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



UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCEN



Mémoire

Présenté à la :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

Master en Chimie

Spécialité : Chimie des Matériaux

Par : M^{elle} MORO Chahida

Sur le thème

La décontamination de quelques colorants par des argiles et des composites

Soutenue publiquement le 25 Juin 2018 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr Tewfik BOUCHAOUR M^{me} Esma CHOUKCHOU-BRAHAM Mr Kamal BENMANSOUR Professeur Professeur Professeur Université de Tlemcen Université de Tlemcen Université de Tlemcen

Président Encadreur Examinateur

Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules LRM, Pôle universitaire « Chetouane »

Dédicaces

Je dédie ce travail et tous mes succès à mes parents

À mon père, à cet être extraordinaire qui m'a toujours encouragé, qui m'a toujours apporté

Son soutien et qui a toujours cru en moi.

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

Qu'Allah vous préserve et vous procure la santé et la longue vie.

À mon frère REDA qui est toujours présent pour moi.

À mes amies et cousines qui sont des sœurs pour moi : FADIA, SOUHILA, YASMINE, SARA, YASMINA pour leur grand amour et leurs soutiens.

À toute ma famille cousins, cousines, oncles et tantes en particulier mes deux oncles FALIH qui m'a aidé lors de mon travail et KADER qui m'a toujours cru en moi et ma soutenu.

À mes amis et à toute personne qui m'a aidé à franchir un horizon dans ma vie.

Remerciements

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

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules à la Faculté des Sciences de l'Université ABOU BEKR BELKAID Tlemcen, sous la direction de Monsieur Abdelkader BERRAYAH Professeur à l'université de Tlemcen.

J'adresse une attention particulière à Madame Esma CHOUKCHOU-BRAHAM, Professeure à l'Université de Tlemcen qui a été mon guide. Ses conseils, son temps précieux, et sa patience ont permis à cette recherche de prendre forme.

J'adresse un sincère remerciement à Monsieur Kamal BENMANSOUR Pour l'honneur qui m'a fait d'avoir accepté d'examiner ce travail.et à Monsieur Tewfik BOUCHAOUR pour avoir accepté de présider le jury.

Je ne pourrai exprimer l'entière gratitude envers les membres de l'équipe tant leurs implications, leurs sérieux et leurs dévouements étaient exceptionnels et m'ont poussé à donner le maximum de moimême. À Madame Lamia BEDJAOUI, Madame Farida BENMOUNA, Madame Sofia KARA-SLIMANE et Madame Fatema-Zohra ABDOUNE, Monsieur Smain KHALDI, Monsieur Toufik BOUCHAOUR, Monsieur Boumediene DALI-YOUCEF Monsieur Kamel BENMANSOUR et Monsieur Abdelhak BOUSAID à qui j'adresse mes sincères remerciements résultant de deux années riches en enseignement.

Mes remerciements s'adressent aussi aux doctorants qui nous ont fait comprendre qu'on était une grande famille M^{elle} Dounya MERAH Dounia et M^{elle} Noria BOUCHIKHI, et particulièrement Madame Djawher HEDDI qui m'a été d'un très grand apport.

Un grand remerciement pour Sid Ahmed Ingénieur au laboratoire de Recherche sur les Macromolécules pour son aide et sa disponibilité, et aussi Madame Amel BENSMAIN maitre de conférences A à l'université de Tlemcen pour son aide et sa disponibilité.

A mes camarades qui ont fait de mon cursus une aventure aussi fructifiante qu'amusante à Yasmina DJEBARRE, Nadia ABDELI, Mouna BOUKHANA, Amine BENBEKEDA, et Warda HAMADOUCHE Merci pour ces bons moments et nos infinis fou rires.

LISTE DES SYMBOLES

Bt-Brut : Bentonite brute

- Bt-Traitée : Bentonite Traitée
- PAM : Polyacrylamide
- PAA : Polyacide acrylique
- PEG : Poly éthylène glycol
- % : taux d'adsorption
- ϵ : Coefficient d'extinction molaire
- λ : Longueur d'onde
- A : Absorbance
- q_t : Quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant (mg.g⁻¹)
- C_0 : Concentration initiale (mg. L⁻¹)
- C_f : Concentration à l'équilibre en (mg. L⁻¹)
- V : Volume de l'adsorbat (L)
- m : Masse de l'adsorbant (g)

Listes des figures

Figure I.1: Rôle des argiles dans l'environnement. Figure I.2 : Représentation schématique de la structure d'une smectite. Figure I.3. Types des composites. Figure II.1. Image de la bentonite brute de Maghnia Figure.II.2. Spectre IR de la bentonite traitée et Brut. Figure II.3 : Diffractogramme de la bentonite traitée Figure. II.4. Structure du poly acrylamide Figure. II.5. Spectre IR du composite polyacrylamide-bentonite traitée Figure II.6. Diffractogramme du composite PAM-Bt traitée Figure. II.7. Structure du Polyéthylène glycol Figure II.8 : Spectre IR du composite polyéthylène glycol -bentonite traitée Figure. II.9. Structure du poly acide acrylique Figure. III.1 : Structure du Bleu de Télon Figure III.2: Détermination de longueur d'onde du colorant Bleu de Télon **Figure III.3 :** Courbe d'étalonnage du colorant Bleu de Télon à $\lambda_{max} = 608$ nm Figure III.4 : Histogramme d'adsorption du colorant Bleu de Télon par les bentonites Figure III.5 : Cinétiques d'adsorption du Bleu de Télon par les trois bentonites à pH acide Figure III.6: Histogramme d'adsorption du colorant Bleu de Télon par composites Figure III.7. : Structure de l'Orange de Télon Figure III.8: Détermination de la longueur d'onde de l'Orange de Télon **Figure III.9 :** Courbe d'étalonnage du colorant Orange de Télon à λ_{max} = 490 nm Figure III.10 : Histogramme d'adsorption du colorant Orange de Télon par les bentonites Figure. III.11 : Cinétiques d'adsorption de l'Orange de Télon par les bentonites à pH acide Figure III.12: Histogramme d'adsorption du colorant Orange de Télon par composites Figure III.13 : Structure du Vert de Malachite Figure III.14 : Détermination de la longueur d'onde du colorant Vert de Malachite **Figure III.15**: Courbe d'étalonnage du Vert de Malachite à λ_{max} = 617 nm Figure III.16 : Histogramme d'adsorption des bentonites par le colorant Vert de Malachite Figure.III.17 : Cinétiques d'adsorption du Vert de Malachite par les bentonites à pH acide Figure III.18: Histogramme d'adsorption du colorant Vert de Malachite par les composites Figure III.19 : Structure du Bleu de Méthylène Figure III.20 : Détermination de la longueur d'onde du Bleu de Méthylène **Figure III.21 :** Courbe d'étalonnage du colorant Bleu de Méthylène à $\lambda_{max} = 663$ Figure III.22: Histogramme d'adsorption du colorant Bleu de Méthylène par les bentonites Figure.III.23 : Cinétiques d'adsorption du Bleu de Méthylène par les bentonites à pH acide Figure III.24: Histogramme d'adsorption du colorant Bleu de Méthylène par composites.

Liste des tableaux

Tableau I.1 : principaux groupes chromophores et auxochromes
Tableau II.1 : Composition chimique de la bentonite brute de Maghnia
Tableau II.2 : Bandes caractéristiques de la bentonite sodique
Tableau II.3 : Bandes caractéristiques du polyacrylamide
Tableau II.4: Les résultats des distances inter-foliaires
Tableau II.5: Bandes caractéristiques du polyéthylène glycol
Tableau II.6 : Valeurs de potentiel Zeta de la bentonite traitée et les composites préparés
Tableau III.1: Pourcentages de l'adsorption du Bleu de Télon par les bentonites
Tableau III.3: Pourcentages de l'adsorption du Vert de Malachite par les bentonites
Tableau II.4: Pourcentages de l'adsorption du Bleu de Méthylène par les bentonites

Sommaire

INTRODU	JCTION GENERALE1
	Chapitre I : Etude Bibliographique
I.	Les colorants
I.1. I	Introduction
I.2.]	Définition du colorant
I.3.	Impact des rejets de colorants4
I.4.	Méthodes de traitements5
I .5.	Toxicité des colorants
II.	L'adsorption
II.1	. Introduction
II.2	2. Adsorption physique
II.3	3. Adsorption chimique
II.4	4. Calcul des quantités adsorbées
III.	Les Adsorbants
	III.1. Les argiles7
III-	-1.1. Introduction
III.	1.2. Définitions
III.	1.3. Structure de base
III	.1.4. Argiles et environnement
III.	1.5. Classification des minéraux argileux10
III.	1.6. La bentonite
	III.2. Les composites
III.	2.1. Introduction
III.	2.2. Types de nano-composites

Chapitre II : Préparation des composites et caractérisation

Introduction	16
Bentonites	16
II.1. Bentonite brut	16
II.2. Bentonite traitée	17
II.3. Analyse infrarouge des bentonites	17
II.4. Analyse par diffraction des rayons X de la bentonite traitée	
Les composites	19
III.1.A base de Polyacrylamide	19
III.2. A base de polyéthylène glycol	21
III.3. A base de polyacide acrylique	23
Mesure du potentiel zeta	23
Conclusion	24
	Introduction Bentonites II.1. Bentonite brut II.2. Bentonite traitée II.3. Analyse infrarouge des bentonites II.4. Analyse par diffraction des rayons X de la bentonite traitée Les composites III.1.A base de Polyacrylamide III.2. A base de polyéthylène glycol III.3. A base de polyácide acrylique Mesure du potentiel zeta Conclusion

Chapitre III : Adsorption des colorants cationiques et anioniques

sur les bentonites et les composites

I. Colorants anioniques

	I.1. Bleu de Télon	
	I.1.1. Structure	25
	I.1.2. Préparation de la solution mère du colorant « Bleu de Télon »	25
	I.1.3. Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale	25
	I.1.4. Adsorption du Bleu de Télon par les bentonites	27
	I.1.5. Adsorption du Bleu de Télon par les composites	28
	I.2. Orange de Télon	29
	I.2.1. Structure	30
	I.2.2. Préparation de la solution mère du colorant « Orange de Télon »	30
	I.2.3. Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale	30
	I.2.4. Adsorption de l'Orange de Télon par les bentonites	
	I.2.5. Adsorption de l'Orange de Télon par les composites	33
II.	Colorants cationiques	
	II.1. Vert de Malachite	
	II.1.1. Structure	35
	II.2.2. Préparation de la solution mère du colorant « Vert de Malachite »	35
	II.2.3. Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale	35
	II.2.4. Adsorption du Vert de Malachite par les bentonites	
	II.1.5. Adsorption du Vert de Malachite par les composites	37

II.2. Bleu de Méthylène	38
II.2.1. Structure	39
II.2.2. Préparation de la solution mère du colorant « Bleu de Méthylène »	39
II.2.3. Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale	39
II.2.4. Adsorption du Bleu de Méthylène par les bentonites	40
II.2.5. Adsorption du Bleu de Méthylène par les composites	42
III. Conclusion	43
CONCLUSION GENERALE	44
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES46	
ANNEXES : Techniques utilisées 47	

Introduction générale

Introduction générale

De nos jours, les colorants prennent une place cruciale dans notre industrie, leurs fabrications devient ainsi très importante, mais leurs applications dans divers domaines tels que : papeterie, cosmétique, agroalimentaire, textile, agriculture produits pharmaceutiques, ainsi que dans des diagnostics médicaux génère une quantité considérable d'eaux usées. Le souci réside principalement dans la faible biodégradabilité des colorants car les différents traitements sont difficilement applicables, entrainant une dégradation de l'environnement.

