], ce qui n'empêche pas d'utiliser d'autres modèles pour élucider le type d'interaction entre les molécules des colorants et la surface du solide. Dans ce sens, nous avons utilisé les trois modèles suivants exprimant différentes distributions de l'adsorbat sur les sites de l'adsorbant : Langmuir, Freundlich, et BET (Brunauer, Emmet et Teller).



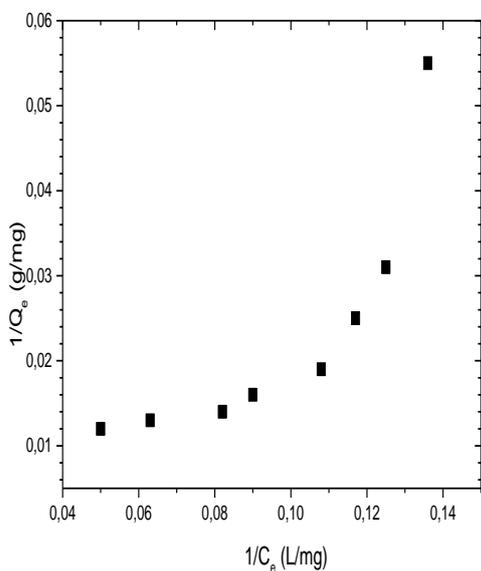
(a)



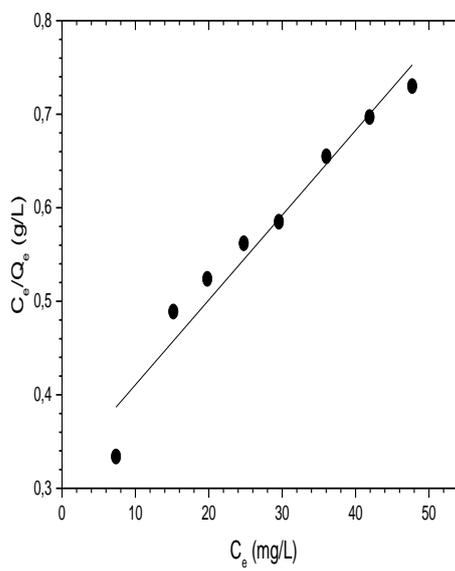
(b)

Figure III-13 : Ajustement des isothermes d'adsorption des colorants au modèle de Freundlich

(a) Bleu Acide; (b) Rouge Réactif



(a)



(b)

Figure III-14 : Ajustement des isothermes d'adsorption des colorants au modèle de Langmuir

(a) Bleu Acide; (b) Rouge Réactif

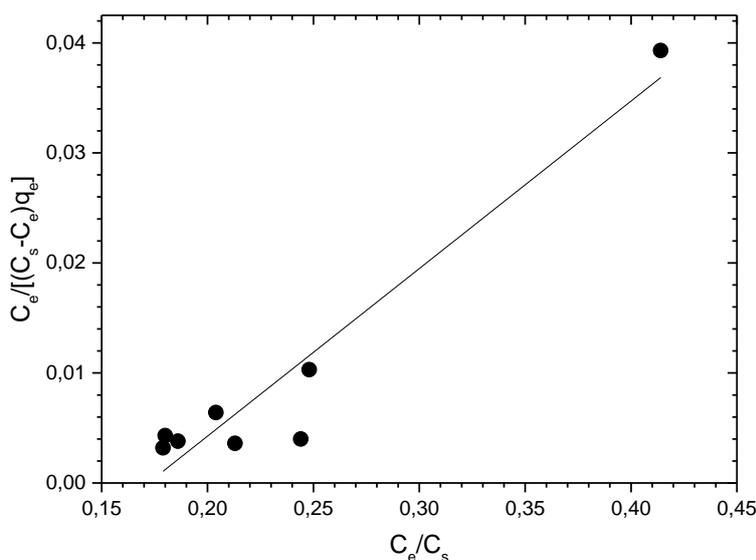


Figure III-15 : Ajustement de l'isotherme d'adsorption du colorant Bleu Acide au modèle de BET

La Figure III-13 présente l'application du modèle de Freundlich pour l'adsorption des deux colorants sur le PAD. Il en ressort que ce modèle traduit de façon acceptable l'adsorption du colorant rouge réactif. On remarque que le coefficient de régression linéaire r^2 est supérieur à 0,99 et se rapproche à l'unité $r^2=1$. Par contre ni le modèle de Langmuir (Figure III-14(b)), ni celui de BET (Figure III-15) ne traduisent l'adsorption de ce colorant. Le modèle de Langmuir et malgré une linéarité acceptable ($r^2 = 0,94577$), donne une capacité d'adsorption calculée ($q_m = 110,253$ mg/g) très loin de celle expérimentale. Les molécules volumineuses du RR ne peuvent donc pas se placer ni en monocouche homogène, ni en multicouches au niveau des sites de la surface de l'adsorbant. Le composite qui possède une surface hétérogène peut expliquer ce type de distribution des molécules du colorant. Dans le cas du colorant Bleu Acide les points calculés présentent une mauvaise linéarité aussi bien pour le modèle de Freundlich (Figure III-13(a)) que celui de Langmuir (Figure III-14(a)). Les valeurs de r^2 ont été trouvées égales à 0,70257 (Freundlich), 0,90966 (BET), ce qui indique que le modèle BET est le plus adapté à décrire l'adsorption du Bleu Acide sur le PAD. Les

molécules du BA, moins volumineuses et presque de forme linéaire peuvent se placer en multicouches. Les molécules se posent les unes sur les autres pour donner une zone interfaciale qui peut contenir plusieurs épaisseurs de molécules adsorbées. Les paramètres des trois modèles des isothermes sont donnés sur le Tableau III-2. L'adsorbant utilisé dans ce travail (PAD) présente de bonnes capacités d'adsorption pour ces deux types de colorants.

Tableau III-2 : Application des modèles des isothermes à l'adsorption des colorants sur le PAD.

Modèles des isothermes	Paramètres	Valeurs des paramètres	
		Rouge réactif	Bleu acide
Freundlich	N	1,675	0,798
	K_F (mg/g(L/mg) ^{1/n})	6.474	2.424
	q_m (mg/g)	-	136,455
	r^2	0,99294	0,70257
Langmuir	q_m (mg/g)	110,253	-
	K_L (L/mg)	0,0283	-
	R_L	0,585	-
	r^2	0,94577	-
BET	X_m (mg/g)	-	7,933
	A	-	-4,813
	r^2	-	0,90966
Données expérimentales	q_e (exp) (mg/g)	65.34	80,33

III-3 Conclusion

La synthèse d'un composite polyaniline-diatomite a été réalisée par modification de la diatomite en utilisant de l'aniline. Les techniques de caractérisation utilisées ont montré que les groupements de la surface de la diatomite ont subi une modification, du point de vue charge électrique et surface spécifique. L'utilisation de ce composé dans la rétention des colorants azoïques anioniques en solution aqueuse a donné des résultats satisfaisants. L'étude de la cinétique et des isothermes de l'adsorption des deux colorants a montré que la réaction de surface suit le modèle de pseudo-second ordre et que la distribution des molécules du colorant RR se fait sur des sites d'énergies hétérogènes suivant le modèle de Freundlich, tandis que celles du colorant BA est réalisée en multicouches suivant le modèle de BET. Les capacités d'adsorption obtenues dans les conditions optimales sont 65.34 mg/g pour RR et 80,33 mg/g pour BA.

IV-1 Introduction

L'orientation que nous avons donnée à notre travail de recherche dans ce chapitre, s'est inscrite dans une problématique centrée sur la décoloration des eaux résiduaires textiles par l'argile naturelle. Cette dernière a été choisie dans cette étude en raison de sa proximité par rapport à l'industrie teinturière. La bentonite a été modifiée par l'aniline en vue d'améliorer sa capacité adsorbante pour les deux colorants textiles.

Ce chapitre a pour objectif d'étudier la cinétique et les isothermes d'adsorption du Rouge Réactif 120 et du Bleu Acide 113 sur le composite de polyaniline-bentonite. La cinétique et les isothermes ont été modélisées pour élucider les mécanismes régissant le processus de l'adsorption.

IV-2 Résultats et discussions

IV-2-1 Caractérisation du PAB

IV-2-1-1 Images au Microscope Electronique à Balayage (MEB)

La Figure 1 présente les images MEB de la bentonite et du composite PAB.

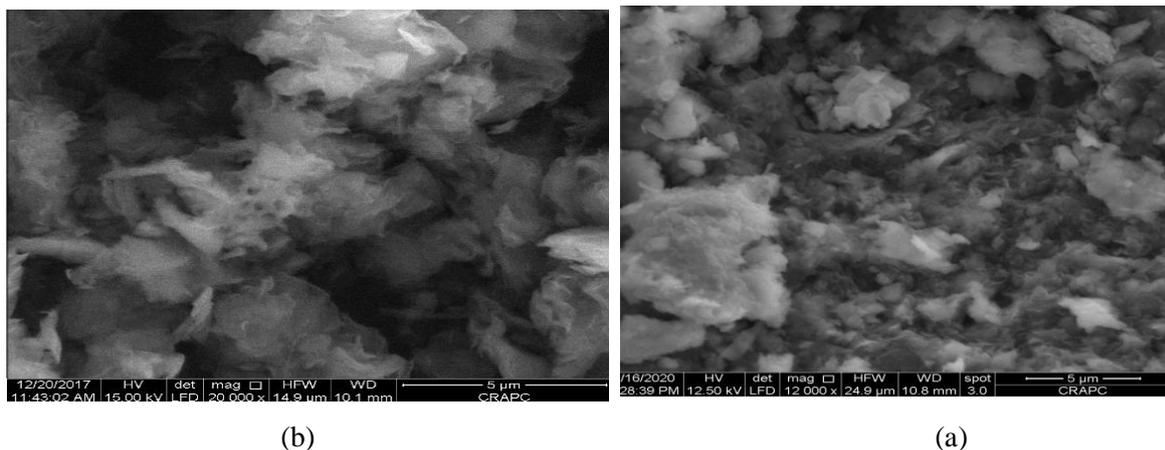


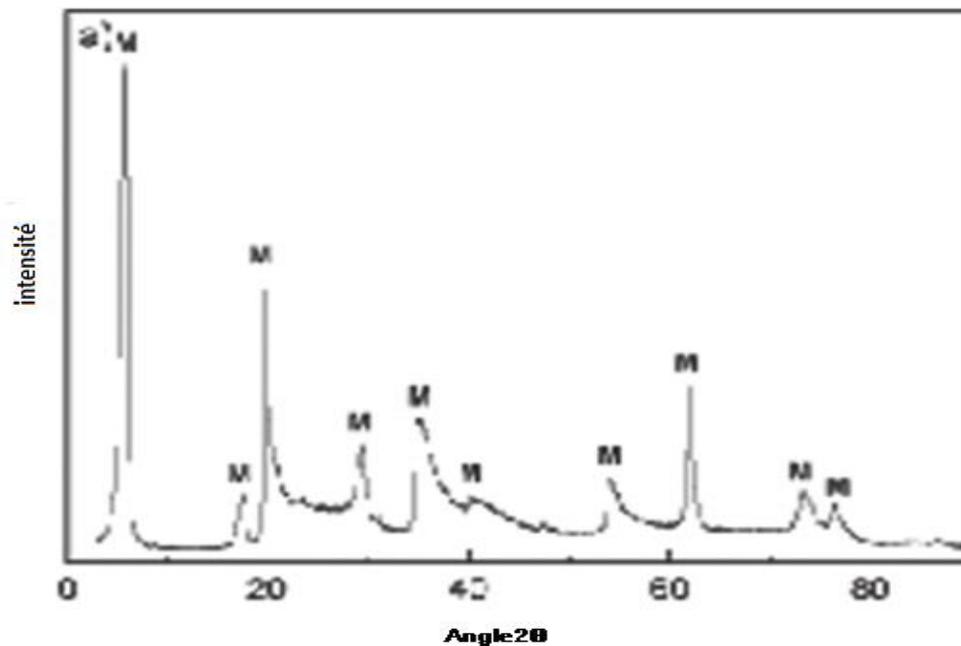
Figure IV-1 : Images MEB de la bentonite (a) et du composite PAB (b).

