



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité: *Chimie Analytique*

Par :

M^{lle} MIRAOUI Naouel

Sur le thème

***Synthèse, caractérisation de quelques matériaux
magnétiques. Etude de l'extraction des polluants
organiques (colorants textiles).***

Soutenu publiquement le 08/10/2020 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr Abderrahim Omar	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mme Amara Affaf	MCA	Université de Tlemcen	Examinatrice
Mme Benyahia Nacera	MCA	Université de Tlemcen	Examinatrice
Mr Oukebdane Khalil	MCA	Université de Tlemcen	Encadrant

Laboratoire des technologies de séparation et de purification (LTSP)
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie

A mes Parents

Un grand merci à Dieu le tout puissant qui m'a aidé à réaliser ce travail.

*Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP) de l'Université Abou-bekr Belkaïd de Tlemcen. Sous la direction de monsieur **DIDI Mohamed Amine**, Professeur à l'Université de Tlemcen .*

*Je remercie très chaleureusement mon encadreur, monsieur **OUKEBDANE Khalil**, Maitre de conférence à l'Université de Tlemcen, pour tous les efforts qu'il a consenti tout au long de l'élaboration de ce modeste travail, de ses encouragements, ses précieux conseils et la confiance qu'il m'a toujours témoignée m'ont été d'un grand aide.*

*Je tiens à remercier très sincèrement monsieur **ABDEERAHIM Omar**, professeur à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant la présidence de ce jury.*

*J'adresse mes plus vifs remerciements à madame **AMARA Affaf**, maitre de conférence au centre d'Université de Maghnia et à madame **BENYAHIA Nacera**, maitre de conférence au centre d'Université de Maghnia, pour l'honneur qu'elles m'ont fait en acceptant d'examiner ce travail et participer à ce jury.*

*J'adresse mes remerciements aux mastérants ainsi, aux doctorants et particulièrement **M^{lle} LACENE Imene** pour sa disponibilité et son orientation.*

Enfin, J'adresse mes remerciements les plus sincères à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

Merci

ABREVIATIONS & SYMBOLES

Abs: l'absorbance.

A_T: constante de l'isotherme de Temkin.

b_T: fonction de la chaleur d'adsorption.

C: la concentration de la solution étudiée.

C₀: la concentration initiale du colorant dans la phase aqueuse.

C_e: la concentration du colorant dans la phase aqueuse à l'équilibre.

F: le nombre unidimensionnel.

q_e: la quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant.

K₁: la constante de vitesse à l'équation du pseudo premier ordre.

K₂: la constante de vitesse à l'équation pseudo seconde ordre.

K_F et **n:** les constantes de Freundlich.

K_L: la constante d'équilibre de Langmuir.

K_d: constante de vitesse de diffusion intra-particulaire.

M: la masse molaire du colorant.

m: la masse de chaque extractant.

pH: Potentiel d'Hydrogène.

q_e: la quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant.

q_m: la quantité maximum de substance adsorbée par unité de poids de l'adsorbant.

q_t: la quantité de substance adsorbée par unité de poids de l'adsorbant à l'instant t.

R: la constante des gaz parfaits.

R_L: le facteur adimensionnel.

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

t: le temps.

T: température en kelvin.

Tr/min: tour par minutes.

V: le volume de la solution aqueuse.

α: le taux d'adsorption initiale.

β: constante liée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

Partie théorique

Chapitre I: Les colorants

I. GENERALITES SUR LES COLORANTS	3
II. HISTORIQUE DES COLORANTS.....	3
III. DEFINITION D'UN COLORANT.....	3
IV. CLASSIFICATION DES COLORANTS	4
IV. 1. Classification chimique	4
IV. 1. 1. Les colorants azoïques	4
IV. 1. 2. Les colorants triphénylméthanés	4
IV. 1. 3. Colorants indigoïdes	5
IV. 1. 4. Les colorants xanthènes.....	5
IV. 1. 5. Les colorants anthraquinoniques.....	5
IV. 1. 6. Les phthalocyanines.....	6
IV. 1. 7. Les colorants nitrés et nitrosés	6
IV. 2. Classification tinctoriale.....	6
IV. 2. 1. Les colorants acides ou anioniques	7
IV. 2. 2. Les colorants basiques ou cationiques	7
IV. 2. 3. Les colorants développés ou azoïques insolubles.....	7
IV. 2. 4. Les colorants de cuve.....	7
IV. 2. 5. Les colorants réactifs.....	8
IV. 2. 6. Les colorants directs	8
IV. 2. 7. Les colorants à mordant	8
IV. 2. 8. Les colorants dispersés.....	8
V. APPLICATION DES COLORANTS.....	8
VI. ASPECT TOXICOLOGIQUE.....	9
VI. 1. Toxicité sur la santé humaine	9
VI. 2. Toxicité sur les milieux aquatiques	9
VII. TRAITEMENTS DES EFFLUENTS COLORÉS.....	9
VII. 1. Physique.....	10

VII. 2. Chimique.....	10
VII. 3. Biologique.....	10

Chapitre II : L'adsorption

I. INTRODUCTION.....	13
II. HISTORIQUE DE L'ADSORPTION.....	13
III. DEFINITION DE L'ADSORPTION.....	13
IV. TYPES D'ADSORPTION.....	14
IV.1. La physisorption (adsorption physique).....	14
IV.2. La chimisorption (adsorption chimique)	14
IV. 3. Comparaison entre les deux types d'adsorption.....	15
V. FACTEURS INFLUENÇANT L'ADSORPTION	15
V. 1. Caractéristiques de l'adsorbât.....	15
V. 2. Caractéristiques de l'adsorbant.....	16
V. 3. Les paramètres physico-chimiques du milieu.....	16
VI. MECANISME D'ADSORPTION	16
VII. CINETIQUE D'ADSORPTION.....	17
VII. 1. Modèle pseudo-premier ordre	17
VII. 2. Modèle pseudo-second ordre	17
VII. 3. Modèle de la diffusion intra-particulaire.....	18
VIII. ISOTHERME D'ADSORPTION	18
VIII. 1. Type d'Isothermes d'Adsorption	18
VIII. 2. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	19
VIII. 2. 1. Isotherme de Langmuir.....	20
VIII. 2. 2. Isotherme de Freundlich.....	21
VIII. 2. 3. Isotherme de Temkin.....	22

Chapitre III: Les argiles et Les nanoparticules magnétiques

I. LES ARGILES	23
I. 1. C'est quoi une bentonite ?.....	23
I. 2. Structure et composition de la bentonite.....	23
I. 3. Microstructure de la montmorillonite.....	24
I.4. Propriétés de la montmorillonite.....	24
I. 4. 1. Capacité d'échange cationique (CEC).....	24
I. 4. 2. Capacité de gonflement.....	24

