



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



UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCCEN

THÈSE LMD

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT

Spécialité: Catalyse et chimie verte

Par :

M^{lle} LESHAF Anissa

Sur le thème

**« Synthèse et caractérisation de composites
biopolymères/montmorillonite organiquement modifiée.
Application à l'adsorption de colorants »**

Soutenue publiquement le 26/12/2019 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme BEDJAOUI Lamia	Professeure	Université de Tlemcen	Présidente
Mr BOUSALEM Smain	Professeur	C.U. Ain-Temouchent	Examineur
Mr BENOSMAN A. Soufiane	Professeur	ESSAT de Tlemcen	Examineur
Mme KARA SLIMANE Soufia	Professeure	Université de Tlemcen	Examinatrice
Mr BENABADJI K. Ismet	MCA	Université de Tlemcen	Examineur
Mr BENMANSOUR Kamel	Professeur	Université de Tlemcen	Directeur de thèse

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

Remerciements

C'est avec un réel plaisir et un grand enthousiasme que je me livre à la rédaction de cette page. Bien plus que le point final de la rédaction scientifique, cette page représente une méditation sur une période relatant six années de vie très riches en évènements.

Ce travail de recherche a été réalisé au sein du Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM) à l'Université de Sciences de L'Université ABOU BEKR BELKAID –Tlemcen sous la direction de Monsieur le Professeur BERRAYAH Abdelkader. Je le remercie pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'accueillant au sein de son laboratoire.

Je remercie très sincèrement mon encadreur de ce travail Monsieur BENMANSOUR Kamal, Professeur à L'Université de Tlemcen pour sa permanente disponibilité, ses conseils pertinents, ses orientations judicieuses, sa patience et diligence, ses suggestions et critiques qui ont grandement facilité ce travail. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance, pour la confiance qu'il m'a accordée.

Je remercie vivement Madame BEDJAOUI Lamia, Professeure à l'université de Tlemcen, de m'avoir fait l'honneur de présider le Jury de ma thèse.

Je remercie aussi Madame KARA SLIMANE Soufia, Professeure à l'université de Tlemcen qui a bien voulu me faire l'honneur de juger ce travail.

Mes plus vifs remerciements vont à Monsieur BOUSALEM Smain, Professeurs au centre universitaire d'Ain Temouchent qui ont bien voulu me faire l'honneur de juger ce travail.

Je tiens à remercier également Monsieur BENOSMAN Ahmed Soufiane, Professeur à L'école supérieure en science appliquées de Tlemcen ESSAT, d'avoir l'honneur de juger mon travail de thèse.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur BENABADJI Kamel Ismet, Maitre de conférence A à L'université de Tlemcen pour l'intérêt qu'il a accordé à ce travail en acceptant de le juger.

Je remercie également tous les membres du laboratoire LRM, sans exception aucune, surtout mes ami (e)s, pour leur bonne humeur et leur soutien.

Je tiens aussi à remercier tous les membres du laboratoire de LCSCO ainsi que les membres du laboratoire de LASNABIO de l'Université de Tlemcen, sans oublier de remercier Monsieur le Docteur FEKHAR Lahcen de l'université de MARRAKECH (Maroc) pour la réalisation des images à partir du microscope électronique à balayage.

Je remercie tout particulièrement Monsieur BENABDALLAH Sid Ahmed, Ingénieur au sein du laboratoire LRM, pour son aide et sa patience avec tout le monde .Merci infiniment.

Veillez trouver dans ce travail l'expression de ma profonde reconnaissance, et de mon entier dévouement.

Un grand merci à tous...

LESHAF Anissa

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
PARTIE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
CHAPTRE I : Les colorants textiles : Généralités, impact environnementaux et méthode de traitement	
I. Généralités sur les colorants	5
I.1. Classification chimique des colorants	6
I.2. Impacts environnementaux	9
II. Procédés de dépollution	11
II.1. Méthodes biologique	12
II.2. Méthodes chimique	12
II.3. Méthode physique	12
II.3.1. Méthode de précipitation.....	12
II.3.2. Les procédés membranaires	13
II.3.3. L'adsorption.....	14
II.3.3.1. Généralité sur l'adsorption.....	14.
II.3.3.2. Cinétique d'adsorption	15
II.3.3.3 Les modèles d'isotherme.....	16
II.3.3.4. Les modèles cinétiques	17
CHAPTRE II : Les matériaux adsorbants, structures et propriétés	
I. Nanocomposites à matrice polymère.....	19
I.1. Les Argiles	19
I.1.1. Généralités	19
I.1.2. Structure cristalline des phyllosilicates	20
I.1.3. Classification des argiles	21

I.1.4.Les sméctites	21
I.1.5.La bentonite	22
I.1.6. Propriétés de la bentonite.....	24
I.2.Les argiles organophiles.....	26
I.3.Structure des nanocomposites polymère /argile	28
II.Les nanoparticules de fer zéro valent (NZVI).....	33
II.1.Synthèse de NZVI.....	34
II.1.Modification de NZVI.....	36
Références bibliographiques	38

PARTIE 2 : PARTIE EXPERIMENTALE

1. Synthèse des adsorbants

I. 1.Préparation et modification du composite CMC/OBent.....	43
I.2. Elaboration des nanoparticules de CMC-NZVI.....	43

II. Techniques de caractérisation

II.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	45
II.2. Diffractions des rayons X.....	47
II.3. Microscopie électronique à balayage	49.
II.4. Analyse granulométrique.....	51
II.5. Analyse thermogravimétrique	52
II.6. Analyse texturale (MéthodeBET).....	53
II.7 .Spectrophotomètre d'absorption UV.Visible.....	54
Références	57

PARTIE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION

CHAPTRE I : Caractérisation des composite CMC/OBent et leur application à la rétention du colorant AR42

I. 1 Caractérisation du composite	58
I.1.1.Capacité d'échange cationique CEC.....	58
I.1.2.Infrarouge à transformée de Fourier.....	58
I.1.3.Diffraction des Rayons X.....	62
I.1.4.Analyse thermogravimétrique.....	62
I.1.5.Microscopie électronique à Balayage.....	64
I.1.6.Analyse texturale	65
I.2.Adsorption du colorant AR42 par le CMC/OBent	67
I.2.1.Caractéristiques du AR42.....	67
I.2.2.Optimisation des paramètres d'adsorption	68
a) Effet du rapport massique	69
b).Effet du pH	70
c) Concentration initiale en colorant	71
d). Effet de la température	72
I.3.Etude thermodynamique	73
I.4.Modélisation des résultats d'adsorption	75
I.4.1.Modélisation de l'isotherme d'adsorption	75
I.4.2.Modélisation de la cinétique.....	78
Conclusion	82
Références.....	83

CHAPTRE II : Caractérisation des nanoparticules CMC-NZVI et leur application a la rétention du colorant AR42.

II.1. caractérisations du composite CMC-NZVI	85
--	----

II.1.1.Analyse granulométrique	85
II.1.2.Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier	86
II.1.3.Diffractions des rayons X.....	88
II.1.4.Analyse thermogravimétrique	89
II.1.5.Microscopie électronique à balayage	90
II.1.6.Analyse texturale	92
II.2.Elimination du colorant AR42 par les nanoparticules CMC-NZVI.....	93
II.2.1.Effet de la masse du CMC-NZV.....	96
II.2.2.Effet du pH	97
II.2.3.Effet du temps de contact.....	96
II.2.4 .Effet de température.....	97
II.3 .Paramètres thermodynamiques	97
II.4.Modélisation des résultats d'adsorption.....	98
II.4.1.Modélisation de l'isotherme d'adsorption.....	98
II.4.2.Modélisation de la cinétique	101
Conclusion	104
Références	105
Conclusion générale.....	106

Liste des abréviations

Bent-Na⁺ : bentonite sodique

CTAB : Bromure de cetyltriméthylammonium

OBent : bentonite modifiée organiquement par CTAB

CMC : le carboxyméthylcellulose

NZVI : nanoparticule de fer zéro valent

CMC-NZVI : nanoparticules de fer zéro valent stabilisées par le carboxyméthylcellulose

ATG : Analyse thermogravimétrique

BET : Brunauer-Emmet-Teller, méthode de calcul de la surface spécifique à partir d'isotherme d'adsorption

DRX : Diffraction des rayons X en poudre

FTIR : Infra-rouge à transformé de Fourier

MEB : Microscopie électronique à balayage

La problématique de l'environnement fait désormais partie intégrante des stratégies de développement conçues et mises en œuvre dans chaque pays au niveau national comme au niveau sectoriel.

En Algérie, la situation en matière de dégradation de l'environnement constitue des menaces tangibles contre les ressources naturelles et la santé publique. Depuis l'indépendance, l'Algérie a investi considérablement dans les différents secteurs économiques. Malheureusement, ces derniers ne bénéficièrent d'aucune stratégie qui permet la création d'un harmonieux équilibre avec la nature. L'essor industriel qui a amélioré le mode de consommation et l'augmentation exponentielle de la population, sont parmi les facteurs qui ont amplifié la crise environnementale. Ceci a contribué, d'une part, à surexploiter les ressources naturelles, et d'autre part, à une augmentation substantielle des déchets.

Les rejets de l'industrie du textile constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine, en particulier les différents colorants qui sont utilisés en excès pour améliorer la teinture. De ce fait, les eaux de rejets se trouvent fortement concentrées en colorants dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement.

Dans cette optique, plusieurs procédés ont été utilisés tels que la coagulation-floculation, l'adsorption sur charbon actif et tout dernièrement l'électrocoagulation entre autres, se sont révélées efficaces, mais dans la plupart des cas, très onéreux.

L'utilisation des ressources naturelles en tant que matière première pour l'élaboration de matériaux composites est d'un grand intérêt, de point de vue économique et écologique. Ce sujet suscite un intérêt croissant grâce à la substitution de matières premières pétrochimiques par des biomatériaux plus disponibles à base de polysaccharides, de matières carbonées, d'espèces végétales naturelles et d'huiles animales. Une tendance actuelle dans le domaine des matériaux est basée sur la combinaison des polymères naturels avec des matières inorganiques solides. Ce champ de recherche spécifique est particulièrement intéressant car la combinaison des produits organiques et inorganiques dans le même matériau apporte de nombreuses propriétés remarquables en termes de stabilité, d'accessibilité ainsi qu'une amélioration de la réactivité. Dans ce sens, le carboxyméthylcellulose

(polysaccharide) et l'argile (une matrice solide inorganique) constituent des candidats idéaux pour la combinaison d'antagonistes : matériau organique et inorganique.

Un autre axe de recherche qui a sollicité un grand intérêt ces dernières années par plusieurs chercheurs scientifiques est l'utilisation des nanomatériaux qui présentent une série de propriétés telles que l'effet de taille, l'effet de surface et la capacité d'adsorption.

Les systèmes à l'échelle nanométrique sont utilisés dans divers domaines : santé, médecine, environnement, textiles cosmétique ...

Dans ce contexte, les nanoparticules de fer zéro valent (NZVI) ont été utilisées pour le traitement des eaux usées et pour la décontamination des sols.

Les propriétés hautement réactives et magnétiques du NZVI provoquent son agglomération rapide, ce qui réduit la mobilité des particules et diminue leur réactivité. Pour surmonter les forces attractives entre les particules, des composés stabilisants peuvent être ajoutés à la solution de particules au cours de la synthèse. Les stabilisants utilisent couramment un empêchement électrostatique et stérique pour maintenir les particules petites et en suspension dans la solution. L'obstacle électrostatique agit en créant une couche chargée, autour de chaque particule, qui surmontera les forces attractives entre les particules et entraînera une répulsion entre elles. Les composés assurant la stabilisation stérique créent une couche protectrice entre les particules qui neutralise leurs forces d'attraction en créant une distance entre les particules.

Afin d'éviter l'agglomération, divers stabilisants ont été utilisés tels que les thiols, les acides carboxyliques, la silice, les surfactants, les polymères, certains polysaccharides hydrosolubles, les copolymères d'acides acryliques et l'acide vinylsulfonique.

Une stratégie de stabilisation des nanoparticules de fer zéro valent utilisant des polysaccharides à faible coût, présente plusieurs avantages. En effet, ces macromolécules polyhydroxylées et / ou polycarboxylées possèdent des propriétés importantes, qui peuvent s'avérer être très utiles pour stabiliser les nanoparticules NZVI.

Tout d'abord, ils peuvent servir comme capsules pour les nanoparticules NZVI afin d'éviter leur agglomération. De plus, ils sont beaucoup moins chers que d'autres stabilisants testés jusqu'à présent. Et enfin, ils sont respectueux de l'environnement et biodégradables.

Cette étude a pour but d'éliminer un colorant azoïque, l'AR42, existant dans les rejets industriels en utilisant deux matériaux adsorbants.

Le premier matériau est à base, d'une part, d'une argile largement utilisée dans plusieurs secteurs industriels : la bentonite et d'autre part d'un dérivé cellulosique biocompatible et biodégradable: le carboxyméthylcellulose.

La bentonite est modifiée organiquement par un surfactant afin de la rendre compatible avec le polymère organique.

Le second matériau est constitué de nanoparticules de fer zéro valent connues pour leur grande surface spécifique et leur réactivité élevée. Pour éviter leur agglomération, elles sont stabilisées par le carboxyméthylcellulose.

La présente thèse est structurée en trois grandes parties :

La première partie « Partie bibliographique » est subdivisée en deux chapitres :

-Le premier chapitre comporte quelques notions générales sur les colorants et leurs impacts environnementaux ainsi que les différentes techniques de leur traitement.

- Le second chapitre donne un aperçu général sur les matériaux adsorbants utilisés dans cette étude, à savoir, les argiles, et plus particulièrement, la bentonite et les nanoparticules de fer zéro valent.

La deuxième partie de ce travail « Partie expérimentale » présente les méthodes d'élaboration et de caractérisation des matériaux adsorbants.

La troisième partie « Résultats et discussion » est composée de deux chapitres :

-Le premier chapitre comporte les résultats des différentes méthodes de caractérisation des matériaux argileux modifiés et leur application à la rétention du colorant AR42

- Le deuxième chapitre est focalisé sur la caractérisation des nanoparticules de fer zéro valent stabilisées par le CMC et leur application à l'élimination du colorant précédent.

Enfin nous terminons par une conclusion générale regroupant les principaux résultats expérimentaux.

Chapitre I

Les colorants textiles : Généralités, impacts environnementaux et méthode de traitement

Aujourd'hui, l'industrie des colorants constitue un secteur capital de la chimie moderne. Depuis quelques décennies, l'industrie alimentaire mondiale utilise une quantité de plus en plus importante de colorants naturels ou artificiels [1].

Du point de vue application, il faut signaler que si l'industrie de fibres textiles naturelles ou synthétiques, consomme la grande partie des colorants fabriqués dans le monde, les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne.

La production mondiale est estimée à 700.000 tonnes/an, dont 140.000 sont rejetés dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et confection. Ces rejets sont toxiques pour la plupart des organismes vivants [2].

I. Généralités sur les colorants

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété, résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des textiles sur lesquels ils sont appliqués: résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). D'après Witt [3], la transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores, la molécule

colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre les niveaux d'énergie propres à chaque molécule. D'une manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc) (Tableau 1).

Tableau 1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante [4].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NH ₂)
Nitroso (-N=O)	Amine secondaire (-NHR)
Carbonyle (>C=O)	Amine tertièrè (-NR ₂)
Vinyl (-NH=NH-)	Hydroxy (-OH)
Nitro (-NO ₂)	Alkoxy(-OR)
Thiocarbonyle (>C=S)	Donneur d'électrons (-Cl)

I.1. Classification des colorants

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles, sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

I.1. 1.Classification chimique des colorants

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [5].

- Colorants azoïques

Ils ont pour chromophore le groupe -N=N-. Suivant le nombre de chromophores azoïques rencontrés dans la molécule on distingue les mono-azoïques, les bisazoïques

et les polyazoïques. La classe de ces colorants est très développée et elle comporte plus de 1000 produits commercialisés et représente 50% environ de la production mondiale de colorants [5].

- Colorants anthraquinoniques

Ils représentent, après les colorants azoïques, le plus important groupe de matières colorantes. Avec leurs nuances bleue et turquoise ils complètent les colorants azoïques jaunes et rouges. La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle $>C=O$ sur un noyau quinonique qui est le chromogène [5].

- Colorants indigoïdes

Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo servant principalement à la coloration des jeans, de formule chimique $C_{16}H_{10}N_2O_2$.

I.1. 2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation ; celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant - substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. Il y a différentes catégories tinctoriales définies, cette fois, par les auxochromes [6].

- **Les colorants acides ou anioniques** : ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates. Ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant - fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles [6].

- **Les colorants basiques ou cationiques** : sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. Ces colorants ont bénéficié

d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [6].

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

- **Les colorants directs** contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres (Figure 1). Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.

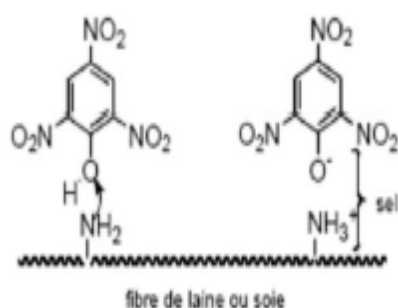


Figure 1: Comportement du colorant direct en présence des fibres

-**Les colorants à mordants** contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile (Figure 2)

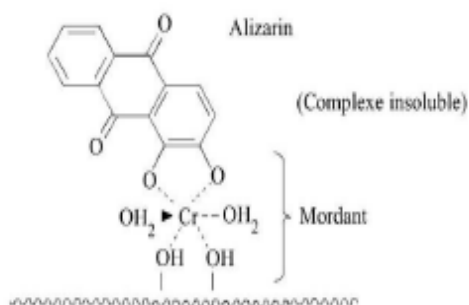


Figure 2: Comportement du colorant à mordant en présence du textile.

-**Les colorants réactifs** contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [6].

-**Les colorants développés ou azoïques insolubles** sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol. Les précurseurs de la molécule, suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres, sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation, entraîne le développement immédiat du colorant azoïque [6].

- **Les colorants dispersés** sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de se diffuser dans les fibres synthétiques et de s'y fixer.

I.2 .Impacts environnementaux

Le principal problème environnemental qui se pose dans l'industrie textile est celui des quantités d'eau rejetées et de leur charge chimique. Les autres questions importantes sont la consommation énergétique, les émissions dans l'atmosphère, les déchets solides et les odeurs qui peuvent représenter des nuisances significatives dans certains traitements.

Les émissions dans l'atmosphère sont habituellement captées à la source. Comme elles sont contrôlées depuis longtemps dans différents pays, on dispose de bonnes données historiques sur les rejets atmosphériques pour chaque procédé spécifique, mais ce n'est pas le cas pour les émissions dans l'eau. En effet, les flux provenant des différents procédés sont mélangés et donnent un effluent final dont les caractéristiques résultent d'une combinaison complexe de mise en œuvre et des types de produits chimiques et d'adjuvants utilisés.

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

-**Eutrophisation** : Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur

prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

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

- **Couleur, turbidité, odeur** : L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott et coll.[9] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'oeil humain à partir de 5×10^{-6} g.l⁻¹. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques (Figure 3).

- **Persistance** : Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradation biologique naturelle. Cette persistance est due principalement à leur réactivité chimique:

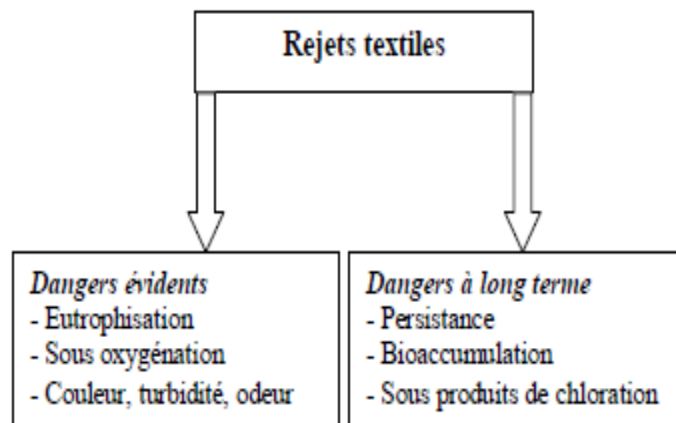


Figure 3: Dangers des rejets textiles

- **Bioaccumulation** : Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des

teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau [7].

-Sous produits de chloration (SPD): Le chlore utilisé pour éliminer les micro-organismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes pouvant atteindre plusieurs centaines de mg l⁻¹. Les SPD sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [7].

II. Procédés de dépollution

Le secteur textile produit de grandes quantités d'effluents colorés et toxiques pour l'environnement et ces effluents deviennent un problème majeur pour ce secteur.

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

Les techniques de décoloration intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles et se divisent en trois types :

- **Physique**

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

- **Chimique**

- Oxydation en phase liquide (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂),
- Réduction (Na₂S₂O₂),
- Méthode complexométrique,
- Echange d'ions (résine échangeuse d'ions).

- **Biologique**

- Traitement aérobie,
- Traitement anaérobie.

II. 1.Méthodes biologiques

Par épuration biologique des eaux, on entend la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les microorganismes. Les procédés biologiques se partagent en deux catégories : Les traitements aérobies en présence d'oxygène et anaérobies sans oxygène.

Les méthodes de bio-traitement conventionnelles sont sans effet sur la plupart des colorants synthétiques à cause de leur structure polyaromatique complexe et leur nature réfractaire. Venceslau et coll. [30] ont estimé à seulement 10-20 % la réduction de coloration par les procédés biologiques.

II.2. Méthodes chimiques

Les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour le traitement des composés organiques dangereux présents en faibles concentrations, en prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante, pour le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation, en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique [31]. Les deux réactifs les plus souvent cités pour ce type de traitement sont l'eau oxygénée H_2O_2 et le chlore. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie [32]. Mais l'oxydation seule par H_2O_2 n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant. Hamada et coll. [33] ont proposé de traiter les colorants azoïques par l'hypochlorure de sodium. Cependant, si la molécule initiale est détruite, les halogènes sont susceptibles de former des trihalométhanés comme sous-produits de dégradation lesquels sont cancérigènes pour l'homme [34].

II. 3. Méthodes physiques

II.3.1.Méthode de précipitation : (coagulation – floculation)

Sous le terme de coagulation–floculation, on entend tous les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Les flocs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun (sulfate d'Aluminium) donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et soufrés, mais sont

totalelement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [35]. Par ailleurs, la coagulation–floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. Par ailleurs, d'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé: leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires. Plusieurs travaux relatifs au traitement des rejets liquides des teintureries textiles contenant des colorants azoïques sulfonés ont été publiés. Les procédés employés pour leur élimination font généralement appel aux techniques de floculation, coagulation [36-37].

II.3.2. Les procédés membranaires

Ces procédés incluent la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse. Dans ces procédés l'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques. Parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques [38], mais l'osmose inverse reste la plus répandue [39]. La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une "membrane écran" [40]. Ces procédés limités dans leurs applications, nécessitent des investissements importants en capitaux [40] et le retraitement du concentré est jusqu'à 6 fois plus cher que celui de l'effluent originel.

Souvent, plusieurs techniques sont utilisées en série de manière à traiter plusieurs types de polluants sur une même chaîne ou rendre le contaminant compatible avec la méthode de traitement choisie.

Parmi ces techniques, l'adsorption sur laquelle repose cette étude, a montré de grandes capacités de dépollution des eaux usées, surtout industrielles, elle est aussi très simple et performante pour l'élimination des matériaux organiques et inorganiques. Cependant son efficacité dépend beaucoup de la nature du support utilisé comme adsorbant, particulièrement en ce qui concerne son coût, sa disponibilité, sa régénération ,etc... Elle reste donc toujours une procédure fiable pour l'enlèvement des substances toxiques des eaux usées.

Par conséquent tous ces facteurs ont stimulé un grand nombre de travaux de recherche

où l'objectif est le développement ou l'amélioration des capacités d'adsorption de supports solides

II.3.3. L'adsorption

L'adsorption est un moyen répandu pour assurer la séparation des polluants des effluents. De nombreux types de matériaux actifs et de procédés industriels les utilisant ont été testés, principalement en vue d'améliorer la capacité d'adsorption ou les coûts de préparation ou d'utilisation d'adsorbant.

II.3.3.1. Généralité sur l'adsorption

L'adsorption est un procédé de traitement pour éliminer les composés toxiques présents dans l'air et l'eau qui sont nocifs dans notre environnement. Au cours de ce processus les molécules gazeuses ou liquides (adsorbat) viennent se fixer à la surface de solide (adsorbant) dans lequel on a un transfert de matière vers le solide [11]

Selon la nature des interactions qui retiennent l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant, l'adsorption peut être classée en deux familles

- L'adsorption physique (physisorption) qui met en jeu des liaisons faibles, du type de Van der Waals entre les espèces chimiques adsorbées et l'adsorbant. Elle est en général réversible et l'équilibre est obtenu lorsque les vitesses d'adsorption et de désorption sont égales. L'adsorption physique est favorisée par une baisse de la température. [12]
- L'adsorption chimique (chimisorption) qui met en jeu des énergies de liaison importantes, du type liaisons covalentes, ioniques ou métalliques entre les espèces chimiques adsorbées et l'adsorbant. Elle s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. Elle est souvent irréversible (ou difficilement réversible). Comme elle nécessite la formation d'interactions de forte énergie et à courte distance, la chimisorption engendre la formation d'une couche monomoléculaire. [13]

Le tableau suivant résume les principales différences entre l'adsorption physique et chimique [14] :

Tableau 2: Principales différences entre l'adsorption physique et chimique

Propriétés	Adsorption chimique	Adsorption physique
Type de liaison	Liaison chimique	Liaison de Van der waals
Température de processus	Plus élevé que la température d'ébullition de l'adsorbat	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbat
Cinétique	Très lente	Rapide, indépendante de la température
Désorption	Difficile	facile
Type de formation	Formation en monocouche	Formation en multicouches et monocouches
Energie mise en jeu	élevée	Faible

II.3.3.2. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact entre l'adsorbant et adsorbat, alors l'étude cinétique de processus d'adsorption présente un intérêt pratique considérable, il donne des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide (adsorbat) à la phase solide (adsorbant) .

La quantité de soluté adsorbée est calculée à l'aide de l'équation:

$$q_t = (C_0 - C_e)V/m \quad (1)$$

Avec :

q_t : quantité adsorbée (mg g^{-1}) ;

V : volume de la solution (l) ;

m : masse d'adsorbant (g) ;

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat (mg l^{-1});

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

II.3.3.3. Les modèles d'isotherme

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption, et de nombreux modèles sont développés pour caractériser les processus impliqués. L'approche la plus fréquemment employée consiste à mesurer les isothermes d'adsorption.

Les modèles les plus répandus sont décrits dans la littérature sont les suivants :

Le modèle de Langmuir

Ce modèle rend compte de l'équilibre thermodynamique entre la quantité adsorbée et les concentrations libres du couple adsorbat/adsorbant. Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes [15] :

L'adsorption maximale correspond à un recouvrement monocouche de la surface de l'adsorbant,

- les sites d'adsorption sont homogènes avec une énergie d'adsorption constante quelle que soit la quantité adsorbée,
- les molécules adsorbées ne présentent pas d'interactions entre elles.