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

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

Plusieurs méthodes de traitement des eaux résiduaires ont été utilisées d'une manière sélective suivant le type d'industrie et le type de rejet. On peut citer, l'adsorption, la coagulation-floculation, les traitements biologiques, la séparation membranaire et l'oxydation chimique.

L'utilisation des polymères comme adsorbant donne de très bons résultats pour la rétention des polluants. Des copolymères poly(4-vinylpyridine) -alkyle bromé ont été utilisés pour la rétention du chrome [1] et le colorant anionique Orange de Télon [2].

Notre étude consiste à utiliser des polymères présentant de très grands intérêts d'applications tels que le polyéthylène glycol, le polyacrylamide et le polyacide acrylique.

Il faut citer également d'autres matériaux qui ont prouvé leur efficacité dans le domaine de la dépollution par le processus d'adsorption, en particulier les argiles [3-6]. Ces dernières génèrent malheureusement un inconvénient de décantation et par conséquent la récupération de cet adsorbant est difficile.

Pour remédier à cela, des poly-cations sont adsorbés à la surface des argiles pour une meilleure efficacité vis-à-vis des espèces anioniques notamment les colorants anioniques.

L'introduction des polymères dans la structure des argiles confèrent aux matériaux de très bonnes propriétés. La stabilité chimique et thermique est nettement améliorée. Les charges positives formées en milieu acide seront responsables de l'amélioration prononcée du pouvoir adsorbant envers les colorants [7-9] et en vers les métaux lourds [10-12].

Notre étude est une contribution encourageante à mieux comprendre un certain nombre de paramètres gérant l'utilisation de composites à bas d'argile et polymère dans le traitement des eaux.

Ce mémoire comporte trois principaux chapitres :

- Dans le premier chapitre, on présentera quelques généralités sur les colorants, leurs classifications, leurs utilisations ainsi que leurs toxicités. Puis des généralités sur l'adsorption. Une description bibliographique sur les argiles et sur les matériaux composites.
- Le chapitre II décrira l'ensemble des modes opératoires suivis lors de cette étude et les différentes méthodes de caractérisation infrarouge, DRX et le potentiel Zeta.
- Le troisième chapitre sera consacré à la présentation des résultats sur l'adsorption de quelques colorants anioniques et cationiques par les bentonites et par les composites à base de trois polymères le polyéthylène glycol, le polyacrylamide et le polyacide acrylique et la bentonite de Maghnia. Et enfin, une conclusion générale récapitulera les principaux résultats obtenus au cours de ce travail.

Introduction générale

Chapitre I : Etude bibliographique

I. Les colorants

I.1. Introduction

On vit dans un monde ou tout est coloré : nos vêtements, nos aliments, nos produits cosmétiques pharmaceutiques ...etc. Ces colorants sont de plus en plus des colorants synthétiques en raison de leur facilité de synthèse, de leur rapidité de production et leur grande variété de couleur si on les compare aux colorants naturels. Aujourd'hui, les colorants de synthèse constituent une véritable industrie et un capital pour la chimie moderne. La diversité structurale des colorants de synthèse dérivés à la fois de la diversité des groupements chromosphériques qui les composent (groupements azoïque, anthraquinone, triasylméthane et phtalocyamine) et de la diversité de la technologie d'application (colorant réactive, directe, dispersée et de cuve). Les vêtements que nous portons sont fabriqués à partir de fibres textiles colorées à l'aide de différentes teintures leur donnant leur couleur définitive.

La fabrication de ces mêmes vêtements qu'on portent engendre une pollution de plus en plus importante et dangereuse pour les citoyens. Une partie de ces colorants est rejetée lors des étapes de fabrication et de coloration des tissus.Les industries textiles utilisent principalement des produits chimiques nuisibles pour la santé comme certains colorants azoïques cancérigènes et engendrent une pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques.

Dans le processus de fabrication, l'industrie du textile consomme des quantités considérables d'eau. Actuellement, les rejets de l'industrie textile sont lourdement chargés en colorant. Souvent utilisés en excès pour améliorer la teinture, entraînant une forte concentration en colorants dont la faible biodégradabilité rend les différents traitements difficilement applicables constituant une source de dégradation de l'environnement.

I.2. Définition du colorant

Un colorant par définition est une substance fortement colorée qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite, et le colore en se dissolvant et en se dispersant.

Un colorant possède généralement une très grande aptitude à se fixer par teinture ou impression sur la plupart des textiles. C'est le plus souvent un composé organique.

Tuoteuu III (Time pu	an groupes emonophores et danoemonies
Groupements chromophore	Groupements auxochrome
Azo -N=N-	Amine tertiaire -N-R ₂
Azométhine -CH=N-	Amine secondaire -NHR
Azoxy -N=N=O	Amine primaire -NH ₂
Nitor -NO ₂	Hydroxyle -OH
NItroso -N=O	Metoxy -OCH ₃
Carbonyl CO	Iode -I
Thio CS	Brome -Br
Ethényl C=C	Chlore -Cl

abiena in finitipaun groupes en oniophores et autoen onies	Fableau I.1	;	Principaux	groupes	chromophores	et	auxochromes
--	--------------------	---	------------	---------	--------------	----	-------------

I.3. Impact des rejets de colorants

Pour une meilleure qualité de coloration des textiles, les colorants sont utilisés en excès ce qui induit de grands rejets et les eaux deviennent fortement contaminées à des concentrations très élevées. Ces rejets sont toxiques pour la majorité des organismes vivants. L'augmentation de la couleur rend l'eau impropre aux usages domestiques ou industriels.

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



Types de rejets textiles

Eutrophisation : Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux peuvent devenir toxique pour la vie et altérer la production d'eau potable.

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

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

<u>Persistance</u>: Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradation biologique naturelle.

Bioaccumulation : Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule et deviennent toxiques.

Chapitre I

<u>Sous-produits de chloration :</u> Le chlorure utilisé pour éliminer les micro-organismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Ces produits sont responsables du développement du cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme.

1.4.Méthodes de traitements

Plusieurs méthodes physiques, chimiques et biologiques ont été utilisées:

Physiques

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

Chimiques

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

Biologiques

- Traitement aérobie,
- Traitement anaérobie

Cependant, ces méthodes présentent un cout très élevé. Pour cela, plusieurs recherches se sont alors orientées vers des procédés de traitement moins couteux utilisant des matériaux et des déchets agricoles, forestiers, microorganismes, etc. comme adsorbants.

I.5. Toxicité des colorants

Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants de types basiques sont les plus toxiques.

En effet, il a été prouvé que quelques colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques, dermatologiques, etc.

Par ailleurs, l'effet d'exposition des ouvriers dans l'industrie de textiles aux colorants a suscité l'attention. Par conséquent, il s'est avéré que l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques.

II. L'adsorption

II.1 Introduction

L'adsorption est définie comme un processus résultant en une accumulation nette d'une substance à l'interface entre deux phases.

Deux grands modes d'interactions à l'interface solide-solution peuvent être dégagés : l'adsorption et la précipitation hétérogène.

L'adsorption est un phénomène de surface correspondant à des interactions électrostatiques ou des réactions chimiques : acido-basique, d'oxydoréduction, de complexation, ou à leurs combinaisons.

Selon les liaisons chimiques mises en jeu, deux types d'adsorptions peuvent être distingués : l'adsorption spécifique et non spécifique.

II .2. Adsorption physique

L'adsorption physique est une adsoption non spécifique, correspond à la compensation de la charge de surface du solide par des ions hydratés (contre-ions) situés dans la couche diffuse.

Ces derniers ne forment pas de complexes avec les groupes fonctionnels de surface et sont généralement désignés comme des ions indifférents. Cette interaction est conditionnée uniquement par la valence du cation métallique et la charge surfacique de la particule solide [13]. Dans la couche diffuse, la distribution des contre-ions et des co-ions est déterminée à la fois par les interactions électrostatiques avec la surface, et par les mécanismes de diffusion liés à l'agitation thermique.

Dans les deux cas, les liaisons mises en jeu sont de types électrostatiques.

Ces liaisons sont relativement faibles. De ce fait, les éléments sont facilement mobilisables lors de changements physico-chimiques du milieu.

L'augmentation de la force ionique, c'est-à-dire l'augmentation de la concentration en ions dans la solution, favorise l'adsorption non spécifique. Ce mécanisme dépend du pH, qui

1/ régule la valeur et la densité des charges de surface

2/ détermine l'activité des protons, qui, puisqu'ils réagissent avec les sites de surface, peuvent entrer en compétition avec les cations métalliques pour accéder aux sites de surface 3/ conditionne la spéciation des métaux en solution.

II.3. Adsorption chimique

L'adsorption chimique est une adsorption spécifique.Elle est assimilable à la formation d'un complexe de sphère interne. Cette adsorption a lieu généralement dans la couche interne de Helmoltz. Elle correspond à la mise en place d'une liaison chimique entre les atomes donneurs d'électrons de la surface (ligands de surface) et les solutés accepteurs d'électrons (ions spécifique), on parle alors de chimisorption.

Chapitre I

Contrairement à l'adsorption non spécifique, l'adsorption spécifique fait intervenir une liaison chimique forte, sans molécule d'eau interposée entre le groupement fonctionnel et la surface de l'ion adsorbé. Trois types de liaisons chimiques sont à l'origine de la spécificité de la chimisorption entre l'ion et la matrice : liaison ionique, liaison covalente et liaison covalente de coordination.

Tous les processus de sorption sont réversibles et ceci dû aux conditions physicochimiques du solide, pH, le potentiel redox et la température.

Compte tenu de la nature des liaisons mises en jeu, les complexes formés sont très stables, rendant les cations difficilement échangeables. Ce type de réaction est donc largement conditionné par la structure électronique du cation métallique et celle des groupes fonctionnels de surface.

II. 4. Calcul des quantités adsorbées

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

$$\boldsymbol{q}_{\mathrm{t}} = (\boldsymbol{C}_{0} - \boldsymbol{C}_{\mathrm{e}}). \boldsymbol{V} / \boldsymbol{m}$$

Avec,

qt : quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant (mg. g⁻¹)

 C_0 : concentration initiale (mg. L⁻¹)

 C_e : concentration à l'équilibre (mg. L⁻¹)

V : volume de l'adsorbat (L)

m : masse de l'adsorbant (g)

le pourcentage d'adsorption est donné par l'equation suivante :

$$Ads(\%) = \left(\frac{c_0 - c_t}{c_0}\right) * 100$$

III. Les adsorbants

III.1. Les argiles

III.1.1. Introduction

En tant que matière première brute, l'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés Cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse qui couvre environ 42 % du volume de l'écorce terrestre [14]. Ils proviennent de l'altération et de la dégradation des roches : Altération physique sous l'effet des variations de température, et surtout altération chimique au contact de l'eau qui permet la dégradation en particules très fines. Les conditions dans lesquelles cette

Chapitre I

dégradation a eu lieu, ainsi que l'état d'avancement de cette dégradation peuvent expliquer la grande diversité des argiles [15]. Les argiles sont utilisées par l'homme depuis des millénaires du fait de leur abondance et leurs propriétés remarquables qui les destinent à de multiples applications : matériaux de construction, céramique, moules pour la métallurgie, extraction pétrolière, fabrication des ciments, agriculture, alimentation animale et humaine, santé, cosmétique, papeterie, textile, matière plastique, etc.

La connaissance des propriétés physiquo-chimiques des argiles a permis le développement de nouvelles applications ou l'optimisation de celles déjà existantes. Ceci s'est traduit par l'intérêt de l'utilisation des argiles dans le domaine du traitement des effluents.