I. 4. 3. Colloïdalité.....	24
II. LES NANOPARTICULES MAGNETIQUES.....	25
II. 1. Définition de la nanoparticule	25
II. 2. Les particules magnétiques.....	25
II. 3. Ferrofluide	26
II. 3. 1. Définition.....	26
II. 3. 2. Composition chimique.....	26
II. 3. 3. Exemples de quelques ferrofluides.....	27
II. 4. Propriétés magnétiques des grains particuliers	27
II. 5. Stabilité colloïdale du ferrofluide	28
II. 6. Les oxydes de fer magnétiques	29
II. 6. 1. Définition	29
II. 6. 2. Principaux types d'oxydes de fer.....	29
II. 6. 3. Synthèse des nanoparticules magnétiques d'oxyde de fer.....	30
II. 8. Fonctionnalisation des particules magnétiques	31
II. 9. Extraction par les particules magnétiques.....	31
III. UTILISATION DE LA BENTONITE MAGNETIQUE	32

Partie Expérimentale

I. INTRODUCTION.....	37
II. PRODUITS CHIMIQUES.....	37
III. APPAREILS ET INSTRUMENTS DE MESURE.....	37
IV. SYNTHÈSE DES EXTRACTANTS SOLIDES	38
IV. 1. Synthèse de la bentonite sodique.....	38
IV. 1. 1. Composition de la bentonite.....	38
IV.1. 2. Préparation de la bentonite sodique.....	38
IV.2. Synthèse de la bentonite magnétique	39
V. ETUDE DE L'ADSORPTION Du COLORANT « Janus Green ».....	39
V. 1. Choix de colorant à étudier.....	39
V. 2. Préparation de solution colorée.....	39
V. 3. Extraction de colorant.....	39
VI. ANALYSE.....	40
VI. OPTIMISATION DES CONDITIONS D'ADSORPTION	41

VI. 1. Etude cinétique de l'extraction (Détermination du temps d'équilibre).....	41
VI. 2. Effet du pH.....	41
VI. 3. Effet de la force ionique	41
VI. 4. Masse de la bentonite sodique ou la bentonite magnétique.....	41
VI. 5. Vitesse d'agitation.....	42
VI. 6. La concentration initiale de la solution colorée.....	42

Résultats et discussion

I. INTRODUCTION	43
II. EXTRACTION LIQUIDE – SOLIDE DE JANUS GREEN PAR LA BENTONITE SODIQUE ET LA BENTONITE MAGNETIQUE	45
II. 1. Effet du temps de contact	45
II. 2. Etude cinétique d'adsorption du colorant de Janus Green.....	48
II. 3. Application du modèle de Morris–Weber.....	50
II. 4. Application du modèle d'Elovich.....	52
II. 5. Etude des modèles diffusionnelle.....	54
III. ETUDE PARAMETRIQUE	57
III.1. Effet du pH.....	57
Conclusion générale	59

LISTE DES FIGURES

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure I-1: *Jaune 2 (colorant diphénylamine).*

Figure I-2: *Structure de l'indigo.*

Figure I-3: *Structure moléculaire d'un colorant xanthène.*

Figure I-4: *Structure de phtalocyanine (exemple : phtalocyanine de cuivre).*

Figure I-5: *Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé.*

Figure I-6: *Formule développée du rouge Congo.*

Figure I-7: *Comportement du colorant direct en présence des fibres.*

Figure I-8: *Schéma de l'adsorption physique.*

Figure I-9: *Différents modes de rétention au sein d'un solide.*

Figure I-10: *Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau poreux.*

Figure I-11: *Classification des isothermes d'adsorption.*

Figure I-12: *Modèle d'adsorption de Langmuir.*

Figure I-13: *Modèle d'adsorption de multicouche.*

Figure I-14: *La structure d'une montmorillonite (d'après Grim, 1968).*

Figure I-15: *Structure multi-échelle de la montmorillonite.*

Figure I-16: *Schéma de ferrofluide magnétique.*

Figure I-17: *Particules sous champ magnétique, pour un champ nul, le moment des grains est aléatoire, pour un champ donné les grains acquièrent un moment magnétique homogène.*

Figure I-18: *Auto-organisation des particules magnétiques sous un champ magnétique.*

Figure I-19: *Comportement des particules magnétiques sous champ magnétique. En l'absence de champ, leur mouvement est brownien. Elles acquièrent une aimantation sous champ et interagissent alors soit de manière attractive, soit de manière répulsive.*

Figure I-20: *Représentation de la structure cristallographique d'une structure spinelle AB_2O_4 avec une origine prise sur un site tétraédrique.*

PARTIE EXPERIMENTALE

Figure II-1: *Structure moléculaire du colorant Janus Green*

Figure II-2: *Protocole générale d'adsorption du colorant.*

PARTIE RESULTATS ET DISCUSSION

Figure III-1: *Courbe d'étalonnage du colorant Janus Green.*

Figure III-2: *Evolution du rendement d'extraction de Janus Green par la bentonite sodique et la bentonite magnétique en fonction du temps.*

Figure III-3: *Evolution de la quantité de Janus Green par la bentonite sodique et la bentonite magnétique en fonction du temps.*

Figure III-4: *Courbe du pseudo-premier ordre pour l'adsorption du colorant Janus Green par la bentonite sodique et la bentonite magnétique.*

Figure III-5: *Courbe du pseudo-second ordre pour l'adsorption du colorant Janus green par la bentonite sodique et la bentonite magnétique.*

Figure III-6: *Modèle Morris-Weber de la diffusion intraparticules du colorant Janus Green.*

Figure III-7: *Modèle d'Elovich de la diffusion du colorant Janus Green.*

Figure III-8: *Evolution de $\{-\ln(1 - F)\}$ en fonction du temps.*

Figure III-9: *Evolution de $\{-\ln(1 - F^2)\}$ en fonction du temps.*

Figure III-10: *Evolution de $\{3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F\}$ en fonction du temps.*

Figure III-11: *Influence du pH sur l'adsorption de Janus Green.*

LISTE DES TABLEAUX

Partie théorique

Tableau I-1: Comparaison des deux types d'adsorption.

Partie Expérimentale

Tableau II-1: Composition chimique de la bentonite naturelle de Maghnia (% en poids).

Résultats et discussion

Tableau III-1: valeurs de l'absorbance du colorant à différentes concentrations.

Tableau III-2: L'équation de régression et le coefficient de corrélation de la droite d'étalonnage.

Tableau III-3: Rendement d'extraction de Janus Green en fonction de temps par la bentonite sodique et la bentonite magnétique.