L'équation de Langmuir s'écrit :

$$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

Où

C_e : la concentration du soluté à l'équilibre en solution (mol.L^{-1} ou g.L^{-1})

q_e : la capacité de l'adsorption à l'équilibre (mg.g^{-1})

q_m : la capacité maximale d'adsorption (mol.L^{-1} ou g.g^{-1})

K_L : la constante d'équilibre (L.mol^{-1} ou L.g^{-1})

Le modèle de Freundlich

L'équation empirique de Freundlich (Freundlich 1906) [16] est traduite par une variation des énergies d'adsorption avec la quantité adsorbée. Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites d'adsorption. Contrairement au modèle de Langmuir, l'équation de Freundlich ne prévoit pas de limite supérieure à l'adsorption ce qui restreint son application aux milieux dilués. En revanche, ce modèle admet l'existence d'interaction entre les molécules adsorbées. L'équation de Freundlich s'écrit :

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (3)$$

Où K_F (mg/g) et $n_F > 1$ (sans unité) sont les constantes de Freundlich.

II.3.3.4. Les modèles cinétiques

De nombreux modèles ont été utilisés pour décrire les données expérimentales de l'adsorption au cours du temps mais une grande majorité se base traditionnellement sur des modèles réactionnels de premier ordre ou de second ordre par rapport à la quantité de soluté fixée. Ces modèles sont particulièrement utiles pour leur facilité d'emploi et leur bonne capacité à décrire l'expérience

Le modèle cinétique de pseudo premier ordre

Lagergren, propose un modèle d'ordre 1 basé sur une relation linéaire entre la quantité de soluté fixé à la surface du matériau en fonction du temps [17]. De nombreux auteurs ont utilisé ce modèle cinétique irréversible pour décrire l'adsorption de solutés organiques et inorganiques sur des surfaces solides hétérogènes

L'expression de la vitesse dépend directement de la quantité adsorbée q_t , soit :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (4)$$

Où :

k_1 constante cinétique de pseudo premier ordre (min^{-1}),

q_t capacité d'adsorption au temps t (mg.g^{-1}),

q_e capacité d'adsorption à l'équilibre (mg.g^{-1}),

et t temps (min).

Le modèle cinétique du pseudo deuxième ordre

Le modèle cinétique du deuxième ordre ou modèle de Ho et MC Kay [18] peut être exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

Avec :

k_2 constante cinétique de pseudo deuxième ordre (min^{-1}),

q_t capacité d'adsorption au temps t (mg.g^{-1}),

q_e capacité d'adsorption à l'équilibre (mg.g^{-1}),

t temps (min).

Chapitre II

Les matériaux adsorbants, structures et propriétés

I. Nanocomposites à matrice polymère

Au cours des 20 dernières années, une attention très particulière a été portée sur la synthèse de nanocomposites à matrice polymère [19-20] Ils constituent une classe de matériaux émergente aux propriétés prometteuses [21] notamment en termes de propriétés mécaniques [22] , propriétés barrières [23] , stabilité thermique [24] ,retardateurs de flamme [25] ,matériaux à module d'élasticité élevé[26] Ceci est dû essentiellement à la très grande surface d'interaction entre la matrice polymère et le nanorenfort et à la morphologie de l'ensemble.

Parmi les différents nanorenforts décrits dans la littérature, les argiles ont sollicité un grand intérêt pour l'élaboration de nanocomposites. Les argiles (phyllosilicates) constituent des renforts idéaux pour les polymères et cela essentiellement grâce à leur surface de contact très élevée [11]. Les nanocomposites lamellaires sont aussi des systèmes très prometteurs pour de nouvelles applications technologiques comme dans les domaines de l'aérospatial, l'automobile, la biotechnologie, l'électronique, l'énergie, la médecine et l'industrie optique[28].Il a été établi que des améliorations considérables des propriétés physiques telles que la résistance et le module de traction, la température de distorsion thermique et la perméabilité aux gaz peuvent être obtenues par addition d'une faible fraction d'argile à la matrice polymère et cela sans nuire à l'homogénéité optique du matériau[29].

I.1. Les argiles

I.1.1 Généralités :

L'argile est une matière utilisée depuis longtemps dans les différentes activités de la vie humaine .Le mot argile provient du mot grec « argo » ou latin « argilo » qui veut dire blanc

Les argiles sont des roches constituées d'une variété des minéraux très fins, plus ou moins bien définis et dans la forme est généralement aplatie. Ils sont constitués par des minéraux spécifiques dits argileux, mais on trouve aussi des espèces dont les

plus fréquentes sont la silice, les silicates non phyliteux, des oxydes, des hydroxydes cristallisés ou amorphes et des carbonates [30].

Les minéraux argileux sont surtout des silicates d'alumine dont la forme cristallographique se traduit par l'existence d'empilement des feuillets ou agrégats fibreux dont la dimension moyennes est de 2μ environ [14].

Ils possèdent aussi certaines caractéristiques qui les distinguent en tant que groupe. L'analyse chimique montre que l'argile est composée essentiellement de silice, d'alumine, d'eau et souvent de quantités non négligeables de fer, de magnésium et de faibles quantités de sodium et de potassium. La grande superficie et la réactivité chimique sont les caractéristiques les plus importantes des argiles citées dans la bibliographie [31].

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échange des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie. Ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles [32].

I.1.2. Structure cristalline des phyllosilicates

Les phyllosilicates sont des silicates dans lesquels les tétraèdres de SiO_4 forment des feuillets infinis bi-dimensionnels. Les phyllosilicates sont également appelés plus simplement silicates lamellaires. Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques représenté sur la figure 1.

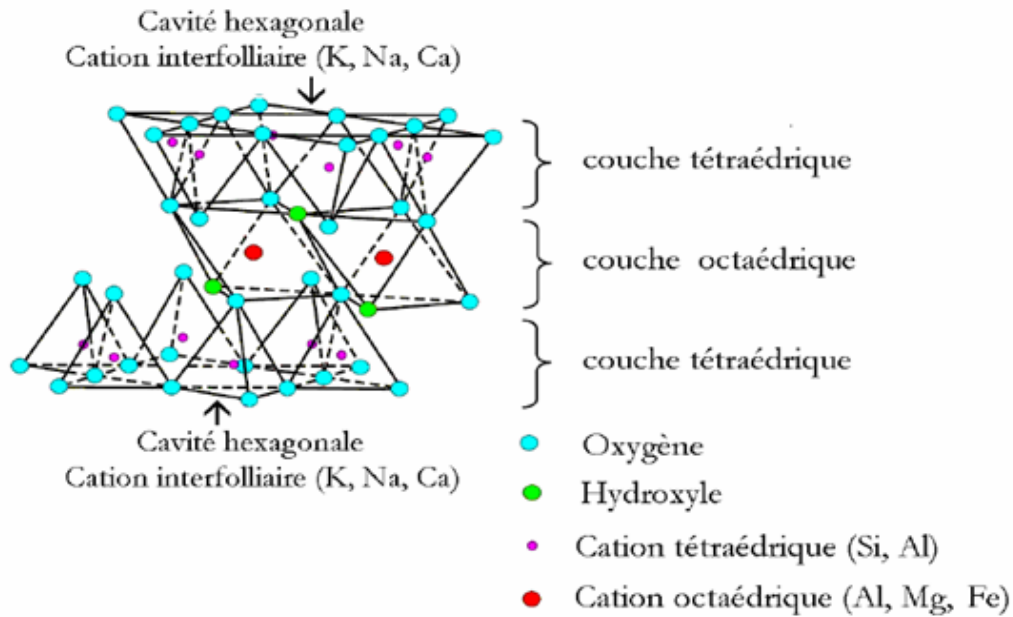


Figure 1 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1 [6]

I.1.3. Classification des argiles

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi trois groupes [7] :

- *Minéraux à 7 Å* : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å. C'est la famille des kaolinites.
- *Minéraux à 10 Å a 15 Å* : Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å. C'est la famille des smectites
- *Minéraux à 14 Å* : Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires. C'est la famille des chlorites.

Parmi l'ensemble des argiles, la famille des smectites est la plus importante pour les applications de l'adsorption.

I.1.4. Les smectites

Ce sont des phyllosilicates constitués de deux couches tétraédriques séparées par une couche octaédrique. L'épaisseur totale du feuillet et l'épaisseur interfoliaire associée est d'environ 14 Å [41]. Les minéraux les plus importants de cette famille sont la bentonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite [42]. Les smectites portent une

charge négative à la surface, neutralisée par des cations dits compensateurs, la principale origine de cette charge de surface provient de substitutions isomorphiques résultant du remplacement des cations métalliques du réseau par des cations de la même taille mais de charge inférieure (la plus fréquente est la substitution d' Al^{3+} par Mg^{2+}). Ces charges entre les feuillets sont responsables à 80% de la capacité d'échange cationique (CEC) [43].

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

Parmi la gamme des argiles recensées, la bentonite est le minéral le plus fréquemment exploité dans la réalisation des nanocomposites polymère/argile.

I.1.5. La bentonite

Parmi toutes les phyllosilicates existants, la bentonite 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 Benton dans le Wyoming aux États-Unis.

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest Algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [10]. La bentonite possède non seulement une surface spécifique élevée (700-800 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), mais aussi une structure formée d'un empilement régulier de feuillets de phyllosilicates.

La structure de la bentonite qui est de couleur blanche a été définitivement établie à partir des travaux de Hofmant Endel et Wilm Marchal [11], le feuillet représenté dans la figure 2 est constitué de deux couches de tétraèdres centrées sur le silicium entre les quelles se trouve une couche octaédrique centrée sur l'aluminium. Deux couches sont séparées par l'espace interfoliaire (notée d_{001}) dont l'épaisseur est de l'ordre de 14Å, épaisseur qui peut varier selon la teneur en eau [12].

Les feuillets sont maintenus entre eux par des forces de Van Der Waals régies par les interactions entre les cations interfoliaires et les charges négatives portées par la surface des feuillets.

La formule générale de la maille élémentaire de la bentonite est :



où

M : représente les cations échangeables, VI : désigne la couche octaédrique,

IV : désigne la couche tétraédrique.

Les valeurs moyennes de la projection horizontale de la maille d'une bentonite sont :

$$a = 5,2 \text{ \AA} ; 8,8 \text{ \AA} \leq b \leq 9,2 \text{ \AA} \text{ et } 95^\circ \leq \beta \leq 100^\circ$$

L'étude de la structure de la bentonite a fait l'objet de plusieurs déterminations, une seule hypothèse a été retenue, celle d'Hoffman [37], Hendricks [38] et Marsh [39]. La bentonite est un aluminosilicate phyllosique, c'est une smectite avec des feuillets élémentaires de type (2:1) séparés par des molécules d'eau (figure 2).

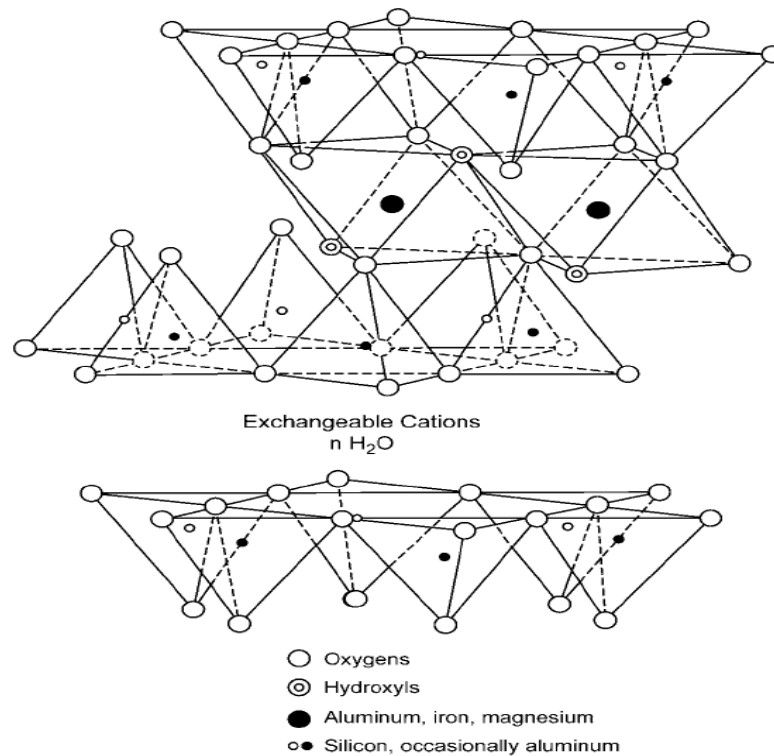


Figure 2 : Structure de la bentonite

Le cristal est constitué par une couche médiane d'ions de silicium situé à l'extérieur d'un tétraèdre dont le sommet est occupé par des atomes d'oxygène.

Les ions aluminium sont situés à l'intérieur d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par quatre atomes d'oxygène et deux ions hydroxyles.

Différents auteurs ont mis en évidence trois niveaux d'organisation dans les systèmes argileux, particulièrement les bentonites. La figure 3 présente trois différents niveaux d'organisation caractéristique de cette structure multi-échelle de la bentonite.

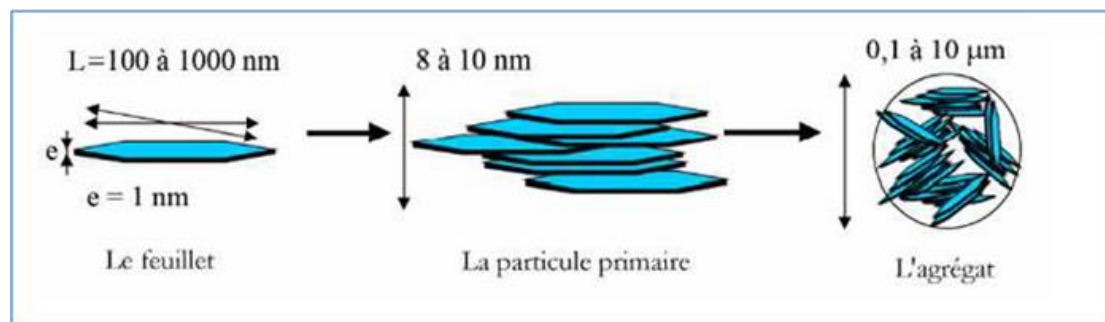


Figure 3: Structure multi-échelle de la bentonite [40].

Le feuillet est l'unité de base dans la structure de la bentonite. Il présente une épaisseur d'environ un nanomètre et d'une dimension latérale qui varie entre 200 et 1000 nm. L'empilement de plusieurs feuillets parallèles constitue la particule primaire; son épaisseur est de l'ordre de 8 à 10 nm. L'ensemble des particules primaires constitue un agrégat dont la taille varie entre 0.1 et 10 μm .

I.1.6. Propriétés de la bentonite

a. La surface spécifique

Les argiles sont largement utilisées comme des adsorbants à cause de leur grande surface spécifique [43], qui comprend la somme de deux surfaces, l'une externe comprise entre les particules et l'autre interne correspondant à l'espace interfoliaire.

L'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de gonflement plus élevé.

b. Propriétés de gonflement

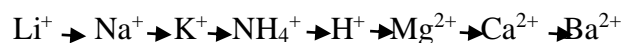
Parmi les propriétés les plus importantes de la bentonite est son gonflement dans l'eau, en formant une masse visqueuse. Pour qu'une argile soit vraiment une bentonite au sens commercial du terme, elle doit au moins se gonfler cinq fois l'équivalent de son volume au contact de l'eau. L'adsorption de l'eau par la bentonite est un processus exothermique qui se traduit par la formation des liaisons d'hydrogène entre les molécules d'eau et les groupements hydroxyles de la bentonite et l'hydratation des cations échangeables [43]. Ce gonflement est un processus réversible. Cela veut dire qu'une bentonite gonflée après son séchage à des températures modérées pourra réadsorber l'eau à condition que l'eau adsorbée soit pure et ne contient pas d'impuretés. D'autres auteurs ont montré que la présence de certains métaux ou cations ayant un grand rayon ionique pouvaient diminuer le gonflement interfoliaire [45-46].

c. Capacité d'échange cationique

Une des propriétés les plus anciennement connues des argiles est leur aptitude à retenir des cations. Ces propriétés d'échange sont liées à la structure des minéraux argileux, en particulier, à l'existence d'espaces interfoliaires entre les feuillets.

Les argiles peuvent fixer pratiquement tous les cations ; d'une manière générale, l'affinité des argiles pour ces cations est d'autant plus grande que leur valence et leur masse molaire est plus élevée.

Les cations courants peuvent être classés par affinité croissante de la façon suivante :



Dans le cas de la bentonite, les cations compensateurs ont la propriété d'être échangeables par d'autres cations du milieu dans lequel se trouve l'argile. Cette propriété est quantifiée par la capacité d'échange cationique.

La capacité d'échange cationique représente la quantité de cations qu'une argile est susceptible de retenir ; elle s'exprime en milliéquivalents pour 100 g d'argile. Pour la bentonite la CEC varie de 80 à 120 meq/ 100g [40].

I.2. Les argiles organophiles

Les argiles organophiles sont préparées par la substitution des cations inorganiques compensateurs, qui se trouvent naturellement dans l'espace interfoliaire par des cations organiques contenant une longue chaîne alkyle (des surfactants). Au cours d'échange cationique, les propriétés de surface d'argile se transforment du caractère hydrophile au caractère hydrophobe et l'affinité envers les molécules organiques devient plus grande. En outre, les cations du surfactant possèdent une taille beaucoup plus grande que celle des ions alcalins présents initialement dans l'espace interfoliaire et par conséquent vont occuper un espace plus grand. L'écartement des feuillets va accroître considérablement l'espace interfoliaire. Les tensioactifs possèdent une chaîne aliphatique apolaire et une tête polaire hydrophiles. Lors de l'échange cationique, la tête polaire du surfactant s'accroche à la surface laissant la queue organique plus libre, ce qui conduit à l'augmentation de la distance interfoliaire (Figure 4)



Figure 4 : La procédure de modification de la bentonite par CTAB [47].

Les sels d'alkylammonium quaternaires, tels que le CTAB, sont les tensioactifs cationiques les plus utilisés pour préparer des argiles organiquement modifiées [48] (Figure 5)

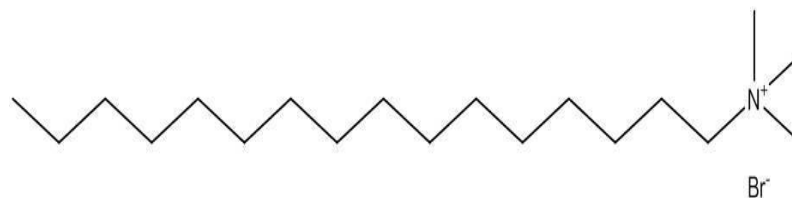


Figure 5 : Structure chimique de CTAB

Les orientations des chaînes organiques dans les minéraux argileux ont été décrites initialement par Lagaly et Weiss [49]. En fonction de la charge de la couche du minéral argileux et de la longueur de chaîne alkyle, différentes dispositions organiques des molécules entre les couches peuvent être formées. Comme illustré dans la figure 6, les ions organiques peuvent se trouver à la surface du silicate en tant que monocouche ou bicouche, suivant un arrangement pseudotrimoléculaire ou de type paraffinique.

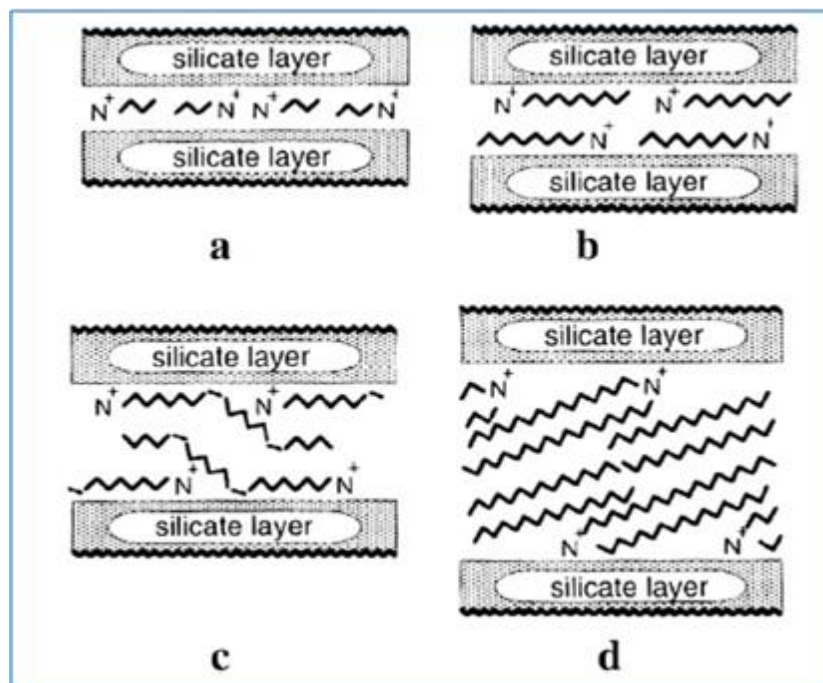


Figure 6 : Orientation des ions alkylammonium au sein des galeries interfoliaires a) monocouche b) bicouche c) arrangement pseudotrimoléculaires et d) arrangement paraffinique [49].

I.3 Structure des nanocomposites polymère /argile

Malgré le traitement et la modification organophile de la surface d'argile, la dispersion des feuillets phyllosilicates dans un polymère, dans le but d'augmenter leur surface spécifique, n'est pas facile à réaliser. La nature du cation organique intercalé, la nature de la matrice polymère ainsi que la méthode et les conditions de préparation sont des paramètres cruciaux dans l'état de dispersion de la bentonite au sein de la matrice polymère. De ce fait, lors de l'élaboration des systèmes polymère/argile, il est possible d'obtenir trois morphologies distinctes du nanocomposite final : soit un composite conventionnel, soit une structure intercalée ou encore une structure exfoliée [50].

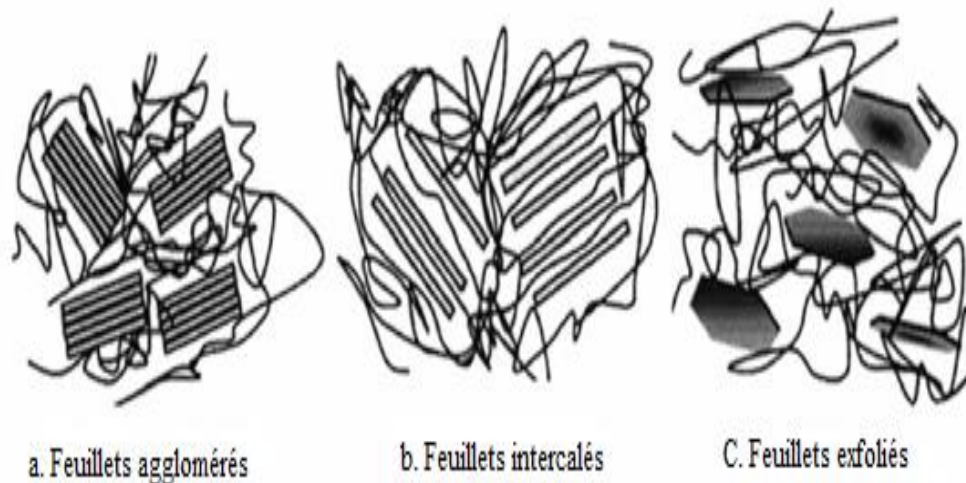


Figure 7 : Différents états de dispersion schématisant les différentes structures possibles des nanocomposites polymère/argile

- Composite conventionnel (Figure 7.a) : Dans lequel le polymère ne s'insère pas entre les feuillets, et les feuillets demeurent sous forme d'agrégats dispersés dans le polymère. Dans tel cas, l'ajout de l'argile joue un rôle quasi-inexistant, surtout à faible taux de charge.
- Nanocomposite intercalé (Figure 7.b) : Dans lequel une partie du polymère est intercalée entre les feuillets avec une légère augmentation de la distance interfoliaire tout en gardant une régularité dans l'empilement des feuillets.
- Nanocomposite exfolié (Figure 7.c) : Dans lequel les feuillets sont complètement dispersés au sein de la matrice polymère.

L'utilisation des ressources naturelles en tant que matière première pour l'élaboration de matériaux composites est d'un grand intérêt, de point de vue économique et écologique. Ce sujet suscite un intérêt croissant grâce à la substitution de matières premières pétrochimiques par des biomatériaux plus disponibles à base de polysaccharides, de matières carbonées, d'espèces végétales naturelles et d'huiles animales. Ce champ de recherche spécifique est particulièrement intéressant car la combinaison des produits organiques et inorganiques dans le même matériau apporte de nombreuses propriétés remarquables en termes de stabilité, d'accessibilité ainsi qu'une amélioration de la réactivité [19].

Le tableau 3 résume quelques travaux réalisés récemment, dans le but de la rétention de polluants organiques et inorganiques utilisant des nanocomposites polysaccharide/argile.

Etude bibliographique

Auteurs	Adsorbant	Adsorbat	Conditions opératoires	Capacité d'adsorption
L.Wang et coll. [80]	Chitosane /Montmorillonite	rouge de congo (RG)	[RG]=400 mg/L V _{RG} =25 ml pH=4 [adsorbant]=0.1g T=30°C Temps de contact=12h	96 ,62 mg/g
Y. Bulut et coll. [81]	Chitosane-Bentonite (composite)	Bleu de méthylène (BM)	[BM]=200 mg/L V _{BM} =50 mL Temps de contact=120 min, T=40°C [adsorbant]=0.01g	126,56 mg/g
M. Auta et coll. [82]	Chitosane/montmorillonite (bille)	bleu de méthylène (BM)	[BM]=300 mg/L V _{BM} =100 mL Temps de contact=2 h T=30°C [adsorbant]=0. 1g pH=10	159 mg/g

Etude bibliographique

<p>A.vanaamudan et coll. [83]</p>	<p>Chitosane /montmorillonite modifiée organiquement</p>	<p>bleu de Réactive 21 (BR)</p>	<p>[BR]=100 mg/L V_{BM}=100 mL Temps de contact=50 min T=40°C Masse adsorbant=0. 03g pH=5</p>	<p>97%</p>
<p>E.MS.Azzam Et coll. [84]</p>	<p>Chitosan/montmorillonite</p>	<p>Cu²⁺</p>	<p>[cu²⁺]=55 mg/L V_{BM}=100 mL Temps de contact=60 min T=45°C Masse d'adsorbant=0. 3g pH=7</p>	<p>239 mg/g</p>
<p>Abdellahi Ely et coll. [85]</p>	<p>Alginate/montmorillonite</p>	<p>4-nitrophenol</p>	<p>[4-nitrophenol]=200 mg/L V=100 mL Temps de contacte=24h T ambiante Masse adsorbant=0. 04 g pH=5.5</p>	<p>180 mg/g</p>

Etude bibliographique

<p>M.F.Abou coll [86]</p>	<p>Alginate /montmorillonite modifiée organiquement</p>	<p>Adsorption du vert acid (VA)</p>	<p>[VA]=100 mg/L V_{VA}=100 mL Temps de contact=10 h T=30°C 3% de composite pH=2</p>	<p>90,6 mg/g</p>
<p>Aydin Hassani et coll. 2014 [87]</p>	<p>Alginate/montmorillonite</p>	<p>Rouge basique (RB)</p>	<p>[RBI]=300 mg/L Temps de contact=60 min T =25°C [adsorbent]=2 g /L</p>	<p>85,07%</p>
<p>N.Djebri et coll. [88]</p>	<p>Alginate / montmorillonite modifiée organiquement</p>	<p>Bleu de méthylène (BM)</p>	<p>[BM]=100 mg/L V_{BM}=50 mL Temps de contact=24 h T ambiante Masse adsorbant= 0. 2g pH=6.6</p>	<p>98%</p>

Tableau 3 : Différentes travaux de recherches sur les matériaux composites

Dans cette étude, pour la rétention du colorant AR42, le choix s'est porté sur un autre polysaccharide dérivé de la cellulose : le carboxyméthylcellulose (figure 8). Ce dernier a reçu beaucoup d'intérêt grâce à ses propriétés uniques telles que la haute viscosité, la transparence, l'hydrophilie, la non toxicité, la biocompatibilité, la biodégradabilité et la bonne capacité de formation de film.