En comparant les deux images, il apparaît clairement une différence d'aspect du matériau avant et après la modification. Car ils (b) sont plus intenses et un petit peu gonflés, on peut constater que certaines sites de la surface de la bentonite ont été occupés ou bien

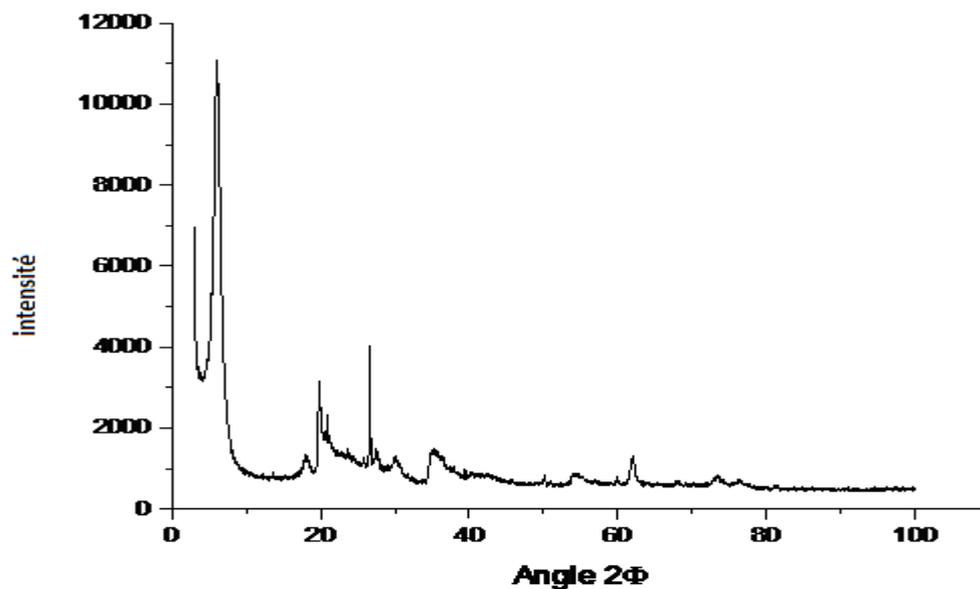
saturées par les particules de l'aniline, donc le PAB ainsi formé acquiert une surface hétérogène formée de la bentonite intercalée qui offre à partir de sa structure feuillettes et de sa grande surface spécifique le siège de dépôt aux molécules de la polyaniline.

IV-2-1-2 Diffraction des Rayons X (DRX)

Les diffractogrammes RX de la bentonite et du PAB sont illustrés par la Figure IV-2.



(a)



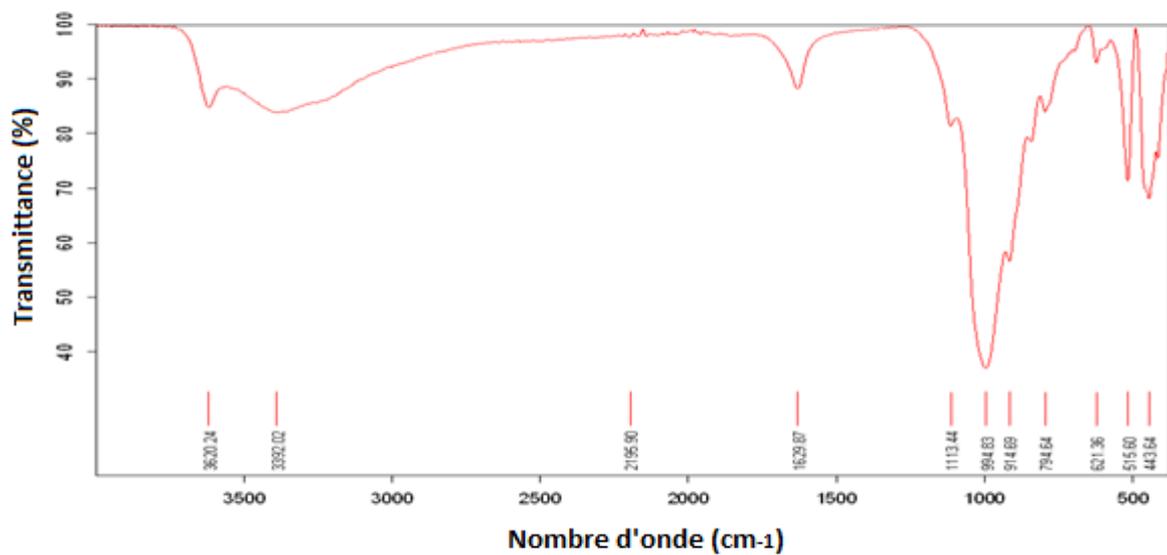
(b)

Figure IV-2 : Diffractogramme DRX de : (a) bentonite, (b) PAB

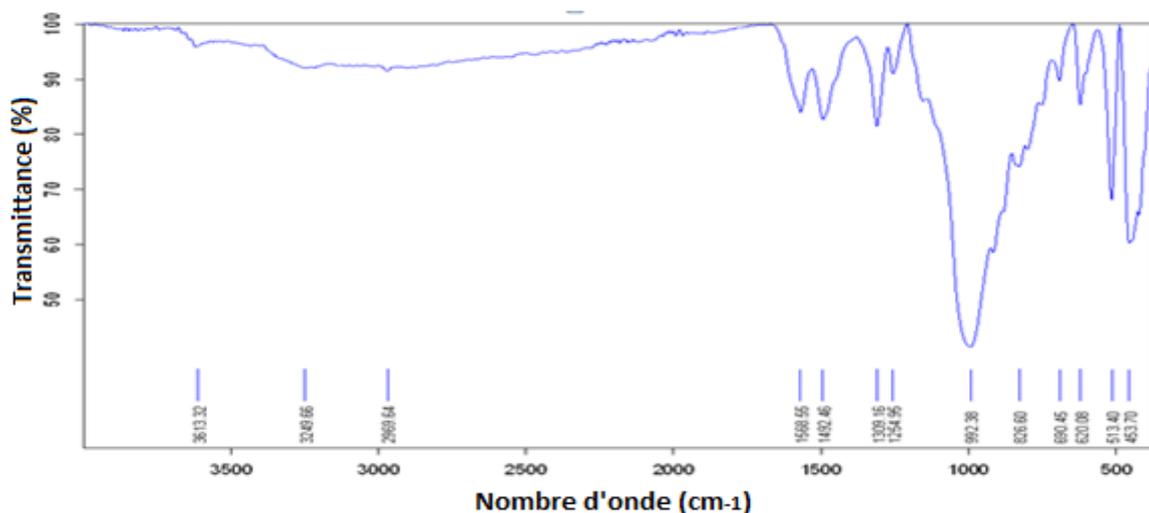
La Figure IV-2 montre que les principaux pics de l'échantillon de la bentonite correspondent à du quartz, de la montmorillonite, de calcite, d'un mélange de l'illite et de kaolinite. Il est clair que le diffractogramme RX de la bentonite est différent de celui de la bentonite modifiée par l'aniline. Il est également noté que les pics de quartz et de la smectite-kaolinite ont diminué d'intensité remarquablement. Par conséquent, certains pics de la bentonite ont disparu et certains pics de faible intensité ont été créés lors de l'intercalation de la polyaniline dans l'espace interfoliaire des feuillets de la bentonite.

IV-2-1-3 Spectre Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Les analyses de la bentonite et le PAB par l'infrarouge sont présentés sur les figures IV-3



(a)



(b)

Figure IV-3 : Spectre IRTF de : (a) bentonite, (b) PAB

a) Pour mieux déchiffrer le spectre IR de notre échantillon (la Figure IV-3 (a)), nous donnons ici quelques indications concernant le minéral argileux prédominant dans la bentonite utilisée qui est la montmorillonite, ainsi que les minéraux constituant les impuretés :

• *Bandes du minéral argileux :*

Régions des O-H : Sur le spectre des minéraux argileux, on rencontre couramment deux bandes : la première, située dans le domaine de fréquences entre $3800 - 3200 \text{ cm}^{-1}$, caractérise les vibrations de valence des liaisons O-H. La deuxième, située entre $1700 - 1600 \text{ cm}^{-1}$, caractérise les molécules d'eau absorbées entre les feuillets. Les montmorillonites sont caractérisées par un massif présentant un épaulement à 3635 cm^{-1} .

Dans le cas de notre bentonite, la première bande est située à 3620 cm^{-1} et la deuxième à 1629 cm^{-1} .

Région des Si-O : Les montmorillonites sont caractérisées par :

• Une bande intense qui apparaît vers 1100 cm^{-1} , dont le déplacement vers les basses fréquences est attribué à :

1) la présence, en sites tétraédriques, d'ions trivalents substitués au silicium.

2) la présence, en sites octaédriques, d'ions Fe^{3+} perturbant les vibrations Si-O.

• Deux épaulements, de faible intensité, situés à 775 et 680 cm^{-1} .

Dans le cas de notre bentonite la bande est située à 998 cm^{-1} , tandis que les épaulements apparaissent à 800 et 693 cm^{-1} .

Région des Si-O-M^{VI} (M = Al, Mg, Fe ou Li) : Un pic caractéristique des montmorillonites sort à 550 cm^{-1} .

Région des M^{VI}-O-H (M = Al, Mg ou Fe) : Dans le cas des montmorillonites M = Al, cette région est caractérisée par un pic qui sort à 915 cm^{-1} . S'il est déplacé jusqu'à 875 , c'est qu'il y a partage de OH entre Al et Fe. Dans notre cas, ce pic sort à 914 cm^{-1} , ce qui indique que le remplacement de Al par Fe est très faible.