Tableau III-4: La capacité de sorption de Janus Green en fonction de temps

Tableau III-5: Paramètres cinétiques d'adsorption de Janus Green par la bentonite sodique et la bentonite magnétique.

Tableau III-6: Résultats de la modélisation de la cinétique de diffusion intraparticules par le modèle de Morris-Weber.

Tableau III-7: Résultats de la modélisation de la cinétique de diffusion intraparticules par le modèle d'Elovich.

Tableau III-8: Paramètres cinétiques de la diffusion de colorant Janus Green dans la bentonite sodique et la bentonite magnétique.

Introduction Générale

Introduction Générale

INTRODUCTION

Protéger l'environnement, c'est préserver la survie et l'avenir de l'humanité. Les industries tous domaines confondus (textile, pharmaceutique, cosmétique...) déversent dans la nature une quantité considérable des produits toxiques (colorants) d'où la mise en point par la science de nouvelles méthodes alternatives on peut citer: la coagulation, l'extraction par solvant, l'ultrafiltration, l'osmose inverse pour extraire les différents polluants organiques qui contaminent les eaux.

Alors, actuellement l'épreuve majeure des chercheurs est la dépollution des rejets par l'industrie du textile qui polluent les eaux superficielles et les nappes souterraines influençant directement la qualité de la récolte (faune et flore). En fait les colorants sont stables et sont difficilement biodégradables d'où la nécessité de les traiter avant leur déversement dans la nature. Plusieurs études ont été réalisées pour débarrasser les eaux de leurs couleurs et des métaux organiques qu'ils contiennent.

Dans ce cadre la sorption est l'une des méthodes intéressantes par rapport aux procédés physico-chimiques classiques. De même, une attention particulière a été accordée à l'utilisation des particules magnétiques (leur rapport surface-volume attribut une grande réactivité chimique) afin de rendre la récupération des polluants organiques facile et cela grâce à leurs propriétés magnétique permettant la séparation d'un milieu non magnétique. Dans ce contexte que nous avons étudié l'extraction du colorant « Janus Green » par la bentonite sodique et la bentonite sodique magnétique.

L'objectif principal de notre travail se situe donc à comparer l'efficacité l'extraction de deux matériaux solides (la bentonite sodique et la bentonite magnétique).Après avoir synthétisé et caractérisé l'extractant magnétique, on essaye d'améliorer les conditions de sorption de Janus Green avec ces extractants.

Le travail présenté dans ce mémoire, s'inscrit dans le cadre de l'application des matériaux magnétique dans les procédés de séparations environnementale. Notre manuscrit est divisé en trois parties :

- La partie théorique divisée en trois chapitres porte sur la pollution par les colorants, le développement de la méthode d'extraction liquide-solide et de récupération des colorants toxiques ainsi que les diverses applications des argiles (bentonite) et les nanoparticules magnétiques.

- La deuxième partie sera réservée aux matériels et méthodes utilisés lors des expérimentations. Une attention particulière sera portée sur les différentes expériences réalisées pour la préparation de diverses solutions colorées et les protocoles expérimentales pendant l'extraction de Janus Green.
- Ensuite, la partie résultats et discussion de ce mémoire nous permette de déterminer les différents paramètres influents l'adsorption de Janus Green, et les conditions optimales pour avoir une bonne adsorption.

Enfin une conclusion générale clôture ce travail en résumant les principaux résultats obtenus.

Partie Théorique

Partie Théorique

I. GENERALITES SUR LES COLORANTS

Les colorants possèdent des propriétés de colorer d'une façon permanente les tissus, cuirs ou papiers. Les industries textiles et les pressings rejettent les matières colorantes dans l'environnement qui causent des dégâts considérables car elles sont toxiques même à des faibles concentrations. Ces matières ont les particularités qui les rendent peu ou pas biodégradables, par conséquent le traitement d'épuration devient difficile. Ils provoquent une nuisance visuelle dans les eaux contaminées même si un certain nombre d'entre eux est mutagène et cancérogène [1].

II. HISTORIQUE DES COLORANTS

Depuis la nuit des temps, l'être humain a utilisé les colorants pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements...etc. Les colorants appliqués étaient d'origine naturelle jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle: dans l'industrie textile les colorants naturels organiques ont été utilisés, par ailleurs, les pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'encre étaient appliqués dans les autres domaines.

Ces colorants nous proviennent des plantes, comme exemples l'indigo et l'alizarine. La première matière colorante synthétique appelé « mauve » (aniline, colorant basique) a été découverte en 1856 par le chimiste anglais *William Henry Perkin*. Après la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par *Kekulé* cela crée une révolution dans le domaine de colorants synthétique, ainsi donc au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement éclipsé les colorants naturels [2].

III. DEFINITION D'UN COLORANT

Un colorant est une matière colorée comme son nom l'indique, capable de se fixer sur un support. Il possède des propriétés différentes suivant leurs compositions chimiques. Tout simplement c'est un corps susceptible d'absorber certaines radiations lumineuses et de réfléchir les couleurs complémentaires [3]. Tous ces colorants sont des composés aromatiques renfermant leurs molécules trois groupes principaux: le chromophore, l'auxochrome et la matrice [4]. Le chromophore est le site actif, il localise des atomes absorbant l'énergie lumineuse. Il se compose de groupes d'atomes, les plus classiques sont le nitro ($-\text{NO}_2$), le diazo ($-\text{N}=\text{N}-$), le nitroso ($-\text{N}=\text{O}$), le thiocarbonyl ($-\text{C}=\text{S}$), le carbonyl ($-\text{C}=\text{O}$), ainsi que les alcènes ($-\text{C}=\text{C}-$).

L'absorption des ondes électromagnétiques par le chromophore est due à l'excitation des électrons d'une molécule [4]. La molécule qui les compose devient chromogène [3]. Cette molécule n'est pas tinctoriales que par l'association d'autres groupements d'atomes appelés «auxochrome». Ces dernières fixent les colorants et modifient la couleur du colorant, la troisième partie du colorant c'est la matrice constituée du reste des atomes [4].

Pour mieux comprendre les méthodes de traitement des effluents textiles on donne les grandes familles chimiques des colorants se trouvant sur les marchés des colorants textiles.

IV. CLASSIFICATION DES COLORANTS

Afin de classer ces colorants on se base sur leurs structures chimiques et leurs méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques,... etc.).

Les principales classifications sont :

IV.1. Classification chimique

D'après les groupes chimiques présents dans les molécules, on les classe comme suit [5].