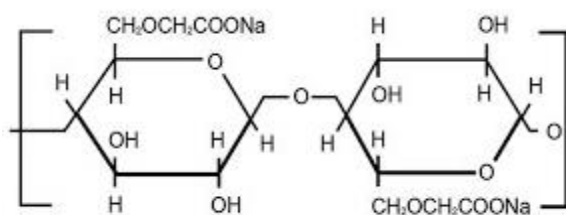


Figure 8 : Structure chimique du carboxyméthylcellulose

Il a été utilisé dans plusieurs domaines tels que les médicaments, l'impression textile, l'industrie du papier, les détergents, l'alimentation et les forages de puits de pétrole.

Pour améliorer ses propriétés, différentes nanoparticules telles que des complexes de cuivre, nanoparticules d'argent, hydroxyapatite, carbonate de calcium, Fe_3O_4 ont été incorporées dans la matrice CMC. Selon nos connaissances, quelques travaux ont été publiés sur l'utilisation des argiles ioniques HDL (Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL)) pour la préparation de nanocomposites CMC-HDL [89-90]. Yadollahi et coll.[90] ont élaboré des composites intercalés CMC-LDH par la méthode de co-précipitation. Le matériau obtenu présente une meilleure stabilité thermique et un gonflement dépendant du pH.

Wang et coll. [92], ont proposé dans leurs travaux, l'élimination du rouge de congo par le nanocomposite carboxyméthylcellulose /montmorillonite. La capacité d'adsorption obtenue est de $161,1 \text{ mg g}^{-1}$ supérieure à celle de CMC qui est de $62,4 \text{ mg g}^{-1}$.

II. Les nanoparticules de fer zéro-valent (NZVI)

L'application des particules de fer dans la remédiation des sols et des nappes polluées a commencé il y a une trentaine d'années dans le cadre de traitement des nappes par barrières perméables réactives. Son utilisation in situ qui consiste à injecter des micro- ou nanoparticules de fer en suspension à grande échelle s'est développée durant la dernière décennie. Les particules de fer nanométriques offrent une grande surface spécifique et une réactivité élevée, mais leur taille induit aussi des risques qui exigent des précautions particulières dans leur manipulation. Les microparticules possèdent a priori une moins bonne réactivité mais une grande flexibilité pour les applications sur

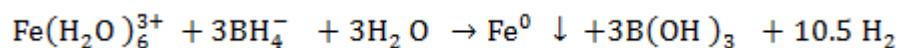
le terrain. De nombreuses recherches ont démontré l'efficacité des particules de fer zérovalent pour le traitement des déchets dangereux et toxiques et pour l'assainissement des sols contaminés et des eaux souterraines [52-53].

II.1.Synthèse de NZVI

Pour que les applications dans le domaine de la remédiation puissent se développer, il est essentiel de disposer de méthodes fiables et peu coûteuses. Il existe un grand nombre de méthodes de synthèse de nanoparticules de fer zérovalent. On distingue celles qui reposent sur la réduction de taille et celles qui sont basées sur la croissance de nanostructures par voie chimique.

II.1.1 Synthèse par voie chimique

Les NZVI peuvent être obtenues en utilisant du borohydrure de sodium (NaBH_4) en tant qu'agent réducteur, selon la réaction suivante [54]



La réduction chimique est la méthode d'obtention du NZVI la plus fréquemment utilisée à cause de sa simplicité. De plus, le produit obtenu est caractérisé par une structure homogène et une forte réactivité [55].

II.1.2. Synthèse par voie mécanique

Les procédés mécaniques par broyage ou par attrition visent à fractionner des particules de fer zéro de tailles milli- ou micrométriques jusqu'à des dimensions nanométriques. Il s'agit de broyage planétaire qui consiste en une réduction mécanique de la taille du matériau à l'aide de frottements et d'impacts à haute énergie [56]. La poudre à broyer est introduite dans un récipient contenant des billes de plus grande taille servant d'agent de broyage. Ce récipient est entraîné à très grande vitesse. Ainsi, la poudre subit des chocs et des frottements entre les billes et contre la paroi, elle est ainsi fracturée et broyée. Pour atteindre une taille nanométrique, il faut que le matériau de départ soit suffisamment fragile. Ce procédé est extrêmement consommateur d'énergie

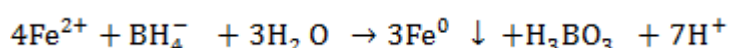
II.1.3. Synthèse par voie électrochimique

La méthode suivante de production des NZVI est l'électrolyse, qui utilise une solution contenant du sel $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, des électrodes (cathode et anode) et un courant électrique [57]. La méthode est extrêmement simple et rapide [58] par rapport à la réduction chimique [59]. Les atomes de fer produits sont progressivement déposés sur la cathode, mais ils affichent souvent une forte tendance à l'agrégation et à la formation de grappes.

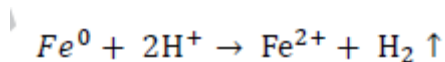
Pour contrer ce phénomène, des tensioactifs cationiques sont utilisés, agissant comme des agents stabilisants, et des ondes ultrasons (20 kHz), qui constituent une source d'énergie nécessaire à l'élimination rapide des nanoparticules de fer de la cathode.

II.1.4.Synthèse en présence des ultrasons

Les ondes ultrasonores peuvent également être utilisées pour la production des nZVI, pour améliorer à la fois les méthodes physiques et les méthodes chimiques de synthèse. L'application d'ultrasons pour la réduction de la taille des particules a été proposée par Tao et coll. [60]. Dans leur étude, ils ont démontré que l'application des ondes ultrasons conduit à des petits grains de fer uniformes, avec une taille moyenne de 10 nm. Comme dans le cas de la réduction chimique, l'application d'ultrasons fait usage du borohydrure de sodium [55], selon la réaction:



Cependant, à côté de la réaction principale de la production de NZVI, l'oxydation du nZVI peut simultanément avoir lieu :



Ceci est cependant défavorable, car il entraîne une réduction de l'efficacité du processus.

II.1.5 .Synthèse verte

Une méthode découverte récemment est la synthèse de NZVI par une technique dite « verte » en utilisant comme réducteurs les polyphénols présents dans le thé vert [61-67]. Ces réducteurs sont biodégradables, non toxiques et solubles dans l'eau à

température ambiante. Ils peuvent former des complexes avec les ions métalliques (tels que les ions ferreux) et réduire les métaux (comme le Cr(VI)). Les NZVI sont préparés en faisant réagir une solution de thé vert avec du $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,1N à température ambiante et pas sous atmosphère inerte. Les expériences effectuées avec différentes proportions de réactifs ont conduit à des particules sphériques de taille comprise entre 40 et 50 nm [62].

Le thé vert est plus riche en polyphénols totaux que le thé rouge ou le thé blanc [77-78] Depuis les premières synthèses à partir de thé vert, on a vu des synthèses à partir d'extrait de son de sorgho [63] ou de plantes [77]. Le son de sorgho contient de nombreux composés phénoliques qui peuvent agir comme agents de recouvrement et agents réducteurs, à la fois, dans la synthèse de nanoparticules métalliques et d'oxydes métalliques

II.2. Modification des NZVI

La modification des propriétés de surface est l'une des principales approches visant à augmenter la dispersion des NZVI dans les milieux aqueux et sa mobilité dans les milieux poreux. Le revêtement de surface provoque un changement de la charge de surface des NZVI, qui empêche l'attraction électrostatique des molécules et réduit leur agrégation [68].

Pour les utilisations d'assainissement de l'environnement, un stabilisant devrait posséder certains critères: (i) il peut effectivement faciliter la dispersion, c'est-à-dire empêcher l'agglomération des nanoparticules; (ii) il ne doit pas causer d'effets environnementaux nuisibles; (iii) ne modifiera pas significativement la conductivité des sols.

Parmi les additifs stabilisants les plus combinés aux NZVI, on trouve des composants polymériques comme le carboxyméthylcellulose, le polyaspartate (PAP), des surfactants comme le dodécylbenzène sulfonate de sodium (SDBS) [69] et des composants organiques comme les protéines de soja. Mallouk et coll. ont utilisé des nanoparticules de carbone et du poly (acide acrylique) (PAA) pour stabiliser des nanoparticules à base de fer [70-71]. D'après l'étude faite par Sun et Zhang [72-73], les polyvinylalcools peuvent réduire la taille de nanoparticules de NZVI de 60 à 7,9 nm. Sun et coll. ont montré que l'acide polyvinylique-acétate de vinyle-acide co-

itaconique (PV3A), utilisé comme stabilisant lors de la synthèse des NZVI, conduit à la formation d'une dispersion stable pendant plus de six mois [74]. Zhao et coll. ont développé une stratégie de stabilisation des particules NZVI en utilisant des polysaccharides de qualité alimentaire (amidon ou cellulose) à faible coût comme stabilisants. [75].

Ces macromolécules polyhydroxylées et /ou polycarboxylées possèdent des propriétés importantes, qui peuvent s'avérer très utiles pour stabiliser les NZVI.

Tout d'abord, ils peuvent servir comme capsules des NZVI afin d'éviter leur agglomération. Deuxièmement, ils sont beaucoup moins chers que d'autres stabilisants testés jusqu'à présent. Troisièmement, ils sont respectueux de l'environnement et biodégradables.

Les polysaccharides sont les biopolymères naturels les plus abondants de la biosphère, ils sont composés de sous-unités de glucose et de xylose. La cellulose est le principal polysaccharide de structure des végétaux, c'est le matériel naturel le plus abondant et renouvelable.

Différents travaux ont utilisé la cellulose et ses dérivés comme stabilisant pour la préparation de fer superparamagnétique, de nanoparticules d'Ag et peuvent servir de nouveaux stabilisants pour les NZVI [79].

Références bibliographiques

- [1] Capon M, Valette C, Courilleau V (1993) Chimie des couleurs et des odeurs , éditions cultures et techniques
- [2] Zawlotzki EG (2004). Thèse de doctorat .Université de Marne-la-vallée .France
- [3]Witt (1876). Ber. deutsch. chem. Ge8. 9, 552p.
- [4] Venkataraman K .The chemistry of synthetic dye, Vol 7.New York:Academic Press; 1972.
- [5]INRS. Colorants réactifs dans le secteur de l'ennoblissement textile : pathologie allergique liées à leur utilisation, Document pour le médecin de travail, N°85, 1er trimestre, 2001.
- INRS. Dermatoses professionnelles aux colorants, Document pour le médecin de travail, N°100, 4ème trimestre, 2004.
- [6] Shore J. Colorant and auxiliaries, organic chemistry and application properties, 2 ème edition ,colorants.BTTG –Shirley, Society of dyers and Colourists, Manchester, 1990.
- [7]Foussereau J(1986) Contact Dermatitis 22: 68-70.
- [8]Lizaso MT, Moneo I, Garcia BE, Acero S, Quire S, Tabar AI (2000)Ann. Allergy Asthma Immunol 84: 549-552.
- [9]Willmott S, John L, Julian R (1998) Adversarial Planning in Complex Domains cite seer X beta 4:158-169.
- [10]Abdellahi E (2010) Thèse de doctorat .Université de limoge. France.
- [11] Aipea. Association Internationale Pour l'Etude des Argiles. Newsletter n°32. February ,Belgique , 1996.
- [12] Guy sanglera C. Cours pratiques de mécanique des sols. 3^{ème} édition . ed Borderas, 1981.
- [13] Pédro G.Les minéraux argileux, Constituants et propriétés du sol.M.Bonneau et B.Souchier Eds. Masson , Paris, 1994.
- [14] Millot G , Géologie des argiles. Edition Masson, Paris , 1964
- [15] Madala S, Mudumala VN, Vudagandla S (2015) Methodology. Ecol. Eng 83:218–226.
- [16] Limousin G, Gaudet JP, Charlet L, Szenknet S, Barthèse V, Krimissa M(2007) Applied Geochemistry 22:294-275.

- [17] Allen SJ, McKay G, Khander KY (1989) *J. Chemical Technology and Biotechnol* 45: 291-302.
- [18] Ho YS, McKay G (1998) *Chem. Eng. J* 70 :115–124.
- [19] Wu G, Xie Y, Ou E, Zhang L, Xiong Y, Xu W (2010) *Journal of Applied Polymer Science* 118 : 1675–1682
- [20] Wang D, Zhu J, Yao Q, Wilkie CA (2002) *Journal of Materials Chemistry* 14 :3837–3843
- [21] Waché R, Klopffer MH, Vinciguerra E, Gonzalez S (2002) *Matériaux conférences*.
- [22] LeBaron PC, Wang Z, Pinnavaia TJ (1999) *Journal of Applied Clay Science* 15 : 11-29.
- [23] Bharadwaj RK (2001) *Macromolecules* 34 :9189–9192.
- [24] Zanetti M, Lomakin S, Camino G (2000) *Macromolecular Materials and Engineering* 279 : 1-9.
- [25] Laoutid F, Bonnaud L, Alexandre M, Lopez-Cuesta JM (2009) *Materials Science and Engineering* 163 :100–125.
- [26] Pavlidou S, Papaspyrides CD (2008) *Progress in Polymer Science* 33:1119–119.
- [27] Azee A, Rhee KY, Park SJ, Hui D (2013) *Composites: Part B* 45 :308–320.
- [28] Illaïk A (2008). Thèse de doctorat .Université Balaise Pascal.France
- [29] Cho JW, Paul DR (2001) *Polymer* 42: 1083–1094.
- [30] Caillere S, Henin S. *Minéralogie des argiles*, Masson et cie, Paris, 1963.
- [31] Hernandez GM (2002), thèse de doctorat, université de starsbourg .France .
- [32] Bouras O (2003), thèse de doctorat. Univerité de Limoge .France.
- [33] Rapport du gouvernement du Québec, bibliothèque nationale du Québec (ISBN : 2-550-36018-4). Numéro de publication : 2000-4010.
- [34] Brindley GW. *X Ray identification of clay minerals*, Mineralogical Society, London, 1951.
- [35] Brown G, *X Ray identification and crystal structures of clay minerals*. Mineralogical Society .London, 1961.
- [36] Choudary BM, Prasad D (1990) *J. Chem. Soc. Chem. Comm* 26: 1186–1187.
- [37] Hoffman H, Endel K., Wiln D (1933) *Zeit .Krist* 86:340-348.

- [38] Hendricks.B (1942) J. Geol 50:276-290.
- [39] Marshall C (1935) Z. Krist 91: 433-449
- [40] Benchabane A(2006), thèse doctorat, université de Strasbourg .France.2006.
- [41] Adams M, Evans J (1979) Clays and Clay Minerals 27:137-139.
- [42] Akcay G, Akcay M, Yurdakoc K(2006) J. Colloid and Interface Sci. 296 : 428-433
- [43] O'zcan A (2007) Journal of Hazardous Materials 140: 173–179.
- [44] El-Batouti M, Sadek. O, Assaad F (2003) J Colloid Interface Sci 259: 223-227.
- [45] Auboiron M(1998) thèse de doctorat. Université de d'Orléans.France
- [46] Kozaki T, Sato H, Sato S, Ohashi H (1999) Eng Geo 54 : 223-230.
- [47] Hung Z , Li Y, Chen W, Shi J, Zhang N, Wang X(2017)Materials chemistry and physics 202 :266-276.
- [48] Paiva B, Morales A, Diaz F (2008)Applied clay science 42:8-24.
- [49] Bergaya F, Theng BK, Lagaly G(2006), Handbook of Clay Science, First Edition.Elsevier
- [50] Mansri A (2015), thèse de doctorat.Université de Tlemcen .Algérie.
- [51] Ennajih.H (2014),thèse de doctorat .Université de Rabbat.Maroc.
- [52] Li XQ, Zhang WX (2006) Langmuir 22:4638–4642
- [53] Lien HI, Elliott DW, San YP, Zhang WX (2006) J Environ Eng Manag 16:371–380
- [54] Wang B, Zhang W (1997)Environ. Sci. Technol. 31 :2154–2156.
- [55] Jamei M, Khosravi M.R., Anvaripour B(2013) Journal of Chemical Engineering. 8 :767–774
- [56] Mende S ,Stenger F, Peukert W, Schwede J(2003) Powder Technology 132:64-73.
- [57] Chen S, Hsu H, Li W(2004) Journal of Nanoparticle Research 6: 639–647.
- [58] Crane R, Scott T (2012) J. Hazard. Mater 211: 112–125.

- [59] Yoo B, Hernandez Y ,Koo B, Rheem Y (2007) *Water Sci. Technol* 55:149–156.
- [60] Tao NR, Sui ML, Lu J, Lua K(1999) *Nanostructured Materials* 11 :433–440.
- [61] Hoag GE, Collins JB, Holcomb JL , Hoag JR, Nadagouda MN, Varma RS(2009) *Journal of Materials Chemistry* 19:8671-8677.
- [62] Nadagouda MN, Castle AB, Murdock RC, Hussain SM, Varma RS(2010) *Green Chemistry* 12:114-122.
- [63] Njagi EC, Huang H, Stafford L, Genuino H, Galindo HM (2011) *Langmuir* 27: 264-271.
- [64] Shahwan T, Abu Sirriah S, Boyaci E(2011) *Chemical Engineering Journal* 172: 258- 266.
- [65] Smuleac V, Varma R, Sikdar S, Bhattacharya D (2011) *Green Journal of Membrane Science* 379:131-137.
- [66] Chrysochoou M, Johnston CP, Dahal G(2012) *Journal of Hazardous Materials* 202:33-42.
- [67] Machado S, Stawinsky, Slonina P(2013) *Science Total* 445-446:1-8 and 461 - 462:323-329.
- [68] Tosco T, Petrangeli M, Cruz Viggi C, Sethi R (2014) *Journal of Cleaner Production* 8:12-19.
- [69] Zhang M, He F, Zhao DY, Hao XD (2011) *Water Research*. 45:2401-2414.
- [70] Ponder SM, Darab JG, Bucher J, Caulder D, Craig I , Davis L (2001) *Chem. Mater* 13: 479-486.
- [71] Ponder SM, Darab JG, Mallouk TE (2000) *Environ. Sci. Technol* 34 :2564-2569.
- [72] Sun YP, Li XQ, Zhang WX, Wang HP (2007) *Colloids and Surfaces A: Physicochemical. Eng. Aspects* 308: 60–66
- [73] Zhao D ,He F (2005) *Environ. Sci. Technol.* 39 : 3314-3320.
- [74] Zhao D ,He F, Liu J, Roberts J (2007) *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 29_34.
- [75] Liu J, He F, Zhao D, Roberts C(2004) *Langmuir* 24 :328-336.
- [76] Anesini C, Ferraro GE, Filip R(2008) *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 56: 9225-9229.

- [77] Rusak G, Komes D, Likic S, Horzic D, Kovac M (2008) Food Chemistry 110: 852-858.
- [78] Si S, Kotal A, Mandal T, Giri S, Nakamura H, Kohara T, Chem. Mater(2004) 16:3489-3496.
- [79] Magdassi S, Bassa A, Vinetsky Y, Kamyshny A (2003) Chem. Mater 15: 2208-2217.
- [80] Wang L, Wang A (2007) Journal of hazardous materials 147 :979-85.
- [81] Bulut Y, Karaer H (2014) Journal of Dispersion Science and Technology 36 :61-67.
- [82] Auta M, Hameed BH(2014) Chemical Engineering Journal 237 :352-361.
- [83] Vanamudan A, Pamidimukkala P(2015) International journal of biological macromolecules 74 :127-35.
- [84] Azzam E M, Eshaq G, Rabie AM, Bakr A, Abd-Elaal A(2016) International journal of biological macromolecules 89 :507-17.
- [85] Ely A, Baudu M, Basly J P, Kankou M (2009) Journal of hazardous materials 171 : 405-409.
- [86] Abou Taleb MF, Hegazy DE(2012) Carbohydrate polymers 87 : 2263-2269.
- [87] Hassani A, Soltani RD, Karaca S, Khataee A(2015). Journal of Industrial and Engineering Chemistry 21 :1197-1207.
- [88] Djebri N, Boutahala M, Chelali NE, Boukhalfa N, Zeroual L(2016) International journal of biological macromolecules 92 :1277-1287.
- [89] Kang H, Huang G, Ma S, Bai Y, Ma H, Li Y (2009) Journal of Physical Chemistry 113: 9157–9163.
- [90] Yadollahi M, Namazi H (2013) Journal of Nanoparticle Research 15: 1–9.
- [91] Yadollahi M, Namazi H, Barkhordar S(2014) Carbohydrate Polymers 108 :83–90.

Synthèse et caractérisations des adsorbants

Dans ce chapitre, nous présentons les différents modes opératoires pour la synthèse des adsorbants utilisés dans ce travail et ensuite nous allons décrire les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de nos matériaux adsorbants : la DRX, FTIR, MEB, BET et DDL.

I. Synthèse des adsorbants

I.1. Préparation et modification du composite CMC/OBent

I.1.1. Préparation de la bentonite sodique (Na⁺-Bent)

Une quantité de 10g de bentonite est lavée quatre fois avec une solution de NaCl (1M) pendant 4 h, puis lavée avec de l'eau distillée jusqu'à élimination totale des ions chlorures.

➤ Capacité d'échange cationique (C.E.C)

La capacité d'échange cationique, (C.E.C) exprimée en mEq/100 grammes d'argile, est un paramètre caractéristique des argiles. Ces dernières ont la propriété de fixer de façon réversible (échangeable) des cations contenus dans les solutions environnantes, La capacité d'échange cationique (CEC) est une caractéristique très importante, elle est définie comme la quantité de cations monovalents et divalents (Li⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, ou Mg²⁺) susceptibles d'être substitués par des cations compensateurs pour compenser la charge .

La détermination de la CEC de la bentonite a été effectuée par la mesure de l'absorbance du chlorure de cobalthexamine.

La méthode au chlorure de cobalthexamine est fréquemment employée, en raison de son aptitude à mesurer la CEC à la valeur de pH des sols [10]. Après échange avec l'ion Co(NH₃)₆³⁺, l'estimation de la CEC est réalisée par le dosage du Co restant en solution. Cette méthode est basée sur une mesure de l'absorbance à 472 nm d'une solution de cobalthexamine avant et après échange.

Mode opératoire :

La solution étalon de chlorure de cobalthexamine (0,05 N) est dosée au préalable, afin d'avoir l'absorbance de référence A₀ à 472 nm. 2 g d'argile séchée sont ajoutés

à 40 mL de solution (0,05 N). Après un temps d'agitation de 1 h, la solution est filtrée puis dosée pour obtenir l'absorbance A_f à 472 nm. La CEC est calculée selon l'équation (1)

$$CEC_{A472} = \left[\frac{A_{472_{0,05N}} - A_{472_{\text{sample}}}}{A_{472_{0,05N}}} \right] \times 50 \times \frac{V}{m} \times 100 \quad (1)$$

Où : A_0 et A_f correspondant respectivement aux absorbances de la solution de cobalthexamine (0,05N) et l'absorbance de la solution filtrée.

V : volume en L de la solution 0,05 N de chlorure de cobalthexamine ajoutée à l'argile (0,04 L).

m : masse d'argile utilisée (2 g).

I.1.2. Préparation de OBent

Le traitement organophile est un échange cationique où les cations échangeables inorganiques de l'espace interfoliaire sont remplacés par des surfactants organiques.

4g de la bentonite sodique sont dispersés dans 250 ml d'eau distillée. La solution obtenue est ajoutée lentement à 1,94 g de CTAB (1,5 fois CEC de Na-bentonite). Le mélange est laissé sous agitation pendant 24h. Le solide est ensuite récupéré par centrifugation et lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à élimination complète des ions bromures (testés par AgNO_3). Le matériau solide obtenu est séché à 102 °C.

I.1.3. Préparation du composite CMC/OBent

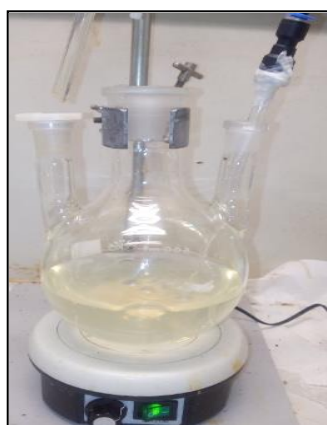
Le composite CMC/OBent, avec un rapport massique 1:1, est préparé comme suit :

2g de OBent sont dispersés dans 60 mL d'eau distillée auxquels 2 g de CMC sont ajoutés. Le mélange est agité pendant 24h. Le solide récupéré est séché à 105°C pendant 48h.

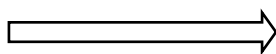
I.2.Elaboration des nanoparticules CMC /NZVI

Le protocole de l'élaboration des nanoparticules CMC-NZVI est le suivant :

Dans un ballon tricol, on mélange la solution du sel ferreux $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.36M) avec une solution de carboxyméthylcellulose CMC (0.1g/L) sous atmosphère inerte (N_2) et sous agitation magnétique pendant 30 minutes à température ambiante. La solution aqueuse de borohydrure de sodium NaBH_4 (0,072M) est ensuite ajoutée goutte à goutte à l'aide d'une ampoule à décanter pendant 30 minutes. On remarque un changement de couleur du jaune vers le noir.



Mélange de $(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ -CMC
+ NaBH_4



Mélange de $(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ -CMC

Figure 1 : Méthode de préparation des nanoparticules

Les nanoparticules synthétisées sont filtrées, rincées trois fois à l'eau distillée d'abord, puis avec l'acétone et l'éthanol. Ensuite, le composite est placé dans un dessiccateur sous vide puis stocké dans une bouteille fermée.

II. Techniques de caractérisation :

Les adsorbants que nous avons élaborés ont été analysés et caractérisés par plusieurs techniques : FTIR, DRX, MEB, DDL, ATG, et BET

II.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier :

La spectroscopie infrarouge (IR) est un moyen efficace pour caractériser un grand nombre de molécules organiques et inorganiques.

II.1.1.Principe :

Les ondes infrarouges sont les ondes électromagnétiques dont la longueur d'onde est comprise, entre le visible et les microondes. La spectrométrie IR est une technique basée sur l'absorption de ces ondes par les molécules organiques ou inorganiques, ce qui induit aux vibrations des liaisons chimiques.

Ces vibrations peuvent être de deux types, selon l'énergie de l'onde absorbée : élongation ou rotation. Les premières consistent en un mouvement le long de la liaison chimique, de telle manière, que la distance interatomique varie. Les secondes font intervenir une modification de l'angle entre deux liaisons chimiques partageant un atome (Figure 2)

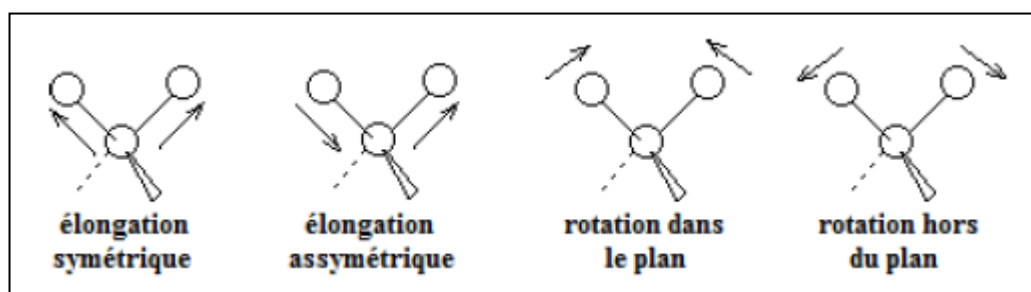


Figure 2: Exemples de modes de vibration possibles. [1]

La fenêtre spectrale où les ondes IR sont généralement utilisées est comprise entre 4000 et 400 cm^{-1} . On peut aussi s'intéresser parfois au proche IR ($1420\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$) ou à l'IR lointain ($200\text{--}700\text{ cm}^{-1}$). Des tables existent qui associent les différents groupements chimiques et types de liaisons aux valeurs des absorptions correspondantes.