Les bandes situées à 520 et 440 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de déformation des liaisons (Si-O-M) (M = Al, Mg, Fe ou Li).

Région des Si-O-Al^{IV}: Cette région est caractérisée, dans le cas des montmorillonites, par un pic à 890 cm⁻¹, cette vibration se manifeste aussi dans le cas de substitution de Si par Al. Ce pic est observé sur le spectre à 860 cm⁻¹.

b) Les résultats obtenus de la Figure IV-3 (b) montrent l'apparition des nouveaux pics dans le PAB par rapport à celle (a) de la bentonite. Ce qui indique l'insertion de la polyaniline dans les galeries interfoliaires de notre bentonite.

Les principales bandes d'adsorption des modes de vibrations constituant la bentonite modifiée (PAB) sont :

3613 cm⁻¹: Une bande d'adsorption moyenne correspond à l'élongation de la liaison (N-H).

1568 cm⁻¹: On observe cette bande d'adsorption qui correspond à l'élongation de la liaison (C=C).

1492 cm⁻¹: Cette bande est attribuée aux vibrations de l'élongation de la liaison (NH₂).

992 cm⁻¹: Une bande d'adsorption intense représente la déformation de la liaison (C-N).

820 cm⁻¹: Une bande d'adsorption faible correspond à la déformation de la liaison (C-H) d'un composé aromatique monosubstitué (benzène).

620 cm⁻¹: Une bande d'adsorption correspond à la déformation de la liaison (C-H).

IV-2-2 Effet de la masse de l'adsorbant

L'influence de la masse de l'adsorbant a été étudiée dans l'intervalle 10 à 60 mg dans 50 mL de solution colorée, ce qui correspond à un dosage de 0,2 à 1,2 g/L. La courbe de la Figure IV-4 montre que les quantités de colorants fixées augmentent avec l'augmentation des doses d'adsorbant en solution, néanmoins une masse de 50 mg (1g/L) est suffisante pour éliminer plus de 75% de la couleur causée par la présence du colorant réactif et de 81% de la couleur causée par la présence de celui acide. Au-delà d'une certaine masse, on remarque que le taux de rétention est ralenti légèrement indiquant probablement la saturation graduelle des sites d'adsorption de la surface de l'adsorbant. Il est donc utile de travailler avec des doses d'adsorbant équivalentes à la concentration retenue pour les deux colorants (25 mg/L) et d'éviter un surdosage inefficace. Dans la suite du travail et pour déterminer les capacités

d'adsorption en saturant tous les sites probables, nous avons choisi de travailler avec des masses d'adsorbant de 50 mg.

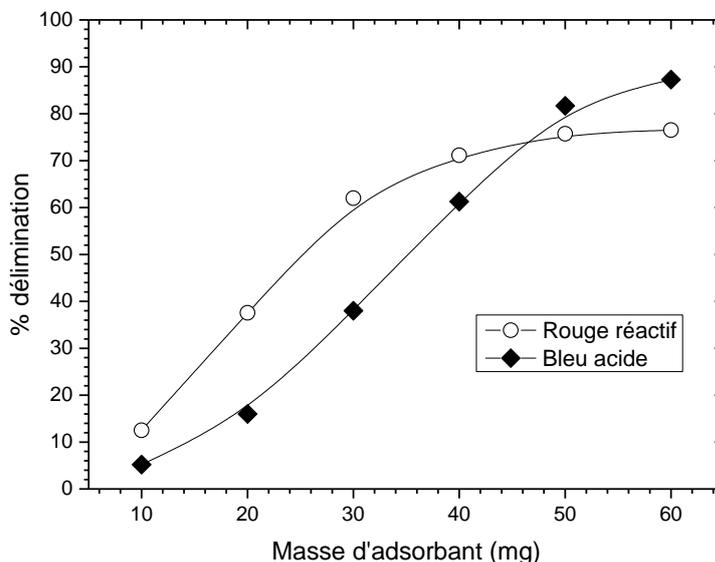


Figure IV-4 : influence du dosage de l'adsorbant sur l'élimination des deux colorants en solution aqueuse.

[$C_0=25\text{mg/L}$, $V=50\text{mL}$, $t=1$ heure, $v=400$ rpm, $\text{pH}=6$, $T=20^\circ\text{C}$]

IV-2-3 Effet du pH sur l'élimination des colorants

L'influence du pH sur l'adsorption de la bentonite modifiée a été étudiée pour les différents composés organiques. A cet effet on a utilisé toujours le même dispositif expérimental représenté dans le chapitre III.

D'après la Figure IV-5, nous pouvons constater que les rendements d'élimination et de rétention sur la bentonite modifiée diminuent lorsque le pH augmente. Les meilleurs rendements sont obtenus lorsque les pH sont neutres et acides, les taux de rétention sont appréciables entre les valeurs de pH comprises entre 3 et 7 pour les deux colorants. Ceci implique que les mécanismes de fixation sont différents selon la structure du composé coloré et notamment sa dépendance du pH [152].

Nous pouvons cependant citer Ozcan et al, 2007 [153] qui ont montré que le pH optimal pour l'adsorption des colorants réactifs sur une bentonite modifiée était également à un pH acide. Par contre nous remarquons une diminution graduelle d'efficacité avec les pHs basiques pour les deux colorants. Ceci expliquerait par le fait qu'à l'état acide, la charge positive domine la

surface de l'adsorbant. Ainsi, une attraction électrostatique sensiblement élevée existe entre les charges positives de la surface de l'adsorbant et les charges négatives du colorant. Mais à pH basique, on peut dire qu'il y a une faible attraction entre les deux charges.

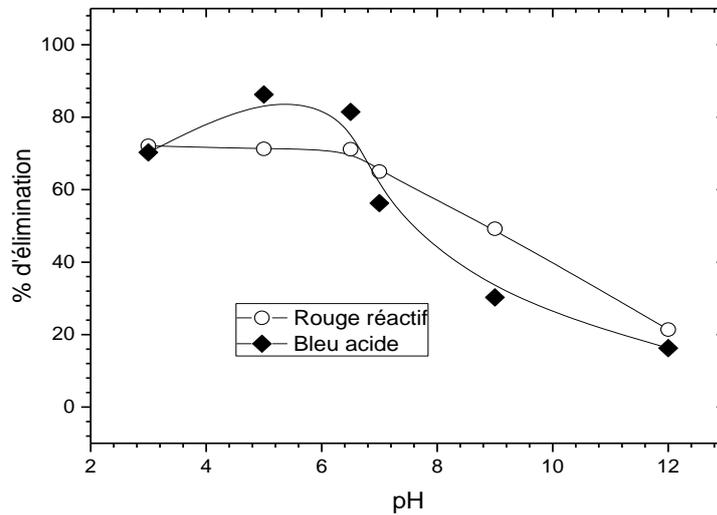


Figure IV-5 : Influence du pH initial des solutions sur le pourcentage d'élimination des colorants

[$C_0=25\text{mg/L}$, $V=50\text{mL}$, $t=1$ heure, $v=400$ rpm, $T=20^\circ\text{C}$]

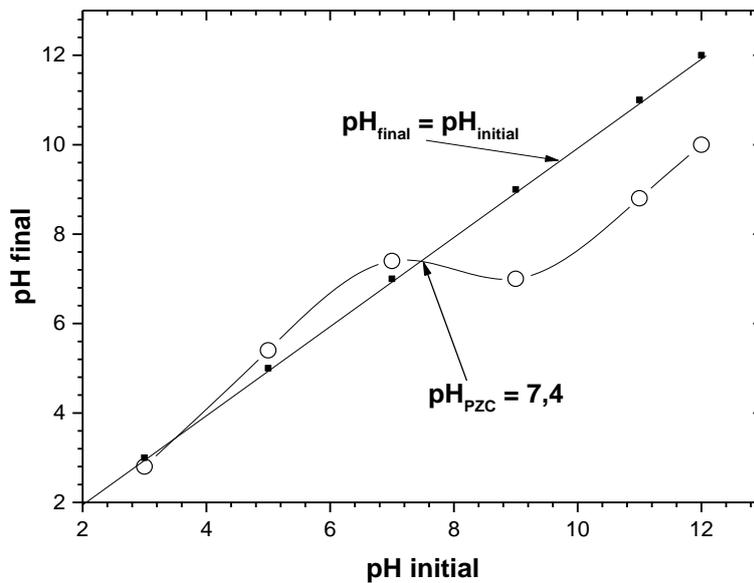


Figure IV-6 : Le point de charge zéro (pH_{PZC}) du PAB.

La Figure IV-6 montre que le pH_{PZC} du PAB est égal à 7,4, ce qui nous fait dire que la surface de l'adsorbant acquiert une charge globale positive pour les solutions de pH inférieur à cette valeur et une charge globale négative pour les pHs supérieurs au pH_{PZC} . Cela explique que la rétention est plus remarquable quand le pH est au-dessous de la valeur de 7,4 et que cette perte d'efficacité, au fur et à mesure que le pH dépasse cette valeur, montre que les forces électrostatiques entre espèces de charge opposées jouent un rôle important dans la réaction d'adsorption.

IV-2-4 Cinétique de l'adsorption

Dans ce qui va suivre, nous allons essayer d'ajuster le processus d'adsorption des deux colorants sur le PAB sur les équations décrivant les modèles cinétiques aussi bien ceux de la réaction de surface que ceux des diffusions externe et interne.

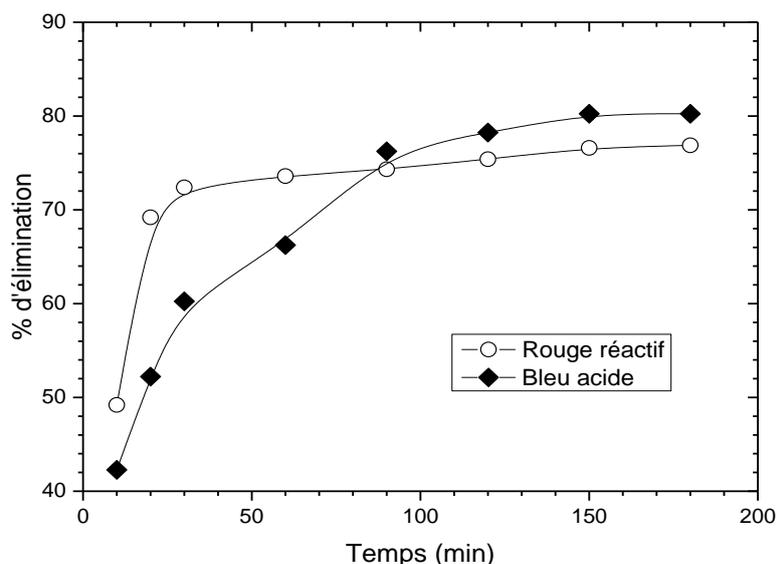


Figure IV-7 : Influence du temps de contact sur l'élimination des colorants

[$C_0=25\text{mg/L}$; $m_{\text{PAB}}=0.050\text{g}$; $V=100\text{mL}$; $v=400\text{ rpm}$; $\text{pH}=6$; $T=20^\circ\text{C}$]

La Figure IV-7 montre l'effet du temps de contact sur le taux de rétention des deux colorants ; celui-ci croît avec l'augmentation du temps de réaction en suivant deux pentes différentes. Dans la première pente, on observe une augmentation rapide de la quantité

adsorbée au cours des 30 premières minutes, où il est remarqué que plus de 60% de (BA) et de 70% de (RR) ont été éliminés. La seconde pente est plutôt lente au fur et à mesure que le temps de contact augmente, ce qui laisse supposer que l'équilibre entre les fractions de colorant retenues et celles désorbées est pratiquement atteint à partir de 90 minutes. La rétention globale du colorant bleu acide est plus conséquente que celle du colorant réactif pour la concentration utilisée. Il a été obtenu 80%, et 75% respectivement pour les deux colorants. La capacité d'adsorption à l'équilibre a été trouvée égale, respectivement, à 20,06 mg/g (BA) et 19,22 mg/g (RR).