IV. 1. 1. Les colorants azoïques

Les colorants azoïques sont définis par l'existence au sein de la molécule d'un groupement azoïque ($-N=N-$) nouant deux noyaux benzéniques. Actuellement ces colorants sont les plus recherchés sur le plan de l'application, puisque c'est le taux de 50% de la production mondiale de matières colorantes [6,7]. Ce type de colorants se divisent en divers catégories, les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. Des pertes de 10-15% des quantités initiales durant les procédures de teinture s'évacuent dans l'environnement traitement préalable dans les effluents [7].

IV. 1. 2. Les colorants triphénylméthanés

Les colorants triphénylméthanés sont des hydrocarbures, pourvus de trois cycles phényle liés à un carbone central. Cette structure compose un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants cités et leurs dérivés forment la gamme la plus ancienne de colorants synthétiques. De nos jours ils sont moins utilisés que les colorants azoïques et anthraquinoniques. Leur application se limite dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon la laine, le coton et la soie. Ils sont aussi utilisés dans le domaine médical comme marqueurs biologiques et comme agents antifongiques. On peut citer comme exemple le colorant jaune 2 :

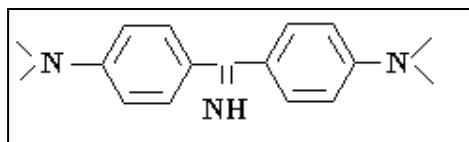


Figure I-1: *Jaune 2 (colorant diphénylamine)*

IV. 1. 3. Colorants indigoïdes

Comme son nom l'indique les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Les colorants indigoïdes sont appliqués dans les domaines suivants: le textiles, les produits pharmaceutiques, la confiserie et en médecine [8].

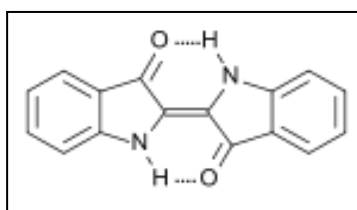


Figure I-2: *Structure de l'indigo*

IV. 1. 4. Les colorant xanthènes

Ce sont des colorants qui sont composés des dérivés de la fluorescéine. Ils possèdent une intense fluorescence. Ils sont utilisés dans les domaines suivants: l'alimentation, le textile, la cosmétique, l'impression et comme teinture [9,10].

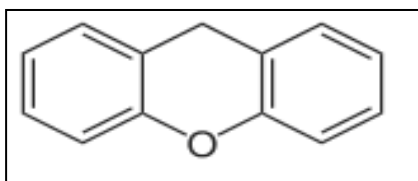


Figure I-3: *Structure moléculaire d'un colorant xanthène*

IV. 1. 5. Les colorants anthraquinoniques

Après les colorants azoïques les colorants anthraquinoniques sont les plus répandus dans le monde. Leur formule nous indique que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel s'attachent les groupes hydroxyles ou amino. Ils sont appliqués pour colorer des fibres polyester, acétate et tri acétate de cellulose [11].

IV. 1. 6. Les phthalocyanines

Les phthalocyanines sont des composés possédant une structure complexe formée d'un atome central de cuivre. Suite à la réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Co, Pt, Ni...) on obtient ces colorants [11].

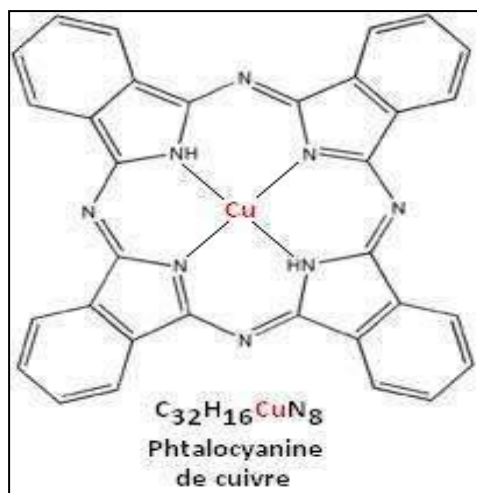


Figure I-4: Structure de phtalocyanine (exemple : phtalocyanine de cuivre)

IV. 1. 7. Les colorants nitrés et nitrosés

C'est une classe de colorants très ancienne et relativement limitée en nombre. Leur structure moléculaire présente un groupement nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [11]. Ils en résultent que leur prix sont peu onéreux est c'est pour cela qu'ils sont encore utilisés.

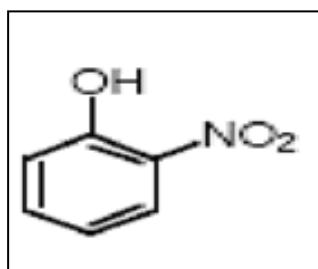


Figure I-5: Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé

IV.2. Classification tinctoriale

La classification tinctoriale est la plus dominante. Elle se base sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, l'affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation.

D'après les différentes liaisons colorant/substrat (ionique, covalent, hydrogène et Van der Waals) on constate divers types caractérisés par les auxochromes [11].

IV. 2. 1. Les colorants acides ou anioniques

Grâce à leurs groupements carboxylates ou sulfonates ils sont facilement solubles dans l'eau. Ils nous servent de teindre les fibres animales (laine et soie) ainsi que fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain acide. Le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles nous donne une affinité importante colorant-fibre [12]. La solubilité due au rôle de l'acide ce qui permet l'ionisation de la molécule de colorant au sien du solvant.

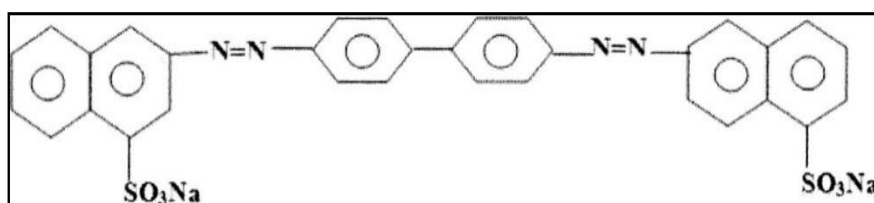


Figure I-6: Formule développée du rouge Congo

IV. 2. 2. Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont très solubles dans l'eau car ils sont des sels d'amines organiques, les liaisons se réalisent entre les sites anioniques des fibres et les sites cationiques des colorants. Après l'apparition des fibres acryliques possédant une très vive nuance et une forte résistance ces colorants ont tendance à disparaître [12].

IV. 2. 3. Les colorants développés ou azoïques insolubles

Les colorants développés ou azoïques sont insolubles dans l'eau, créés sur la fibre. La première étape consiste à imprégner le support textile d'une solution de naphthol. La molécule pourvue des précurseurs très petits permettent la diffusion dans les pores et les fibres, et puis les fibres sont traitées avec le sel de diazonium, cela entraîne une réaction de diazotation menant au développement immédiat du colorant azoïque [12].