La position des bandes observées sur les spectres IR entre 4000 et 400 cm^{-1} est donnée en nombre d'onde (cm^{-1}), qui est proportionnel à l'énergie de vibration. Ainsi, les vibrations d'élongation sont observées pour des grandes valeurs de nombre d'onde, et inversement, les vibrations de rotation sont observées pour de plus faibles valeurs .

II .1.2. Appareillage :

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier du modèle Agilent Cary 640 FTIR (Figure 3) 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 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 3 : Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier (Agilent Cary 640 FTIR)

II.2. Diffraction des rayons X (DRX) :

La DRX est une technique d'analyse qui permet d'avoir accès à des informations physiques sur les cristaux, notamment leurs tailles et leurs orientations dans le plan.

Elle permet aussi d'identifier les différentes phases cristallines présentes dans un solide.

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques qui interagissent avec le nuage électronique des atomes [3].

II.2.1.Principe :

Lorsque les rayons X se projettent sur la matière, ils sont diffusés par chacun des atomes de la cible. Ces rayons X diffusés interfèrent entre eux. Si les atomes sont ordonnés, c'est-à-dire placés à des intervalles réguliers (ce qui caractérise les cristaux), ces interférences vont être constructives dans certaines directions (c'est à dire les ondes s'additionnent), et sont destructives dans d'autres directions (les ondes s'annulent). Ces interférences d'ondes diffusées forment le phénomène de diffraction. Si l'on détermine les directions pour lesquelles on observe un signal, on s'aperçoit que l'on obtient une loi très simple : si l'on trace des plans imaginaires parallèles passant par les atomes, et si l'on appelle d la distance entre ces plans « distance interréticulaire », alors les interférences sont constructives si

$$2.d.\sin(\theta) = n.\lambda \quad (2)$$

Où θ est la moitié de la déviation, n est un nombre entier appelé «ordre de diffraction»,

et λ est la longueur d'onde des rayons X (nous rappelons que nous travaillons en rayonnement monochromatique). C'est la loi de Bragg (Figure 4)

*

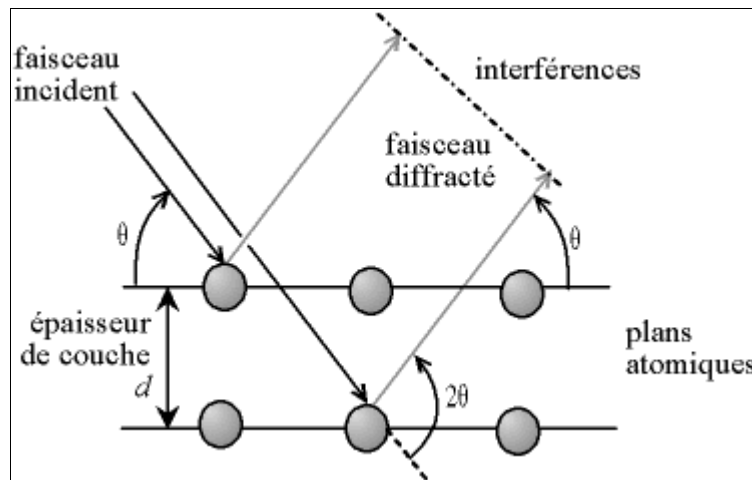


Figure 4 : Principe de la DRX (Loi de Bragg)

II.2.2. Appareillage :

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été obtenus au moyen d'un diffractomètre à rayons X à grand angle Rigaku D / MAX-RC, Japon (figure 5) avec un rayonnement Cu-K α à température ambiante, à une vitesse de balayage de 2 ° / min. et un angle (2θ) de 5 ° à 30 °.



Figure 5: Diffractomètre des rayons X (Rigaku D/Max-RC)

II.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) :

II.3.1. Principe :

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une méthode qui permet l'observation d'un échantillon à des grossissements qu'on ne peut pas atteindre en

microscopie de lumière visible, avec une profondeur de champ importante ce qui permet l'observation d'échantillons rugueux.

La microscopie électronique à balayage repose sur l'irradiation de l'échantillon par un faisceau d'électrons focalisés d'énergie de quelques keV (5 à 20 keV) et la détection d'électrons réémis par l'échantillon (figures 6 et 7). Le faisceau d'électrons étant très facilement arrêté, l'analyse doit être menée dans une chambre sous vide avec tous les inconvénients que cela peut comporter : limitation de la taille d'échantillon, problèmes de charge avec les échantillons isolants. Les interactions qui se produisent lors de l'irradiation d'un échantillon par un faisceau d'électrons sont de plusieurs sortes

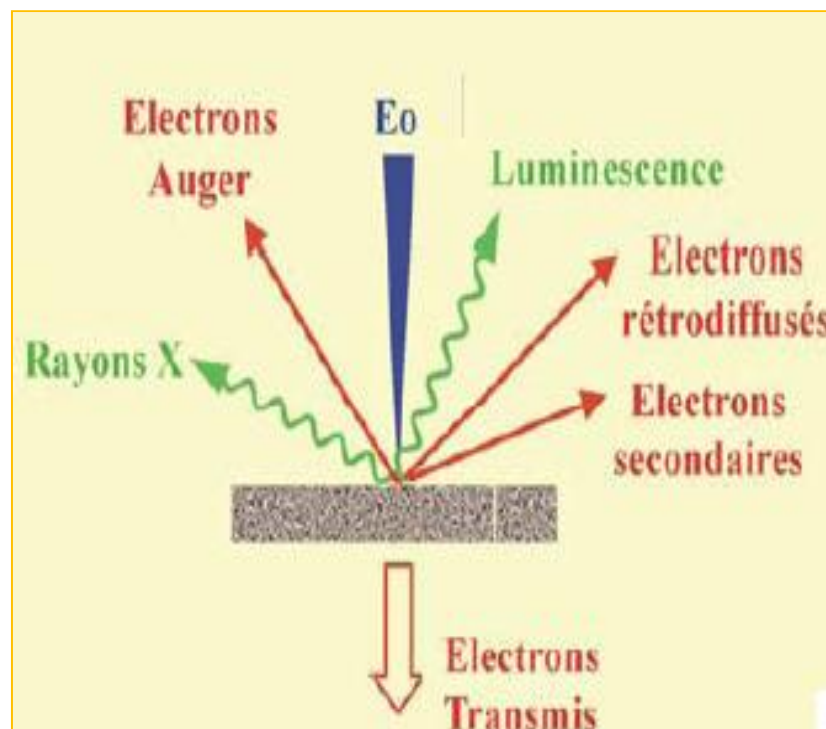


Figure 6: Schéma des produits des interactions entre le faisceau d'électrons et la matière [4].

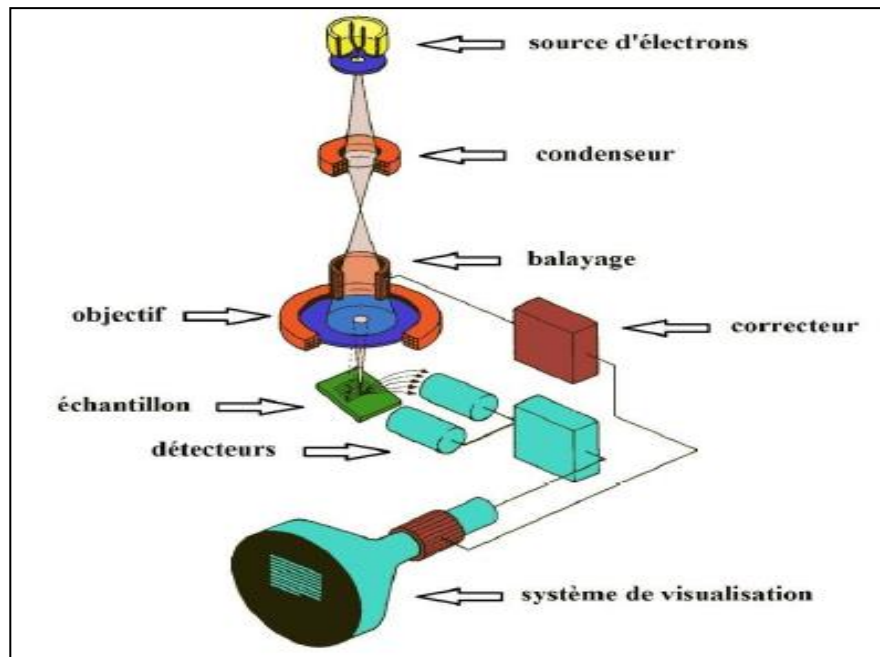


Figure 7 : Schéma simplifié de microscope électronique à balayage. [5]

II.3.2.Appareillage :

L'étude morphologique des matériaux préparés a été réalisée en utilisant un microscope électronique à balayage (modèle JEOL ,JSM-6610LA) avec une tension d'accélération de 30 kV.



Figure 8: Microscope Electronique à Balayage (JEOL ,JSM-6610LA)

II.4.1.Analyse granulométrique:

Cette technique est utilisée pour la caractérisation de formulations colloïdales, de nanoparticules et de macromolécules.

Plusieurs technologies sont intégrées dans ce type d'analyse telles que :

- Diffusion dynamique de la lumière à 2 angles
- Rétrodiffusion non invasive (NIBS)
- Diffusion statique de la lumière (SLS)
- Électrophorèse laser Doppler (ELS)
- Diffusion de la lumière par analyse de phase et mesure en mode mixte (M3-PALS)
- Microrhéologie
- Logiciel de mesure des protéines

II.4.2.Principe :

Selon le principe de diffusion dynamique de la lumière, les particules et les molécules de petite taille, qui effectuent des mouvements incessants et aléatoires (mouvement brownien), diffusent à une vitesse proportionnelle à leur taille, les petites particules diffusent plus vite que les particules plus grosses. La vitesse du mouvement brownien étant liée à la température, un contrôle précis de la température est essentiel pour obtenir des mesures de taille précises [6].

II.4.3Appareillage :

La distribution de la taille des particules a été effectuée à 25 ° C en utilisant un instrument Malvern ZetasizerNanoZS.



Figure 9: Instrument zetasizer (Malvern)

Ajouté

II.5. Analyse thermogravimétrique (ATG) :

II.5.1. Principe :

C'est une technique de mesure de la variation de la masse d'un échantillon qui subit un régime de température sous atmosphère contrôlée. Cette variation de la masse est détectée par la thermo balance (mesure de la perte ou le gain de masse et/ou de la température).

II.5.2 .Appareillage :

Les mesures d'ATG sont réalisées par un appareil de type Linseis TGA PT1600 (figure 10) dans un domaine de température de 50 à 800°C à une vitesse de 20°C/min. la poudre est pesée dans un creuset (6.83 mg) et ensuite insérée dans l'appareil.



Figure 10: Appareil de l'analyse thermogravimétrique (Linseis TGA PT1600)

II .6. Analyse texturale (Méthode BET)

II.6.1.Principe :

La surface spécifique d'un solide poreux est la surface totale (externe et interne) rapportée à la masse. On la mesure la plupart du temps par adsorption/désorption d'azote, Elle s'exprime en surface par masse (m^2/g), et les courbes sont interprétées par la méthode BET. Plus une particule est poreuse, plus sa surface spécifique est élevée [7].

En 1938, Brunauer, Emmett et Teller ont développé un modèle permettant d'estimer la surface spécifique en calculant la surface occupée par une monocouche de gaz inerte à la surface d'un matériau poreux. Plusieurs hypothèses sont faites pour que le modèle soit applicable : les molécules adsorbées à la surface (phase liquide) sont en équilibre avec les molécules en phase gazeuse, et il y a échanges entre les deux phases constamment.

II.6.2.Appareillage

La mesure a été effectuée par un appareil de model NOVA 1000^e(figure 11), à une température de dégazage qui égale 100°C pendant 1h et une masse de l'échantillon qui égale à 0.04g.

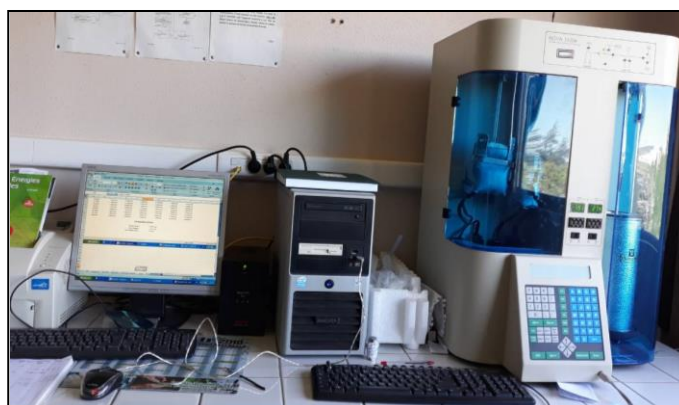


Figure 11: Appareil BET (NOVA 1000 e)

II.7.Le spectrophotomètre d'absorption UV visible

La spectroscopie UV-visible ou spectrométrie UV-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le

domaine de l'ultraviolet (200 nm – 400 nm), du visible (400 nm – 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm -1 400 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques. Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide. Le spectre électronique est la fonction qui relie l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde.

Le spectre est le plus souvent présenté comme une fonction de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Il peut aussi être présenté comme le coefficient d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde, le spectre est alors indépendant de la longueur concentration du soluté qui absorbe [8-9].

La spectroscopie UV-visible peut être utilisée pour déterminer la concentration d'une solution. Cette détermination se fait dans la pratique à partir d'une courbe d'étalonnage qui donne l'absorbance en fonction de la concentration. La technique d'analyse est souvent utilisée dans un mode quantitatif pour déterminer la concentration d'une entité chimique en solution, en utilisant la loi de Beer-Lambert:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon l c \quad (3)$$

Où:

I/I_0 : est la transmittance de la solution (sans unité).

A : est l'absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ .

ε : est le coefficient d'extinction molaire (en $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Il dépend de la longueur d'onde, de la nature chimique de l'entité et de la température.

l : est la longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuvette utilisée (en cm).

C : est la concentration molaire de la solution (en $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$).

Cette équation est utile pour la chimie analytique. En effet, si l et ϵ sont connus, la concentration d'une substance peut être déduite d'une simple mesure d'absorbance à cette longueur d'onde.

Un spectrophotomètre mesure l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée. Un dispositif monochromateur permet de générer, à partir d'une source de lumière visible ou ultraviolette, une lumière monochromatique, dont la longueur d'onde est choisie par l'utilisateur. La lumière monochromatique incidente d'intensité I_0 traverse alors une cuve contenant la solution étudiée, et l'appareil mesure l'intensité I de la lumière transmise (Figure 12). La valeur affichée par le spectrophotomètre est l'absorbance à la longueur d'onde étudiée. Le spectrophotomètre peut être utilisé pour mesurer de manière instantanée une absorbance à une longueur d'onde donnée, ou pour produire un spectre d'absorbance (spectrophotomètre à balayage). Dans ce dernier cas, le dispositif monochromateur décrit en un temps court l'ensemble des longueurs d'onde comprises entre deux valeurs choisies par l'opérateur.

Dans cette étude, on a utilisé un spectrophotomètre de type Analytik jena Specord 200 plus (figure 13)

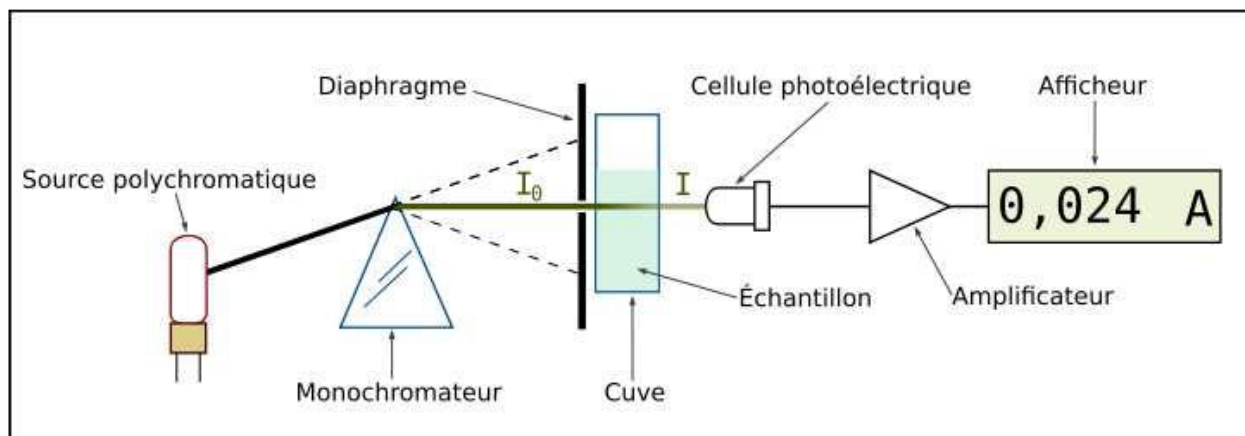


Figure 12: Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible mono-faisceau



Figure 13 : Spectrophotomètre UV-visible (Analytik jena Specord 200 plus)

Références

- [1] P. Buchwalter, thèse de doctorat, UNIVERSITE DE HAUTE ALSACE, 2013
- [2] F. Abbas, thèse de doctorat, UNIVERSITE FRERES MENTOURI, 2015
- [3] Malvern Instruments Limited, Grovewood Road, Malvern, Worcestershire, UK, WR14 1XZ
- [4] T. Kabeche, thèse de doctorat, UNIVERSITE DE LORRAINE, 2014.
- [5] Skoog, Principles of Instrumental Analysis, 6th ed., Brooks/Cole, 169(2007)173.
- [6] Skoog, Principles of Instrumental Analysis, 6th ed., Thomson Brooks/Cole, 349(2007)351.
- [7] H. Chacker, thèse de doctorat, UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAÏD DE TLEMCEM, 2015
- [8] Xu Y, Lebrun RE, Gallo PG, Blond P (1999) Sep Sci Technol 34 :2501-2519.

Chapitre I

Caractérisation des composites CMC/OBent et leur application à la rétention du colorant AR42

Dans cette partie de notre travail, nous discuterons et exploiterons les résultats des différentes analyses physico-chimiques du CMC /OBent et leur application a la rétention du colorant AR42.

I.1.Caractérisation du composite CMC /OBent

I.1 .1.Capacité d'échange cationique de la bentonite (C.E.C)

Le tableau suivant résume le résultat de la C.E.C. de la bentonite naturelle et de la bentonite sodique.

Tableau 1.Capacité d'échange cationique

Echantillon	Bentonite commercial	Bentonite sodique
C.E.C. (mEq/100 g)	66	71

Les résultats des C.E.C. résumés sur le tableau (1) montrent que les cations de sodium sont facilement échangeables par rapport aux autres cations. Ceci est du à la facilité de leur lessivage qui permet leur remplacement par des nouveaux cations.

I .1.2. Analyse par Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La figure suivante représente le spectre FTIR de la bentonite naturelle.

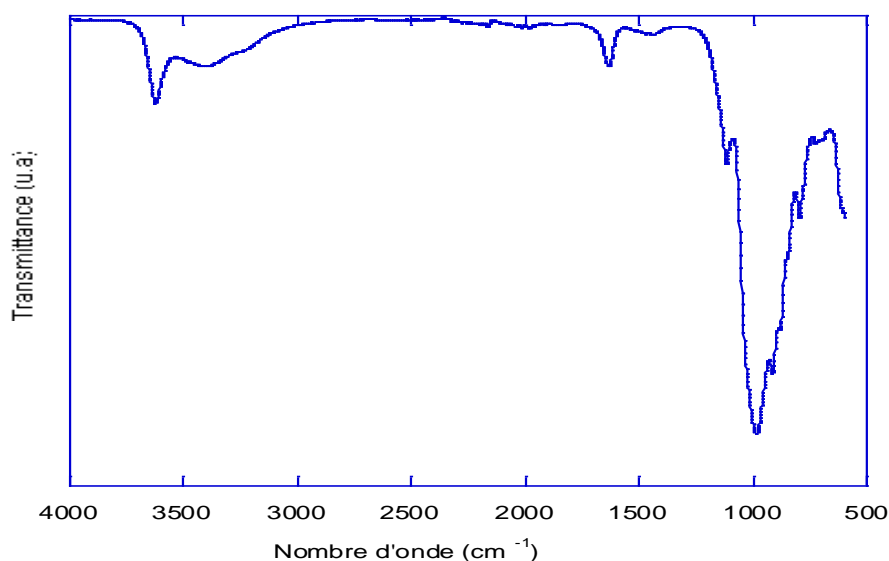


Figure 1: Spectre Infrarouge de la bentonite naturelle

Tableau 2: Fréquences FTIR des vibrations des liaisons de la bentonite

Bentonite			
ν (cm ⁻¹) : OH	ν (cm ⁻¹) : Si-O	ν (cm ⁻¹) : Si-O-Al ^{VI}	ν (cm ⁻¹) : Al ^{VI} -OH
3621 et 163	990	694	913

Les bandes d'absorption présentées dans le tableau (2) sont caractéristiques de la phase argileuse [1-3]. Ces bandes correspondent aux liaisons : Si-O, M-O-H (M= Al, Fe et Mg), existantes entre les anions et les cations situés dans les sites octaédriques ou tétraédriques, ainsi qu'un grand nombre de groupements OH.

- Liaisons O-H

Le spectre de la Bentonite présente deux bandes d'absorption caractérisant les liaisons O-H situées respectivement entre 3200 - 3800 et 1600 - 1700 cm⁻¹. La bande moyenne qui s'étale entre 1600 - 1700 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations de valence (allongement) de la liaison O-H de l'eau de constitution et aux vibrations de déformation des liaisons des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets.

La bande située dans l'intervalle $3200 - 3800 \text{ cm}^{-1}$, avec des pics intenses à $3620 - 3640 \text{ cm}^{-1}$ et à 3400 cm^{-1} , est très caractéristique des bentonites. Entre $3620 - 3640 \text{ cm}^{-1}$, le pic correspond aux vibrations d'allongement de la liaison des groupements O-H de la couche octaédrique coordonnés soit à un atome d'aluminium et un atome de magnésium (3640 cm^{-1}) soit à deux atomes d'aluminium (3620 cm^{-1}).

- Liaisons Si-O

Le spectre enregistré de la bentonite brute présente une bande d'absorption intense entre $900-1200 \text{ cm}^{-1}$. Cette bande est centrée vers 990 cm^{-1} , elle caractérise les vibrations d'allongement de la liaison Si-O.

-Liaisons $M^{VI}\text{-OH}$ ($M^{VI} = \text{Al, Mg et Fe}$)

Dans les bentonites, les vibrations $\text{Al}^{VI}\text{-OH}$ se manifestent à 920 cm^{-1} . Le partage du groupement OH entre le fer et l'aluminium, en position octaédrique, peut déplacer ce pic jusqu'aux environs de $915-815 \text{ cm}^{-1}$, c'est le cas de l'échantillon analysé de la bentonite brute qui présente un pic à 912 cm^{-1} .

La figure 2 représente les spectres Infrarouges de la bentonite modifiée par le surfactant CTAB ainsi le composite CMC /OBent préparé.

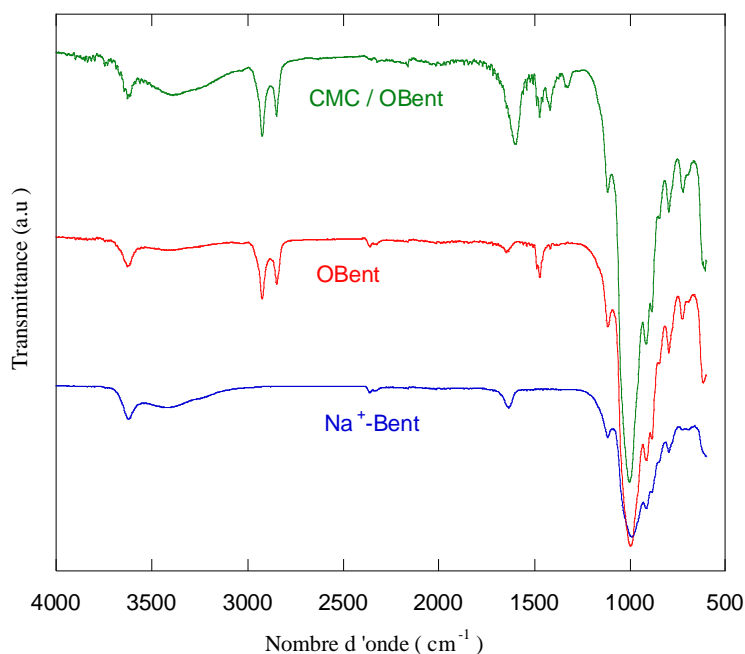


Figure 2: Spectre Infrarouge de la bentonite modifiée

Après l'ajout de surfactant, on observe les bandes de vibration de valence du groupement de méthylène de CH_2 et CH_3 de la longue chaîne de surfactant à 2921 cm^{-1} et 2851 cm^{-1} et la bande de vibration de CH_3 à 1474 cm^{-1} sont observés dans les spectres IR de la bentonite modifiée par le surfactant. Ceci signifie qu'une interaction entre la bentonite et les molécules de surfactant avait eu lieu pendant le processus de modification. [4]

Le spectre IR de l'OBent montre que la bande d'absorption de vibration de H_2O de la bentonite sodée (1636 cm^{-1}) se déplace vers 1640 cm^{-1} .

Par ailleurs, l'intensité de cette bande a diminué ce qui indique que la quantité d'eau de constitution s'est réduite à cause de la substitution des contenus des cations hydratés par les cations de surfactant. Cette observation montre que les propriétés de la bentonite sont passées du caractère hydrophile vers le caractère hydrophobe [5].

Après l'ajout du carboxyméthylcellulose, on observe la présence des bandes d'absorption d'élongation asymétrique et symétrique du COO^- du carboxyméthylcellulose avec des longueurs d'ondes à 1600 et 1446 cm^{-1} respectivement [6]

I.1.3. Analyse par Diffraction de rayon X (DRX)

L'analyse par DRX des matériaux préparés est présentée dans les diffractogrammes schématisés ci-dessous (Figure 3).

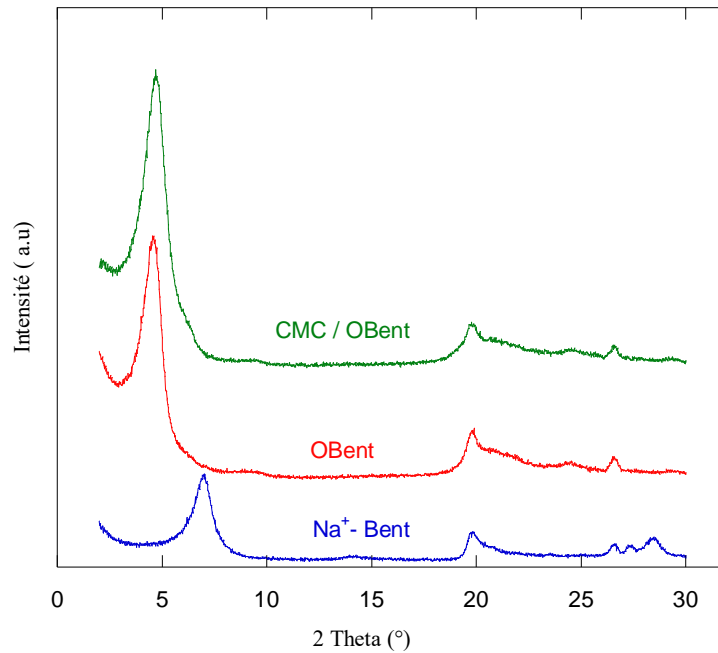


Figure 3: Diffractogramme de rayons-X des matériaux préparés

Le diffractogramme de la bentonite sodique présente un pic caractéristique à 2θ égalé $6,93^\circ$ correspondant à une distance interfoliaire d_{001} de $12,73\text{\AA}$.