IV-2-4-1 Cinétique de pseudo-premier ordre

Les paramètres du pseudo-premier ordre ont été déterminés par extrapolation du tracé de la droite $\log(q_e - q_t)$ vs t (Figure IV-8).

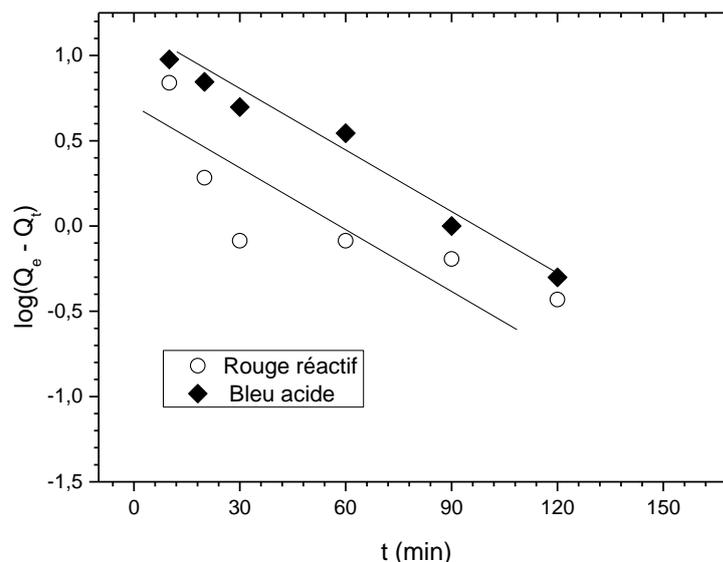


Figure IV-8 : Ajustement de l'adsorption des colorants au modèle de pseudo-premier ordre.

Les équations 1 et 2 donnent les valeurs des pentes et des ordonnées à l'origine de ces droites pour les deux colorants et permettent de déterminer les valeurs des paramètres du pseudo-premier ordre, à différents temps de contact.

$$\text{Rouge réactif : } \log(q_e - q_t) = 0,52953 - 0,00864 t \quad (1)$$

$$\text{Bleu acide : } \log(q_e - q_t) = 1,09482 - 0,001153 t \quad (2)$$

Les valeurs des quantités adsorbées q_e , les constantes de pseudo-premier ordre k_1 et les coefficients de régression r^2 pour les deux colorants utilisés sont donnés sur le Tableau IV-1.

Les valeurs de r^2 ont été trouvées relativement faibles 0.61693 et 0,97416 ; par ailleurs, le calcul des quantités de colorant adsorbées (q_e) pour les deux colorants, trouvées égales à 3.384 mg/g (colorant rouge réactif) et 12.439 mg/g (colorant bleu acide) montre que celles-ci ne reflètent pas les quantités expérimentales. Ces observations nous mènent à dire que l'adsorption des deux colorants sur le PAB n'est pas adaptable à un processus de diffusion contrôlée puisqu'elle ne suit pas l'équation du pseudo-premier ordre, donnée par [19].

IV-2-4-2 Cinétique de pseudo-second ordre

La Figure IV-9 montre l'application du modèle de cinétique de pseudo-second ordre aux résultats obtenus pour l'adsorption des deux colorants sur le PAB.

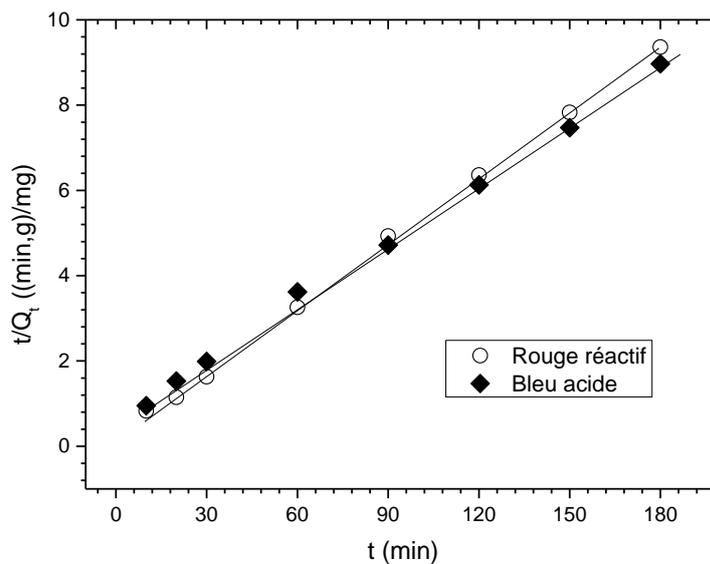


Figure IV-9 : Ajustement de l'adsorption des colorants au modèle de pseudo-second ordre

Les valeurs des quantités adsorbées q_e , les constantes de pseudo-second ordre k_2 et les coefficients de régression r^2 sont donnés sur le Tableau IV-1. Au vu de ces résultats, il apparaît que par ailleurs, les valeurs de r^2 sont très élevées et sont très proches de l'unité ($r^2 \approx 1$). Les quantités fixées à l'équilibre q_e sont de l'ordre de 19.60 mg/g (colorant rouge réactif) et 21.60mg/g (colorant bleu acide) sont très proches des valeurs mesurées expérimentalement (19,22 mg/g et 20.06 mg/g, respectivement). Ces deux dernières constatations nous amènent à penser que la réaction de surface suit le modèle de pseudo-second ordre. Les équations 3 et 4

donnent les valeurs des pentes et des ordonnées à l'origine des droites $\frac{t}{q}$ vs t pour les deux colorants et permettent de déterminer, par extrapolation, les paramètres du pseudo-second ordre, à différents temps de contact.

$$\text{Rouge réactif : } \frac{t}{q} = 0,21073 + 0,05101 t \quad (3)$$

$$\text{Bleu acide : } \frac{t}{q} = 0,60403 + 0,04628 t \quad (4)$$

IV-2-4-3 Processus de diffusion

Les Figures IV-10 et IV-11 présentent les tracés des deux modèles pour les colorants utilisés. Les valeurs des constantes de diffusion externe (k') et interne (k_{id}), ainsi que celles des r^2 sont donnés sur le Tableau V-1.

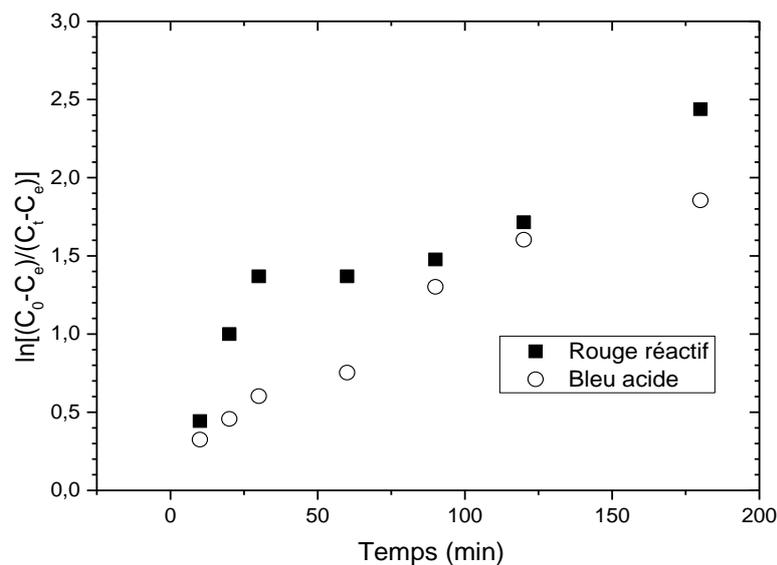


Figure IV-10 : Ajustement de l'adsorption des colorants au modèle de diffusion inter-particulaire

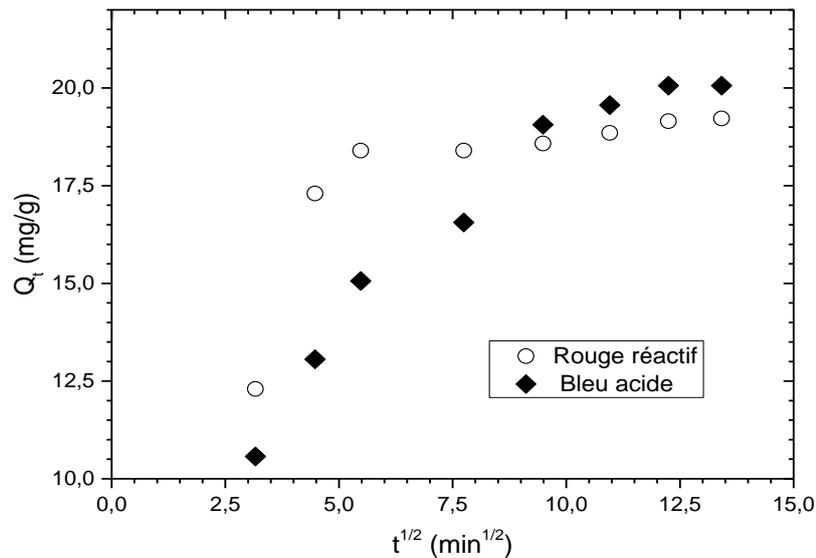


Figure IV-11 : Ajustement de l'adsorption des colorants au modèle de diffusion intra-particulaire

A partir de ces deux figures, il ressort que les diffusions externe et intra-particulaire sont des étapes non négligeables dans le processus de l'adsorption des deux colorants sur le PAB. En effet, on observe que : la cinétique de rétention du colorant bleu acide est ajustable sur le modèle de diffusion externe avec un coefficient de régression acceptable : $r^2 = 0,9488$, mais dans le deuxième modèle on remarque une rétention très faible avec un coefficient de régression $r^2 = 0,46397$ (interne). Par contre le colorant rouge réactif a une cinétique de rétention qui présente une linéarité acceptable pour le modèle de diffusion intra-particulaire par rapport à celui inter-particulaire avec de coefficients de régression : $r^2 = 0,91297$ (interne) et $r^2 = 0,8334$ (externe). Les équations de deux colorants pour les modèles de diffusion inter-particulaire et interne sont données respectivement comme suit :

$$\text{Rouge réactif : } \ln \frac{(C_0 - C_e)}{(C_t - C_e)} = 0,72752 + 0,00952 t \quad (5)$$

$$\text{Bleu acide : } \ln \frac{(C_0 - C_e)}{(C_t - C_e)} = 0,29177 + 0,00952 t \quad (6)$$

$$\text{Rouge réactif : } q_t = 9,09731 + 0,91415 t^{1/2} \quad (7)$$

$$\text{Bleu acide : } q_t = 14,03422 + 0,44693 t^{1/2} \quad (8)$$

Tableau IV-1 : Paramètres cinétiques de l'adsorption des colorants sur le PAB.