IV. 2. 4. Les colorants de cuve

Les colorants de cuve sont insolubles. Mais, sous l'influence d'un réducteur (le dithionite de sodium (Na₂S₂O₈)) un colorant de cuve donne son leuco-dérivé alors le produit de réduction devient incolore ou blanc qui est soluble dans l'eau.

L'appartenance des colorants de cuve à chimie des indigoïdes et à celle des anthraquinones, possèdent des qualités de résistance qui en font un des groupes les plus importants des

colorants synthétiques [13]. Grâce à leur grande stabilité à la lumière on les trouve parmi les pigments de l'industrie des vernis [14].

IV. 2. 5. Les colorants réactifs

Les colorants réactifs sont solubles dans l'eau et ils se composent par des groupes chromophores dérivés particulièrement des familles azoïques, phtalocyanines et anthraquinoniques. Leur appellation est due à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triaziniques ou vinylsulfones permettant de former une liaison covalente forte avec les fibres. Ils sont utilisés dans la teinture du coton, des polyamides et la laine [15].

IV. 2. 6. Les colorants directs

Les colorants directs sont solubles dans l'eau, avec un caractère anionique ($R-SO_3Na$). Pour réduire leur solubilité on ajoute des sels neutres de métaux alcalins (sodium, sulfate de sodium et chlorure...etc. Les colorants les moins stables à la lumière sont appliqués pour la teinture des fils de laine, des tissus de doublures et des tapis...[16].

IV. 2. 7. Les colorants à mordant

Les colorants à mordants sont des colorants qui se composent d'un ligand fonctionnel qui réagit au contact des sels suivants : aluminium, cobalt, chrome, fer, cuivre, ou du nickel afin d'obtenir différentes couleurs du textile.

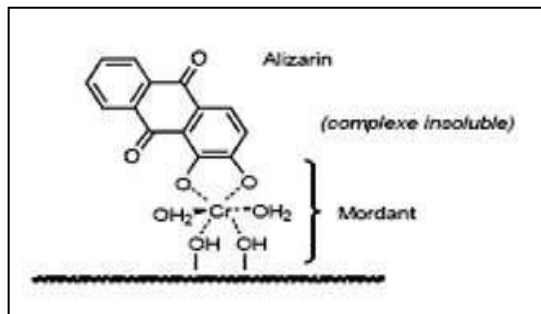


Figure I-7: Comportement du colorant direct en présence des fibres

IV. 2. 8. Les colorants dispersés

Les colorants dispersés sont peu solubles dans l'eau et ils ont des capacités de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer [12], lorsque des températures sont très élevées.

V. APPLICATION DES COLORANTS

Les colorants sont très nombreux et ils sont utilisés dans divers domaines tel que :

- ✓ Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres.
- ✓ Colorants pour toutes les techniques de la peinture.

- ✓ Colorations des denrées alimentaires.
- ✓ Teinture du papier et du parchemin.
- ✓ Teinture du bain de filage des fibres chimiques.
- ✓ Teinture du cuir et des fourrures.
- ✓ Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques.
- ✓ Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques.

VI. ASPECT TOXICOLOGIQUE

Les colorants sont toxiques et très dangereux pour l'homme et les animaux, car ils ne sont pas biodégradables par les microorganismes.

VI.1. Toxicité sur la santé humaine

Le développement de la science a démontré que les colorants sont néfastes pour la santé de l'être humain. En effet les colorants aminés provoquent des irritations de la peau, des dermatites [17] et d'eczéma d'ulcération [18]. Ils peuvent aussi donner le cancer tel que de cancers de la vessie...etc.

Ces maladies ont touché beaucoup d'ouvriers travaillant dans le domaine. D'autres chercheurs ont prouvé que la tartrazine peut donner d'autres maladies ces maladies ont particulièrement touché les comme l'œdème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite.

VI. 2. Toxicité sur les milieux aquatiques

Un grand nombre de colorants possède un caractère toxique pour le milieu aquatique détruisant la.

- En concentration supérieure à 1mg/l, La fuchsine ralentit l'activité vitale des algues [19].
- Les déchets des usines de teinturerie et de textile sont la source de pollution car ils augmentent la DBO₅ et la DCO, influençant la capacité d'aération des cours d'eau et entravant la photosynthèse [20].

Les colorants possèdent des caractéristiques très toxiques pour la faune aquatique qui est une source non négligeable pour l'alimentation de l'homme. Des études récentes ont montré que les colorants sont très toxiques pour les poissons [21].

VII. TRAITEMENTS DES EFFLUENTS COLORÉS

Après chaque étape de teinture soit dans le textile, le cuir, le papier et la peinture. Des quantités très importantes de colorants toxiques sont rejetées dans la nature. Ces rejets organiques nuisibles d'où la mise en point de nouvelles techniques pour leurs traitements.

Ces colorant sont hétérogènes d'où la nécessité d'une chaîne de traitement pour éliminer les divers polluants. Les techniques de dépollutions les plus courantes dans le domaine du textile se divisent en trois méthodes :

VII. 1. Physique

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

VII. 2. Chimique

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

VII. 3. Biologique

- ✓ Traitement aérobie.
- ✓ Traitement anaérobie.

VIII. EXTRACTION DES COLORANTS PAR ADSORPTION

De nos jours, différents procédés utilisant des matériaux et des déchets agricoles comme adsorbants qui reviennent à un coût faible. Par rapport à l'environnement, la méthode d'adsorption possède plusieurs avantages. Les argiles les plus testés pour l'adsorption des colorants sont:

- **Les sépiolites**

L'équipe de recherche de *Mr Özcan et col.* (2006) ont mis au point une étude cinétique et thermodynamique. Ils ont utilisé une sépiolite naturelle et une sépiolite modifiée par un sel d'ammonium pour adsorber d'un colorant acide (Bleu 193) dans une solution aqueuse [22].

- **Les zéolites**

L'équipe de recherche de *Mr Armagan et col.* (2003) ont réalisé de colorants réactifs par des zéolites naturelles et modifiées [23]. Ils ont réussi à établir les équilibres d'adsorption de colorants réactifs sur des zéolites en 2004 [24], dans un autre travail *Benkli et col.* (2005) ont appliqué l'adsorption de colorants réactifs grâce au concours d'une zéolite modifiée par un sel

organique [25]. Dans une autre étude, *Wang et col.* (2006) ont employé une zéolite MCM-22 pour l'adsorption d'un colorant basique en solution aqueuse [26].