Le traitement sodique montre une diminution de l'espace interfoliaire et ça est dû à l'échange cationique ou un déplacement des cations Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ par les ions Na^+ de rayon petit.

L'intercalation de tensioactifs CTAB dans la bentonite conduit à l'augmentation de la distance interfoliaires d_{001} de $12,73\text{\AA}$ à $19,29\text{\AA}$. Ceci signifie que les tensioactifs utilisés sont insérés dans l'espace interfoliaire. Cette augmentation est due à l'échange des cations Na^+ par les cations volumineux du surfactant. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Zhou et coll [7]

Un déplacement du pic vers les petits angles θ à $4,56^\circ$ est également observé lors de l'ajout de la CMC. Cela indique que l'on a une intercalation de la CMC dans les cavités argileuses modifiée organiquement.

I.1. 4. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

La figure 4 montre l'analyse gravimétrique des matériaux préparés.

- La bentonite sodique montre trois stades de perte de masse entre:

20-120°C : dûe à l'élimination de l'eau physiquement adsorbée

150-440°C : dûe à l'élimination de l'eau par la déshydrations des cations échangeable de l'espace interfoliaire avec une perte de masse de 3%

450 à 800 °C : à des températures plus élevées, on a une déhydroxylation dans le réseau argileux.

➤ La bentonite modifiée organiquement, OBent, présente moins d'eau adsorbée, en raison de la transformation du caractère hydrophile, de la bentonite, au caractère hydrophobe. Par conséquent, la perte de masse (20%) entre 220 et 440 °C pourrait être attribuée à la décomposition du surfactant.

➤ Le composite CMC/OBent montre trois parties de dégradation :

70-260°C : correspondant à la perte de masse de l'eau.

220-260 °C : la perte de masse de surfactant

320-400 °C : une perte de masse très rapide provenant de la dégradation du carboxyméthylcellulose et du surfactant et leur transformation en charbon et en sous produits volatils à des températures élevées.

A 400 °C, la masse résiduelle de CMC et du composite CMC / OBent sont respectivement de 45% et 62%. Les espèces organiques présentent généralement une faible stabilité thermique, mais leur insertion dans des matières inorganiques tels que les argiles, leur confère une stabilité thermique plus élevée. La CMC est un composé purement organique, et présente alors une très faible stabilité thermique. Sa combinaison avec la bentonite modifiée change profondément cette propriété. Le composite CMC /OBent indique une décomposition thermique plus élevée par rapport au CMC pur. Un comportement similaire a été déjà rapporté dans la littérature [8-9]

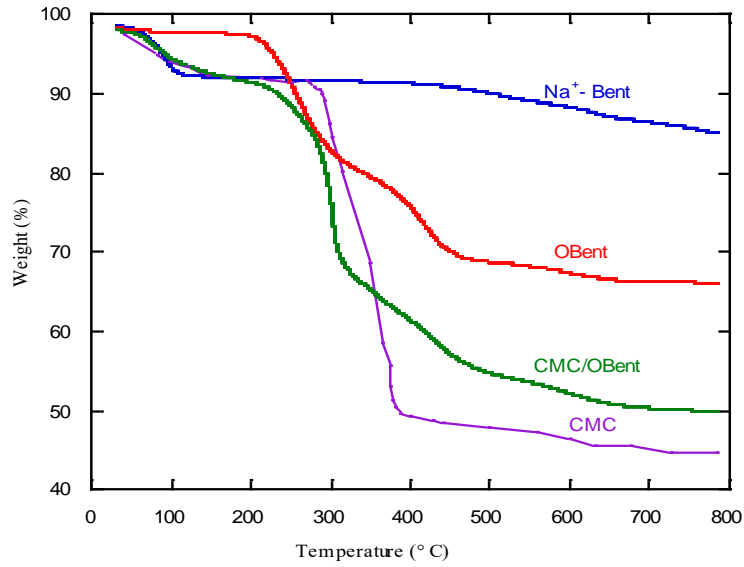
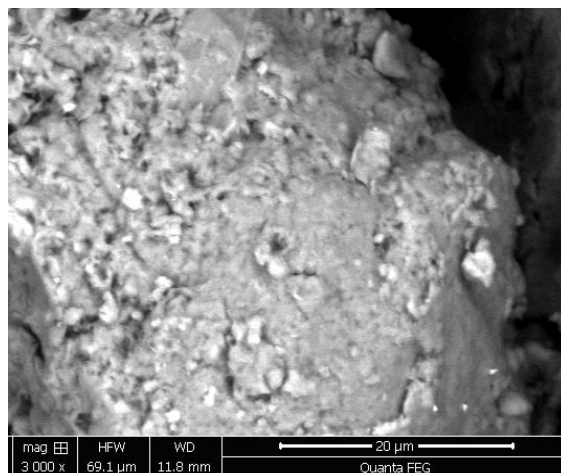


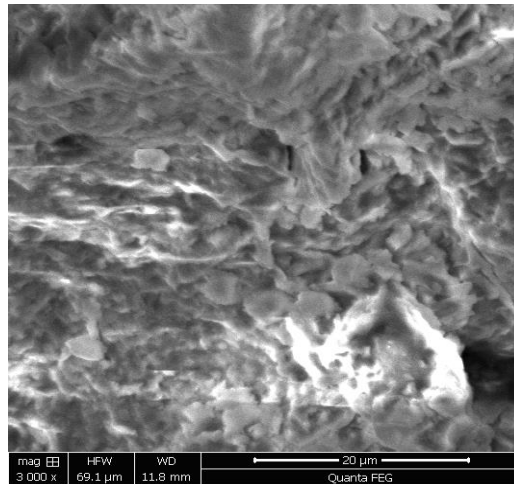
Figure 4 : Thermogramme ATG des matériaux préparés

I.1.5. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage est un outil puissant utile pour sonder la surface, la morphologie, la forme des particules, la porosité et la distribution de taille des matériaux composites. Sur la base des résultats analytiques précédents, nous anticipions une différence marquée entre la bentonite et le composite, dont les images MEB sont illustrées dans (figure 5.a et 5.b), respectivement.



(a) Na⁺ -Bent



(b) CMC-OBent

Figure 5 : Microscopie électronique à balayage du (a) Na⁺-Bent et (b) CMC-NZVI

Des différences très distinctes entre ces deux composés sont pertinentes. La surface de bentonite apparaît compacte et plate (Figure 5a). D'autre part, le composite présente une surface poreuse et feuilletée. Dans le composite CMC / OBent aucun agrégat n'apparaît, il se présente plutôt comme une entité entière avec une morphologie de surface distincte. La porosité visuellement apparente observée sur la figure 5b pourrait naturellement être considérée comme des sites d'adsorption possibles du colorant.

I.1.6. Analyse texturale (Méthode BET)

La surface BET du composite obtenu à partir de l'isotherme d'adsorption de N₂ est de 110 m²/g. La figure 5.a montre un isotherme de type IV d'après la classification de l'IUPAC. La forme de l'isotherme indique la nature mésoporeuse du composite. La distribution de la taille des pores déterminée à partir de la branche de désorption - adsorption de N₂, en utilisant la méthode Barrett –Joyner –Halenda (BJH) (Fig. 5.b) pour le composite indique que la taille des pores est de 19 Å pour un volume total maximum de 0,16 cm³/g.

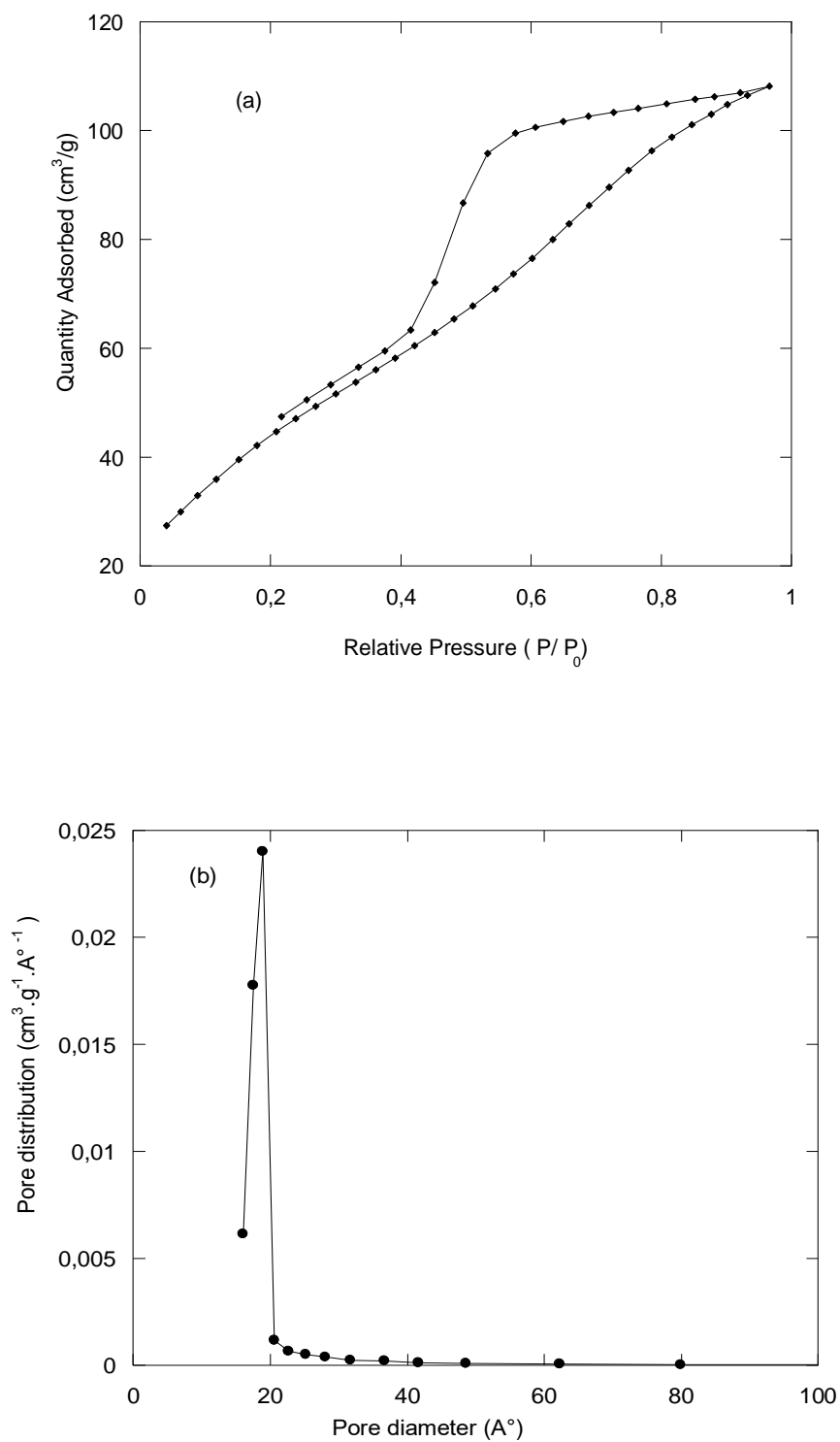


Figure 5 : (a) Isothermes d'adsorption-désorption et (b) Distribution de taille du composite CMC /OBent

I.2. Adsorption du colorant AR42 par le CMC/OBent

1.2.1. Caractéristiques du AR42

Le colorant AR42 est un colorant acide sous forme solide appartenant à la catégorie des colorants solubles dans l'eau et destiné à la teinture des textiles. Sa formule moléculaire de $C_{22}H_{16}N_3NaO_6S_2$, sa masse moléculaire est égale à 505,4 g/l et sa solubilité dans l'eau est de 20,00 g/l à 20 °C. La figure 6 présente sa formule développée. Le nom chimique correspondant est : le sel acide 2-naphthalene sulfonique-6-amino 4-hydroxy -5-((2-phényl sulfonyl) phényl) azo de sodium.

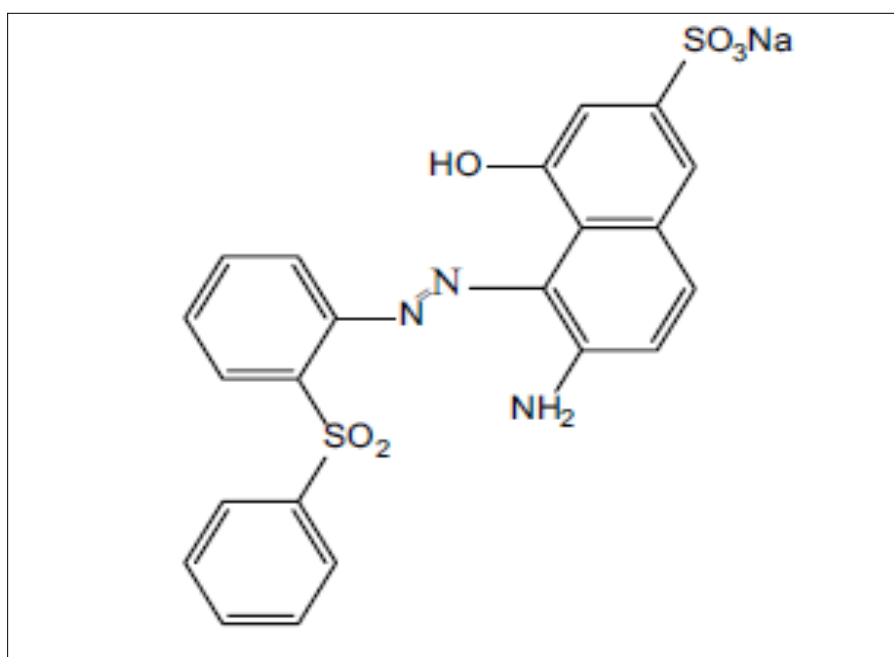


Figure 6 : Formule développée du AR42

Pour déterminer λ_{\max} du colorant, c'est-à-dire la longueur d'onde pour laquelle l'absorbance est maximale, nous avons tracé l'absorbance en fonction de la longueur d'onde (Figure 7). Les résultats obtenus montrent que λ_{\max} est de 510 nm.

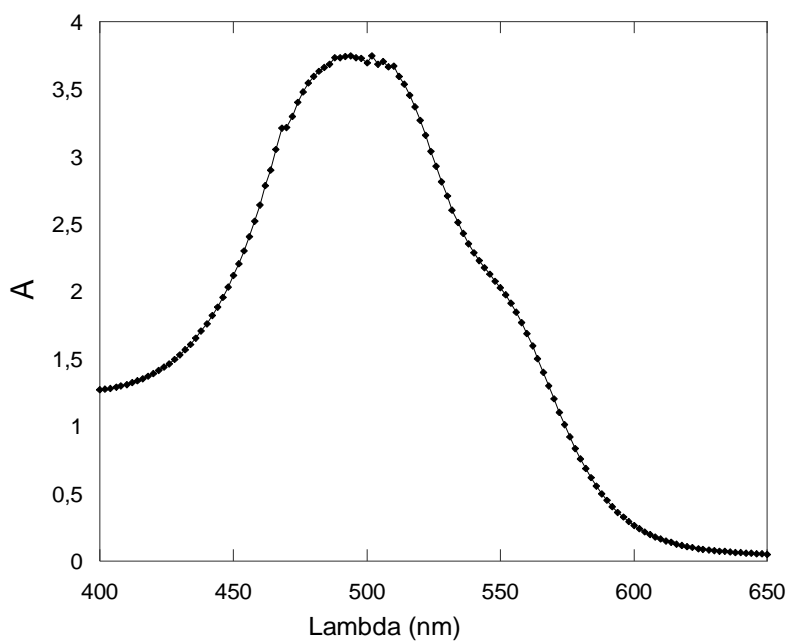


Figure 7 : Détermination de λ_{\max} du AR42

Afin de déterminer le domaine de concentration pour lequel la loi de Beer-Lambert est respectée, nous avons tracé la courbe d'étalonnage du colorant (figure 8)

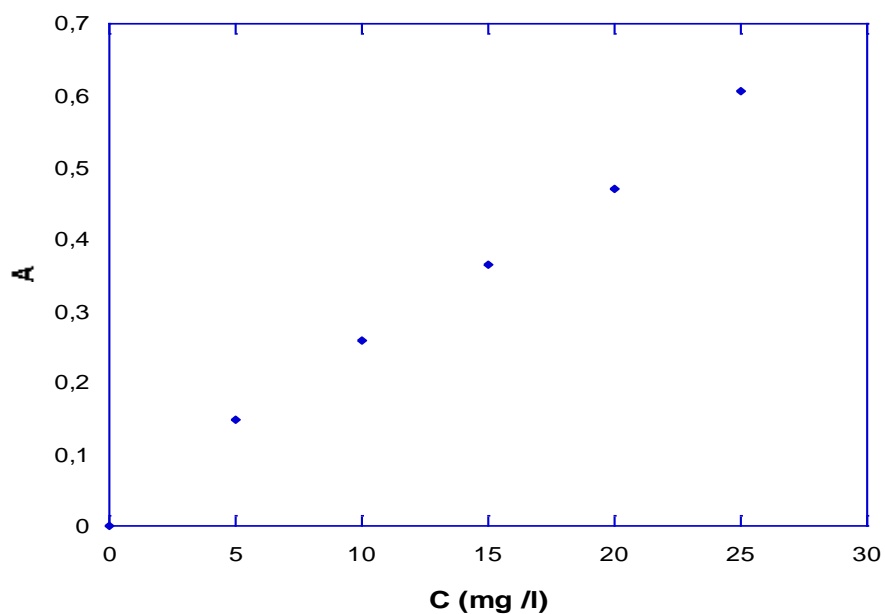


Figure 8 : Courbe d'étalonnage du AR42

Les résultats montrent que la loi de Beer Lambert est vérifiée jusqu'à une concentration de 25 mg/L.

I.2.2 Optimisation des paramètres d'adsorption

a) Effet du rapport massique

Dans le but de déterminer le rapport massique CMC : OBent optimal d'adsorption, une étude est faite en faisant varier le rapport massique de 0,25 à 2 en fonction de l'adsorption (figure 9). La masse d'OBent étant maintenue constante.

Le maximum d'adsorption est obtenu (92%) pour des faibles valeurs du rapport massique (0,25 :1). Une remarquable diminution d'adsorption est observée au-delà du rapport (1:1). Ceci peut être expliqué par le fait qu'à faibles quantités de CMC, donc à faibles rapports massiques, les sites d'adsorption sont accessibles d'où le pourcentage d'adsorption élevé dans ce domaine de rapport massique.

La présence de CMC en excès (rapport supérieur à 1 :1) peut provoquer une floculation des molécules OBent, ce qui conduit à une difficulté de la diffusion et de la pénétration des molécules du colorant dans les sites libres d'OBent [10] et par conséquent une diminution de l'adsorption.

C'est donc le rapport CMC /OBent 1:1 qui sera considéré lors de la suite de notre étude.

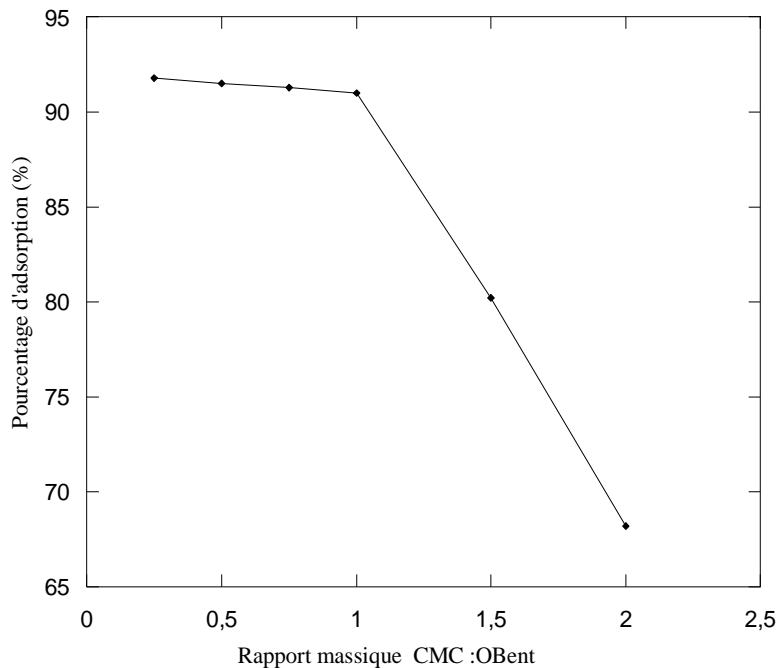


Figure 9 : Effet du rapport massique sur l'adsorption du colorant
 ([colorant]=80mg /L, V=25 mL, m_{adsorbant} =50mg , T=22° C)

b) Effet du pH

Un paramètre essentiel à contrôler dans presque toutes les expériences d'adsorption de colorants et des substances polluantes à la surface de matériaux argileux modifiés est le pH de la solution colorée. En effet le pH peut modifier non seulement le degré d'ionisation du colorant mais aussi la charge de surface de l'adsorbant. Les valeurs de pKa rapportés du AR42 sont $pK_{a1} = 3,6$ (groupe azonium) et $pK_{a2} = 7,1$ (groupe naphtholique) [11].

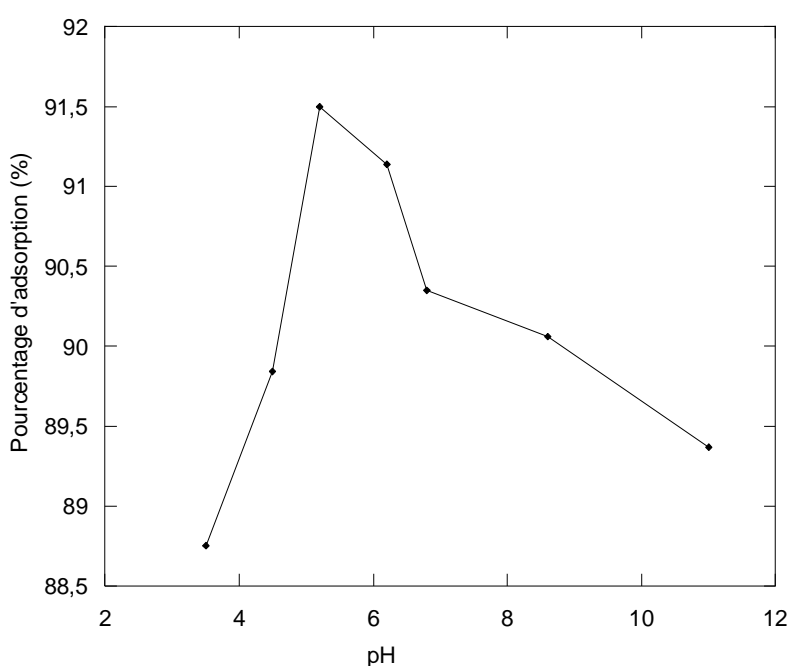


Figure 10: Effet du pH sur l'adsorption du colorant

([colorant]=80mg /L, $V_{\text{colorant}}=25$ mL, $m_{\text{adsorbant}}=50$ mg , $T=22^{\circ}$ C)

Différentes expériences ont été réalisées en fixant le pH initial de la solution colorée dans le domaine de 3,5 à 11. Le pH est ajusté à la valeur désirée par addition de solution de HCl ou de NaOH.

Les résultats montrent que quel que soit le pH initial, une faible variation de l'adsorption est observée de 88,5% (pH= 3,5) à 89,5% (pH= 11) (figure 10). Cependant, une adsorption maximale de 91,5% est atteinte à pH=5,2 et correspondant à une capacité d'adsorption de 29,30 mg / g.

A cette valeur de pH, une forte interaction se produit probablement entre la surface du composite et la charge du colorant.

A pH basique (pH=11), l'adsorption est égale à 89,3% (28 mg/g).

À faible pH, le colorant est chargé positivement en raison de l'ionisation du groupe azonium, et il est très probable qu'une répulsion électrostatique se produit entre ce groupe et la charge positive présente dans le tensioactif ammonium [12]. Inversement, lorsque la valeur du pH augmente, le colorant devient chargé négativement en raison de la présence du groupe naphтол. Cependant, il convient de souligner que la charge de surface de la bentonite aussi est négative à pH plus élevé, en raison d'une abondance d'ions OH^- en solution, et encore une répulsion électrostatique est observée [13].

c) Influence de la concentration initiale en colorant

Cette étude porte sur la relation entre la capacité d'adsorption de la CMC / OBent et la concentration initiale en colorant. Pour cela, on a utilisé, pendant l'expérience une masse d'adsorbant de 50 mg, un volume de colorant égale à 20 ml et en variant la concentration du colorant de 20 mg/L à de 200 mg/L.

La figure (11.a) représente le pourcentage d'adsorption en fonction de la concentration initiale du colorant tandis que la figure (11.b) représente l'évolution de la capacité d'adsorption en fonctions de la concentration initiale du colorant.

L'augmentation de la concentration initiale du colorant entraîne une augmentation de la capacité d'adsorption du AR42 sur la surface du composite. La capacité d'adsorption varie et évolue de 6.45 mg/g à 29,16 mg/g pour une concentration de colorant variant entre 20 mg/L et 80 mg/L respectivement (figure 11.a) avec un pourcentage maximal d'adsorption de 91,14 %, pour une concentration de colorant de 80mg/L. Au-delà de 80 mg/L, une forte diminution de la capacité d'adsorption est observée, ce qui suggère que la plupart des sites réactifs sur la surface du composite sont occupés par les molécules du colorant.