III.1.2. Définitions

L'argile est un matériel naturel constitué par un ensemble de minéraux de granulométrie très fine qui se caractérise par sa plasticité à l'état humide et par sa forte cohésion après séchage. Les argiles sont définies en fonction de deux critères, l'un concernant la taille de grains et l'autre la minéralogie.

Du point de vue de la granulométrie, les argiles comprennent la fraction de particules inférieure à 2 ou 4 µm selon le cas. Cette fraction est constituée par un assemblage de particules colloïdales très hétérogènes incluant divers minéraux, parmi lesquels les aluminosilicates hydratés sont prédominants. En plus faible proportion on trouve des cristaux finement divisés de quartz, feldspaths, carbonates, oxydes, hydroxydes et de la matière organique. Du point de vue minéralogique, les argiles sont des aluminosilicates hydratés appartenant, pour la plupart, à la famille des phyllo silicates [16].

En Algérie, les gisements d'argile les plus importants se trouvent au nord-ouest du pays, à Maghnia (Hammam boughrara) d'où vient le nom de maghnite, dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et celles de Mostaganem (M'zila) à deux million de tonnes.

III.1.3. Structure de base

La structure cristalline des minéraux d'argile est agencée en différents niveaux d'organisation :

- Les plans constitués par l'assemblage planaire d'ions O²⁻et/ ou OH⁻ ;
- Les couches qui correspondent à l'empilement de plans anioniques ;
- Les feuillets formés par la superposition articulée de couches ;

- L'espace inter foliaire qui représente l'espace entre deux feuillets. Cet espace pouvant être vide ou contenir des cations secs ou hydratés, ou encore des molécules organiques et des groupes hydroxylés ;
- Une distance caractéristique, appelée « espace inter foliaire » qui peut être vide ou occupé par des cations et molécules d'eau, il peut exister des substitutions dans les couches tétraédriques (Si⁴⁺, Al³⁺) et dans les couches octaédriques (Al³⁺, Mg²⁺, Fe²⁺), ces substitutions entrainent un déficit de charges positives qui confèrent à l'ensemble du feuillet une charge négative et qui est compensée à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs [17].
- L'unité structurale qui correspond à l'assemblage d'un feuillet et d'un espace inter foliaire ;
- Le cristal qui est l'unité formée par un nombre variable de feuillets empilés.
- Les minéraux argileux sont, donc, formés par un empilement de feuillets.

Chaque feuillet est constitué par un ensemble de couches qui résultent de la superposition d'une série de plans anioniques élémentaires. Ces derniers sont composés soit par un assemblage de type compacte des ions (O^{2-} et / ou OH⁻), soit par un assemblage de type hexagonal d'ions O^{2-} . Suivant le type de plans superposés les couches sont octaédriques ou tétraédriques.

III .1.4. Argiles et environnement

Dans le domaine environnemental, les argiles ont un rôle important et significatif (Figure I.1) :

-Rôle des argiles dans les sols contaminés par exemple, le transport des isotopes radioactifs et leur réactivité vis-à-vis de ceux-ci.

-Rôle vis-à-vis des pesticides et des éléments métalliques dans les sols comme un support solide ;

-Rôle de barrière d'étanchéité dans les décharges ;

9



Figure I.1: Rôle des argiles dans l'environnement.

Suite aux propriétés d'adsorption des argiles et leur capacité à former des complexes organominéraux, ils interviennent dans l'élimination des éléments traces dans les eaux naturelles et dans les sols. Ces éléments peuvent être rapidement piégés par la phase particulaire par des colloïdes, mais l'efficacité du processus dépend des propriétés et de la concentration du polluant et de facteurs environnementaux qui affectent les propriétés de surface des colloïdes [18].

L'adsorption de ces éléments est une accumulation d'espèces chimiques à la surface des argiles, tandis que l'absorption est le processus d'incorporation des polluants dans la structure argileuse.

La surface argileuse, étant chargée négativement, est neutralisée par des cations positifs venant de la solution en contact, qui constituent la charge diffuse.

III.1.5. Classification des minéraux argileux

On trouve dans la littérature des modèles différents pour la classification des phyllosilicates, la première classification adoptée en 1966 par le comité de nomenclature de l'Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) s'appuie sur les grandes données structurales. La deuxième établie par Mering et Pedro (1969) [19] prend en compte la localisation des substitutions, leur distribution et le type de cations compensateurs, on distingue 3 grandes familles :

10

a) Les minéraux à 7 A° de type 1/1

Ils sont constitués de feuillets comprenant une couche tétraédrique, accolée à une couche octaédrique, son épaisseur est d'environ 7 A°, l'exemple le plus cité est la kaolinite.

• La kaolinite

C'est le minéral le plus abondant de la famille des phyllosilicates 1/1, [20] souvent associé à d'autre minéraux. La présence de quartz est quasi systématique, provenant des processus géologiques de formation des argiles. Pour les mêmes raisons, on rencontre souvent des impuretés sous forme d'oxydes, de micas et/ ou de feldspaths.

b) Les minéraux à 10 A° de type 2/1

Cette structure comporte trois couches : deux tétraédriques encadrant une couche octaédrique, elle est variable en fonction du contenu de la couche inter foliaire de 9 A° si l'espace est vide ; 10 A° si les cations inter foliaires sont anhydres ; 12,5 A° si les cations échangeables inter foliaires sont entourés d'une couche d'eau ;15 A° si les actions échangeables inter foliaires sont entourés de deux couches d'eau, l'exemple le plus cité : smectite

• Les smectites

Ce sont des phyllosilicates constitués de deux couches tétraédriques séparées par une couche octaédrique. L'épaisseur totale du feuillet est d'environ 14 A°, les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite.

Ces argiles ont une capacité d'échange cationique élevée, des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace inter-foliaire et le degré d'hydratation dépend de la nature du cation hydraté et de l'humidité relative, cette possibilité de gonflement des espaces inter foliaires conduit à désigner ces argiles par le terme d'argiles gonflantes.

c) Le groupe de minéraux à 14Å de type 2/1/1

Cette famille est caractérisée par un feuillet à quatre couches (T, O, T, O) constitué en plus des trois couches de la série 2/1, par une couche octaédrique qui s'insère dans l'espace inter foliaire ; les chlorites, par exemple appartiennent à cette famille.

L'espace inter-foliaire des chlorites n'est pas occupé par un cation compensateur comme dans les cas précédents, mais par un feuillet d'hydroxydes chargé positivement, l'espace basal caractéristique atteint 14 Å.

11

III.1.6. La bentonite

III.1.6.1 Définition

La bentonite est une roche volcanique qui s'est déposée sous forme de cendres volcaniques dans des eaux douces ou salées il y a des millions d'années. Ces cendres se sont chimiquement modifiées en bentonite.

La bentonite sodique est formée des cendres déposées dans l'eau de mer, tandis que la bentonite calcique est formée des cendres déposées dans l'eau douce. La bentonite provient aussi de l'altération de roches siliceuses comme le basalte et le granite.

Le terme bentonite désigne actuellement le nom commercial d'un minéral qui contient essentiellement des smectites, dont la forme géologique la plus commune est la montmorillonite, appellation dérivant du nom d'un gisement à Montmorillon, au sud de la France. Selon la nature du gisement, la bentonite peut contenir une variété de minéraux autres que la montmorillonite. Il s'agit de minéraux argileux comme l'attapulgite, le kaolin, le mica et l'illite ou des minéraux non argileux comme le quartz, le feldspath, la calcite et le gypse [21].

III.1.6.2 Caractères cristallographiques de la montmorillonite

Parmi toutes les phyllosilicates existantes, la montmorillonite est l'une des plus répandue à la surface du globe et de ce fait également très utilisée. Elle fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France) [22].

La montmorillonite est une argile blanche, généralement sa densité est égale à 2,04. Elle est partiellement soluble dans l'acide chlorhydrique mais totalement détruite par l'acide sulfurique. La propriété la plus importante est sa capacité d'échange de cations qui varie de 100 à 150 milliéquivalents pour 100 g d'argile et sa surface spécifique qui est de 90 m²/g (pour la montmorillonite de Maghnia).



Figure I.2 : Représentation schématique de la structure d'une smectite.

III.1.6.3 Domaines d'application de la bentonite

Traditionnellement utilisées comme matière première par les potiers, les bentonites ont de nombreuses applications grace a ses différentes propriétés physico-chimiques.

Dans l'industrie chimique, elles amorcent certaines réactions : Alkylation de phénols, dimérisation et oligomérisation d'alcènes, synthèse d'aldéhydes, Formation d'esters.

Les Montmorillonites, quant à elles, ont des capacités d'adsorption très poussées et sont de ce fait employées pour purifier les eaux souillées, dégraisser les laines par piégeage des impuretés. Utilisées comme source de silice et d'alumine

 La bentonite à base de sodium qui augmente de volume lorsque 'elle est humide et qui peut absorber plusieurs fois sa masse en eau. A des propriétés de gonglements pour l'enfouissement de matières polluantes dans le sol. Elle est utilisée dans les puits de forage de pétrole et la recherche géothermique. • La bentonite à base de calcium, qui ne possède pas ces propriétés de gonflement, a des applications parapharmaceutiques (excipients, pansements gastro-intestinaux,). De nombreux travaux ont montré que les argiles possèdent aussi des propriétés catalytiques.

III.2. Composites

III.2.1. Introduction

Un polymère est un matériau composé de longues chaines moléculaires appelées macromolécules L'incorporation des argiles dans le polymére connaissent un fort développement.

L'intérêt de disperser la montmorillonite dans le polymère, en présentant des améliorations par rapport à la matrice vierge, et ce pour un faible taux d'incorporation de ces charges. L'utilisation de la montmorillonite pour valoriser ces polymères se fait de plus en plus courant.

III.2.2. Types des nano composites

Trois types de nano composites (figure I.3) peuvent être obtenus avec des argiles dans une matrice polymères dépendant de la nature des constituants utilisés, y compris la matrice, les cations inorganiques et l'argile.

III.2.2.1. Micro composite

Le polymère n'est pas intercalé entre les couches de silice. Les phases sont séparées et on retrouve les propriétés des micros composites.

III.2.2.2. Nano composite intercalé

Une (ou parfois plusieurs) chaine polymère est intercalée entre les couches de silice. Le résultat est une structure relativement ordonnée avec une alternance de couches polymères et inorganique.

III.2.2.3. Nano composite exfolié

Ce sont des structures délaminées ou les couches de silice sont complétement et uniformément réparties dans la matrice polymère. La délamination a pour effet de maximiser les interactions polymère/argile augmentant considérablement la surface de contact et créant les propriétés spécifiques.



Figure I.3. Types des composites

La structure des nano composites peut être déterminée par différentes méthodes d'analyse telles que la diffractions des rayons X, qui permet d'identifier la nature des structures exfoliées, dont les domaines sont trop réduits et dispersés pour être détectés par les rayons X, la RMN peut être également utilisée pour caractériser quantitativement la dispersion d'argile dans la matrice polymère.

Chapitre II : Préparation et caractérisation des composites

I. Introduction

Dans le but de la valorisation des supports abondants, moins couteux et efficaces pour la rétention, plusieurs types de colorants ont été testés. Cette étude repose sur la proposition d'un support naturel à base de bentonites de Maghnia et plusieurs types de polymères. Tels que : le polyacrylamide, le polyéthylène glycol, le polyacide acrylique

Ce dernier a été utilisé dans l'adsorption de quelques colorants anioniques tels que : l'Orange et le Bleu de Télon, ainsi que d'autres colorants cationiques dont le Vert de Malachite et le Bleu de Méthylène. Ceci a aussi permis d'examiner la performance de ce procédé d'adsorption dans la dépollution des eaux.