- **Les montmorillonites**

L'adsorption de colorants basiques sur la montmorillonite naturelle a été étudiée par *Wang et col.* (2004) [27]. Tandis que l'étude de l'adsorption du bleu de méthylène sur une montmorillonite modifiée par un sel d'ammonium a été réalisée par *Wibulswas* (2004) [28]. Dans la même année (2004) l'adsorption de l'alizarinate par une montmorillonite sodique a été faite par *Polubesova et col* [29].

- **Les smectites**

En 1996 l'adsorption d'un colorant cyanine cationique par une smectite a été étudiée par *Ogawa et col.* En 2004 l'adsorption du bleu de méthylène sur une smectite a été faite par *Czimerová et col.* D'autres savants ont prouvé que l'adsorption du violet cristallisé et du vert de malachite sur la Kaolinite est relative avec l'augmentation de la température. De l'autre par l'adsorption du bleu de Méthylène sur l'illite est ne dépend pas de la température [30].

Dans une autre étude, *Bikov et col.* ont abouti que le bleu du méthylène s'adsorbe mieux que le "rouge Congo" sur des argiles Ukraine. Ils ont démontré que l'adsorption des deux colorants dépend de l'argile utilisée : bentonite, kaolinite ou terre décolorante [30].

- **Les bentonites**

L'équipe de recherche de *Mr Ozcan et col.* (2004, 2005, 2006) ont réalisé l'adsorption d'un colorant acide (Bleu 193) dans une solution aqueuse par une bentonite sodifiée. D'autre étude sur l'adsorption de colorants acides sur des bentonites modifiées par des sels d'ammonium ont été faite par *Baskaralingam et col.* (2006) [31]. Tandis que l'adsorption d'un colorant basique (rouge) sur une bentonite naturelle a été réalisée par *Hu et col.* (2006) [32].

D'un autre coté étudier l'adsorption du bleu de méthylène dans une solution aqueuse par une bentonite naturelle et une bentonite active à l'acide fort a été étudiée par *Al-Asheh et col.* (2003) [32]. *Obretenov et col.* ont fait des études sur l'adsorption du jaune chromé, bleu chromé et le rouge chromé sur des bentonites activées par des acides forts à différent est températures. Ils ont prouvé que pour avoir les meilleurs taux d'adsorption la température doit être à 150°C.

Kacha et col. a étudié que l'adsorption des colorants suivants : jaune Supranol, vert Nylomine, et rouge Foron sur la bentonite de Maghnia (Algérie) est préférée quand le milieu est acide [32].

Rahal et col. ont pu mesurer la capacité d'adsorption de la bentonite de Maghnia pour divers colorants : le bleu Astrazon (39,6 mg/g), l'Ecarlate Solophnyl (4,8 mg/g), de méthylène (49,8

mg/g), et le jaune Kayarus (39,6 mg/g) [34]. L'industrie textile utilise les colorants acides et réactifs ces derniers sont des composés chargés négativement (anioniques), solubles dans l'eau, ayant des groupements réactifs qui ont la capacité de former des liaisons covalentes avec les fibres textiles [35].

I. INTRODUCTION

La technique de séparation par adsorption est un procédé très important, elle est utilisée pour la dépollution et la purification dans divers domaines, par exemple les applications environnementales et pharmaceutiques, pétrochimiques et chimiques [36].

L'extraction liquide-solide combine deux avantages: l'échange ionique et la meilleure distribution du colorant, entre les phases liquide et solide, et la simplicité des équipements et procédés. Donc c'est une méthode efficace pour la séparation et la récupération sélective des colorants. Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption afin de mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influents sur l'adsorption.

II. HISTORIQUE DE L'ADSORPTION

Dès 1785, Le premier essai industriel a été réalisé dans une raffinerie de canne à sucre pour décolorer les sirops, quelque année plus tard le charbon de bois a été utilisé pour éliminer le goût et les odeurs des eaux. Durant la première guerre mondiale, les capacités de purification par le charbon actif ont été mises en relief dans plusieurs applications [37]. Le premier à avoir utilisé l'appellation « adsorption » est *Kayser* en 1881. Il cherchait à faire la différence entre l'adsorption de gaz et une condensation de gaz à la surface.

En 1909 le terme désorption a été proposé par *M.C. Bain*, ce terme indique aussi bien le phénomène d'adsorption que celui de la désorption [38].

III. DEFINITION DE L'ADSORPTION

L'adsorption a été définie par plusieurs auteurs, ceux qui reviennent assez souvent sont les suivantes :

- ✓ C'est un phénomène physico-chimique se manifestant par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles : (liquide / solide) ou (gaz / sol). On parlera donc d'un couple (adsorbât / adsorbant).
- ✓ C'est aussi un phénomène de fixation des molécules d'une phase gazeuse ou liquide, sur la surface d'un solide.
- ✓ L'adsorption est un processus de séparation des mélanges, c'est une opération d'élimination d'une substance par une autre, qui se trouve concentrée à l'interphase [35].

- ✓ L'adsorption peut être définie comme un phénomène de surface où les molécules et les atomes d'un adsorbats (fluide) se fixent sur adsorbant (surface solide) d'après différents processus grâce à des facteurs physiques et/ou chimiques [39].
- ✓ D'une façon générale, l'adsorption est un processus résultant en une accumulation nette d'une substance à l'interface entre deux phases [40].

IV. TYPES D'ADSORPTION

On distingue deux types d'adsorption suivant les catégories des forces attractives, la nature, l'énergie des liaisons entre le substrat et les particules adsorbées.

IV.1. La physisorption (adsorption physique)

L'adsorption physique ou adsorption de Van der Waals qui se produit à des températures basses. Il s'agit des molécules qui s'adsorbent sur plusieurs couches, c'est le résultat des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celles de la substance adsorbée, ces interactions sont dues à des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène. La physisorption est contrôlée par la diffusion des molécules qui atteint son équilibre rapidement. Elle est réversible et n'influe aucune modification des molécules adsorbées.

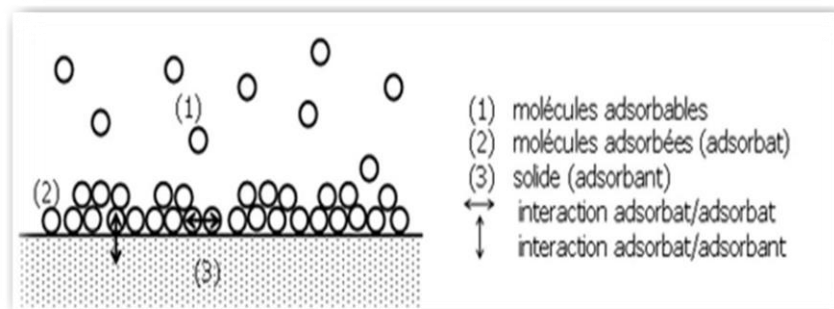


Figure I-8: Schéma de l'adsorption physique [36]

IV.2. La chimisorption (adsorption chimique)

L'adsorption chimique ou chimisorption ou encore adsorption activée découle d'une interaction chimique qui entraîne le transfert d'électrons entre la surface (l'adsorbant) et les molécules de l'adsorbat, qui se produit à des températures élevées contrairement à la physisorption, la chimisorption est irréversible entraînant une déformation des molécules adsorbées qui ne peuvent être amassées que sur une seule couche.