Modèles cinétiques	Paramètres	Valeurs des paramètres	
		Rouge réactif	Bleu acide
Pseudo-premier ordre	k_1 (min^{-1})	0.019	0.002
	q_e (cal) (mg/g)	3.384	12.439
	r^2	0,61693	0.97416
Pseudo-second ordre	K_2 (g/mg.min)	0.0123	0,0035
	q_e (cal) (mg/g)	19.60	21.60
	r^2	0,99919	0,98359
Diffusion intra-particulaire	K_{id} ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$)	0.44693	0.91415
	C (mg/g)	14.03422	9.09731
	r^2	0.91297	0.46397
Diffusion inter-particulaire	K' (min^{-1})	0,00952	0,00952
	r^2	0,8334	0,9488
Données expérimentales	q_e (exp) (mg/g)	19,22	20,06

IV-2-5 Isothermes d'adsorption

Ce sont les courbes tracées à température constante et exprimant les quantités de l'adsorbat, extraites de la solution, en fonction de la concentration résiduelle de l'adsorbat à l'équilibre ($q_e = f(C_e)$).

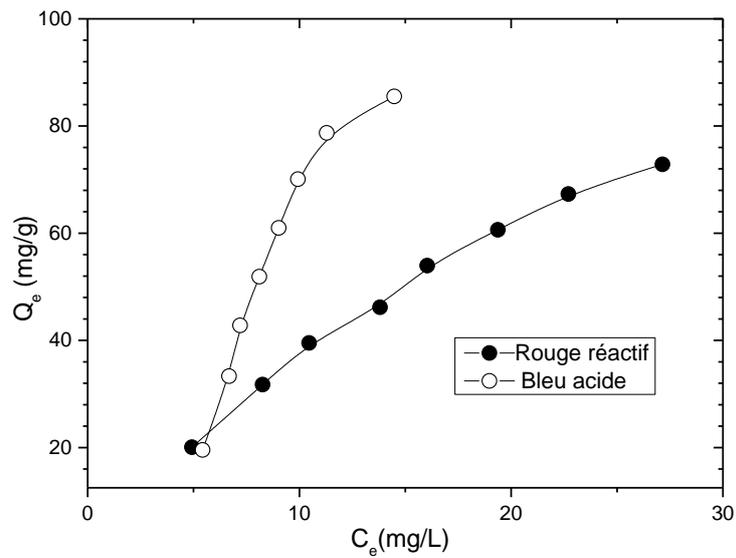


Figure IV-12 : Isothermes d'adsorption des deux colorants sur le PAB

La Figure IV-12 présente l'isotherme de l'adsorption des deux colorants RR et BA en solution aqueuse par le PAB. Dans ce sens, nous avons utilisé les trois modèles suivants exprimant différentes distributions de l'adsorbant sur les sites de l'adsorbant : Langmuir, Freundlich, et BET (Brunauer, Emmet et Teller).

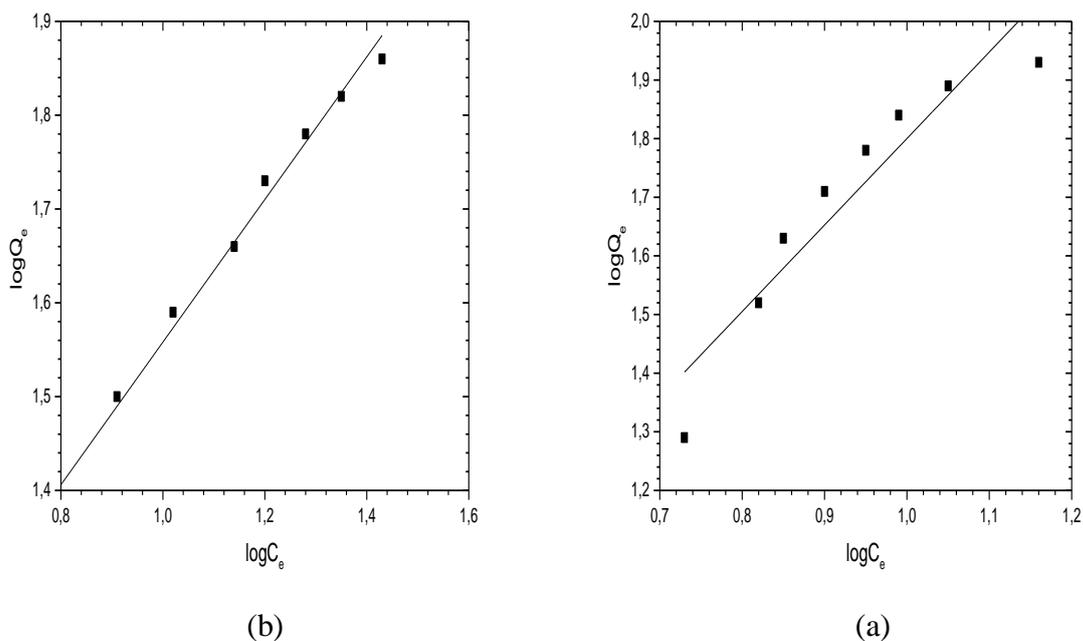


Figure IV-13 : Ajustement des isothermes d'adsorption des colorants au modèle de Freundlich

(a) Bleu Acide; (b) Rouge Réactif.

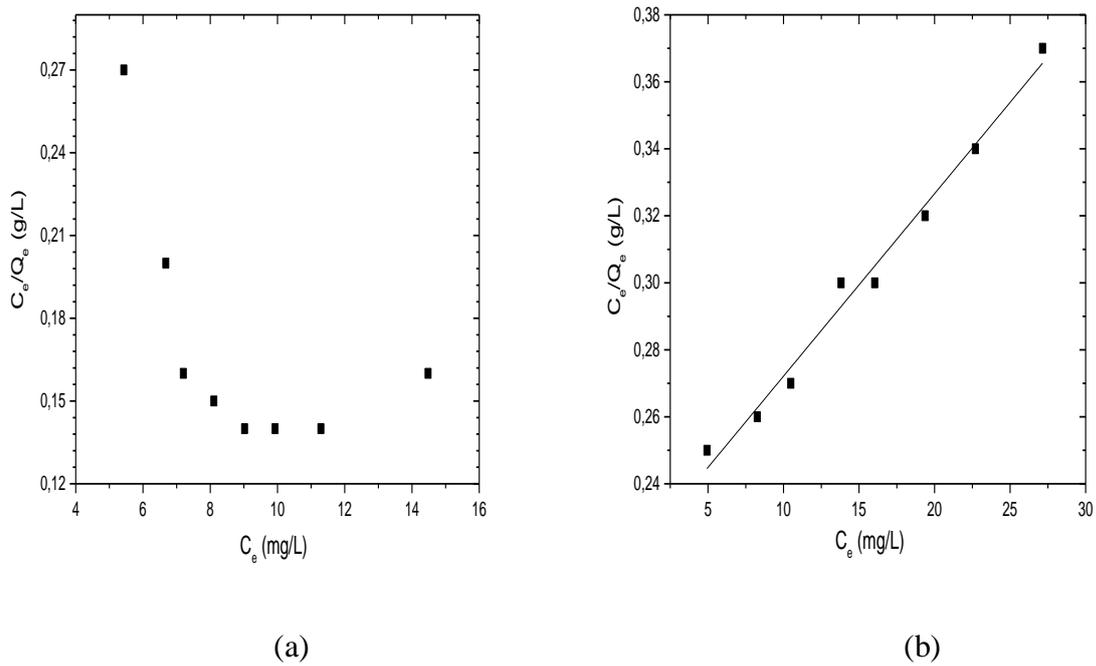


Figure IV-14 : Ajustement des isothermes d'adsorption des colorants au modèle de Langmuir

(a) Bleu Acide; (b) Rouge Réactif

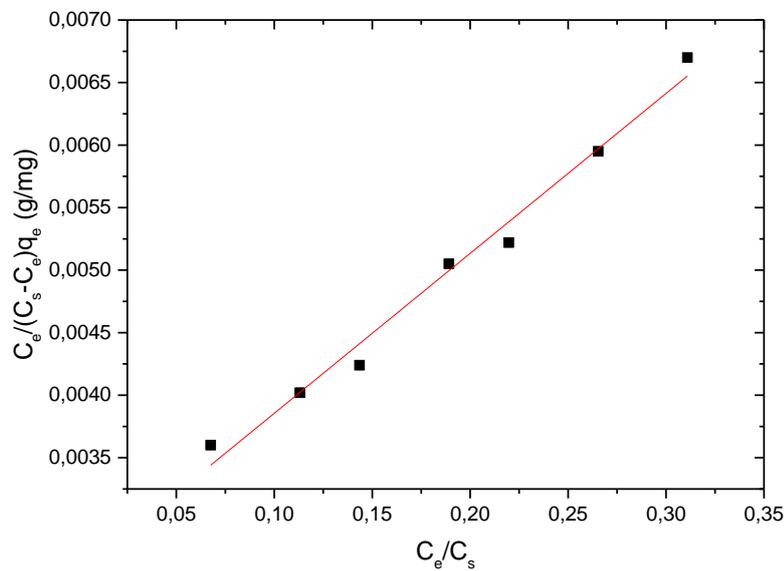


Figure IV-15 : Ajustement de l'isotherme d'adsorption du colorant Rouge Réactif au modèle de BET

La Figure IV-13 présente l'application du modèle de Freundlich pour l'adsorption des deux colorants sur le PAB. Il en ressort que ce modèle traduit de façon acceptable l'adsorption du colorant rouge réactif. On remarque que le coefficient de régression linéaire r^2

est supérieur à 0,990 et se rapproche à l'unité $r^2=1$. Par contre ni le modèle de Langmuir (Figure IV-14(b)), ni celui de BET (Figure IV-15) ne traduisent l'adsorption de ce colorant. Le modèle de Langmuir et malgré une linéarité acceptable ($r^2 = 0,98359$), donne une capacité d'adsorption calculée ($q_m = 183,48$ mg/g) très loin de celle expérimentale. Concernant le modèle de (BET) on trouve que cette quantité ($X_m = 65,06$ mg/g) est presque égale à q_e , donc il va y avoir une seule couche et non plusieurs couches de molécules adsorbées, ce qui indique que le modèle de BET n'est pas valable dans ce cas. Les molécules volumineuses du RR ne peuvent donc pas se placer ni en monocouche homogène, ni en multicouches au niveau des sites de la surface de l'adsorbant. Dans le cas du colorant Bleu Acide les points calculés présentent une linéarité acceptable pour le modèle de Freundlich, la valeur de r^2 a été trouvée égale à 0,86889 avec une capacité d'adsorption calculée ($q_m = 108,345$ mg/g) proche de celle expérimentale. Aussi on constate que ni le modèle de Langmuir (Figure IV-14(b)), ni celui de BET ne traduisent l'adsorption de ce colorant parcequ'ils n'ont pas donnés de bons résultats, donc le modèle Freundlich est le plus adapté à décrire l'adsorption du Bleu Acide sur le PAB.