II. Bentonites

II.1. Bentonite brute

La bentonite employée dans ce travail (Figure II.1) provient du gisement de Hammam Boughara situé à Maghnia. Elle est caractérisée par une surface spécifique moyennent importante de l'ordre de $80 \text{ m}^2/\text{g}$). Sa composition en oxydes métallique est diversifiée (Tableau II.1).



Figure II.1. Image de la bentonite brute de Maghnia

Tableau II.1 : Composition chimique de la bentonite brute de Maghn
--

Constituants	%
SiO ₂	69,4
Al_2O_3	14,7
Fe ₂ O ₃	1,2
CaO	0,3
MgO	1,1
Na ₂ O	0.5
K ₂ O	0,8
MO_2	0,2
P_2O_5	0,05

II.2. Bentonite traitée

Purification de la bentonite naturelle

Le traitement préliminaire de la bentonite naturelle consiste à la débarrasser de toutes ces phases cristallines, ensuite à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium Na⁺ et permet aussi d'avoir des fractions granulométriques bien définies, de taille inférieure à 2 micromètres.

Diverses étapes existent dans la purification de la bentonite naturelle :

- > Broyage des morceaux de la bentonite dans le broyeur.
- > Tamisage de la poudre de la bentonite.
- Lavages successifs avec l'eau distillée.
- La sédimentation pour enlever des impuretés et les grosses particules, la partie surnageante est séparée par centrifugation puis séchée dans l'étuve à 60 °C et broyée jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène.
- L'échantillon ainsi purifié est lavé 3 fois par une solution NaCl (1 M). Par échange d'ions, on obtient la bentonite traitée.
- Récupération de la partie minérale (< 2 μm) par sédimentation, ensuite, elle est séchée à l'étuve à 80 °C et broyée jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène.

II.3. Analyse infrarouge des bentonites

La figure II.2 représente une comparaison du spectre IR de la bentonite brute et la bentonite traitée, on remarque que le traitement avec du NaCl conduit à une réduction de l'intensité des bandes caractérisant les vibrations de valence des groupements OH et une très petite déviation des positions de ces bandes, ceci est dû à l'élimination des cations de la couche octaédrique qui cause la perte de l'eau et des groupes hydroxyles relies entre eux.



Figure.II.2. Spectre IR de la bentonite traitée et Brut.

Les bandes d'adsorptions sont regroupées dans le tableau II.2.

v (cm ⁻¹)	550	917	1000	1634.704	3617.804
Types des	Al-O	Al-OH	Si-O	НОН	R-OH
liaisons					

Tableau II.2 : Bandes caractéristiques de la bentonite sodique

II.4. Analyse par diffraction des rayons X de la bentonite traitée

Les résultats de l'analyse de diffraction des rayons X de la bentonite modifiée représentés par un spectre d'énergie du faisceau diffracté en fonction de l'angle de diffraction 2θ sont donnés dans la figure II.3

L'examen du diffractogramme montre la présence des pics relatifs à la montmorillonite et des impuretés cristallines. Le quartz à $2\theta = 26,98^{\circ}$ comme impureté majeure dans la bentonite. La calcite à $2\theta = 29,37^{\circ}$ existe en très faible quantité sur l'échantillon. Les réflexions à $2\theta = 22,10^{\circ}$ et à $2\theta = 30,92^{\circ}$ sur le diffractogramme prouvent la présence de dolomite en très faible quantité.

Les diffractions caractéristiques de la montmorillonite sont (6.27°; 19,77°; 54,68° et 62.09°). La réflexion principale de l'argile est celle qui nous permet de mesurer l'espace interfoliaire d_{001} à $2\theta = 6,27$ ° et correspond à d = 14,08 Å.



Figure II.3 : Diffractogramme de la bentonite modifiée.

III. Les composites

III.1. A base de polyacrylamide

La figure II.4 représente la structure du polyacrylamide



Figure.II.4. Structure du poly acrylamide

- ✓ Le PAM employé est fourni par Aldrich.
- ✓ Le polymère peut être synthétisé sous forme d'une simple chaine linéaire ou d'une structure réticulée.
- ✓ Le PAM est soluble dans l'eau et gonflable à haut poids moléculaire formés à partir d'acrylamide ou de ses dérivés. C'est un polymère non ionique, hydrosoluble et biocompatible qui peut être adapté pour répondre à une large gamme d'applications.
- ✓ Le PAM augmente la viscosité de l'eau et favorise la floculation des particules présentes dans l'eau.
- ✓ Le polyacrylamide(PAM) cationique et multifonctionnel est un important agent dans l'industrie de traitement des eaux dû à son excellente fonction de floculation origine des charges de neutralisation.

III.1.1 Préparation des composites bentonite/ polyacrylamide

Les composites ont été préparés dans une solution de NaCl 0,01M à pH de 5,5.

Dans un erlenmeyer 120 mg de la bentonite traitée est mise sous agitation dans 60 mL de NaCl (0,01M), dans un autre erlenmeyer 60 mg du polyacrylamide plus 60 mL d'eau distillé est mis sous agitation.

Après 24 heures d'agitation des deux erlenmeyers, on ajoute goutte à goutte la solution du polymère sur la suspension de la bentonite et on laisse le mélange sous agitation modérée pendant 3 jours.

A la fin de la réaction, la phase solide est séparée par centrifugation à une vitesse de 3000 t/min pendant 20 min.

Enfin le produit obtenu est lavé 10 fois ensuite filtré, et après leur séchage pendant 24 h dans l'étuve à 60°C. [23]

Apres broyage à l'aide d'un mortier on obtient une poudre de composite blanche prête à être analysée et testée. Le composite est nommé PAM-BT traitée.



III.1.2. Analyse IR des composites bentonite/ polyacrylamide

Figure.II.5. Spectre IR du composite polyacrylamide-bentonite traitée

Les bandes d'adsorption du polyacrylamide sont regroupées dans le tableau II.3.

Tableau II.3 : Bandes caractéristiques du polyacrylamide

v(cm ⁻¹)	3517,9	2890,7 - 2947	1706.9	1463,9	1219,2	1130,2	736,8
Type de liaisons	N-H	CH ₂	(-C=O)	(-CH ₂ -)	(OC-N)	(-C-C-)	(N-H)

Le spectre IR du composite PAM-BT présente une diminution de la bande d'absorption des liaisons Si-OH à 1000 cm⁻¹ par rapport au spectre de la bentonite traitée seule, ce qui peut être expliqué par la formation des liaisons hydrogène entre la bentonite et fonctions NH_2 du polymère.

On remarque aussi dans le spectre IR du composite l'augmentation et un épaulement de la bande d'absorption à 1634 cm⁻¹ de la liaison HO-H due à l'absorbance de la liaison C=O qui est visible au même intervalle vers 1634 à 1700 cm⁻¹.

III.1.3. Analyse par diffraction des rayons X du composite bentonites/ polyacrylamide

Les résultats de DRX du composite PAM/BT traitée préparé montrent que l'ajout du polymère PAM conduit à un déplacement du pic de diffraction du plan basal d (001) d'empilement des feuillets qui est relié directement à l'espacement entre feuillets ; vers les faibles angles et l'augmentation de la distance inter-foliaire ($2\theta = 4,73^\circ$; d = 18,64 A°) pour le PAM/BT traitée. Ce qui est en accord avec les résultats d'analyse IR. Donc le composite préparé à une structure intercalée.

L'augmentation de la distance inter-foliaire de 14,08 à 18,64 A° peut être expliquée par l'intercalation du polymère entre les feuillets de la bentonite.

	2-théta (°)	d ₀₀₁
Bentonite traitée	6,271	14,08
PAM/Bt traitée	4,737	18,64

Tableau II.4: Les résultats des distances inter-foliaires



Figure II.6. Diffractogramme du composite PAM-Bt traitée.

III.2. A base de polyéthylène glycol

La figure II.7 représente la structure du Polyéthylène glycol



Figure.II.7. Structure du Polyéthylène glycol

✓ Le polyéthylène glycol (PEG) est formé par la réaction de l'oxyde d'éthylène et de l'eau sous pression en présence d'un catalyseur.

Le PEG est soluble dans l'eau et miscible dans toutes les proportions avec n'importe quel autre grade de PEG. Les PEG liquides sont solubles dans l'acétone, les alcools, le benzène, la glycérine et les glycols.

✓ Le polyéthylène glycol (PEG) est utilisé comme émulsifiant, additif, stabilisant, lubrifiant, agent de lavage, agent de solubilisation, agent plastifiant, agent de dispersion, agent de conditionnement de viscosité et intermédiaire chimique.

III.2.1 Préparation des composites bentonite/ polyéthylène glycol

Le même mode opératoire a été adopté que dans III.1.1. Le polyacrylamide a été remplacé par le polyéthylène glycol.

Puis nous avons utilisé le même mode opératoire en remplaçants la bentonite brute par la bentonite traitée.

Les composites obtenus sont une poudre de composite blanche prête à être analysée et testée. Le composite est nommé PEG-BT.

III.2.2. Analyse IR des composites bentonite/ polyéthylène glycol

$v(cm^{-1})$	2985 et 2890	1175 et 1050	928	3585	1450
	(élongation)		(déformation)		(déformation)
Type de	CH ₂	(C-O-C)	C-0	O-H	CH ₂
liaisons					

Tableau II.5: Bandes caractéristiques du polyéthylène glycol



Figure II.8 : Spectre IR du composite polyéthylène glycol -bentonite traitée

La figure II.8 représente les spectres IR du composite PEG-BT et de la bentonite traitée. Le spectre IR du composite montre la présence de la bande de vibration d'élongation entre 2890 et 2985 cm⁻¹ correspondant au groupement CH₂ ainsi que sa bande de vibration de déformation à 1450 cm⁻¹ ce qui permet de confirmer la présence du polymère PEG dans le composite préparé.

III.3. A base de polyacide acrylique

La figure II.9. Représente la structure du polyacide acrylique



Figure.II.9. Structure du poly acide acrylique

- ✓ Le poly (acide acrylique) linéaire est un polymère très soluble en milieu aqueux, surtout sous forme de sel de sodium, obtenu par polycondensation de l'acide acrylique.
- ✓ Le polyacide acrylique est un polymère capable d'absorber une quantité très élevée de solution aqueuse (jusqu'à 1000 fois son poids sec), d'où son utilisation, par exemple, dans les couches pour bébés.
- ✓ Il est faiblement réticules par différents agents bi fonctionnels, certains PAA ont, comme excipients, de nombreuses utilisations pharmaceutique et cosmétologiques.
- ✓ Il est aussi utilisé, en tant qu'épaississant, dans de nombreuses formulations galénique.

II.3.1 Préparation des composites bentonite/ polyacide acrylique

Le même mode opératoire a été adopter que dans III.1.1. Le polyacrylamide a été remplacé par le polyacide acrylique. Le même mode opératoire a été réalisé avec la bentonite Brute et la bentonite traitée. Les composites obtenus sont une poudre. Les composites blancs sont prêts à être analysés et testés. Le composite est nommé PAA-BT traitée et PAA-BT Brut.

La caractérisation n'a pas été réalisée pour le PAA-BT par contre on a réalisé des tests d'adsorption.

IV. Mesure du potentiel zeta

Le potentiel zeta est surtout utilisé pour les colloïdes. Autour de chaque particule en suspension, il y a adsorption d'ions (le plus généralement négatifs : anions, car ils sont moins solvatés par l'eau que les cations). De ce fait, ils sont plus libres de s'adsorber. Le potentiel zeta d'une particule colloïdale correspond alors à la charge de surface.