Lorsque tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat on dit que la chimisorption est complète.

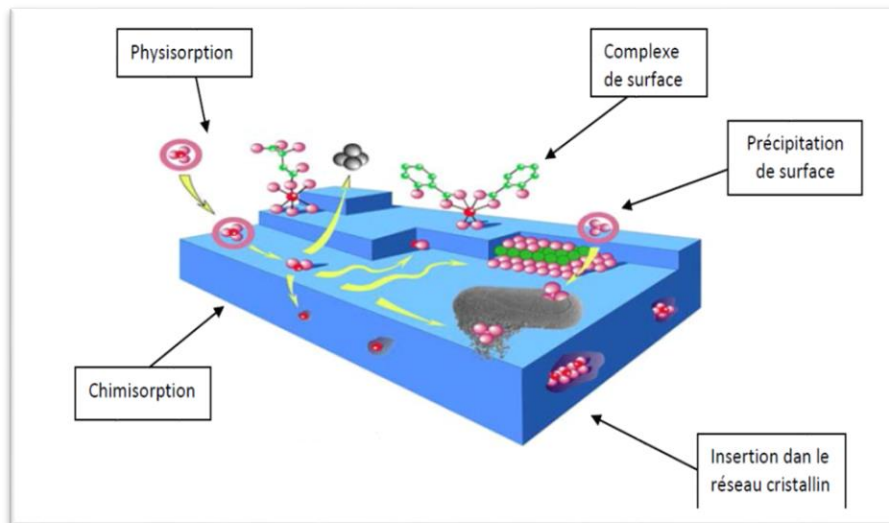


Figure I-9: Différents modes de rétention au sein d'un solide [41]

IV. 3. Comparaison entre les deux types d'adsorption

Afin de faire une distinction entre les deux types d'adsorption on peut faire une analyse qui se trouve dans le tableau suivant :

Tableau I-1: Comparaison des deux types d'adsorption [42].

Propriétés	Physisorption	Chimisorption
Liaisons	Van Der Waals	Chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	1 à 10 kcal.mol ⁻¹	> 10 Kcal.mol ⁻¹
Processus de désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Trèsrapide	Lente
Formation de couche	Multicouches	Monocouche
Réversibilité	Réversible	Irréversible

V. FACTEURS INFLUENÇANT L'ADSORPTION

Le procédé d'adsorption obéit à de nombreux facteurs dont les principaux sont :

V.1. Caractéristiques de l'adsorbât

Pour déterminer si un contaminant sera adsorbé et selon quel ordre de grandeur, les propriétés suivantes de l'adsorbat doivent être considérées :

- ✓ La concentration de l'adsorbât.

- ✓ L'ionisation ou la dissociation.
- ✓ La polarité.

V.2. Caractéristiques de l'adsorbant

Les qualités propres de l'adsorbant jouent un rôle très important:

- ✓ La surface spécifique.
- ✓ La distribution des tailles de pore.
- ✓ La nature physico-chimique de la surface.

V.3. Les paramètres physico-chimiques du milieu

- ✓ **Le pH**: au point isoélectrique de l'adsorbant (neutralité électrique) le taux d'adsorption est maximal.
- ✓ **La température**: le taux d'adsorption est élevé lorsque la température augmente.

VI. MECANISME D'ADSORPTION

Dès qu'un gaz ou un liquide est en contact avec un solide celui-ci par les atomes ou groupements d'atomes du solide se concentre à sa surface. Ce phénomène se produit principalement en trois étapes :

- a) **Diffusion externe**: c'est un transfert du soluté (molécules de la phase liquide) vers la surface externe des particules. Elle dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide.
- b) **Diffusion interne**: les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores. Elle dépend du gradient de concentration du soluté.
- c) **Diffusion de surface** : correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores.

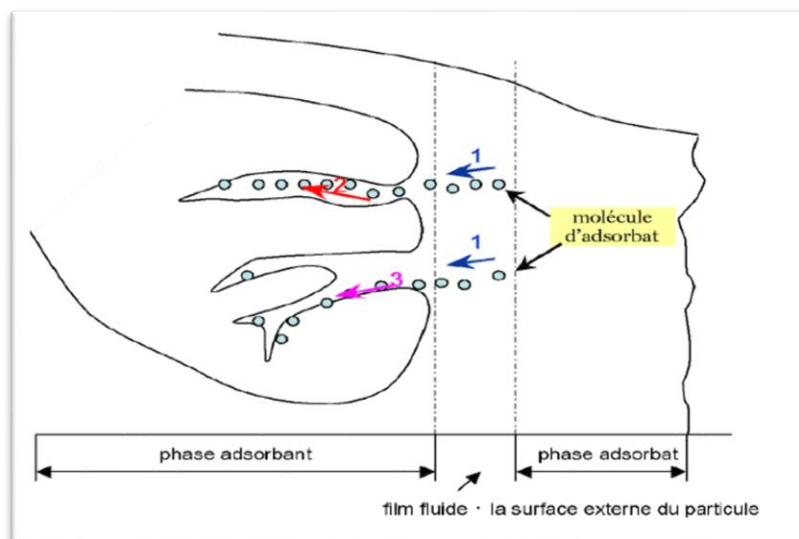


Figure I-10: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau poreux

VII. CINÉTIQUE D'ADSORPTION

La cinétique d'adsorption dépend de l'interaction adsorbant-adsorbé et de la condition du système. Deux éléments principaux d'évaluation pour une unité d'opération de procédé sont : le mécanisme et le taux de rétention. Ce dernier exprime la quantité de soluté adsorbé en fonction du temps de contact. La célérité avec laquelle l'équilibre thermodynamique est atteinte en fonction de la vitesse de diffusion de l'adsorbé et de l'interaction adsorbé-adsorbant [43].

VII.1. Modèle pseudo-premier ordre

Le modèle cinétique du premier ordre est connu sous l'équation de Lagergren [44]. Cette hypothèse est basée sur la proportionnalité entre le taux de rétention d'un soluté au cours du temps et la quantité adsorbée à l'équilibre et celle adsorbée à un instant t , soit :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \dots \dots \dots (1)$$

Avec : q_e : quantité d'adsorbé à l'équilibre par gramme d'adsorbant ($mg \cdot g^{-1}$).

t : le temps de contact (min).

k_1 : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1}).