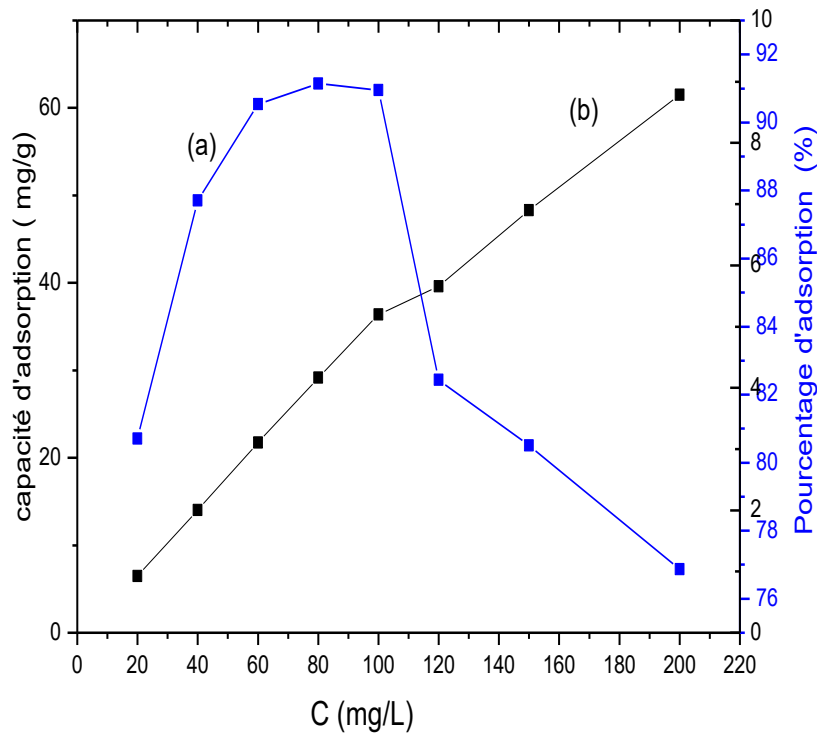


Figure 11: Effet de la concentration initiale de colorant sur l'adsorption
 ($V_{\text{Colorant}}=25 \text{ mL}$, $m_{\text{adsorbant}}=50\text{mg}$, $T=22^\circ \text{ C}$, $\text{pH}=5,2$)

d) Etude de l'effet de la température

L'effet de température sur l'adsorption de l'AR42 est étudié dans l'intervalle de 22 à 55°C (Figure 12). La capacité d'adsorption du colorant sur CMC/OBent diminue avec l'augmentation de la température. Ceci peut s'expliquer par le fait que lorsque la température augmente, la mobilité de l'adsorbat (colorant) augmente aussi. Cela provoque une désorption du colorant entraînant ainsi une diminution de l'adsorption [14-15]

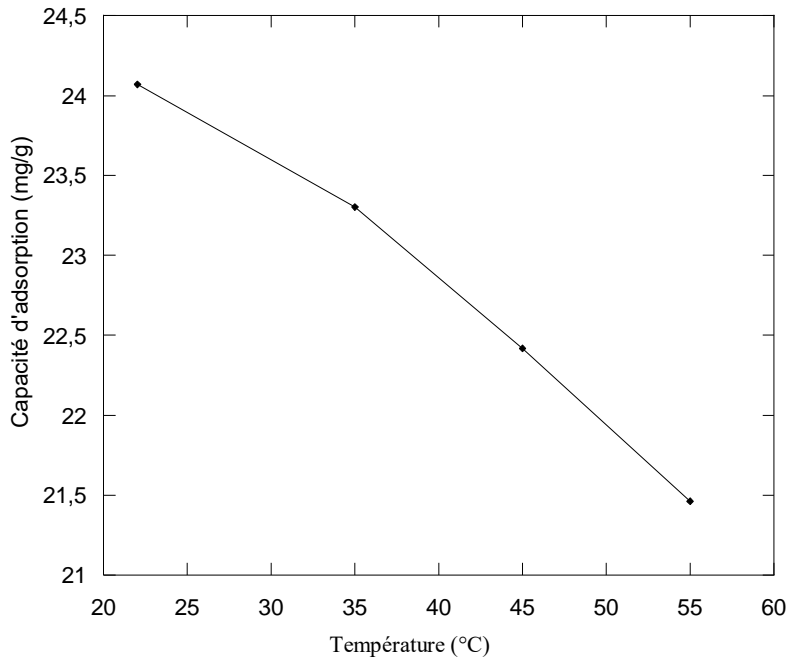


Figure 12 : Effet de la température sur l'adsorption du colorant
 ([colorant]=80mg /L, V_{colorant} =25 mL, m_{adsorbant} =50mg ,pH=5,2)

I.3 .Paramètres thermodynamiques

Le comportement thermodynamique de l'adsorption du colorant sur le composite est décrit par les trois propriétés thermodynamiques, l'enthalpie libre (ΔG°), l'entropie (ΔS°) et l'enthalpie (ΔH°). Ces propriétés peuvent être facilement calculées en utilisant les équations (1), (2) et (3) [16].

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (1)$$

$$K = \frac{q_e}{C_e} \quad (2)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3)$$

où K est la constante d'équilibre, R la constante de gaz universelle, (8.314 J / mol.K) et T la température absolue (K). En Combinant et en réarrangeant les équations (1), (2) et (3), nous obtenons l'équation 4 qui a la forme

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (4)$$

En utilisant la courbe de $\ln K$ par rapport à $1/T$, l'enthalpie (ΔH , kJ / mol) et l'entropie (ΔS , J/K.mol) ont été calculés à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine.

Tableau 3: Les paramètres thermodynamiques de processus d'adsorption de l'AR42 sur le composite CMC/OBent

Température (K)	Paramètres thermodynamiques		
	ΔG (KJ/mol)	ΔH (KJ/mol)	ΔS (J/mol.K)
295,15	-0,5125	-9,0955	-0,02908
308,15	-0,1345		
318,15	0,156		
328,15	0,4471		

Le tableau (3) résume les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du AR42 sur le Composite CMC / OBent. Une adsorption spontanée se produit dans le domaine de température entre 295-308 K ($\Delta G < 0$). L'augmentation de la température (318 – 328 K) conduit à un processus non spontané ($\Delta G > 0$). D'autre part, la nature exothermique de l'adsorption du colorant ($\Delta H < 0$) et la valeur ΔH suggère un processus d'adsorption physique.

En effet, la variation de l'enthalpie d'adsorption pour la physisorption est comprise entre -20 et 40 kJ / mol, alors que celle de la chimisorption est comprise entre -80 et -400 kJ / mol [17].

Un processus de physisorption n'est régi que par des phénomènes physiques, signifie par exemple qu'une augmentation de température devrait abaisser la capacité d'adsorption [18]. ce qui confirme les résultats obtenus lors de l'étude de l'effet de la température sur l'adsorption.

I.4. Modélisation des résultats d'adsorption

I.4.1. Modélisation de l'isotherme d'adsorption

Nos recherches sur l'adsorption d'AR42 ont été faites en se basant que les deux modèles Langmuir et Freundlich, pris séparément.

Isotherme du modèle de Langmuir est basé principalement sur l'adsorption monocouche sur des sites homogènes. L'équation linéaire peut être exprimée par l'équation 5:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{K_L Q_m} \quad (5)$$

Ou :

C_e (mg/L) et q_e (mg/g) représentent respectivement la concentration et la quantité adsorbée à l'équilibre

Q_m (mg/g) est la capacité d'adsorption maximale pour former la monocouche,

K_L (L/mg) constante de Langmuir peut être calculée à travers la pente et l'ordonnée à l'origine de la courbe $1/Q_e$ en fonction de $1/C_e$ respectivement (Figure 13)

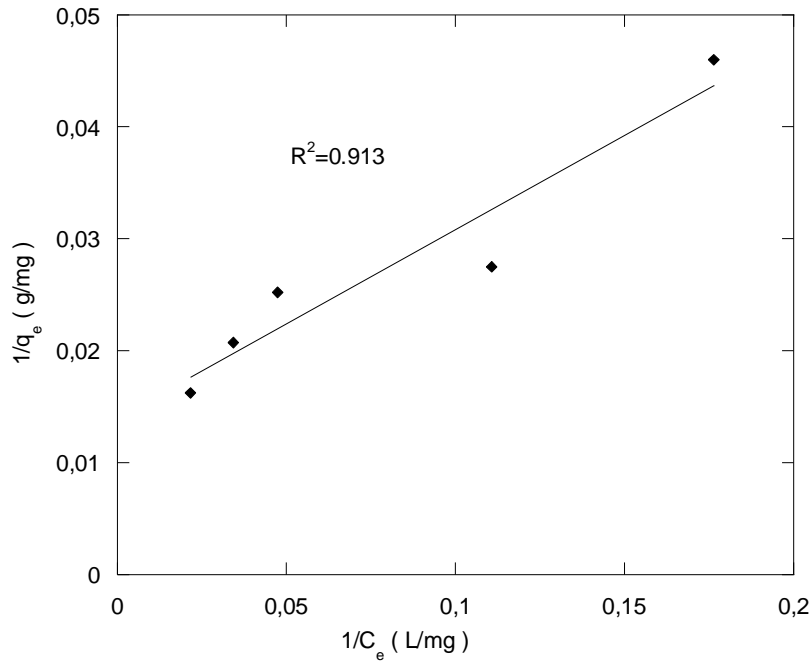


Figure 13 : Application du modèle de Langmuir pour l'isotherme d'adsorption

Le modèle de Freundlich est plus adapté pour décrire un processus d'adsorption multicouche sur une surface hétérogène dont l'isotherme de sorption peut s'exprimer sous la forme de l'équation suivante :

$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e \quad (7)$$

où :

K_F (mg /g) : capacité d'adsorption

n : un paramètre empirique relié a l'intensité d'adsorption

En traçant $\ln (q_e)$ par rapport à $\ln (C_e)$, K_F et n peuvent être déterminés respectivement à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente du graphe (Figure 14)

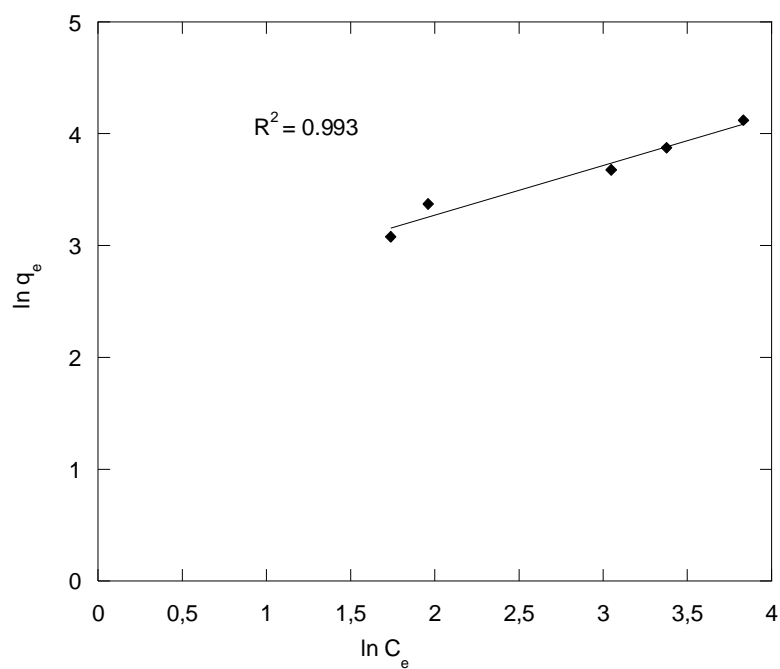


Figure 14: Application du modèle de Freundlich pour l'isotherme d'adsorption

Les résultats des paramètres de modélisation selon les deux modèles de Langmuir et Freundlich sont résumés dans le tableau (5) suivant :

Tableau 4 : Paramètre de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du AR42

isotherme de Langmuir			isotherme de Freundlich		
$q_{\max} \text{ (exp) (mg/g)}$	$K_L \text{ (L/mg)}$	R^2	K_F	n	R^2
71.42	0.0834	0.913	10.9025	2.25	0.993

En comparant les deux coefficients de corrélation, on peut dire que le modèle de Freundlich est adéquat pour modéliser l'isotherme d'adsorption du colorant, ce qui suggère par conséquent une adsorption hétérogène. De plus, la valeur n de l'isotherme de Freundlich étant supérieur à 1 ($n > 1$), l'énergie d'adsorption entre le composite et le colorant est physiquement puissant.

I.4.2. Modélisation de la cinétique

La connaissance de la cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans une opération fondée sur les phénomènes d'adsorption. Pour décrire les données expérimentales de cette adsorption au cours du temps, on va adopté deux modèles, un modèle de pseudo premier ordre et le modèle de pseudo deuxième ordre, qui sont particulièrement choisis car ils sont très utiles pour leur facilité d'emploi et leur bonne capacité à décrire l'expérience.

L'étude de l'équilibre d'adsorption du AR42 par le composite préparé consiste à établir les isothermes d'adsorption (figure 15)

L'établissement des isothermes d'adsorption du colorant par les adsorbants est réalisé par la mise en contact des solutions de colorant avec l'adsorbant préparé pour une durée suffisante pour atteindre l'équilibre.

La figure 15 montre l'étude cinétique de l'adsorption du colorant AR42 en fonction de temps pour une concentration égale à 80mg/L, un volume de 20 ml avec une masse d'adsorbant égale à 50 mg. L'équilibre est atteint au bout de 60 minutes. Cette courbe présente deux phases. La première correspond à une phase courte où la fixation rapide du AR42 dès les premières minutes. La deuxième phase d'adsorption est faible et évolue lentement, se présente sous forme d'un palier de saturation. Donc la première étape peut s'expliquer par l'existence des sites vacantes accessibles à l'adsorption du colorant à la surface extérieure du matériau argileux suivi d'une deuxième étape dans laquelle les molécules du colorant diffusent vers des sites localisées à la surface interfoliaire avant d'atteindre l'équilibre dans laquelle les sites sont occupés [19].

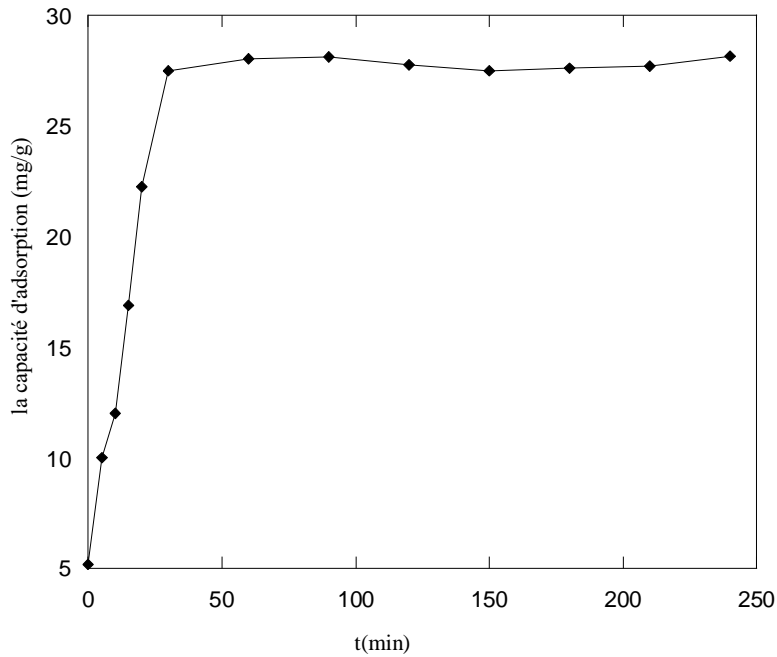


Figure 15 : Etude cinétique de l'adsorption du colorant en fonction de temps de contact

([colorant]=80mg /L, $V_{\text{colorant}}=25$ mL, $m_{\text{adsorbant}}=50$ mg , $T=22^{\circ}$ C, $\text{pH}=5,2$)

Un modèle cinétique simple de pseudo-premier ordre, suggéré par Lagergren [20], pourrait être utilisé pour décrire l'adsorption des systèmes solide / liquide.

Ce modèle a été proposé par Lagergren en 1898, il est basé sur une relation linéaire entre la quantité de soluté (adsorbat) fixé à la surface du matériau (adsorbant) en fonction du temps. Ce modèle peut être exprimé par l'équation linéaire de Lagergren (7):

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (7)$$

où q_e (mg /g) et q_t (mg / g) sont les quantités du AR42 adsorbé à l'équilibre et à l'instant t , respectivement. A partir de la courbe de $\ln (q_e - q_t)$ par rapport à t ,

la constante de vitesse du premier ordre k_1 (l/min) et q_e peuvent être obtenus respectivement à partir de la pente et à l'ordonnée à l'origine (figure 16)

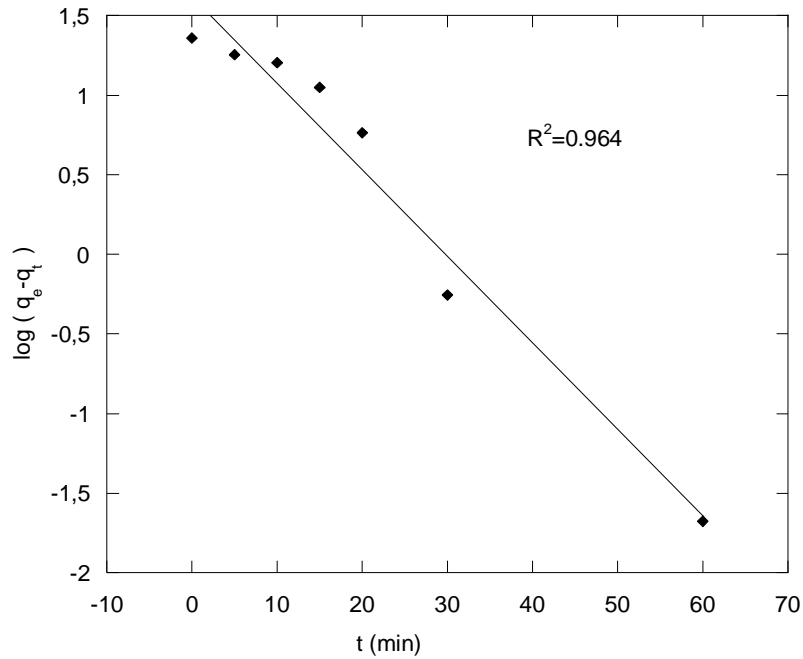


Figure 16 : Modèle pseudo-premier-ordre pour la décoloration du AR42

Un modèle cinétique de pseudo deuxième ordre, impliquant une étape limitante de vitesse et qui correspondant à l'adsorption chimique a été proposé par Ho et coll. [21] Il peut être exprimé selon de l'équation linéaire suivante (8)

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (8)$$

où :

q_e (mg / g) est la quantité de colorant adsorbé à l'équilibre et k_2 , la constante de vitesse du pseudo second ordre (g / mg.min) peuvent être calculées à travers la pente et l'interception en traçant la courbe linéaire t/q_t en fonction de temps t , respectivement (Figure 17)

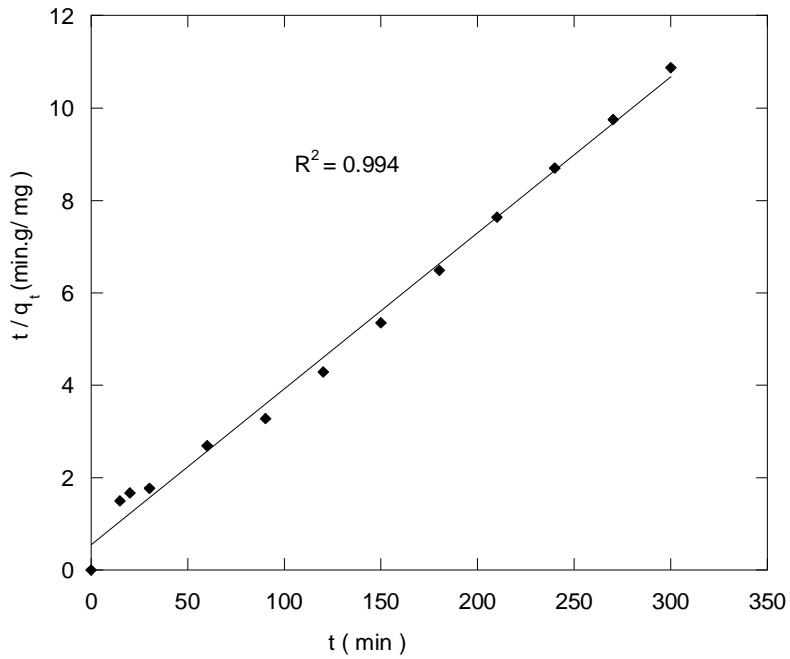


Figure 17 : Modèle pseudo-deuxième -ordre pour la décoloration du AR42

Les paramètres de la modélisation de pseudo-premier-ordre, pseudo-deuxième -ordre, sont montrés dans le tableau 5 .Dans ce tableau sont donnés les constantes de vitesse et les capacités d’adsorption à l’équilibre selon les deux modèles.

Tableau 5: Paramètres cinétiques du pseudo premier et pseudo deuxième ordre sur la cinétique d’adsorption

Pseudo premier ordre			Pseudo deuxième ordre		
q_e (mg/g)	k_1 (min^{-1})	R^2	q_e (mg/g)	k_2 ($\text{g. mg}^{-1}.\text{mn}^{-1}$)	R^2
39.81	0.124362	0.964	30.30	0.00156	0.994

La valeur q_e (30,30 mg /g) calculée avec le modèle pseudo deuxième ordre est la plus proche de la valeur obtenue expérimentalement (29,16 mg / g).

Par conséquent, l’adsorption est bien décrite par le modèle de pseudo deuxième or

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différentes techniques de caractérisation du composite préparé CMC /OBent .Ce composite est utilisé comme adsorbant pour éliminer le colorant azoïque AR42 présent dans les rejets industriels. Une optimisation des paramètres d'adsorption est rapportée afin de déterminer le pourcentage maximal d'adsorption du colorant. La modélisation de la cinétique et de l'isotherme d'adsorption ont été appliqués

D' après l'étude expérimentale, on peut dégager les résultats principaux suivants :

- La distance réticulaire, donnée par DRX, augmente, ce qui signifie que le processus d'intercalation de surfactant et de CMC est bien réussi.
- L'analyse FTIR montre que la bentonite change du caractère hydrophile vers le caractère hydrophobe. Cette modification est faite afin de rendre la matrice argileuse compatible avec la CMC.
- Un taux d'adsorption maximal de 91 ,5% est atteint pour un pH égale 5,2 , une concentration de colorant de 80 mg/L ,une masse d'adsorbant de 50mg , une température de 22°C et un temps d'équilibre de 60 min .
- La cinétique et l'isotherme d'adsorption sont bien décrites, respectivement, par le modèle de pseudo deuxième ordre et le modèle de Freudlich.

Références

- [1] Khalfallah Boudali L, Ghorbel A, Amrib H, Figueras F(2001) Acad. Sci. Paris, Série IIc, Chimie : Chem. **2001**, 4, 67.
- [2] Salerno, P., Asenjo, M. B., Mendioroz, S., *Thermochimica Acta.* **2001**, 379, 101-109.
- [3] Farmer, V. C, *The Infrared Spectra of Minerals*, Mineralogical Society, Monograph 4, London, **1974**, 539
- [4] Narayanan N, Gupta S, Gajbhiye VT, Manjaiah KM (2017) *Chemosphere* 173:502–511
- [5] Kittinaovarat S, Kansomwan P, Jiratumnukul N (2010) *ApplClaySci* 48:87–91
- [6] Ngah W, Ariff A, Hanafiah M (2010) *Water Air Soil Pollut* 206:225–236
- [7] Zhou C, Zhang D, Tong D, Wu L (2012) *Chemical Engineering Journal* 209:223-234
- [8] Benchabane A, Bekkour K (2004) Etude de l'effet d'un polymère anionique sur le comportement rhéologique desuspension de bentonite, 39 ème colloque annuel du groupe français de Rhéologie, pp 201–205
- [9] Min-min W, Li W (2013) *Water Sci Eng* 6:272–282
- [10] Wang L, Wang A (2008) *J Chem Eng* 143:43–50
- [11] Donnaperna L, Duclaux L, Gadioux R, Hirn MP, Merli C, Pietrelli L (2009) *J Colloid Interface Sci* 339:275–284
- [12] Ozcan AS, Ozcan A (2004) *J Colloid Interface Sci* 280:44–54
- [13] Wu Z, Ahn IS, Lee C, Kim J, Shul Y, Lee K (2004) *Colloids Surf A* 240:157–164
- [14] Kapur M, Mondal MK (2013) *J Chem Eng* 218:138–146
- [15] Aztürk A, Malkoc E (2014) *Appl Surf Sci* 299:105–115

- [16]Rehman M, Munir M, Ashfaq M, Rashid N, Nazar MF, Danish M, Han J (2013) J Chem Eng 228:54–62
- [17]Kumar AK, Mohan SV, Sarma PN (2009) J Hazard Mater 164:820–828
- [18]Goel NK, Kumar V, Pahan S, Bhardwaj YK, Sabharwal S (2011)J Hazard Mater 193:17–26
- [19]Benmansour K, Kara Slimane S, Benosman A(2015) Desalination and Water Treatment 1:12
- [20] Lagergren S (1898) K Seven VetenskAkad Handl 24:1–39
- [21] Ho G (1999) Process Biochem 34:451–465

Chapitre II

Caractérisation des nanoparticules CMC-NZVI et leur application a la rétention du colorant AR42.

Ce chapitre porte sur l'étude de l'élimination de l'AR42 par les NZVI stabilisés par la CMC. En premier lieu nous présenterons les méthodes de caractérisation physico-chimiques du nanomatériau préparé.

II.1. Caractérisation du composite CMC-NZVI

II.1. 1. Analyse granulométrique :

L'analyse granulométrique du composite CMC-NZVI est effectuée en utilisant la technique de diffusion dynamique de la lumière. La figure 1 présente un pic intense correspondant à une taille moyenne de 100 nm. Ce résultat montre que les nanoparticules CMC-NZVI ont de taille similaire (100 nm).

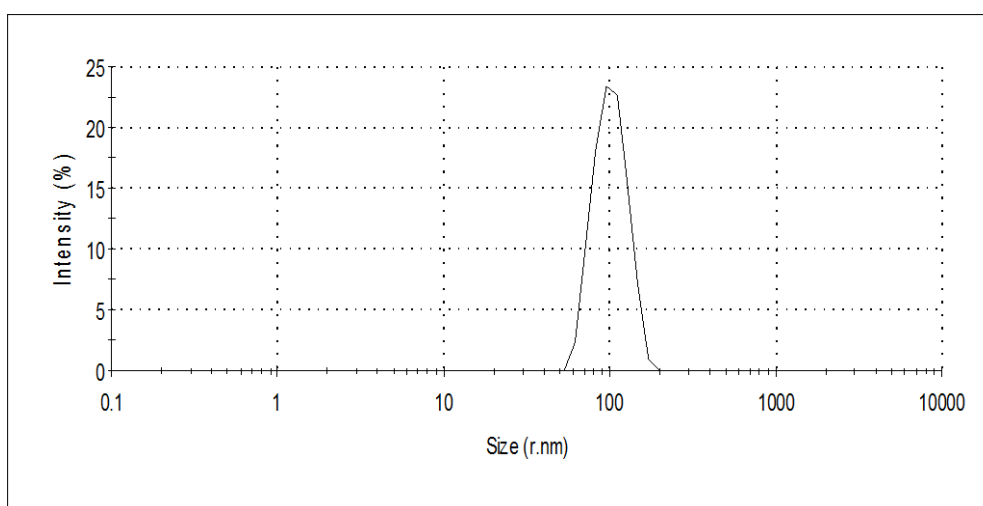


Figure 1 : Distribution de la taille du CMC -NZVI

II.1. 2. Analyse par Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La figure 2 représente une comparaison des spectres FTIR du CMC et CMC/NZVI, et l'attribution des bandes d'absorption caractéristiques est résumée dans le tableau 1.