La mesure du potentiel zeta permet donc de prévoir le comportement des suspensions d'argiles, et donc de résoudre certains problèmes de formulation. [24]

Les composites	BT traitée	PEG-BT traitée	PAM-BT traitée	PAA-BT traitée
ZP (mV)	- 2,84	- 0,29	- 0,322	- 0,306

Tableau II.6 : les valeurs de potentiel zeta de la bentonite traitée et les composites préparés

D'après les valeurs du potentiel zeta regroupés dans le tableau II.6 On remarque que les valeurs sont toujours négatives mais moins prononcés par rapport à la bentonite.

On remarque que le potentiel zeta des composites diminuent (en valeur absolue) dans l'ordre PEG-BT traitée < PAA-BT traitée < PAM-BT traitée indiquent une neutralisation de la charge de surface de la bentonite par l'ajout des polymères.

V. Conclusion

Cinq composites PAM-BT traitée, PAA-BT traitée, PEG-BT traitée, PAA-BT Brut et le PEG-BT-Brut, ont été préparés à base de bentonite de Maghnia.

La caractérisation a été réalisée par spectroscopie Infra Rouge et DRX. L'analyse par DRX et le potentiel Zeta a été effectué.

Dans la partie qui suit, ces composites seront appliqués à la rétention des colorants tels que le Vert de Malachite et le Bleu de Méthylène, le Bleu de Télon et l'Orange de Télon. Chapitre III : Adsorption des colorants cationiques et anioniques sur les bentonites et les composites <u>Chapitre III :</u> <u>Adsorption des colorants cationiques et anioniques sur</u> les bentonites et les composites

I. Colorants anioniques

I.1. Bleu de Télon I.1.1. Structure

Le colorant textile Bleu de Télon utilisé dans ce travail a été fourni par le complexe de textile (SOITEX) de Tlemcen. De son nom chimique Sel disodique 4-Amino-5-Hydroxy-3-((3-Nitrophenyl)AZO)-6-(PhenylAzo)- 2,7-Naphthalene disulfonic Acide. [25]

Formule brute : C₂₂H₁₄N₆Na₂O₉S₂

Masse molaire : 616,49 g/mole

Etat physique : poudre bleu



Figure.III.1 : Structure du Bleu de Télon

II.1.2. Préparation de la solution mère du colorant « Bleu de Télon »

La solution mère du colorant Bleu de Télon de concentration 1g/L a été préparée par dissolution de 25 mg du Bleu de Télon dans 250 mL d'eau distillée ; après agitation de 24 H obtention d'une solution homogène de couleur bleu. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées.

II.1.3. Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale

Avant d'entamer l'étude cinétique de colorant, il est nécessaire de déterminer la longueur d'onde maximale d'adsorption (λ_{max}) pour laquelle l'absorbance est maximale et on a vérifié la validité de la loi de Beer-Lamber pour le domaine de concentration étudié. Pour déterminer λ_{max} de colorant utilisé nous avons tracé l'absorbance en fonction de lambda (figure III.2)



Figure III.2: Détermination de longueur d'onde du colorant Bleu de Télon

Les résultats de la figure III.2 montrent que, la longueur d'onde maximale est $\lambda_{max} = 608$ nm. Sur la base de ce résultat, nous avons procédé à l'établissement de la courbe d'étalonnage (**figure III.3**) pour le colorant utilisé afin de déterminer le domaine de concentration pour lesquels la loi de Beer-Lambert est respectée avec $\varepsilon = 4,786$ cm⁻¹. g⁻¹.L.



Figure II.3 : Courbe d'étalonnage du colorant Bleu de Télon

III.1.4. Adsorption du Bleu de Télon par les bentonitesInfluence du pH

L'agitation se fait pendant 30 minutes puis les solutions sont centrifugées pendant 10 minutes à 3000 tours/min, les filtrats sont ensuite analysés par UV-visible. Le choix de cette gamme de pH est effectué afin d'examiner l'évolution de l'adsorption du colorant en fonction du pH. Ce dernier est ajusté par l'acide chlorhydrique (HCl à 0,1N).

Bentonites	% à pH neutre	% à pH acide
Bentonite brut	15,08	86,92
Bentonite traitée	26,96	87,96

Tableau III.1: Pourcentages de l'adsorption du Bleu de Télon par les bentonites



Figure III.4 : Histogramme d'adsorption du colorant Bleu de Télon par les bentonites

Les résultats du tableau III.1 et de la figure III.4 montrent que l'augmentation de l'acidité du milieu provoque une augmentation considérable de l'adsorption du colorant Bleu de Télon par les bentonites.

Le taux d'adsorption passe de 15,05 % à 86,92 % pour la bentonite brute et 26,96 % à 87,26 % pour la bentonite traitée respectivement a pH neutre et pH acide.

La rétention du Bleu de Télon est plus favorable que les deux bentonites dans le milieu acide, ceci est dû à l'influence de l'ajout des cations H⁺ sur la micelle de la bentonite qui provoque la fixation du colorant chargé négativement.

La rétention du Bleu de Télon par les bentonites dans un milieu basique est presque négligeable à cause de la forte répulsion entre les charges négatives du colorant.

***** Influence du temps

Le temps de contact est un paramètre très important dans la méthode d'adsorption. La figure III.5 représente l'effet du temps de contact de la rétention du Bleu de Télon par les deux bentonites, on remarque que la cinétique d'adsorption atteint son équilibre après 15 minutes de rétention pour les deux bentonites.



Figure.III.5 : Cinétiques d'adsorption du Bleu de Télon par les bentonites à pH acide

Cinétique d'adsorption de l'argile brute a pH= 2. Tous les résultats obtenus sont à une longueur d'onde fixe de 608 nm

I.1.5. Adsorption du Bleu de Télon par les composites

L'adsorption des colorants par les composites avec la bentonite brute et la bentonite traitée se fait en 2 milieu différents acide, et neutre, le choix de cette gamme de pH est effectué afin d'examiner l'évolution de l'adsorption du colorant en fonction du pH. Ce dernier est ajusté par l'acide chlorhydrique (HCl à 0,1 N).

L'agitation se fait pendant 30 minutes puis les solutions sont centrifugées pendant 10 minutes à 3000 tours/min, les filtrats sont ensuite analysés par UV-visible. Le choix de cette gamme de pH est effectué

Afin d'examiner l'évolution de l'adsorption du colorant en fonction du pH. Ce dernier est ajusté par l'acide chlorhydrique (HCl à 0,1 N).

La figure III.6 montre que l'acidité du milieu influe sur l'adsorption.

L'introduction du polymère dans la bentonite améliore considérablement la rétention. Ceci concorde avec les résultats du potentiel Zeta ou on remarque que nos composites sont chargés négativement donc adsorbe mieux les colorants cationiques.

La figure montre aussi clairement que le composite à base du PAM est le meilleur adsorbant quel que soit le pH en comparant avec le composite à base du PEG et PAA. La diminution du pH améliore l'adsorption.



Figure III.6: Histogramme d'adsorption du colorant Bleu de Télon par composites (a) à base de bentonite brut (b) à base de bentonite traitée

I.2. Orange de Télon

I.2.1. Structure

Le colorant textile Orange de Télon utilisé dans ce travail a été fourni par le complexe de textile (SOITEX) de Tlemcen. De son nom chimique Sel Monosodique Hydroxy-6(Phenylazo)-5 Naphtalene Sulfonique acide, l'Orange de Télon est un composé anionique, sous forme solide, très soluble dans l'eau et qui possède des groupements réactifs capables de former des liaisons covalentes avec les fibres textiles. Sa structure chimique est donnée dans la (figure III.7).[26]

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

Masse moléculaire M= 350.32g/mol,



Figure III.7. : Structure de l'Orange de Télon

I.2.2. Préparation de la solution mère du colorant « Orange de Télon »

La solution mère du colorant Orange de Télon de concentration 1g/L a été préparée par dissolution de 25 mg du Bleu de Télon dans 250 mL d'eau distillée. Après agitation de 24 H obtention d'une solution homogène de couleur bleu. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées.

I.2.3. Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale

La figure III.8 montre que la longueur d'onde maximale est de l'ordre de $\lambda_{max} = 490$ nm.



Figure III.8: Détermination de la longueur d'onde de l'Orange de Télon

Le domaine de concentration utilisé pour le colorant Orange de Télon est représenté dans la figure III.9 en fixant la longueur d'onde maximale à 490 nm.



Figure III.9 : Courbe d'étalonnage du colorant Orange de Télon

Le coefficient d'extinction a été trouvé $\varepsilon = 13,41$ cm⁻¹. g⁻¹.L.

I.2.4. Adsorption de l'Orange de Télon par les bentonites

✤ Influence du pH

L'adsorption des colorants par la bentonite brute ainsi que la bentonite traitée se fait en 2 milieu différents acide, et neutre, le choix de cette gamme de pH est effectué afin d'examiner l'évolution de l'adsorption du colorant en fonction du pH. Ce dernier est ajusté par l'acide chlorhydrique (HCl à 0,1 N).

L'agitation se fait pendant 30 minutes puis les solutions sont centrifugées pendant 10 minutes à 3000 tours/min, les filtras sont ensuite analysés par UV-visible. Le choix de cette gamme de pH est effectué afin d'examiner l'évolution de l'adsorption du colorant en fonction du pH. Ce dernier est ajusté par l'acide chlorhydrique (HCl à 0,1 N).

Bentonites	% à pH neutre	% à pH acide
Bentonite brut	26,82	31,84
Bentonite traitée	35,585	36,3

Tableau.III.2 : Pourcentages de l'adsorption de l'Orange de Télon par les deux bentonites

Les résultats montrent que l'augmentation de l'acidité du milieu provoque une augmentation de l'adsorption du colorant Orange de Télon par les deux bentonites.

Le taux d'adsorption passe de 26,82 % à 31,84 % pour la bentonite brute et 35,585 % à 36,3 % pour la bentonite traitée respectivement à pH neutre et pH acide.

Adsorption des colorants cationiques et anioniques sur les bentonites et les composites



Figure III.10 : Histogramme d'adsorption du colorant Orange de Télon par les bentonites

Pour la figure III.10 et le tableau III.2 On remarque que le taux d'adsorption est très petit par rapport aux colorants cationiques et au Bleu de Télon (l'adsorption ne dépasse pas 36 %) et la bentonite traitée a une meilleure adsorption que la bentonite brute.



Influence du temps

Figure.III.11 : Cinétiques d'adsorption de l'Orange de Télon par les bentonites à pH acide

La figure III.11 montre que l'élimination du colorant est rapide les dix premières minutes jusqu'à un temps d'équilibre accompagné par apparition d'un plateau atteint dès 23,012 mg/g pour la bentonite Brute et 26,62 mg/g pour la bentonite traitée.

I.2.5. Adsorption de l'Orange de Télon par les composites

L'adsorption des colorants par les composites avec la bentonite brute et la bentonite traitée se fait en 2 milieu différents acide, et neutre, le choix de cette gamme de pH est effectué afin d'examiner l'évolution de l'adsorption du colorant en fonction du pH. Ce dernier est ajusté par l'acide chlorhydrique (HCl à 0,1 N).

L'agitation se fait pendant 30 minutes puis les solutions sont centrifugées pendant 10 minutes à 3000 tours/min, les filtras sont ensuite analysée par UV-visible. Le choix de cette gamme de pH est effectué afin d'examiner l'évolution de l'adsorption du colorant en fonction du pH. Ce dernier est ajusté par l'acide chlorhydrique (HCl à 0,1 N).





(a) à base de bentonite brut et (b) à base de bentonite traitée

On remarque que pour la figure III.12 que l'amélioration de l'adsorption par les composites est supérieure à celle des bentonites seules. On obtient une meilleure adsorption pour les composites à base de bentonite traitée que celle à base de bentonite brute (de 36,6% à 94%).

Pour les composites à base de bentonite traitée, le pourçentage de rétention est de 98 % pour le PAM qui est supérieur à celle du PEG qui est de 92 % et du PAA qui est de 85 %.