Tableau IV-2: Application des modèles des isothermes à l'adsorption des colorants sur le PAB.

Modèles des isothermes	Paramètres	Valeurs des paramètres	
		Rouge réactif	Bleu acide
Freundlich	N	1,315	0,677
	K_F (mg/g(L/mg) ^{1/n})	6.27	2.112
	q_m (mg/g)	-	108.345
	r^2	0,99034	0,86889
Langmuir	q_m (mg/g)	183.48	-
	K_L (L/mg)	0,025	-
	R_L	0,615	-
	r^2	0,98359	-
BET	X_m (mg/g)	65,06	-
	A	5,9573	-
	r^2	0,98234	-
Données expérimentales	$q_{e (exp)}$ (mg/g)	72.85	85.52

Tableau IV-3 : Comparaison des capacités d'adsorption de certains adsorbants pour l'élimination des colorants à partir des solutions aqueuses.

Adsorbant	Colorant	q_m (mg/g)	Référence
MgO nanoparticules	Bleu réactif 19	50	Moussavi, Mahmoudi, 2009
	Rouge réactif 198		
Epluchure d'orange	Violet acide 17	19,88	Sivaraj et al., 2001
Diatomite calcinée	Noir réactif C-NN	28,35	Khreishah et al., 2005
	Jaune réactif MI-2RN	16,99	
Bentonite modifiée	Jaune acide S 4GL	64	Bouberka et al., 2005
Polyaniline-Diatomite	Rouge réactif 120	65,34	Cette étude
	Bleu acide 113	80,33	
Polyaniline-bentonite	Rouge réactif 120	72.85	Cette étude
	Bleu acide 113	85.52	

IV-3 Conclusion

La synthèse d'un composite polyaniline-bentonite a été réalisée par modification de la bentonite en utilisant de l'aniline. Les techniques de caractérisation utilisées ont montré que les groupements de la surface de la bentonite ont subi une modification, du point de vue charge électrique et surface spécifique. L'utilisation de ce composé dans la rétention des colorants azoïques anioniques en solution aqueuse a donné des résultats satisfaisants. L'étude de la cinétique et des isothermes de l'adsorption des deux colorants a montré que la réaction de surface suit le modèle de pseudo-second ordre et que la distribution des molécules du colorants RR et BA se fait sur des sites d'énergies hétérogènes suivant le modèle de Freundlich. Les capacités d'adsorption obtenues dans les conditions optimales sont 72.85 mg/g pour RR et 85.52 mg/g pour BA.

CONCLUSION GENERALE

Cette étude avait pour objectif principal la synthétiser et l'utilisation de la bentonite et de la diatomite modifiées de certains micropolluants organiques des eaux résiduaires, tels que les colorants textiles par le phénomène d'adsorption. Pour cela nous avons utilisé deux colorants textiles appartenant à deux familles tinctoriales différentes : un colorant acide (BA 113) et un colorant réactif (RR 120).

Les deux matériaux ont été modifiés par la polyaniline (PAB et PAD) et caractérisés par la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX) et l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

Les résultats d'analyse effectués par infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) présentent de nouvelles bandes et disparitions d'autres correspondant à la formation de matériaux hétérogènes ou composites polymère-céramique (PAB et PAD).

L'étude cinétique a montré que le processus d'adsorption est très rapide, la quantité adsorbée augmente avec le temps, jusqu'à atteindre l'équilibre à partir de 90 minutes pour les deux matériaux. Ainsi que l'adsorption des colorants est décrite par le modèle de pseudo-second ordre avec une très bonne approximation et que cette cinétique est contrôlée par un phénomène de diffusion.

L'isotherme d'adsorption du colorant RR est adaptable au modèle de Freundlich pour les deux matériaux modifiés, qui exprime une rétention des molécules du colorant sur des sites d'adsorption avec des énergies hétérogènes. Par contre celle du colorant BA est adaptable au modèle de BET concernant l'adsorption sur le PAD, ce qui traduit une distribution en multicouches qui peuvent contenir plusieurs épaisseurs de molécules adsorbées. Mais celle sur le PAB suit une fixation particulière qui reste à déterminer.

Les capacités d'adsorption obtenues avec le PAB sont 72.85 mg/g (RR) ; et 85.52 mg/g (BA) et sont supérieures à celles obtenues avec le PAD (65.34 mg/g et 80,33 mg/g, respectivement) pour ces deux colorants.

En conclusion, les deux matériaux synthétisés (PAB et le PAD) sont avérés des adsorbants ayant un rendement d'élimination très appréciable pour les colorants anioniques dans les conditions expérimentales.

Nos perspectives à moyen terme sont, d'une part la mise au point d'un nouveau procédé de synthèse de matériaux et l'optimisation de leurs performances d'élimination des micropolluants.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] LEE Y., H. SPYROS G. PAVLOSTATHIS (2004). Decolorization and toxicity of reactive anthraquinone textile dyes under methanogenic conditions. *Water Research* 38, 1838–1852
- [2] DUTTA J., A. AHMED (2016). A Study of Azo Dye Reactive Red 120 Induced Genotoxicity on *Allium cepa* L. *J. Chem. Pharm. Res.*, 8(12) 93-97
- [3] LAING.D.K ,DUDLEY R.J.,HARTSHORNE A.W.,HOME J.M .,RICKARD R.A., BENNETT C.D.The extraction and classification of dyes from cotton and viscose fibres.*Forensic Science International*,50,Issue1.1991,pp.23-35.
- [4] J.F. Elder, *Metal Biogeochemistry in Surface-Water system- A review of Principles and Concepts*. 1013, United States Geological Survey, 1988.
- [5] Khadhraoui M., Trabelsi H., Ksibi M., Bouguerra S., Elleuch B., Discoloration and detoxification of a Congo red dye solution by means of ozone treatment for a possible water reuse, *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009), pp. 974-981
- [6] Delee W., O'Neill C., Hakes FR. and Pinheiro HM. (1998), Anaerobic treatment of textile effluents: a review, *J Chem Technol Biotechnol.*, 73, 323-335.
- [7] Guivarch E. Z., *Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques*. Thèse de doctorat, Université de Marne-La-Vallée, 2004
- [8] Pagga U., Brown D., The degradation of dyestuffs. Part II. Behavior of dyestuffs in aerobic biodegradation tests, *Chemosphere* 15 (1986), pp. 479-491.
- [9] Hammani.S., *Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels*, thèse, pour obtenir le grade de Docteur de l'Université Paris-Est et Tunis El Manar, (2008)
- [10] Carriere et al, Jones.J.P and Broadbent A.D, Decolorization of textile wastewaters by ozonation. *AATCC Book of paper* (1991), p. 232.
- [11] Zille A. (2005), *Laccase Reactions for Textile Applications*, Thèse de Doctorat, Universidade do Minho Escola de Engenharia.
- [12] INRS., (2004). *Dermatoses professionnelles aux colorants*, document pour le médecin de travail N°100, France, 4ème trimestre.
- [13] ROBERT D., PARRA S., PULGARIN C., KRZTON A., WEBER J.V., (2000). *Appl. Surf. Sci*, Vol 167, p 51-58.
- [14] GUILLARD C .,LACHHEB H .,HOUAS A.,KSIBI M.,ELALOUI M.,HERRMANN J.M., (2003).*Photochem.Photobiol. A: Chem*, Vol 158, p27-36.

- [15] BARKA N., (2008).L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté.Thèse Université Ibn zohr Agadir, N°65, p 40-65. BATZIAS
- [16] MANSOURI L., (2010). Dégradation des matières organiques(colorants) en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancés, Thèse de Magister, Université Badji mokhtar Annaba,p 23-27.
- [17] AMALRIC L.,GUILLARD C., BLANC-BRUDE P., PICHAT P.,(1996). Water Res,Vol 30, p 1137-1142.
- [18] CHEN J P., WANG L., (2004). Chemosphere, Vol 54, p 397-404.
- [19] ERRAIS E., (2011).Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse Université de Strasbourg, France, p75-86.
- [20] WEBER JR W J., VANVLIET BM.,(1980). Fundamental concepts for applications of activated carbon in water and waste water treatment. In: Suffet, I.H., Mc Guire, M.J. (Eds.), Activated Carbon Adsorption of Organics from the Aqueous Phase. Ann Arbor Science, Michigan, U.S.A.
- [21] REDDY M C.,(2006). Removal of direct dye from aqueous solution with an adsorbent made from tamarind fruit shell, an agricultural solid waste, J. Sci. Ind. Res, Vol 65, p443-446.
- [22] SALLEH M A M., MAHMOUD D K., KARIM W A., IDRIS A., (2011). Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review, Desalination, Vol 280, p1-13.
- [23] SHORE J.,(1990). Colorant and auxiliaries, organic chemistry and application properties. Volume 1-colorants. BTTG-Shirley, Society of dyers and colourists, Manchester, Angleterre.
- [24] BENAÏSSA A., (2012). Étude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle. Thèse Université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen ,Algérie, p 15-36.
- [25] Greene J.C., Baughman G.L., Effects of 46 dyes on population growth of freshwater green alga *Selenastrum capricornutum*, Text. Chem. Color. Vol 28,P 23-30, 1996.
- [26] MILANO J C., (1995). Environ. Technol, Vol 16, p 329-341.
- [27] NORSETH T., (1981). The carcinogenicity of chromium, Environ. Health prespect, Vol 15,p 255-270.
- [28] DESOILLE H., SCHERRER J., TRUHAUTER R., (1987).Précis de médecine du travail, 5ème Edition Masson, p 838-845.
- [29]ABOUZAÏD A., (2001). Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile. Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, p52-62
- [30] BLIEFERT C., PERRAUD R., (2004). Chimie de l'environnement : air, eau, sols, déchets. Editions de boeck, Bruxelles, p10.