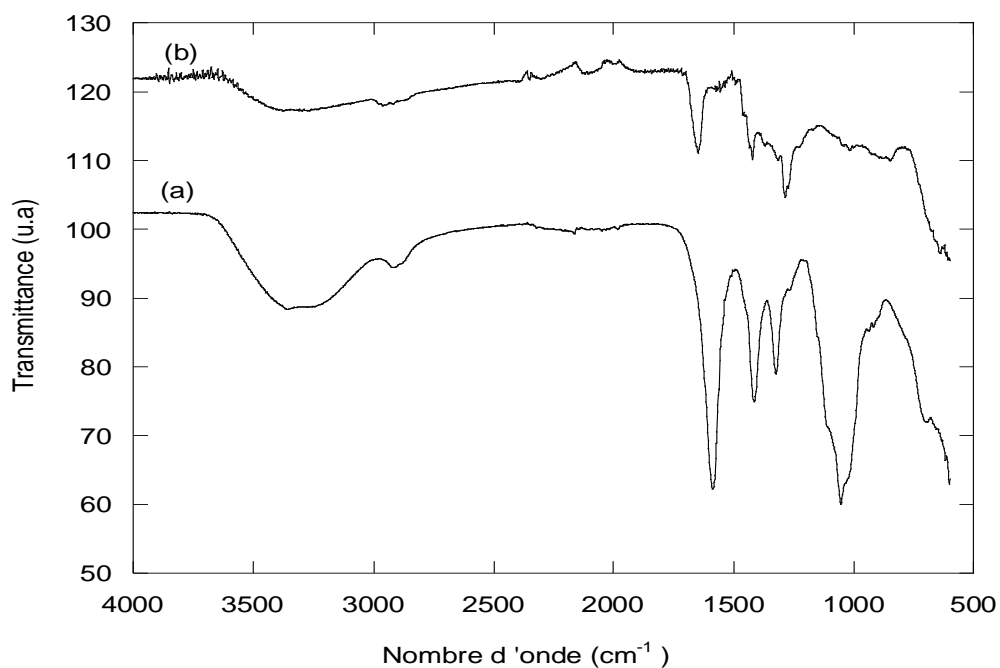


Figure 2 : Spectres FTIR de (a) CMC et (b) CMC-NZVI

Tableau 1 : Bandes caractéristiques de CMC et CMC/NZVI

$\nu(\text{cm}^{-1})$	CMC	$\nu(\text{cm}^{-1})$	CMC/NZVI	Attribution
3350		3394		O-H (élongation)
2914		-		CH ₂ élongation asym.
1586		1647		COO ⁻ (asymétrique)
1410		1421		COO ⁻ (symétrique)
1053		-		C-O (RCH ₂ OH) élongation

La complexation entre un groupe carboxylate et un métal tel que Fe^0 peut se dérouler de quatre façons : (I) chélation monodentée, (II) chélation bidentée, (III) pontage bidenté, ou les trois sont illustrées en figure 3.

La différence des élongations asymétrique et symétrique [$\Delta\nu = \Delta(\text{asym}) - \Delta(\text{sym})$] du groupe carboxylate peut être utilisée pour identifier le mécanisme de liaison par comparaison à celle du carboxylate correspondant [1] :

Si $\Delta\nu = 200\text{-}320\text{ cm}^{-1}$, la liaison est régie par une interaction monodentée ;

Si $\Delta\nu < 110\text{ cm}^{-1}$, la liaison est régie par une interaction de chélation bidentée ;

Si $\Delta\nu = 140\text{-}190\text{ cm}^{-1}$, la liaison est régie par pontage bidenté.

Dans le présent travail, $\Delta\nu = 226\text{ cm}^{-1}$ ($1647\text{-}1421\text{ cm}^{-1}$) de la figure 3. Ainsi, l'interaction monodentée est le principal mécanisme de liaison des molécules de CMC aux nanoparticules de Fe.

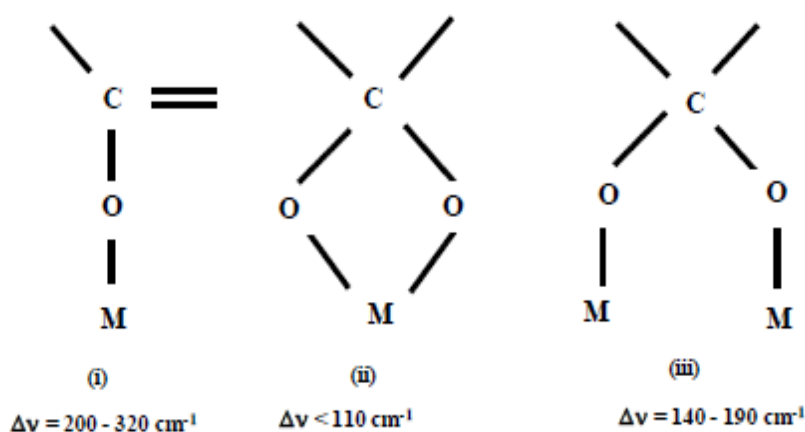


Figure 3 : Modes de complexation métal-carboxylate (i) chélation monodentée; (b) chélation bidentée et (iii) pontage bidenté.

La bande large à 3350 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation d'OH. La bande à 2914 cm^{-1} représente la bande d'élongation CH du groupement CH_2 . Le pic intense à 1586 cm^{-1} est attribué au groupement de carboxyle (COO^- asymétrique). Les pics à

1326 et 1410 cm^{-1} observés représentent les fréquences des bandes de déformation des liaisons du groupement COO^- symétrique [1] (Figure 2. a)

Un changement significatif est observé dans les fréquences de vibration d'élongation du groupement fonctionnel du CMC dans le composite CMC-NZVI (figure 2b).

La bande de vibration d'élongation OH se déplace notamment de 3350 cm^{-1} pour la CMC à 3394 cm^{-1} (CMC-NZVI)

Ce qui indique la possibilité de formation d'une forte liaison d'hydrogène intermoléculaire entre le CMC et les nanoparticules de fer, compte tenu de l'abondance de groupes -OH dans le CMC [2,18].

D'après les résultats du FTIR, il semble vraisemblable que la stabilisation des nanoparticules de Fe soit attribuée à l'adsorption de molécule de CMC à la surface des nanoparticules. Le processus d'adsorption se traduit par l'encapsulation des nanoparticules par une mince couche de charge négative de CMC. C'est cette couche de CMC protectrice qui empêche l'agglomération des particules de fer par répulsion électrostatique et / ou encombrement stérique des nanoparticules CMC /NZVI [19]

II.1.3. Analyse par Diffraction de rayon X (DRX)

La figure (4) montre le diffractogramme DRX du matériau CMC-NZVI enregistré sur un intervalle de 20° à 80°. Dans les résultats, on observe deux pics caractéristiques à 45° et à 63° avec la réflexion (110) et (200) respectivement, indiquant la présence d'une structure cristalline de fer zéro valent (Fe^0) prédominant dans le composite. Le pic à 35,8° montre la présence d'hydroxyde de fer à la phase cristalline [4]. Ces résultats sont en accord avec les résultats rapportés par Wen et coll. [5]. Ceci peut être expliqué par la présence du CMC qui protège les particules de fer zéro valent de l'oxydation de l'air.

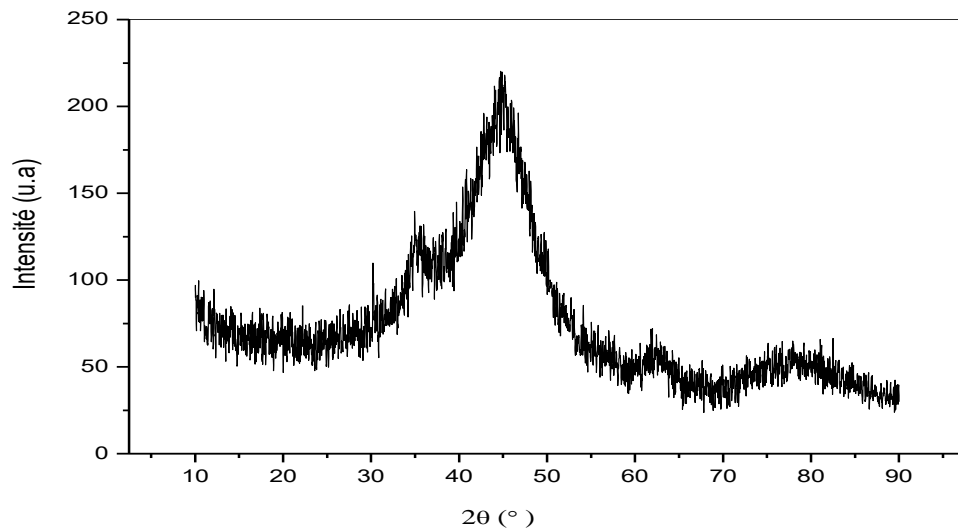


Figure 4: Diffractogramme de rayons-X du CMC-NZVI

II.1.4. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

La figure (5) montre la perte de masse du composite en fonction de l'élévation de température. D'après les résultats, on distingue trois étapes :

La première étape de 20 à 180 ° C, correspond à l'élimination de l'eau qui se trouve dans le composite. La deuxième partie jusqu'à 240°C est attribuée à la dégradation de la CMC avec une perte de masse de 7%.

Au-delà de 400°C, le produit s'oxyde lentement avec une augmentation de masse de 28,7%

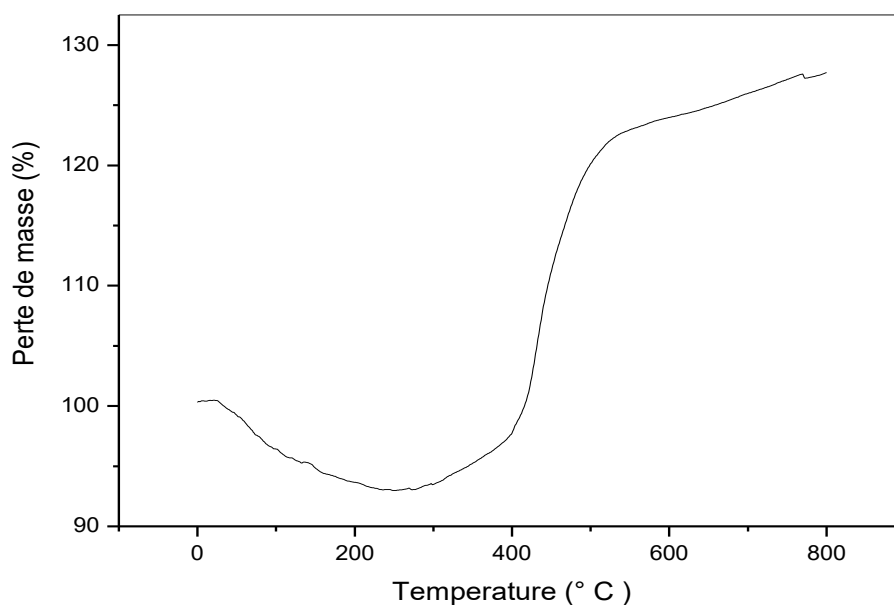


Figure 5: Thermogramme ATG du nanocomposite

II.1.5. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

L'image MEB illustrée, donne une idée générale sur la morphologie, la forme et la composition de la surface des nanoparticules. D'après la figure 6, la surface des particules NZVI est recouverte du stabilisant CMC (blanc). Les nanoparticules CMC-NZVI se présentent sous forme irrégulière et sphérique.

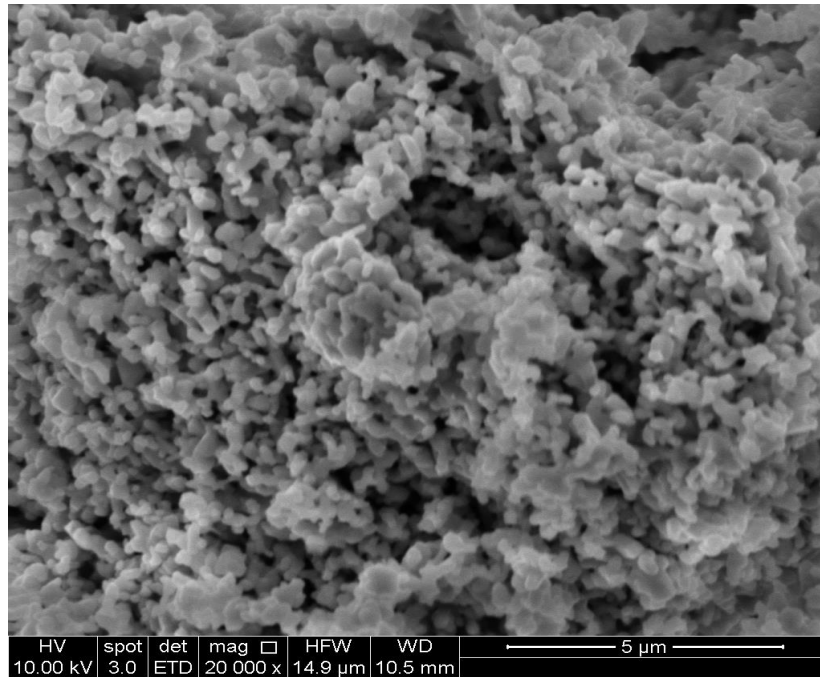


Figure 6: Microscopie électronique à balayage du CMC-NZVI

Les travaux publiés par Cheng et coll. [7] ont montré que la CMC est un bon agent stabilisant de nanoparticules de fer. Celles-ci peuvent être encapsulées sous forme de sphères (figure 7)

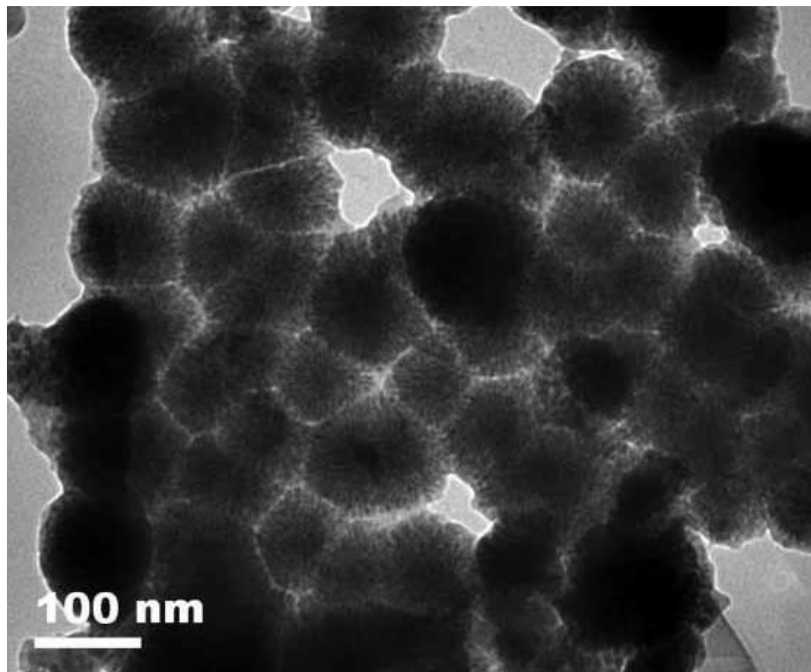


Figure 7 : Microscopie électronique à transmission du CMC-NZVI [7]

La figure 8 présente un schéma descriptif de la structure des nanoparticules CMC-NZVI.

Les ions Fe (II) sont absorbés et confinés dans le réseau de la structure moléculaire CMC avant qu'ils ne soient réduits, en raison de la forte complexation de Fe (II) dans les molécules du CMC [8].

La microsphère noire au centre de la structure est représentative de la particule de Fe⁰ obtenue après réduction par le NaBH₄ qui devient plus stable en présence du CMC empêchant l'agrégation des nanoparticules [9].

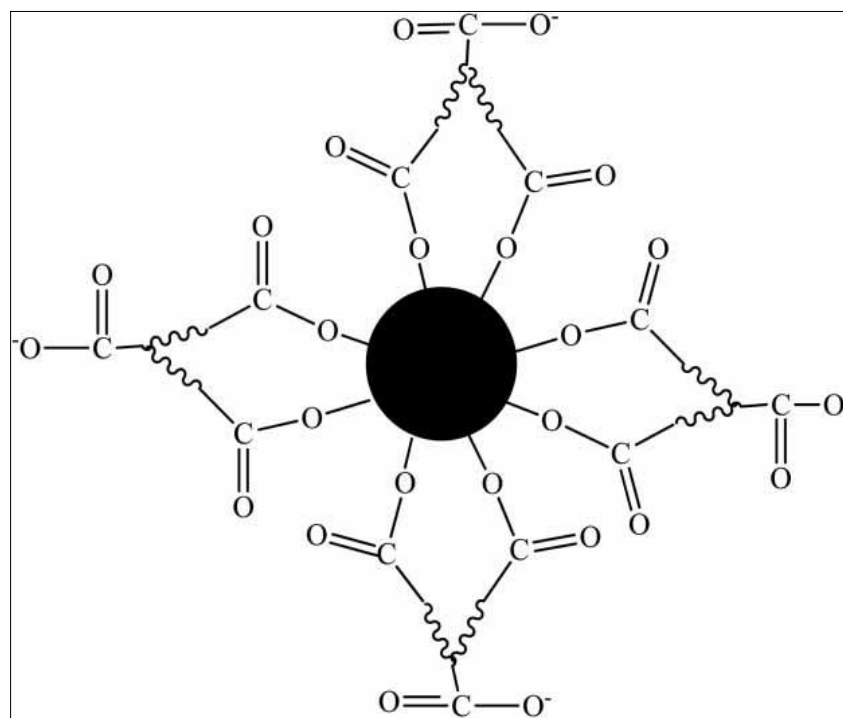


Figure 8 : Schéma représentatif de la structure de particule de Fe⁰ encapsulée par CMC

II.1.6. Analyse texturale (Méthode BET)

L'isotherme d'adsorption et de désorption de N₂ de CMC-NZVI est représentée par la figure (9). D'après la nomenclature définie par IUPAC [10], l'isotherme obtenu est de type IV, caractéristique des matériaux mésoporeux. La surface spécifique donnée par BET du matériau préparé est de 23 m²/g avec un diamètre moyen des pores qui égale à 19Å.

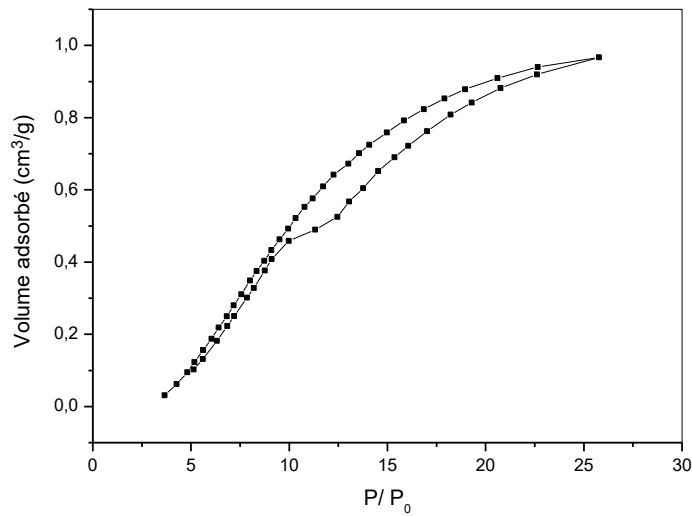


Figure 9 : Isotherme d'adsorption / désorption du matériau CMC-NZVI

II .2. Elimination du colorant AR42 par les nanoparticules CMC – NZVI

Dans le but de déterminer les meilleures conditions de dégradation du colorant AR42, différents paramètres ont été étudiés.

II .2. 1. Effet de la masse du CMC-NZVI

Afin de fixer la masse du composite qui sera utilisée le long de cette étude, une série d'expériences est mise en point. Pour cela, des quantités variables d'adsorbant (de 10 à 50 mg) sont utilisées tout en fixant la concentration du colorant (100 mg/L) et le temps d'agitation (3h).

Comme le montre la figure (10), une augmentation remarquable de l'efficacité de décoloration est observée avec l'augmentation de la masse de CMC-NZVI de 10 à 30mg correspondant à un pourcentage de décoloration qui varie de 67 à 94,8 % respectivement. En effet, une augmentation de la masse de CMC-NZVI engendre une augmentation du nombre de sites actifs .Les molécules du colorant sont adsorbées par les nanoparticules CMC- NZVI, entraînant ainsi une augmentation du pourcentage de décoloration [11] .

Au-delà de 30 mg, le pourcentage d'adsorption du colorant reste presque stable. En effet, les molécules CMC pourraient couvrir un nombre important de sites réactifs

(Fe⁰) formant ainsi un revêtement compact, ce qui aurait un effet défavorable sur l'accessibilité des molécules de colorant. Par conséquent, il y a diminution du taux de réactivité (stabilité de décoloration) [3]

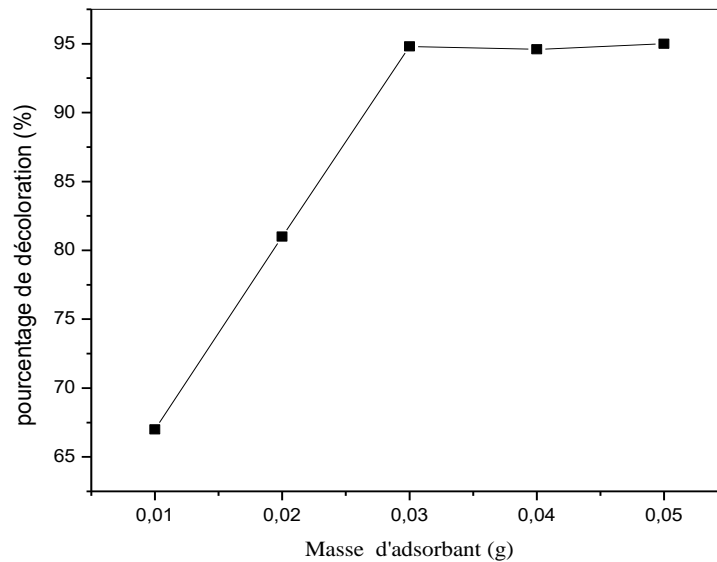


Figure 10 : Effet de la masse d'adsorbant sur la décoloration

([colorant]=100 mg /L, $V_{\text{colorant}}=25$ mL, $T=25^{\circ}$ C, $t=3$ h)

Par conséquent, la masse optimale de CMC- NZVI de 30 mg est adoptée dans la suite de notre étude.

II .2 .2. Effet du pH

.Les expériences sont réalisées dans une gamme de pH variant de 2 à 12.

Comme le montre la figure (11), le pourcentage de décoloration de la solution augmente avec le pH et atteint un maximum à $\text{pH} = 6,5$. Le pourcentage de décoloration passe de 95% à 98,33%, lors de l'augmentation du pH de 2 à 6,5. Une diminution du pourcentage de décoloration du AR42 est observée à des pH plus élevés ($> 6,5$). D'après la littérature [12-13], le point de zéro charge de NZVI (pH_{ZPC}) se trouve dans la gamme 8 -8 ,5 ; dépendant des conditions de synthèse et du type de stabilisant.

Pour des valeurs de pH inférieures au point de zéro charge, la surface du matériau CMC-NZVI (surface de Fe^0) est chargée positivement. Il se produit, alors, une attraction électrostatique entre la charge négative du colorant et la charge positive du matériau entraînant une augmentation du pourcentage de décoloration.

A pH très acide (pH=2), la décoloration diminue. Ceci peut être attribué à la présence des ions H^+ en excès qui entre en compétition avec le groupe cationique du colorant (azonium) dans les sites d'adsorption [14].

La diminution du pourcentage de décoloration du colorant à pH élevé résulte de deux processus. Tout d'abord lorsque le pH est supérieur à pH_{zpc} , la surface du matériau devient chargée négativement, il y a alors répulsion du colorant anionique.

Deuxièmement, les ions ferreux et le fer ferrique sont produits par la corrosion de Fe^0 (oxydation) dans une solution aqueuse. Mais, à pH élevé, ils sont précipités sous forme d'hydroxydes, formant ainsi une couche à la surface du Fe^0 qui va retarder la décoloration. [16,17].

En conséquence le pH = 6,5 est choisi comme pH optimal dans les expériences suivantes.

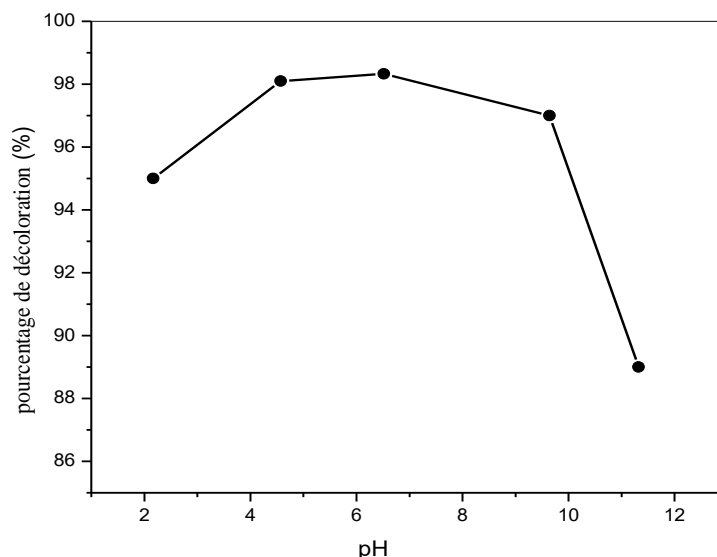


Figure 11 : Effet du pH sur la décoloration

([colorant]=100 mg /L, $V_{\text{colorant}}=25$ mL, $m_{\text{adsorbant}}=30$ mg, $T=25^\circ\text{C}$, $t=3\text{h}$)

II.2.3.Effet du temps de contact

L'influence du temps de contact sur l'adsorption de AR42 est étudiée dans les conditions expérimentales suivantes: concentration du colorant 100 mg/ L, et masse d'adsorbant de 30 mg.

Comme le montre la figure 12, l'adsorption du colorant augmente instantanément et atteint une valeur élevée dans les 20 premières minutes. Cela signifie, qu'au début de la réaction, un grand nombre de sites d'adsorption est disponible sur la surface de CMCV-NZVI .

Par la suite, la quantité de AR42 adsorbée varie légèrement en fonction du temps et l'équilibre est atteint après 30 min de réaction. A ce stade, les sites du CMC-NZVI sont saturés par les molécules du colorant.

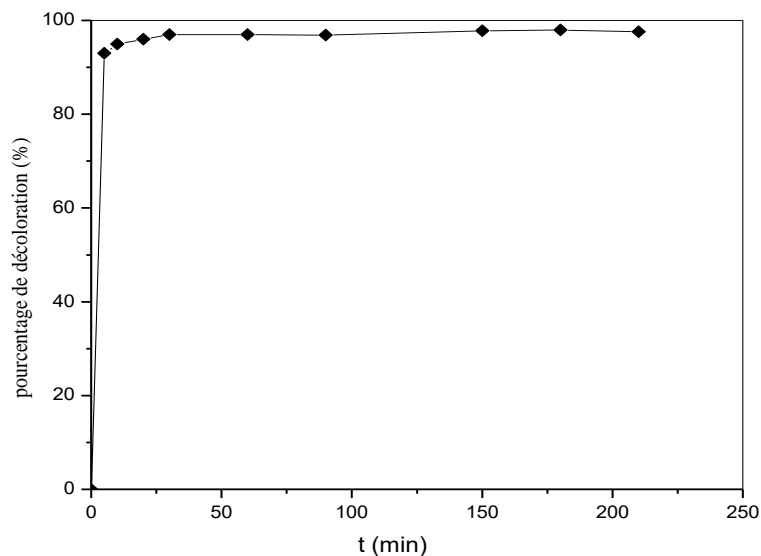


Figure 12 : Effet du temps de contact sur la décoloration

([colorant]=100 mg /L, $V_{\text{colorant}}=25$ mL, $m_{\text{adsorbant}}=30$ mg, $T=25^{\circ}$ C, $\text{pH}=6,5$)

II.2.4.Effet de la température

L'influence de la température est étudiée dans l'intervalle 25- 55°C.

La figure (13) montre l'influence de la température sur la décoloration de la solution. On remarque que celle-ci diminue avec l'augmentation de la température du milieu réactionnel. On a donc une réaction exothermique. En augmentant la température, la mobilité de l'adsorbat (colorant) augmente aussi .Ceci provoque ainsi une désorption qui va entraîner une diminution de l'adsorption.