Le composites PAM-bentonite traitée à une meilleure adsorption que celles des autres composites préparés.

Les résultats montrent une bonne amélioration de la rétention du colorant Orange de Télon par le composite par rapport aux bentonites seuls. Ces résultats sont en accord avec les résultats de l'analyse

potentiel Zeta dont on a trouvé une diminution de la charge négative des bentonites par l'ajout des polymères ce qui favorise la rétention du colorant anionique. La rétention est plus favorable dans le milieu acide.

II. Colorants cationiques

II.1. Vert de Malachite

II.1.1. Structure

Le Vert de Malachite : vert d'aniline, vert de diamant B (figure III.13) est un produit chimique toxique principalement connu pour ses qualités de colorant bleu-vert.

Le nom de « Vert de Malachite » provient du nom d'un carbonate minéral : la Malachite.

Une caractéristique intéressante du Vert de Malachite est sa propriété d'indicateur coloré de pH en chimie (sa particularité est d'avoir deux zones de virage l'une en milieu acide et l'autre en milieu basique). Aussi utilisé comme colorant toxique, ainsi utilisé comme pesticide antiparasitaire, comme fongicide contre les infections fongiques de certains animaux et comme bactéricide pour le traitement d'infections bactériennes. [27,28]



Figure III.13 : Structure du Vert de Malachite

II.2.2. Préparation de la solution mère du colorant « Vert de Malachite »

La solution mère du colorant Vert de Malachite de concentration 1g/L a été préparée par dissolution de 25 mg du Vert de Malachite dans 250 mL d'eau distillée. Après agitation de 24 H obtention d'une solution homogène de couleur vert bleu. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées.

II.2.3. Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale

Avant d'entamer l'étude cinétique de colorant, il est nécessaire de déterminer la longueur d'onde maximale d'adsorption (λ_{max}) pour laquelle l'absorbance est maximale et on a vérifié la validité de la

loi de Beer-Lamber pour le domaine de concentration étudié. Pour déterminer λ_{max} de colorant utilisé. L'absorbance en fonction de lambda a été tracé (figure III.14).



Figure III.14 : Détermination de la longueur d'onde du colorant Vert de Malachite

D'après les résultats donnés par notre spectrophotomètre, la longueur d'onde maximale est égale à $\lambda_{max} = 617$ nm.) Le domaine de concentration pour lesquels la loi de Beer-Lambert est respectée a été déterminé de la courbe d'étalonnage (figure III.15).



Figure III.15: Courbe d'étalonnage du Vert de Malachite

Le coefficient d'extinction a été trouvé **E= 92.3 cm⁻¹. g⁻¹.L**

II.2.4. Adsorption du Vert de Malachite par les bentonites

✤ Influence du pH

L'adsorption des colorants par la bentonite brute ainsi que la bentonite traitée se fait en deux milieux différents acide, et neutre. Le choix de cette gamme de pH est effectué afin d'examiner

Chapitre III : Adsorption des colorants cationiques et anioniques sur les bentonites et les composites

l'évolution de l'adsorption du colorant en fonction du pH. Ce dernier est ajusté par l'acide chlorhydrique (HCl à 0,1).

L'agitation se fait pendant 30 minutes puis les solutions sont centrifugées pendant 10 minutes à 3000 tours/min, les filtrats sont ensuite analysés par UV-visible. Le choix de cette gamme de pH est effectué afin d'examiner l'évolution de l'adsorption du colorant en fonction du pH. Ce dernier est ajusté par l'acide chlorhydrique (HCl à 0.1N).

Bentonites	% à pH neutre	% à pH acide
Bentonite brut	99,96	99,79
Bentonite traitée	99,96	99,90

Tableau III.3: Pourcentages de l'adsorption du Vert de Malachite par les deux bentonites



Figure III.16 : Histogramme d'adsorption des bentonites par le colorant Vert de Malachite

Les résultats du tableau III.3 et la figure III.16 montrent que l'adsorption du colorant Vert de Malachite par les deux bentonites est indépendante de l'acidité du milieu et aussi de la nature de la bentonite elle est de l'ordre de 99%.

La bentonite est un meilleur adsorbant pour le colorant Vert de Malachite.

On a aussi testé ce colorant à pH basique et on a obtenu une concentration finale supérieure à la concentration finale et donc on ne peut pas calculer le qt et le pourcentage dans le milieu basique

***** Influence du temps

Pour étudier l'influence du temps on a choisi un pH acide du milieu.



Figure.III.17 : Cinétiques d'adsorption du Vert de Malachite par les bentonites à pH acide

L'élévation du temps de contact provoque une légère augmentation de l'adsorption des colorants pour atteindre un maximum de 97,86 à 98,86 % pour la bentonites brut et 97,58 à 99,14 % pour la bentonite traitée entre 5 et 60 minutes

La figure III.17 représente la cinétique des bentonites en fonction du temps et les résultats obtenues montre que la rétention est la même pour les deux bentonites.

On remarque que les deux bentonites ont les mêmes pourcentages d'adsorption du colorant Vert de Malachite (= 99 %). Les bentonites sont des meilleurs adsorbants pour le Vert de Malachite.

II.1.5. Adsorption du Vert de Malachite par les composites

L'adsorption des colorants par les composites avec la bentonite brute et la bentonite traitée se fait en deux milieu différents acide, et neutre, le choix de cette gamme de pH est effectué afin d'examiner l'évolution de l'adsorption du colorant en fonction du pH. Ce dernier est ajusté par l'acide chlorhydrique (HCl à 0,1N).

L'agitation se fait pendant 30 minutes puis les solutions sont centrifugées pendant 10 minutes à 3000 tours/min, les filtrats sont ensuite analysés par UV-visible. Le choix de cette gamme de pH est effectué afin d'examiner l'évolution de l'adsorption du colorant en fonction du pH. Ce dernier est ajusté par l'acide chlorhydrique (HCl à 0,1N).

Les résultats de la rétention du colorant Vert de Malachite par les composites à base de bentonites brute et traitée présenté dans les figures III.18 montre que les composites effectués n'améliore pas la rétention car cette dernière est déjà à son maximum. Dans ce cas la préparation de ces composites ne

Adsorption des colorants cationiques et anioniques sur les bentonites et les composites

semble pas être nécessaire pour notre étude, effectivement les polymères associés n'améliorent pas la rétention mais améliore le temps de rétention de 20 minutes pour la bentonite traitée seule à 5 minutes pour les composites préparés.



Figure III.18: Histogramme d'adsorption du colorant Vert de Malachite sur les composites

(a) la bentonite brute et (b) la bentonite traitée.

II.2. Bleu de Méthylène

II.2.1. Structure

Le Bleu de Méthylène est une molécule organique de formule brute $C_{16}H_{18}ClN_3S$. Il est aussi appelé méthylthioninium ou chlorure de tétraméthylthionine. Cette molécule existe sous deux formes :

- une forme oxydée bleu;
- une forme réduite incolore.

Ses propriétés sont utilisées pour des expériences de biochimie. Par exemple, en présence de glucose, le Bleu de Méthylène perd sa coloration bleue car il est réduit par le glucose. Mais si on secoue la solution, le bleu peut réapparaître par oxydation. [29]

Formule brute C₁₆H₁₈N₃ClS

Son nom scientifique est Le chlorure de 3,7-bis(diméthylamino)phénothiazin-5-ium,

Un solide vert sombre donnant une solution bleue dans l'eau.



Figure III.19 : Structure du Bleu de Méthylène

II.2.2. Préparation de la solution mère du colorant « Bleu de Méthylène »

La solution mère du colorant bleu de méthylène de concentration 1 g/L a été préparée par Dissolution de 25 mg du Vert de Malachite dans 250 mL d'eau distillée. Après agitation de 24 H obtention d'une solution homogène de couleur bleu. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées.

II.2.3. Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale

La détermination λ_{max} du colorant est déduite après le traçage de la courbe de l'absorbance en fonction de lambda (figure III.20).



Figure III.20 : Détermination de la longueur d'onde du Bleu de Méthylène

La longueur d'onde maximale obtenus est égale à $\lambda_{max} = 663$ nm. Sur la base de ce résultat, on a procédé à l'établissement de la courbe d'étalonnage (**figure III.21**) pour le colorant utilisé afin de déterminer le domaine de concentration pour lesquels la loi de Beer-Lambert est respectée.

Les résultats obtenus montrent que la loi de Beer-Lambert est respectée dans le domaine 1-10mg/L de la concentration en colorant.





Figure III.21 : Courbe d'étalonnage du colorant Bleu de Méthylène

Le coefficient d'extinction a été trouvé $\varepsilon = 189,225$ cm⁻¹. g⁻¹.L.

II.2.4. Adsorption du Bleu de Méthylène par les bentonitesInfluence du pH

L'adsorption des colorants par la bentonite brute la bentonite traitée se fait en deux milieux différents acide, et neutre, Le choix de cette gamme de pH est effectué afin d'examiner l'évolution de l'adsorption du colorant en fonction du pH. Ce dernier est ajusté par l'acide chlorhydrique (HCl à 0,1N).

L'agitation se fait pendant 30 minutes puis les solutions sont centrifugées pendant 10 minutes à 3000 tours/min, les filtras sont ensuite analysée par UV-visible. Le choix de cette gamme de pH est effectué afin d'examiner l'évolution de l'adsorption du colorant en fonction du pH. Ce dernier est ajusté par l'acide chlorhydrique (HCl à 0,1N).

Bentonites	% à pH neutre	% à pH acide
Bentonite brut	98,46	99,84
Bentonite traitée	98,72	99,62

Tableau III.4: Pourcentages de l'adsorption du Bleu de Méthylène par les bentonites

Les résultats du tableau III.4 et de la figure III.22 montrent que le taux d'adsorption passe de 98,46 % à 99,84 % pour la bentonite brute et 98.72 % à 99,62 % pour la bentonite traitée, respectivement a pH neutre et pH acide.

Le traitement de la bentonite n'améliore pas l'adsorption.

L'acidité du milieu améliore légèrement l'adsorption.





Figure III.22: Histogramme d'adsorption du colorant Bleu de Méthylène par les bentonites

On a aussi testé ce colorant à pH basique et on a eu un changement de longueur d'onde pour la solution basique.



Influence du temps

Figure.III.23 : Cinétiques d'adsorption du Bleu de Méthylène par les bentonites pH acide

L'adsorption des colorants varie que peu en fonction du temps, pour atteindre un maximum de 99,70 à 99,9% pour la bentonites brut et 99,79 à 99,98% pour la bentonite traitée de 5 à 60 minutes. L'analyse de ces données montre que la quantité de colorant adsorbée est à son maximal dès les cinq premières minutes pour les figure III 23.

La figure III.23 représente la cinétique des bentonites en fonction du temps et les résultats obtenus montrent que la rétention est la même pour les deux bentonites.

L'adsorption des colorants sur les bentonites est relativement élevée. Ceci est dû à l'hydratation du cation de sodium qui provoque la dispersion de la bentonite et l'écartement des feuillets ce qui facilite la pénétration de l'eau dans l'espace inter-foliaire de la bentonite en favorisant le phénomène d'échange entre la bentonite et la solution colorée.

II.2.5. Adsorption du Bleu de Méthylène par les composites

L'adsorption des colorants par les composites avec la bentonite brute et la bentonite traitée se fait en deux milieux différents acide, et neutre, le choix de cette gamme de pH est effectué afin d'examiner l'évolution de l'adsorption du colorant en fonction du pH. Ce dernier est ajusté par l'acide chlorhydrique (HCl à 0,1N).