- [31] Chitour C.E. (1981). Chimie des surfaces, introduction a la catalyse, 2^{ème} édition, Alger, (1981).
- [32] Huchon R. (2006). Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (medias) application a la conception d'un photoréacteurs pilote. Thèse de doctorat; Université Claude Bernard – Lyon.
- [33] Marchal R., Barret J, Maujean A., Relation entre les caractéristiques physico-chimiques d'une bentonites et son pouvoir d'adsorption, Journal. Int. Sci. Vigne et du Vin, 1995, 29,1, 27-40.
- [34] J F. Ayari, S. E. M. Trabelsi-Ayadi , Application des modèles de Langmuir et Freundlich aux isothermes d'adsorption des métaux lourds par l'argile purifiée. J. Phys. IV France 122, 229-234 EDP Sciences, Les Ulis, 2004.
- [35] J. P Laffranque, N. Pollet, B. Garforth, Phytoma, 449, 49-51, 1993.
- [36] N. Bouziane, Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, Mémoire de Magister En Chimie, Université Mentouri de Constantine. (2007).
- [37] R. Desjardins, Le traitement des eaux. 2^{ème} Edition revue et améliorée, Édition de l'École Polytechnique de Montréal. (1990).
- [38] G. Limousin, J-P. gaudet , L. Charlet , S. Szenknet, V. Barthèse, M. Krimissa ,« Sorption isotherms : a review on physical bases, modeling and measurement », Applied Geochemistry, 22, 294-275, 2007.
- [39] S.Lagergen,About the theory of so-called adsorption of solid substance,Handler, Vol 16 ,1-39 (1998).
- [40] Y.S.Ho, G.Mc Kay, Pseudo-second order model for sorption processes, Process Biochem, 34, 451-465 (1999).
- [41] A. Lopez, A. Iguaz, A. Esnoz and P. Virseda, « Thin Layer Drying Behaviour of VegetableWastes From Wholesale Market », Drying Technology, 18, 995 - 1006,2000.
- [42] W.J.Weber, B.M. vanvielt, Ann. Arbor. Sci. Publ, Ann.Arbor, 1,15,1980.
- [43] K. Urano, H. Tachikawa, Ind.Eng.Chem.Res.30 762, 1991.
- [44]Magnetic composites from minerals: study of the iron phases in clay and diatomite using Mössbauer spectroscopy, magnetic measurements and XRD January 2014, vol 224, Issue 1-3, p 197-204
- [45]K.R. Engh, in M. Howe-Grant (Ed.) Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, ,fourth ed., Wiley, New York, 1993, vol 8, p108.
- [46]- Al-Degs Y., Khraisheh M. A. M., Tutunji M. F., Water Res., 2001,vol 35,p 3724
- [47]- Jang M., Min S., Park J. K., Tlachac E. J., Environ. Sci. Technol.,2007, vol 41,p 3322

- [48]- Shawabkeh R. A., Tutunji M. F., *Appl. Clay Sci.*, 2003, vol24, p111
- [49] Yang Y., Zhang Y., Wu J., Nie L., Zheng F., Chen R., Dai A., *Ind. Water Treat.*, 1999, vol 19, p15
- [50] Al-Ghouti M. A., Khraisheh M. A. M., Ahmad M. N. M., Allen A. S., *J. Hazard. Mater.*, 2009, vol 165, p 589
- [51]- Erdem E., Çölgeçen G., Donat R., *J. Colloid Interface Sci.*, 2005, vol 282, p 314
- [52]- Lin J., Zhan S., Fang M., Lv D., Yang J., *J. Zhejiang U.(Eng. Sci.)*, 2006, vol 40, p 2031
- [53]- Al-Ghouti M., Khraisheh M. A. M., Ahmad M. N. M., Allen A. S., *J. Colloid Interface Sci.*, 2005, vol 6, p 287.
- [54]- Khraisheh M. A. M., Al-Ghouti M. S., *Adsorption*, 2005, vol 11, p 547
- [55]- Khraisheh M. A. M., Al-Ghouti M. A., Allen S. J., Ahmad M. N., *Water Res.*, 2005, vol 39, p 922
- [56]- Al-Ghouti, M., M.A.M. Khraisheh, M.N.M. Ahmad and S. Allen, 2005. Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: A kinetic study. *J. Colloid Interface Sci.*, vol 287: p 6-13.
- [57]- Goren, R., T. Baykara and M. Marsoglu, 2002. Effects of purification and heat treatment on pore structure and composition of diatomite. *Br. Ceramic Trans.*, vol 101: p 177-180.
- [58]- Al-Ghouti, M.A., M.A.M. Khraisheh and M. Tutunji, 2004. Flow injection potentiometric stripping analysis for study of adsorption of heavy metal ions onto modified diatomite. *Chem. Eng. J.*, 104: 83-91.
- [59] Wu, J., Y.S. Yang and J. Lin, 2005. Advanced tertiary treatment of municipal wastewater using raw and modified diatomite. *J. Hazard Mater.*, vol 127: p196-203.
- [60] K.R. Engh, in: M. Howe-Grant (Ed.), *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 8, fourth ed., Wiley, New York, 1993, p 108.
- [61] J.F. Lemonas, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 76 (1997) 92.
- [62] E.I. El-Shafey, M. Gameiro, P. Correia, J. de Carvalho, *Sep. Sci. Technol.* 39 (2004) 3237.
- [63] A. Ridha, H. Aderdour, H. Zineddine, M.Z. Benabdallah, *Ann. Chim. Sci. Mater.* 23 (1998) 161.
- [64] S. Aytas, S. Akyil, M.A.A. Aslani, U. Aytakin, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 240 (1999) 973.
- [65] K. Agdi, A. Bouaid, A.M. Esteban, P.F. Hernando, A. Azmani, C. Camara, *J. Environ. Monit.* 2 (2000) 420.

- [66] T.N.C. Dantas, A.A. Dantas Neto, M.C.P.A. Moura, *Water Res.* 35 (2001) 2219.
- [67] Y. Al-Degs, M.A.M. Khraisheh, M.F. Tutunji, *Water Res.* 35 (2001) 3724.
- [68] R.A. Shawabkeh, M.F. Tutunji, *Appl. Clay Sci.* 24 (2003) 111.
- [69] M.A. Ai-Ghouthi, M.A.M. Khraisheh, S.J. Allen, M.N. Ahmad, *J. Environ. Manage.* 69 (2003) 229.
- [70] A.N. Christensen, B. Lundtoft, I.C. Madsen, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001)878.
- [71] E. Alvarez, J. Blanco, P. Avila, C. Knapp, *Catal. Today* 53 (1999) 557.
- [72]: Abdelouahab C., Ait Amar H., Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques dans les eaux résiduaires, *Revue. Int. Sci de l'Eau*, 1987, vol 3,p 33-40.
- [73] Bonneau M, Souchier B: *Pédologie. Constituants et propriétés du sol.* Paris (1999),vol 13,p729-730.
- [74] Martin RT, Bailey SW, Eberl DD, Fanning DS, Guggenheim S, Kodama H, Pevear DR, Srodon J, Wicks FJ: Report of the clay minerals society nomenclature committee: revised classification of clay materials. *Clays and Clay Minerals* 1991, vol 39,3:p 333-335.
- [75] L. Le Pluart, Nanocomposites montmorillonite/époxyde, Influence de la nature de la charge et de la matrice sur les propriétés mécaniques, Thèse de doctorat, INSA de Lyon (2002).
- [76] P. Komadel, D. Schmidt, J. Madejova, B. Ciel, *Appl. Clay Sci.*5-113, 1990.
- [77] N. Yildiz, Y. Sarikaya, A. Calmi, *Appl. Clay Sci.* 14 -319, 1999.
- [78] E. Gonzalez-Pradas, E. Villafranca-Sanchez, M. Villafranca- Sanchez, F.D. Rey-Bueno, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 52(1991) 211.
- [79] T. Sninoda, M. Onaka, Y. Izumi, *Chem. Lett. (Jpn)* (1995) 495.
- [80] A. Boukerroui, M.S. Ouali, *Ann. Chim. Sci. Matér.* 25 (2000)583.
- [81] G.E. Christidis, P.W. Scott, A.C. Dunham, *Appl. Clay Sci.* 12(1997) 329.
- [82] ATSDR, Toxicological profiles for phenol, Agency for toxic substances and disease.
- [83] N.S. Daily, Process effluents quantities and control technologies, *Environ. Health And Control Convers.* 1, (chap 4),1977.
- [84] : Marchal R., Barret J, Maujean A., Relation entre les caractéristiques physico-chimiques d'une bentonite et son pouvoir d'adsorption, *Journal. Int. Sci. Vigne et du Vin*, 1995, vol 29,1,p 27-40
- [85] US. Environmental Protection Agency, Ind. Wastewater, Report No. EPA-600/8-80-026, 1980.
- [86] M. Bandu, G. Guibaud, D. Raveaul, *Water Quality Res. J. Can.* 36 (2001) 631.
- [87] B.S. Gayathri, A.S. Bradley, *Water Res.* 37 (2002) 436.

- [88] W. Delee, C. Oneil, F. Haawkes, H. Pihneiro, J. Chem. Technol. Biotechnol. 73 323,1998.
- [89] E.M.Genies,M.Lapkowski et C.Tsintavis,La polyaniline :Préparation,Propriétés et Application ,New Journal of Chemistry 12(1988).181-196
- [90] J.Fritzsche, J. Pakt. Chem.20,453 (1840).
- [91] W.H.Perkin,Proc.R.Soc.Lond.12,713 (1862)
- [92]A.G.Green et A.E.Wooldhead,CCXLIII.-Aniline-black andallied compound.Part I ,Journal of the Chemical Society,Transactions 97(1910).2388-2403
- [93]A.G. MacDiarmid ,J.C.Chiang ,A.F.Richter et A.J.Epstein,polyaniline :a new concept in conducting polumers,Synthetic Metals 18(1987).285-290
- [94]A.Ray ,G.E.Asturias,D.L.Kershner,A.F.Richter,A.MacDiarmidetA.J Epstein,polyaniline : Doping,structure and derivatives,Synthetic Metals 29(1989).141-150
- [95]A.Hugot-Le GOFF et M.C.Bernard,Protonation and oxidation processes in polyaniline thin films studies by optical multichannel analysis and in situ Raman spectroscopy,Synthetic Metals 60(1993).115-131
- [96]I.Kulshewicz-Bajer,A.Pron,J.Abramowich,C.Jeandey,J.L.Oddou et J.W.Sobczak,Lewis acid doped polyaniline :Preparation and spectroscopic characterization,Chemistry of Materials 11(1999).552-556
- [97]F.Genoud,I.Kulshewicz-Bajer,B.Dufour,P.Rannou et Pron,Lewis acid doping of polyaniline-processing,spectroscopic and structural condequences,Synthetic Metals 119(2001).415-416
- [98] J.C.Chiang,A.G.Mac Diarmid,Synth.Met.,13 (1986) 193.
- [99]J.Yano,T.Ohnishi,A.Kitani,Kinetic study of the constant potential electropolymerization of polyaniline in perchloric acid solution,Synthetic Metals Issues 1-3,(1999),752-753
- [100]A.Pron,F.Genoud,C.Menardo,M.Nechtschein,The effect of the oxidation conditions on the chemical polymerization of polyaniline,Synthetic Metals.Issue3,(1988)193-201
- [101]Y.Z.Wang,J.Joo,C-H.Hsu,A.J.Epstein,Charge transport of camphor sulfonic acid doped polyaniline and poly(o-toluidine)fibres :role of processing ,Synthetic Metals,Issue 3(1995).207-211
- [102]E.R.Holland,S.J.Pomfret,P.N.Adams,L.Abell,A.P.Monkman,Doping dependent,transpot proprietes of polyaniline-CSA films,Synthetic Metals,Issues 1-3(1997),777-778.
- [103]Y.F.Nicolau,P.M.Bealde,E.Banka,Spectrophotometric investigation of CSA protonated polyaniline solutions and films,Synthetic Metals,Issue1-3,(1997),585-586.
- [104]S.K.Jeont,J.S.Such,E.J.Oh,Y.W.Park,C.Y.Kim,A.G.MacDiarmid Preparation of polyaniline free standing film by controlled processing and its transport property,Synthetic Metals,Issues1-3,(1995),171-172