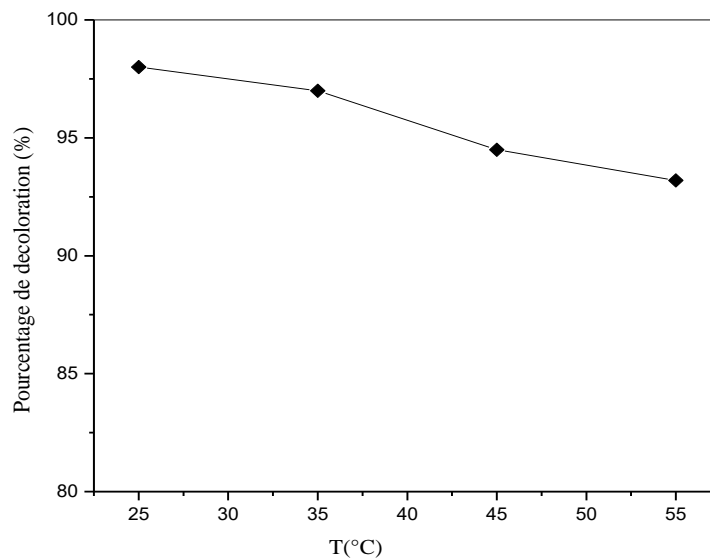


Figure 13 : Effet de la température sur la décoloration

([colorant]=100 mg /L, V_{colorant}=25 mL, m_{adsorbant}= 30 mg, pH=6,5)

II.3.Paramètres thermodynamiques

A partir des équations ($\ln k = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$) , ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) et le traçage du graphe (ln k) en fonction de (1/T), on obtiendra les paramètres thermodynamiques récapitulés dans le tableau (2)

Tableau 2: Les paramètres thermodynamiques de processus d'adsorption de l'AR42 sur le composite CMC-NZVI

Température (K)	Paramètres thermodynamiques		
	ΔG (KJ/mol)	ΔH (KJ/mol)	ΔS (KJ/mol)
298,15	-0,0092	-36,62	-0,092
308,15	-0,00827		
318,15	- 0,00735		
328,15	-0,00643		

Les résultats des paramètres thermodynamiques montrent que le processus de d'adsorption est spontané ($\Delta G < 0$). D'autre part, la nature exothermique de l'adsorption du colorant ($\Delta H < 0$) suggère une adsorption physique.

II.4.Modélisation des résultats d'adsorption

II.4.1.Modélisation de l'isotherme d'adsorption

Un grand nombre de modèles présentant la relation à l'équilibre entre la quantité adsorbée à la surface du solide q_e et la concentration du soluté en solution C_e a été développé par différents chercheurs. Les deux modèles de Langmuir et Freundlich ont été utilisés dans ce travail .La linéarité et l'applicabilité de ces modèles ont été évaluées par les coefficients de corrélation.

II.4.1.a .Isotherme de Langmuir

Ce modèle suppose qu'une monocouche de molécules de colorant est formée sur une surface adsorbante uniforme, et une fois la molécule du colorant occupe un site aucune adsorption supplémentaire ne peut avoir lieu sur ce site.

La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir est exprimée par :

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

Où q_e (mg / g) est la quantité du colorant adsorbée a l'équilibre

C_e (mg / l) est la concentration du colorant à l'équilibre.

Les paramètres q_m (mg / g) et K_L (L / mg) sont les constantes de Langmuir.

À partir de l'équation (1), la capacité d'adsorption maximale, q_m et la constante de Langmuir peuvent être calculées à partir de la pente ($1/q_m$) et l'interception ($1/q_m K_L$) du tracé linéaire de $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$ (figure 14)

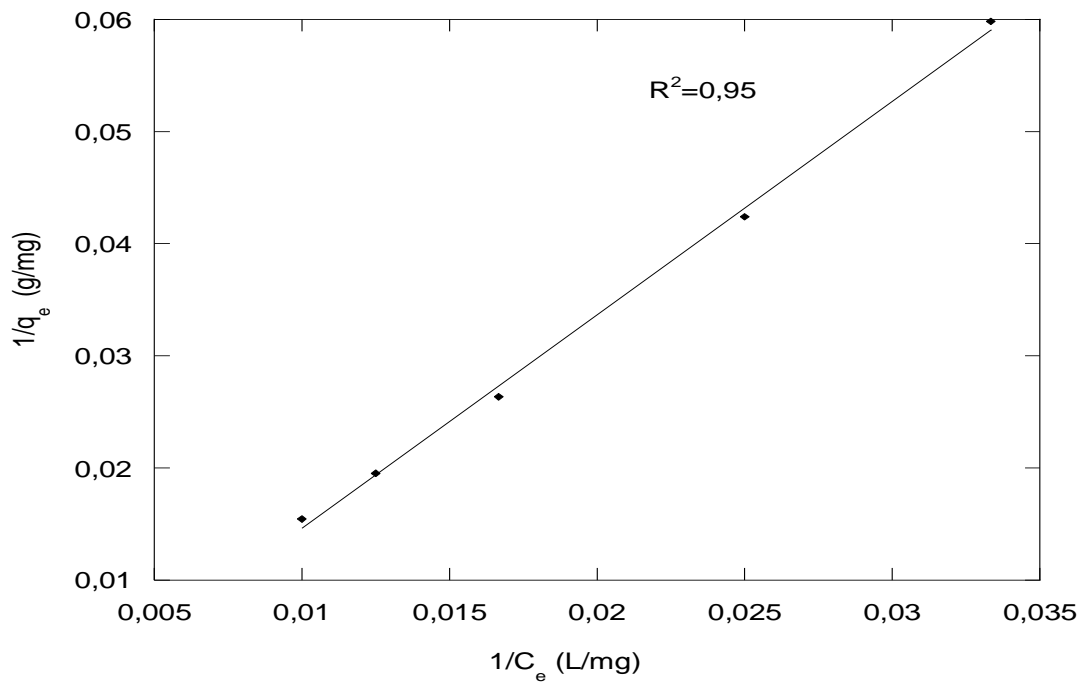


Figure 14 : Application du modèle de Langmuir pour l'isotherme d'adsorption

II.4.1.b. Isotherme de Freundlich

Le modèle isotherme de Freundlich suppose que le processus d'adsorption se déroule sur une surface hétérogène.

La forme linéaire de l'isotherme de Freundlich est comme suite :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2)$$

Où :

q_e (mg / g) est la quantité de colorant adsorbé à l'équilibre,

C_e (mg / L) est la concentration de colorant à l'équilibre en phase liquide,

K_F (L / g) est une constante de Freundlich liée à l'énergie de liaison et à la capacité d'adsorption, n est une constante empirique.

Pour décrire l'applicabilité du modèle isotherme de Freundlich pour l'adsorption de l'AR42 sur CMC-NZVI, un tracé linéaire de $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ (à partir de l'équation 2) est présentée sur la figure (15).

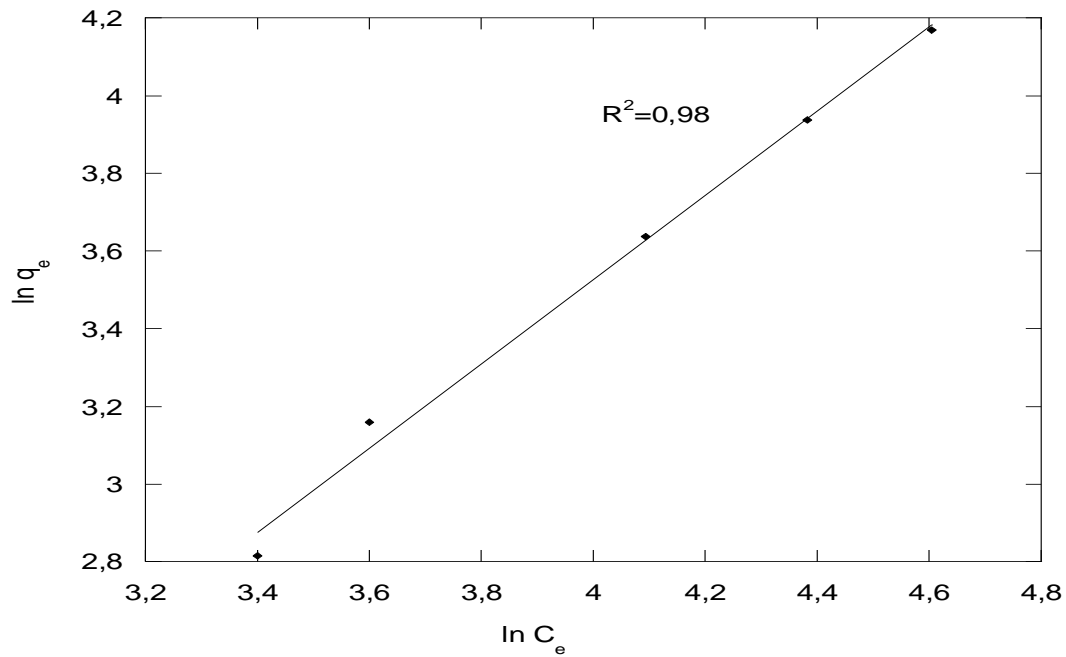


Figure 15 : Application du modèle de Freundlich pour l'isotherme d'adsorption

Les paramètres des deux modèles sont résumés dans le tableau (3):

Tableau 3 : Paramètre de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption de l'AR42 par CMC-NZVI

Isotherme de Langmuir			isotherme de Freundlich		
q_{\max} (exp) (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_F	n	R^2
250	0.002	0.95	0,81	0,92	0.98

Les résultats du tableau 1 montrent que le modèle de Freundlich est le plus adéquat pour représenter l'adsorption du colorant AR42 sur CMC-NZVI

II.4.2.Modélisation de la cinétique d'adsorption

Les résultats expérimentaux sont analysés par les deux modèles de cinétique : pseudo premier ordre et pseudo deuxième ordre.

II.4.2.a. Le modèle de pseudo premier ordre

Le modèle de pseudo premier ordre peut être exprimé par l'équation linéaire suivante :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

où :

k_1 : constante de vitesse (min^{-1}).

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

q_t : Quantité d'adsorbant à l'instant t (mg/g).

t : temps de contact (min).

A partir de l'équation (3), la valeur de k_1 est obtenue à partir de la pente du tracé linéaire de $\ln (q_e - q_t) = f(t)$ (figure 16)

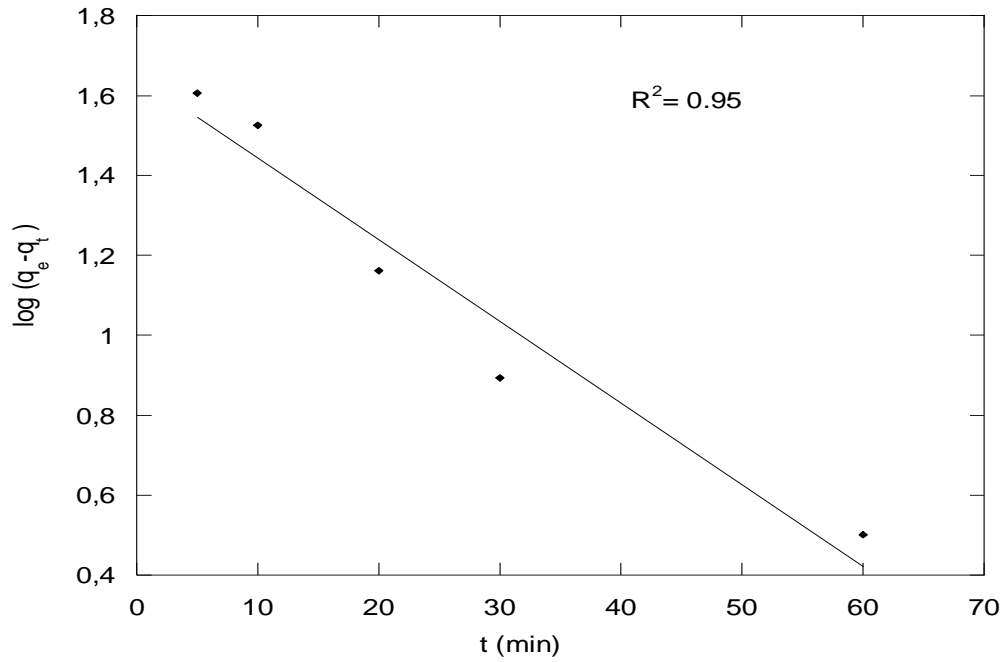


Figure 16 : Modèle pseudo-premier-ordre pour la décoloration du AR42

II.4.2.b. Le modèle de pseudo deuxième ordre

Le modèle cinétique du pseudo deuxième ordre est donné par l'équation linéaire

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

Avec :

k_2 : constante de vitesse apparente du second degré ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$),

q_e : capacité d'adsorption du matériau à la saturation (mg/g)

q_t : quantité adsorbée par le matériau à l'instant t (mg/g)

A partir de l'équation (4), le tracé de t/q_t en fonction du temps t (figure 17) permet de déterminer la constante de vitesse apparente et la capacité d'adsorption du matériau à la saturation q_e .

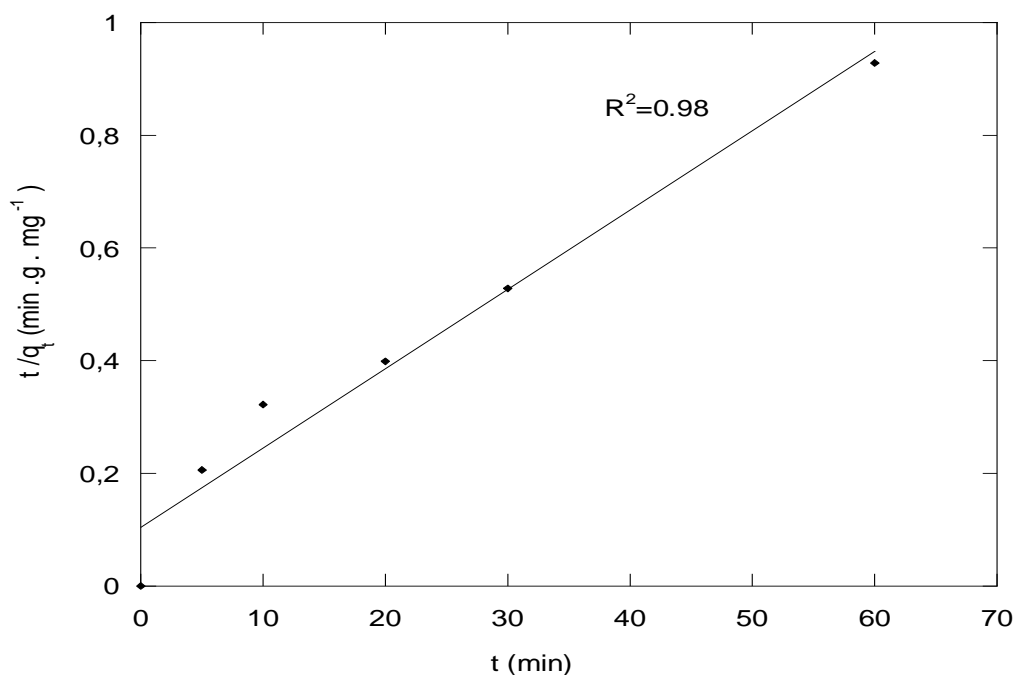


Figure 17 : Modèle pseudo seconde ordre pour la décoloration du rouge de telon

Le calcul des paramètres de la cinétique est résumé dans le tableau (4) :

Tableau 4: Paramètres cinétiques du pseudo premier et pseudo second ordre sur la cinétique d'adsorption

Pseudo premier ordre			Pseudo deuxième ordre		
qe(mg/g)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	qe (mg/g)	k ₂ (g. mg ⁻¹ .mn ⁻¹)	R ²
50	0,046	0,95	63	0,002	0,98

Les résultats obtenus montrent que le modèle du pseudo deuxième ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre de la cinétique d'adsorption du colorant sur le CMC-NZVI.

Conclusion

Dans cette étude, les nanoparticules de NZVI stabilisées par CMC sont préparées dans le but d'éliminer le colorant azoïque AR42. Le nanocomposite est caractérisé par différentes techniques d'analyses chimico-physiques. Différentes paramètres ont été étudiés afin d'obtenir le meilleur pourcentage de décoloration. Les résultats indiquent qu'un taux maximal de 98 % est atteint à pH de 6,5, une concentration initiale du colorant égale à 100 mg/L, une masse d'adsorbant de 30 mg, température de 22°C et un temps d'équilibre de 30 min.

La cinétique et l'isotherme d'adsorption sont bien décrits, respectivement, par la cinétique de pseudo deuxième ordre et le modèle de Freundlich.

Références

- [1] Wu N, Fu L, Su M, Wong K, David V (2004) *Nano Lett.* 4 :383-389
- [2] Sylvestre J, Poulin S, Kabashin A, Sacher E (2004) *J. Phys. Chem* 108:16864-16869
- [3] Afizah A, Dahlan S. A, Santiago R, Abdullah A (2015) *Journal of Chemistry and Chemical Engineering* 34:295-308.
- [4] Afizah A, Wan Amiza A, Norli A (2016) *Protection Engineering* 42:57-79.
- [5] Wen Z, Zhang, Y, Dai C (2014) *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 457: 433-440.
- [6] He F, Zhao D, Liu J, Roberts C (2007) *Ind. Eng. Chem. Res.* 46: 29– 34
- [7] Cheng Y, Lu M, Jiao C, Liu H. J. (2013) *Environmental technology* 34 : 445-51.
- [8] He F, Zhao D (2007) *Environ. Sci. Technol.* 41 : 6216–6221.
- [9] Lin Y, Tseng H, Wey M, Lin M (2010) *Environ. Sci. Technol* 408:2260–2267
- [10] A. IUPAC Manual of Symbols and Terminologies, Part 1 Colloid and Surface, C.P.A.C. 578
- [12] Chatterjee S, Lim S.R, Woo S.H (2010) *Chem. Eng. J* 160: 27-32
- [13] Li Z, Jones H.K, Zang P (2007) *Chemosphere* 68:1861-1866
- [14] Sarangerel D, Altangerel A, Munkhzaya Ts, Sukhbaatar B, Amarzaya B, *International Journal of Civil & Environmental Engineering IJCEE-IJENS* (2014)6 :34-45
- [15] Solomon E. Shaibu I, Folahan A. Adekola I, Halimat I, Adegoke S, Olushola S., *Materials* (2014) 7:4493-4507.
- [16] Sun Y.P., Li X, Cao J, Zhang W, Wang H.P, *Adv. Colloid Interface Sci*(2006) 120 :47–56.
- [17] Venkatapathy R, Bessingpas D.G, Canonica S, Perlinger J.A, *Appl. Catal. B*, (2002) 37: 139–159.
- [18] Bellamy L. J. *The Infrared Spectra of Complex Molecules*; Chapman and Hall: London, 1975.
- [19] O'Melia, C. R. In *Physicochemical Processes for Water Quality Control*; Weber, W. J., Jr., Ed.; Wiley: New York, 1972.

Notre travail comporte deux parties

- La première partie est axée sur l'élaboration du composite à base de bentonite modifiée organiquement, par le surfactant CTAB, et de carboxyméthylcellulose, dans le but de l'appliquer à la rétention du colorant azoïque AR42.

Différentes techniques ont permis de caractériser le nanocomposite élaboré :

- ✓ Le spectre FTIR montre la présence d'un pic à 912 cm^{-1} caractéristique de la bentonite. L'apparition des bandes de vibration de valence du groupement de méthylène de CH_2 et CH_3 de la longue chaîne de surfactant à 2921 cm^{-1} et 2851 cm^{-1} et la bande de vibration de CH_3 à 1474 cm^{-1} indique qu'une interaction a eu lieu entre la bentonite et les molécules de surfactant. Les bandes d'absorption d'élongation asymétrique et symétrique du COO^- du carboxyméthylcellulose à 1600 et 1446 cm^{-1} respectivement montrent bien qu'une interaction s'est produite entre la CMC et OBent.
- ✓ L'analyse DRX montre que le traitement organophile par CTAB augmente l'espace interfoliaire de la bentonite, qui peut être attribué à la substitution des cations Na^+ par les molécules volumineuses du surfactant. L'introduction du biopolymère CMC décale le pic de réflexion (001) vers les petits angles θ , signifiant ainsi que la CMC est intercalée dans l'espace interfoliaire de la bentonite modifiée organiquement.
- ✓ L'analyse thermogravimétrie montre que la présence de la bentonite améliore la résistance thermique du CMC.
- ✓ L'analyse MEB montre que le nanocomposite CMC /OBent présente une surface poreuse et feuilletée. Cette porosité pourrait être considérée comme des sites d'adsorption possibles du colorant.
- ✓ L'analyse texturale par la méthode BET donne une surface spécifique de $110\text{ m}^2/\text{g}$ et montre une nature mésoporeuse du composite. La taille des pores est de 19 \AA pour un volume total maximum de $0,16\text{ cm}^3/\text{g}$.

L'élimination du colorant AR42 par le nanocomposite CMC /OBent a été réalisée en fonction de l'influence de différents paramètres : le rapport massique CMC /OBent, le pH de la solution, la concentration initiale du colorant, le temps de contact, la

masse de l'adsorbant utilisé et la température. Les principaux résultats de cette étude montrent que :

- ✓ Le rapport massique d'adsorption CMC : OBent maximal se trouve dans le domaine 0,25 : 1- 1 : 1, où un taux d'adsorption de 92% est atteint.
 - ✓ La variation du pH de la solution (3,5-11) a peu d'influence sur l'adsorption du colorant. Une adsorption maximale de 91,5% est obtenue pour un pH =5,2.
 - ✓ L'augmentation de la concentration initiale du colorant entraîne une augmentation de la capacité d'adsorption du AR42 sur la surface du composite. La capacité d'adsorption varie et évolue de 6.45 mg/g à 29 ,16 mg/g pour une concentration de colorant variant entre 20 mg/L et 80 mg/L respectivement avec un pourcentage maximal d'adsorption de 91,14 %, pour une concentration de colorant de 80 mg/L.
 - ✓ Une augmentation de la température diminue la capacité d'adsorption du colorant. Un maximum d'adsorption est atteint à la température 22°C.
 - ✓ Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du AR42 sur le composite CMC / OBent montre qu'une adsorption spontanée se produit dans le domaine de température entre 295-308 K ($\Delta G < 0$). L'augmentation de la température (318 – 328 K) conduit à un processus non spontané ($\Delta G > 0$). D'autre part, la nature exothermique de l'adsorption du colorant ($\Delta H < 0$) et la valeur ΔH (-9,0955 kJ/mol suggère un processus d'adsorption physique.
 - ✓ La modélisation de la cinétique prouve qu'on a une cinétique de pseudo deuxième ordre.
 - ✓ Le modèle de Freundlich décrit mieux l'isotherme d'adsorption du colorant par le CMC /OBent
- Le deuxième partie est consacrée à l'élaboration de nanoparticules de fer zéro valent (NZVI) stabilisées par le carboxyméthylcellulose (CMC) puis son application à la rétention du colorant AR42.

Les résultats de caractérisation des nanoparticules CMC-NZVI sont résumés comme suit :

- ✓ Le spectre FTIR du CMC-NZVI montre que la bande de vibration d'élongation OH se déplace à 3394 cm^{-1} indiquant la possibilité d'une complexation entre le CMC et le fer.
Les pics du groupement COO^- se déplacent à 1421 , 1286 et 1647 cm^{-1} due probablement à une interaction intermoléculaire qui s'est produite entre la CMC et le NZVI.
- ✓ Les deux pics caractéristiques à 45° et à 63° , de l'analyse DRX, indique la présence d'une structure cristalline de fer zéro valent (Fe^0) prédominant dans le composite.
- ✓ L'image MEB montre que le nanomatériau CMC-NZVI se présente sous forme sphérique et irrégulière.
- ✓ L'analyse thermogravimétrique indique que le nanomatériau CMC-NZVI s'oxyde au-delà de 400°C .
- ✓ L'isotherme obtenue, par l'analyse BET, de CMC-NZVI est de type IV caractéristique des matériaux mésoporeux avec une surface spécifique de $23\text{ m}^2/\text{g}$.

Les paramètres optimaux obtenus lors de l'étude de la décoloration par le matériau CMC-NZVI sont :

- ✓ Pour une masse de 30 mg du nanomatériau CMC –NZVI, un pourcentage de décoloration de $94,8\%$ est obtenu.
- ✓ Un pourcentage de décoloration maximal de $98,33\%$ est atteint à $\text{pH} = 6,5$.
- ✓ Le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre est de 50 min .
- ✓ Le pourcentage maximal de décoloration est obtenu à température ambiante (25°C). Les paramètres thermodynamiques montrent que l'adsorption du colorant est spontanée ($\Delta G < 0$) et exothermique ($\Delta H < 0$).
- ✓ Le modèle de Freundlich et le modèle de pseudo deuxième ordre décrivent mieux, respectivement, l'isotherme et la cinétique d'adsorption du colorant par le CMC-NZVI.

En conclusion générale, les résultats obtenus ont bien montré que les deux matériaux présentés dans cette étude sont des matériaux prometteurs pour le traitement des eaux colorées. Les résultats obtenus, nous ont confortés ce qui est bénéfique pour l'environnement dans l'idée d'un traitement, économe et écologique, de déchets

Conclusion générale

liquides. En effet, ce travail ouvre des perspectives intéressantes en termes d'application de ces matériaux pour traiter des effluents liquides réels.

الملخص

هذا العمل المنجز في هذه الرسالة هو جزء من تطوير مادتين جديدتين. الأولى هي مكونة من البانتونيت المعدل عضويا و الكربوكسيلميثيلسليلوز اما الثانية هو عبارة عن مواد متناهية الصغر من الحديد صفر التكافؤ المستقر بالكربوكسيلميثيلسليلوز. لقد تم إعداد المواد السابقة في إطار القضاء على صبغة AR42 الموجودة في المياه الصناعية. وقمنا بدراسة العوامل المؤثرة في تفاعل الامتزاز. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها الأهمية العملية لاستخدام هذه المواد في مجال إزالة الصبغات من المياه الملوثة.

الكلمات المفتاحية : AR42 ، NZVI ، كربوكسيلميثيلسلولوز ، امتزاز ، - البانتونيت

Résumé

Les travaux réalisés dans cette thèse s'inscrivent dans le contexte d'élaboration de deux matériaux différents dans le but de leur application à la rétention du colorant AR42. Le premier est un nanocomposite à base de bentonite, modifiée organiquement, et de carboxyméthylcellulose. Le deuxième matériau est constitué de nanoparticules de fer zéro valent stabilisées par le carboxyméthylcellulose. Les matériaux préparés ont été caractérisés par différentes techniques : FTIR, DRX, MEB, ATG et BET. L'élimination du colorant AR42 par les adsorbants a été réalisée en fonction de l'influence de différents paramètres (pH de la solution, la concentration initiale du colorant, le temps de contact, ...). Les résultats obtenus ont montré l'intérêt pratique de l'utilisation de ces matériaux dans le domaine de la dépollution des eaux contaminés.

Mots clés : Bentonite, carboxyméthylcellulose, adsorption, NZVI, AR42.

Abstract

The work carried out in this thesis is part of the development of two different materials for the purpose of their application to the retention of AR42 dye. The first is an organically modified nanocomposite based on bentonite and carboxymethylcellulose. The second material consists of zero valent iron nanoparticles stabilized with carboxymethylcellulose. The prepared materials have been characterized by different techniques: FTIR, DRX, MEB, ATG and BET. The removal of the AR42 dye by the adsorbents was carried out as a function of the influence of various parameters (pH of the solution, the initial concentration of the dye, the contact time, etc.). The results obtained showed the practical interest of the use of these materials in the field of the depollution of contaminated waters.

Key words: Bentonite, carboxymethylcellulose, adsorption, NZVI, AR42.