L'agitation se fait pendant 30 minutes puis les solutions sont centrifugées pendant 10 minutes à 3000 tours/min, les filtrats sont ensuite analysés par UV-visible. Le choix de cette gamme de pH est effectué afin d'examiner l'évolution de l'adsorption du colorant en fonction du pH. Ce dernier est ajusté par l'acide chlorhydrique (HCl à 0,1N).



Figure III.24: Histogramme d'adsorption du colorant Bleu de Méthylène par composites

(a) à base de bentonite brute et (b) à base de bentonite traitée.

Pour les colorants cationiques la rétention par les bentonites seules est presque à son maximum (entre 98 et 99,8%).

Les résultats de la rétention du colorant (Bleu de Méthylène et Vert de Malachite) présenté dans les figures III.24. Les composites effectués n'améliorent pas la rétention car cette dernière est déjà à son maximum.

Adsorption des colorants cationiques et anioniques sur les bentonites et les composites

Dans ce cas l'élaboration des composites ne semble pas être nécessaire pour notre étude, Effectivement les polymères associés n'améliorent pas la rétention mais améliore le temps de rétention de 25 minutes pour l'argiles Brut à 5 minutes pour les composites.

On a aussi réalisé d'autres tests sur quatre autres colorants comme le Rose Bengale, le Bleu Basic, l'Eosine, ainsi que le Jaune de Télon.

III. Conclusion

Les bentonites ainsi que les matériaux préparés sont de très bons adsorbants pour les colorants anioniques et cationiques.

Le taux d'adsorption évolue rapidement dès les premières minutes de contact entre l'adsorbant et les colorants cationiques. Il est de l'ordre de 98 %.

Le temps d'équilibre pour l'adsorption sur les différentes bentonites est de 15 minutes pour le Bleu de Télon et 30 minutes pour l'Orange de Télon.

Le temps d'équilibre pour l'adsorption des colorants cationiques sur les bentonites est de 5 minutes.

Le temps d'équilibre pour l'adsorption des colorants cationiques sur les bentonites est instantané

Les composites sont des meilleures adsorptions par rapport à la bentonite seule pour les colorants anioniques en particulier l'Orange de Télon. Le taux d'adsorption passe de 36.6% à 94 %

Pour les composites à base de bentonite traitée, le pourcentage de rétention de l'Orange de Télon est de 98 % pour le PAM qui est supérieur à celle du PEG qui est de 92 % et du PAA qui est de 85 %.

L'introduction du polymère dans la bentonite n'améliore pas la rétention pour les colorants cationiques étudiées mais il y a un gain en temps d'équilibre.

L'introduction du polymère dans la bentonite améliore la rétention pour les colorants anioniques étudiés.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif principal de notre travail, consistait à utiliser des composites préparés et caractérisés au laboratoire LRM comme adsorbants de différents colorants.

Ce sujet se situe à l'interface de trois disciplines : chimie des matériaux (l'utilisation des bentonites et des polymères), génie des procédés (la mise en œuvre d'un procédé d'adsorption) et environnement (traitement des eaux colorées).

Les résultats obtenus lors de cette étude confirment l'intérêt pratique et économique de l'utilisation des bentonites- polymères dans le domaine de la dépollution des eaux colorées.

Cinq composites (PAA-BT traitée, PAM-BT traitée, PEG-BT traitée, et PEG-BT Brut, PAA-BT Brut) ont été préparés à base de bentonite traitée et de bentonite Brut de Maghnia et trois polymères dont le polyéthylène glycol, le polyacide acrylique et le polyacrylamide. Ces composites ont été préparés en utilisant le même mode opératoire.

La caractérisation des composites préparés a été réalisée par spectroscopie Infra Rouge et par DRX. Les charges des bentonites et des composites ont été déterminés par le Potentiel Zeta.

L'analyse nous a montré que le polymère s'est bien adsorbé sur la bentonite. En effet la comparaison établie entre le spectre Infra Rouge des bentonites seules et les composites nous a montré qu'il y a apparition de certaines bandes caractéristiques. La mesure du potentiel zeta permet donc de prévoir le comportement des suspensions d'argiles, et donc de résoudre certains problèmes de formulation

L'étude de la rétention a été réalisée en variant le temps de contact et le pH de la solution de colorant. Les cinétiques d'adsorptions des colorants sur les différents adsorbants ont montré que :

- Les bentonites ainsi que les matériaux préparés sont de très bons adsorbants pour les colorants anioniques et cationiques.
- Le taux d'adsorption évolue rapidement dès les premières minutes de contact entre l'adsorbant et les colorants cationiques. Il est de l'ordre de 98 %.
- Le temps d'équilibre pour l'adsorption sur les différentes bentonites est de 15 minutes pour le Bleu de Télon et 30 minutes pour l'Orange de Télon.
- Le temps d'équilibre pour l'adsorption des colorants cationiques sur les bentonites est de 5 minutes.
- Le temps d'équilibre pour l'adsorption des colorants cationiques sur les bentonites est instantané

Conclusion générale

- Les composites sont des meilleures adsorptions par rapport à la bentonite seule pour les colorants anioniques en particulier l'Orange de Télon. Le taux d'adsorption passe de 36.6% à 94 %
- Pour les composites à base de bentonite traitée, le pourcentage de rétention de l'Orange de Télon est de 98 % pour le PAM qui est supérieur à celle du PEG qui est de 92 % et du PAA qui est de 85 %.
- Les adsorbants utilisés à base de PAM sont de très bons candidats à l'adsorption du colorant orange Télon en particulier, et les colorants anioniques en général contrairement au PEG et au PAA.
- L'introduction du polymère dans la bentonite n'améliore pas la rétention pour les colorants cationiques étudiées mais il y a un gain en temps d'équilibre.
- L'introduction du polymère dans la bentonite améliore la rétention pour les colorants anioniques étudiés.

Les adsorbants utilisés à base de PAM sont de très bons candidats à l'adsorption du colorant orange Télon en particulier, et les colorants anioniques en général contrairement au PEG et au PAA.

References bibliographiques

Références bibliographiques

Références bibliographiques

[1] Choukchou-Braham, E., Djamaà, Z., Benabadji, K,I., Mansri, A. (2014) Desalination and Water Treatment, 6474-6480.

[2] Choukchou-Braham, E., Benabadji, K.I., Benkhaled, A., Sekkal, A.R., Heddi, D., Djamaà, Z. (2015) Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, 52:4, 273-279.

[3] Bouzid, S., Khenifi, A., Bennabou, K. A., Trujillano, R. M., Vicente, A., Derriche, Z. (2015), Chemical Engineering Communications, 202:4, 520-533.

[4] Leodopoulos, C., Doulia, D., Gimouhopoulos, K. (2014) Separation and Purification Reviews, 44:1, 74-107.

[5] PleşaChicinaş, R., Tănase, A., Bedelean, H., Măicăneanu, A. (2016) Analytical Letters, 49, 2686-2701.

[6] Hashemian, S. (2013) Main Group Chemistry, 6:2, 97-107.

[7] Anirudhan, T. S., Suchithra, P.S., Radhakrishnan, P.G. (2009) Applied Clay Science, 43, 336–342.

[8] Ngah, W.S.W., Ariff, N.F.M., Hashim, A., Hanafiah, M.A.K Clean, (2010), Soil, Air, Water, 38, 4, 394-400.

[9] Gulcemal, Y., Bahire, F. (2016) Separation Science and Technology, 51, 2-8.

[10] Karabörk, M., Gök, A. (2018) Journal of Macromolecular Science, Part A, 55:1, 90-97.

[11] Forouzan, A., Hamid, R., Lotfi, Z., Sadeghi, O., Karimi, M., Najafi, E. (2012) Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, 50:1, 18-24.

[12] Gadiri, A., Benkhaled, A., Choukcou-Braham, E. (2018) Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and applied chemistry, 55, 393-400.

[13] Delmas-Gadras, C, (2000), Thèse de doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour.

[14] L'évêque, D., (1984) Ed. Lavoisier tec & do, Paris, 201.

[15] Guggengheim, S., Martin, R. T., (1999), Clay Minerals, 30,257-259.

[16] Makhoukhi, B., Djab, M., Didi, M.A. (2015) Journal of Environmental Chemical Engineering 3, 1384–1392.

[17] Caillère, S., Hénin, S., (1982), Rautereau, M. Tome 1, 2 ème édition Masson, Paris.

[18] Benguella, B., Yacouta-Nour, N., (2009), C. R. Chimie, 12, 762-771.

[19] Mering, J. Pedro, G., (1969), Bulletin du groupe français des argiles 21, 1-30.

[20] Bailey. S. W., (1980) Mineralogical Society, London, 1-123.

[21] Cos, J., sanglera, G. (1981), 3eme édition. ed Borderas, paris.

[22] Duaufour. P. (1977). Masson, Paris, 1977.

[23] Sequaris, J.M., Bamann, F., Hild, A., Narres, H. D., Schwuger, M.J. (1999) Colloids Surf, A, 159, 503.

[24] Cottet, L., Almeida, C.A.P., Naidek, N., Viante, M.F., Lopes, M.C., Debacher, N.A., (2014), Applied Clay Science, 95, 25-31.

[25] Wawrzkiewicz, M., Hubicki, Z., (2010), Chemical Engineering Journal, 157, 29-34.

[26] Makhoukhi, B., Didi, M.A., Moulessehoul, H., Azzouz, A., Villemin, D., (2010) Applied Clay Science 50, 354-361.

[27] Rouessac F. (1994) Analyse chimique : méthodes et techniques instrumentales modernes, Masson, Paris.

[28] Ahmed, R., Kumar, R., (2010) Journal of Environment Management 91. 1032-1038.

[29] Bennani Karim, A., Badia, M., Hachkar, M., Bakasse, M., Yaacoubi, A., (2010) Élimination du colorant basique « Bleu de Méthylène » en solution aqueuse par l'argile de Safi, Numéro 4, 375–388.

Annexes : Techniques utilisés

I. Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

L'effet des radiations ultra-violet (200 - 400 nm) ou le visible (400 - 800 nm), les électrons des atomes et des molécules sont portés de leur état le plus stable (état fondamental) vers un état énergétique plus élevé (état excité). Le passage de l'électron entre ces deux états se fait en absorbant de l'énergie électromagnétique [1].

L'analyse spectrophotométrique UV-Visible est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu, en fonction de la variation de la concentration de l'élement. Le principed'analyse est basé sur la loi de Beer Lambert.

La spectrophotométrie UV-visible permet de mesurer la longueur d'onde d'absorption maximale de la molécule (λ max), et l'intensité de cette absorption.

• Principe de la loi de Beer-Lambert

Si un faisceau lumineux monochromatique traverse une solution homogène d'une substance de concentration C contenue dans une cuve de face parallèle sur une longueur de l (trajet optique), nous observons que la fraction de la lumière absorbée est fonction de la concentration et de l'épaisseur du milieu [2,3].

L'absorbance varie avec la longueur d'onde de la lumière. Les longueurs d'ondes maximales sont obtenues directement par un balayage automatique entre 330 - 800nm. Des cuves de 1cm de trajet optique sont utilisées lors du dosage des échantillons.