- [105] V.I. Krinichnyi, S.V. Tokarev, H-K. Roth, M. Schrodner, B. Wessling, EPR study of charge transfer in polyaniline hithly doped by p-toluensulfonic acid, *Synthetic Metals*, Issues 21-24, (2006), 1368-1377.
- [106] Y. Cao, A.J. Heeger, Magnetic susceptibility of polyaniline in solution in non-polar organic solvents and in polyblends in poly(methyl methacrylate), *Synthetic Metals*, Issues 2, (1992), 193-200
- [107] I. Kulszewicz-Bajer, M. Zagorska, J. Niziol, A. Pron, W. Luzny, Esters of 5-sulfoiphthalic acid as new dopants improving the solution processibility of polyaniline :spectroscopic, structural and transport properties of the doped polymer, *Synthetic Metals*, Issues 2, (1992), 193-200.
- [108] A. Pron, J-E. Osterholm, P. Smith, A. J. Laska , M. Zagorska, Processable, conducting polyaniline, *Synthetic Metals*, Issues 1, (1993), 3520-3552.
- [109] K. Beinkowski, I. Kulszewicz-Bajer, F. Genoud, J.L. Oddou et A. Pron , Conjugated polymers doped with Lewis acids, *Synthetic Metals* 135-136(2003). 159-160
- [110] B. Wessling, Dispersion-The-Key tool for understanding, improving and using conductive polymers and organic metals, *Synthetic Metals*, Issues 1-3, (2005), 5-8.
- [111] Rieth M, Schommers W, Editors :Handbook of Theoretical and Computational Nanotechnology ;Nanocomposites ;Nano-Assemblies, and Nanosurfaces ;2006.
- [112] R. Jain, R. V. Gregogy ;solubility and rheological characterization of polyaniline base in N-methyl-2-pyrrolidinone, and, N,N-dimethylpropylene ;urea, *Synthetic Metals*, Volume 74, Issues 3, (1995), 263-266.
- [113] Fu. X, Qutubuddin S. Polymer-clay nanocomposites :Exfoliation of organophilic montmorillonite nanolayers in polystyrene. *Polymer*, 42 :807-813, 2001.
- [114] E .P. Giannelis, R. Krishnamoorti, E. Manias, Polymer-silicate, nanocomposites :Models systems for confined polymer and polymer brushes, *Adv. Polym. Sci*, 138, 107-147, (1998).
- [115] M. Alexandre, P. Dubois, Polymer-layered silicate nanocomposite :preparation, properties and uses of a new class of materials, *Mater. Sci. Eng*, 28, 1-63, (2000).
- [116] D. Djurado, M. Sniechowski, M. Bée, M. Johson, M. A. Gonzalez, P. Rannou, A. Pron, Disorder Effets in plastic and Hithly Conducting Compound of Poly(aniline), *Macromolucular Symposia*, Issues 1, (2006), 28-33.
- [117] R. A. Vaia, K. D. Jandt, E. J. Karmer, E. P. Giannelis, Kinetics, of, polymer, melt, intercalation, *M acromolecules*, 28, 8080-8085, (1995).
- [118] R. A. Vaia. E. P. Giannis, Lattice model of polymer melt intercalation in organically modified layered silicates, *Macromolecules*, 30, 7990-7999, (1997).
- [119] Huang X. Brittain W. J Synthesis and characterisation of PMMA by suspensien and emulsion polymerization. *Macromolecules*, 34 :3255-3260, 2001

- [120] Sinha Ray, S et M. Bousmina, Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposite : In greening the 21st century materials world. Progress in Materials Science, 2005, 50(8) : 962-1079.
- [121] J. Laska, D. Djurado, W. Luzny, X-ray study of plasticized Polyaniline, European Polymer Journal, 38, (2002), 947-951.
- [122] Strawhecker, K et E. Maias, Structure and Properties of Poly(vinyl-alcohol)/Na⁺ Montmorillonite Nanocomposites. Chemistry of materials, 2000, 12(10) : 2943-2949.
- [123] M. Alexandre, P. Dubois, Polymer-layered silicate nanocomposites : preparation, properties and uses of a new class of materials, Mater. Sci. Eng., 28.1-63(2000).
- [124] Robert et Tessier., 1974. Méthode de préparation des argiles des sols pour des études minéralogiques. Annales Agronomiques. Vol 25, P 850-882.
- [125] C. Sadek. Synthèse de polymères conducteurs à base d'aniline et de N-méthylaniline par l'argile modifiée. Thèse de magister, Université de Mascara ; Algérie. 2012.
- [126] BOUYAKOUB A.Z., B.S. LARTIGES, R. OUHIB, S. KACHA, A.G. EL SAMRANI, J. GHANBAJA, O. BARRES (2011). MnCl₂ and MgCl₂ for the removal of reactive dye Levafix Brilliant Blue EBRA from synthetic textile wastewaters: An adsorption/aggregation mechanism. Journal of Hazardous Materials Vol 187, P 264–273
- [127] A. Fina, H.C.L. Abbenhuis, « Polymer Degradation and Stability », Vol 91, P 1064-1070, 2006.
- [128] N.W. Thomas, « The Physics of selecting ball clays », Ceramic Forum International/ Ber. DKG, Vol 85, P 29-40, 2008.
- [129] V.C. Farmer, the Infrared spectra of Minerals. Monograph 4, Mineralogical Society, London, editor, 1974.
- [130] S. Guggenheim, R.T. Martin, Clay's, clay. Miner, Vol 43, P 255, 1995.
- [131] ALAHIANE S., S. QOURZAL, A. SENNAOUI, M. EL OUARDI, A. ASSABBANE (2016). Modélisation et optimisation de la photoélimination du rouge réactif 120 en milieu aqueux en présence de TiO₂ supporté (Experimental design for the optimization and modeling of the photoelimination of reactive red 120 from aqueous solution by supported TiO₂) J. Mater. Environ. Sci. 7 (2) 638-647.
- [132] AYAZ N., R. THANKAPPAN, S. V. SRINIVASAN, A. TAMILSELVI (2015). Studies on Decolourisation of Acid Blue 113 Using *Staphylococcus Aureus* and *Escherichia Coli* Isolated From Tannery Wastewater. International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology 4 (3), 938-948
- [133] BOUYAKOUB A.Z., S. KACHA, B. LARTIGES, S. BELLEBIA, Z. DERRICHE (2009). Treatment of reactive dye solutions by physicochemical combined process. Desalination and Water Treatment 12, 202–209

- [134] KACHA S., Z. DERRICHE et S. ELMALEH (2003). Equilibrium and kinetics of color removal from dye solutions with bentonite and polyaluminum hydroxide. *Water Environ. Res.*, 75, 15-20.
- [135] CRINI G. (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review, *Bioresour. Technol.* 97, 1061–1085.
- [136] GUPTA V., K. SUHAS (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management* 90, 2313–2342
- [137] AIVALIOTI M., I. VAMVASAKIS, E. GIDARAKOS (2010). BTEX and MTBE adsorption onto raw and thermally modified diatomite. *J. Hazard. Mater.*, 178: 136-143.
- [138] PASCHEN, S. (1986). Diatomaceous earth extraction, processing and application. *Erzmetall*, 39: 158-161
- [139] ARIK H (2003). Synthesis of Si_3N_4 by the carbo-thermal reduction and nitridation of diatomite. *J. Eur. Ceramic Soc.*, 23: 2005-2014.
- [140] ELDEN H., G. MORSY M. BAKR (2010). Diatomite : Its Characterization, Modifications and Applications. *Asian Journal of Materials Science* 2 (3): 121-136
- [141] KHRAISHEH M.A.M., M.A. AL-GHOUTI, S.J. ALLEN, M.N. AHMAD (2005). Effect of OH and silanol groups in the removal of dyes from aqueous solution using diatomite. *Water Research* 39, 922–932
- [142] JIAN Z., P. QINGWEI, N. MEIHONG, S. HAIQIANG, L. NA (2013). Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption on diatomite treated with sodium hydroxide. *Applied Clay Science* 83–84, 12–16
- [143] LI X., C. BIAN, W. CHEN, J. HE, Z. WANG, N. XU, G. XUE (2003). Polyaniline on surface modification of diatomite : a novel way to obtain conducting diatomite fillers. *Applied Surface Science* 207, 378–383
- [144] LI X., X. LI, G. WANG (2007). Surface modification of diatomite using polyaniline. *Materials Chemistry and Physics* 102, 140–143
- [145] GAO B., P. JIANG, F. AN, S. ZHAO, Z. GE (2005). Studies on the surface modification of diatomite with polyethyleneimine and trapping effect of the modified diatomite for phenol. *Applied Surface Science* 250, 273–279
- [146] BELAID K. D., S. KACHA (2011). Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, vol. 24, n° 2, p. 131-144.
- [147] SIVARAJ R., C. NAMASIVAYAM, K. KADIRVELU (2001). Orange peel as an adsorbent in the removal of Acid violet 17(acid dye) from aqueous solutions. *Waste Management* 21, 105-110

- [148] AL-GHOUTI, M.A., M.A.M. KHRAISHEH, M.N.M. AHMAD, S. ALLEN (2009). Adsorption behaviour of methylene blue onto Jordanian diatomite: A kinetic study. *J. Hazardous Mater.*, 165: 589-598.
- [149] LAGERGREN S. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *K. Sven. Vetenskapsakademiens Handl.*, 24, 1–39.
- [150] HO Y.S., G. MCKAY (1999). Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.*, 34, 451–465.
- [151] SARI A., C. DEMIRHAN, T. MUSTAFA (2010). Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on adsorption of Sb(III) from aqueous solution using low-cost natural diatomite. *Chemical Engineering Journal* 162, 521–527
- [152] Michel E., Essington., Adsorption of aniline and toluidines on montmorillonite, *Soil.Sci.* 1994, Vol 158, 3, p 278-286.
- [153] Ozcan.A. ;Omeroglu C. ;Erdogan Y. ;Ozcan S.Modification of bentonite with a cationic surfactant :An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19.*J.of Hazardous Materials.*2007,140,pp.173-179.