• Vérification de la loi de Beer-Lambert

Lorsqu'un faisceau de rayonnement monochromatique incident d'intensité I₀ traverse une solution colorée contenant une substance chromophore, une adsorption d'énergie a lieu de sorte que l'intensité du faisceau incident émergent I est plus faible cette absorption monochromatique suit la loi de Beer-Lambert qui s'exprime comme suit :

$$A = \log (I_0 / I) = E.C.L (avec L=1)$$
(1)

A : absorbance

I : Intensité du faisceau émergent (A)

Io : Intensité du faisceau incident (A)

E: Coefficient extinction spécifique du soluté

C : La concentration du soluté

Annexes

L : épaisseur de la cellule optique (1cm).

$$A = \mathcal{E}.C.L \rightarrow C = \frac{A}{L.\mathcal{E}}$$
(2)

Ainsi, l'efficacité d'élimination de colorant en pourcentage (%) peut etre calculée selon la relation (1)

$$\% = \frac{Ci - Cf}{Ci} * \mathbf{100} \tag{3}$$

Et part conséquent, les quantités adsorbées peuvent étre obtenues en utilisant l'equation (4)

$$qt = \frac{Ci-Cf}{m} * V \tag{4}$$

 $O\dot{u}$: q_t : Quantité d'adsorbant par gramme d'adsorbant*

C_i: concentration initiale en colorants en (mg/L)

 C_f : concentration finale en colorants en (mg/L)

m : masse d'adsorbant en (g)

V : le volume de solution en (L).



Figure 1. Spectrophotomètre UV - Visible

II. Spectroscopie Infra Rouge a Transformée de Fourier (IRTF)

II.1. Introduction

La Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Red spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [5].

II.2. Principe :

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm⁻¹ et 400 cm⁻¹ ($2.5 - 25 \mu m$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier (Agilent Cary 640 FTIR) qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption.

Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et il est dirigé sur le miroir mobile.

Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.



Figure 2. Spectrophotomètre Infrarouge à Transformée de Fourrier (FTIR)

Les spectres d'absorption infrarouge (IR) ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier. La décroissance des bandes caractéristiques de la double liaison acrylate à 1637 cm⁻¹ et 810 cm⁻¹ (élongation de C=C), a été suivie au cours de la polymérisation pour évaluer le taux de conversion.

III. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. Cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement des atomes constitutifs de façon périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels. Les domaines d'application de la diffraction par Rayon X sont très variés et peuvent concerner aussi la recherche (valider un nouveau matériau, une réaction chimique ou physique, étudier des roches, ou des structures protéiques...), l'industrie (contrôle qualité d'un produit) ou l'art (analyse de peinture).

La diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde (0.1 $< \lambda < 10$ nm) sur un échantillon argileux orienté ou non. On utilise un rayonnement électromagnétique en cuivre.

Ce rayonnement pénètre le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiation dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phase vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\Theta$$
 (5)

Où :

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

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

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

 Θ : Angle de diffraction (°),

La valeur de d_{hkl} du paramètre de la maille et de mode de réseau [4].

III.1. Méthode d'analyse

L'analyse a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre « Philips PW-1130/00 » disponible dans la Faculté des Sciences Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, travaillant sur la radiation monochromatique Ka1 du Cuivre (1,5406 A°). Un composteur (PM8203) enregistre un signal

Annexes

proportionnel à l'intensité du rayon diffracté. Dans l'ensemble du rayonnement diffracté, il sera possible de mesurer les angles 20 pour chaque famille de plans réticulaires.

Le traitement du signal permet de connaitre les paramètres de la maille cristalline et de caractériser les phases cristallines de l'échantillon. Des raies de diffraction mal formées ou très larges sont la marque d'une faible cristallinité (micro cristallinité) ou même d'une structure amorphe.



Figure 3. Diffractomètre a rayon X

IV. Potentiel zeta

Le potentiel zêta représente la charge électrique qu'une particule acquiert grâce au nuage d'ions qui l'entourent quand elle est en suspension ou en solution. En effet, lorsque celle-ci est en mouvement dans un liquide, elle s'entoure d'ions organisés en une « double couche électrique » : - une partie des ions s'accroche à la particule formant ainsi une couche d'ions adhérents dite couche dense - l'autre partie des ions forme une couche non liée dite diffuse. Le « plan de cisaillement » délimite ces deux couches. C'est la différence de potentiel entre le milieu de dispersion et le potentiel au plan de cisaillement qui définit le potentiel Zêta. Ce potentiel représente la mesure de l'intensité de répulsion ou d'attraction électrostatique entre particules. Sa mesure apporte donc une compréhension des causes de dispersion, d'agrégation ou de floculation et une solution d'amélioration de la formulation de dispersions, d'émulsions ou de suspensions. La mesure du potentiel Zêta a des applications importantes pour une large variété d'industries : pharmaceutique, cosmétique, agroalimentaire, céramique, électronique, industrie chimique et de spécialités chimiques, traitement des eaux, des nanotechnologies ...

La mesure du potentiel Zêta à SDTech Spécialiste de la caractérisation des poudres ultrafines, SDTech dispose aujourd'hui d'un laboratoire dédié et d'équipements de haute précision qu'elle

Annexes

ne cesse d'enrichir. Un investissement qui permet à l'entreprise de proposer à ses clients un large panel d'analyses notamment dans le domaine de la caractérisation des nano poudres. A ce titre, SDTech est équipée d'un Malvern Zetasizer Nano ZS qui permet la mesure de la taille et du potentiel Zêta de nanoparticules ceci en combinant 3 techniques différentes :

- La diffusion dynamique de la lumière pour mesurer la taille des particules et des molécules.
- L'électrophorèse laser Doppler pour mesurer le potentiel zêta.

• La diffusion statique de la lumière pour déterminer la masse molaire des protéines et des polymères.

Un tel équipement permet de mesurer des tailles de 0,3 nm à 10µm (diamètre).



Figure 4 : potentiel Zeta

Références bibliographiques

- [1] Rouessac F. Analyse chimique : méthodes et techniques instrumentales modernes, Masson, Paris, (1994).
- [2] Schwedt G, Atlas de poche des méthodes d'analyse, Médecine-Sciences, Edition Flammarion, (1993).
- [3] WeidnerV. R, HsiaJ. J, Journal of the Optical Society of America, 71,856-861(1981).
- [4] Bentayeb. A, Applied Clay Science, 22,211 (2003).

Résumé

L'industrie utilise les colorants dans divers domaines. Les colorants présentent une certaine toxicité pour l'homme et l'environnement. Les argiles et les polymères pourraient constituer une nouvelle gamme d'adsorbants plus économiques et moins polluants. Cinq composites ont été préparés à base de la bentonite brute et modifiée de Maghnia et les polymères: Polyacrylamide, polyéthylènes glycol, polyacide acrylique. La caractérisation de ces composites a été réalisée par spectroscopie Infrarouge et DRX. Les charges des bentonites et des composites ont été déterminés par le Potentiel Zeta. Les matériaux préparés sont de très bons adsorbants pour les colorants anioniques (Orange de Télon et Bleu de Télon) et cationiques (Bleu de Méthylène et Vert de Malachite). Le taux d'adsorption évolue rapidement dès les premières minutes de contact entre l'adsorbant et les colorants cationiques. Les composites ont une meilleure adsorption par rapport à la bentonite seule pour les colorants anioniques en particulier l'Orange de Télon et la même adsorption que la bentonite pour les colorants cationiques. L'introduction du polymère dans la bentonite n'améliore pas la rétention pour les colorants cationiques étudiés mais améliore nettement la rétention pour les colorant s anioniques Le composite à base du poly(acrylamide) est un très bon candidat à l'adsorption du colorant orange Télon et Bleu de Télon par rapport aux composites préparés à base des polyéthylène glycol et polyacide acrylique.

Mots clés : Colorants, polymère, Bentonite Maghnia, Adsorption, DRX et Potentiel Zéta.

Abstract

The industry uses dyes in various fields. The dyes have some toxicity to the man range of adsorbents more economical and less polluting. Five composites were prepared based on the raw and modified Maghnia bentonite and the polymers: polyacrylamide, polyethylene glycol, polyacrylic acid. The characterization of these composites was carried out by infrared spectroscopy and XRD. Bentonite and composite charges were determined by the Zeta Potential. The prepared materials are very good adsorbents for the anionic dyes (Tion Orange and Telon Blue) and cationic (Methylene Blue and Malachite Green). The adsorption rate evolves rapidly from the first minutes of contact between the adsorbent and the cationic dyes. The composites have better adsorption compared to bentonite alone for anionic dyes, especially Telon Orange, and the same adsorption as bentonite for cationic dyes. The introduction of the polymer into the bentonite does not improve the retention for the cationic dyes studied but clearly improves the retention for the anionic dyes The composite based on the poly (acrylamide) is a very good candidate for the adsorption of the orange dye Telon and Bleu de Télon compared to composites prepared based on polyethylene glycol and acrylic polyacid. and the environment. Clays and polymers could be a new.

Key word: dyes. polymer. Bentonite Maghnia, Adsorption, DRX and Zsta Potential.

ملخص

أستخدم الأصباغ في مختلف المجالات. الأصباغ لها سمية معينة الصناعة للبشر والبيئة. يمكن أن يكون الطين والبوليمرات مجموعة جديدة من الممتزات الأقل تكلفة والأقل تلويثا للبيئة. تم تحضير خمسة مركبات على أساس من البوتونيت المغنطي الخام والمعذل والبوليمرات: بولي أكريلاميد ، بولي أكريليك حامض. تم إجراء توصيف هذه المركبات بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء و المواد المحضرة هي ممتزات جيدة جدا للأصباغ الأنيونية Zeta Potential تم تحديد الأحمال البنتونيت والمركبات من قبل . XRD. معدل الامتزاز يتطور . (Telon Orange و Ino Blue) والأصباغ الأنيونية . Malachite Green) والمحتراز يتطور . (Telon Orange . بسرعة من الدقائق الأولى من الاتصال بين الممتزات والأصباغ الكاتيونية. المركبات لها امتصاص أفضل مقارنة البنتونيت وحده ونفس الامتزاز كما البنتونيت للأصباغ الموجبة. مقدمة من البوليمر في البنتونيت لا Telon للأصباغ الأيونية ولا سيما البرتقال ونفس الامتزاز كما البنتونيت للأصباغ الموجبة. مقدمة من البوليمر في البنتونيت لا المتصاص أفضل مقارنة البنتونيت وحده ونفس الامتزاز كما البنتونيت للأصباغ الموجبة. مقدمة من البوليمر في البنتونيت لا Telon لاأصباغ الأيونية ولا سيما يحسن استبقاء الأصباغ الموجبة درس، ولكن يحسن بشكل كبير من الاحتفاظ أنيوني الأصباغ وبولي أساس مركب (الأكريلاميد) هو ويحسن استبقاء الأصباغ الموجبة درس، ولكن يحسن بشكل كبير من المحتفاظ أنيوني الأصباغ وبولي أساس مركب والكريلاميد) هو ويحسن استبقاء الأصباغ الموجبة درس، ولكن يحسن بشكل كبير من الاحتفاظ أنيوني الأصباغ وبولي أساس مركب والكريلاميد) هو ويحسن استبقاء الأصباغ المركبات المركبة على أساس المالاتوالي والموالي والموالي والموالي والوليونية ولامياس مركب والكريلاميد) هو ويحسن استبقاء الأصباغ الموجبة درس، ولكن يحسن بشكل كبير من الاحتفاظ أنيوني الأصباغ وبولي أساس مركب والكريلامين الأكريلامين الولي والمركبات والموالي والموالي والموالية والمركبات المركبات المركبة على أساس مركب والولي والموالي والموالي والموالي واليوليوني والموليوني والوليور والي الموليوني الأكريلامي واليواليوني والوليور والموليور والموليور والي الموليور والوليور والوليوريوني الوليوري والوليوريوري ألموليور والوليوليوريوريوريوريوريوريوريوريور الركريوريوريوريوريوري الموليوروريوريوولي الموليووريور والوليووروروورورووروورووووووووووو

وإمكانيات زيتا المستخلص تستخدم هذه الصناعة DRX البوليمر. بنتونيت مغنية. الامتزاز Colorants. الكلمات المفتاحية الأصباغ في مختلف المجالات. الأصباغ لديها بعض السمية لمجموعة الرجل من الممتزات