L'intégration de l'équation (1) donne :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,303} t \dots \dots \dots (2)$$

VII.2. Modèle pseudo-second ordre

Le modèle cinétique du second ordre est connu sous le modèle de Ho et McKay [45-46], exprimé par l'équation :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \dots \dots \dots (3)$$

L'intégration de l'équation (3) donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \dots \dots \dots (4)$$

Avec :

k_2 : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo-second ordre ($g \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$).

q_e : la quantité d'adsorbé à l'équilibre par gramme d'adsorbant ($mg \cdot g^{-1}$).

A partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de t/q_t en fonction de t on peut déterminer la quantité d'adsorption à l'équilibre (q_e) et la constante du pseudo-second ordre k_2 .

VII. 3. Modèle de la diffusion intra-particulaire

Le processus d'adsorption peut être effectué soit par une ou plusieurs étapes concourant au transfert du soluté de la solution vers la surface du solide. Quand on a une agitation forte la diffusion externe est plus rapide que celle de la diffusion intra-particulaire. Cette dernière nous est donnée par le modèle Weber et Morris qui s'exprime comme suit [41]:

$$q = K_a t^{1/2} + S \dots\dots\dots(5)$$

Avec:

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

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

On dit que le procédé est effectué par la diffusion intra-particulaire, si la représentation de la quantité adsorbée en fonction de $t^{1/2}$ est une droite.

VII. 4. Modèle de d'Elovich

L'équation d'Elovich est l'un des modèles les plus utilisés pour décrire une chimisorption activée, mais elle ne donne aucun mécanisme d'interaction précis adsorbant adsorbant [47]. Ce modèle est représenté par l'équation suivante :

$$qt = \ln(\alpha \cdot \beta) / \beta + \ln t / \beta \dots\dots\dots(6)$$

Avec :

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

β : constante liée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en (g.mg^{-1}).

VIII. ISOTHERME D'ADSORPTION

Afin de décrire la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante [48].

VIII.1. Type d'Isothermes d'Adsorption

D'après la classification de l'*I.U.C.P.A.* (International Union of Pure and Applied Chemistry) on distingue cinq types d'isotherme (Figure I-11) :

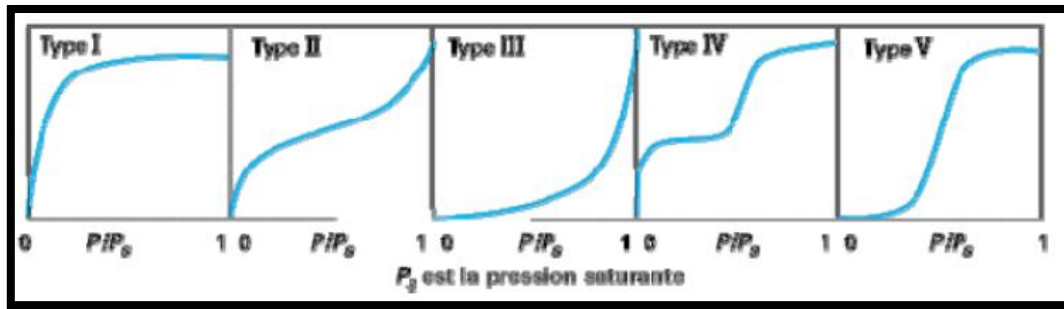


Figure I-11: Classification des isothermes d'adsorption [49]

Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant :

Une isotherme de type I a des caractères propres : le volume de l'adsorbant est élevé, même si la concentration est faible la saturation des sites d'adsorption se fait progressivement, un long plateau indique une adsorption en monocouche.

Les isothermes de type II et III sont caractérisées par : un volume macroporeux important de l'adsorbant, l'adsorption se fait en monocouche ensuite en multicouche jusqu'à une condensation capillaire. L'isotherme de type III dès des faibles concentrations met en relief une formation de multicouches. Cela est dû à l'existence d'interactions intermoléculaires fortes comparées à l'interaction entre les molécules et le solide.

Les isothermes de type IV sont liées aux adsorbants mésoporeux. L'existence de deux paliers est expliquée par la formation de deux couches successives d'adsorbât à la surface du solide quand les interactions entre les molécules sont plus faibles que celles entre les molécules et la surface. Quand la première couche est remplie, on constate le remplissage de la seconde couche.

Les isothermes de types V met en évidence la formation de multicouches sur une surface non-poreuse très homogène même pour faibles concentrations. Comme c'est le cas des isothermes de type III, ce comportement est dû à l'existence d'interactions plus fortes entre les molécules que celle entre les molécules et l'adsorbant.

VIII. 2. Modélisation des isothermes d'adsorption

L'isotherme est basée sur les hypothèses suivantes [50] :

- L'existence de plusieurs sites d'adsorption à la surface de l'adsorbant.
- L'activité d'un site donné n'influe pas l'activité des sites adjacents.
- Tous les sites ont la même affinité, par conséquent l'adsorption est localisée.

- Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche.

VIII. 2. 1. Isotherme de Langmuir

Le modèle d'adsorption de Langmuir est défini par une capacité maximale d'adsorption qui est liée à la couverture des sites de la surface par une monocouche (figure I-12).Lorsqu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées, elle est appliquée théoriquement à une surface parfaitement uniforme. Dans l'expérimental, à cause de l'hétérogénéité de la surface et de l'interaction des molécules adsorbées il y a peu des systèmes qui sont modélisé par une isotherme de type Langmuir [51]. L'équation de l'isotherme de Langmuir est donnée par la relation (7).

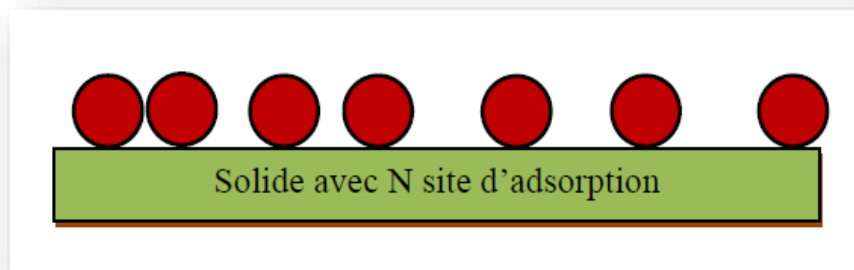


Figure I-12: Modèle d'adsorption de Langmuir

$$q_e = q_m \cdot [K_L \cdot C_e / (1 + K_L \cdot C_e)] \dots \dots \dots (7)$$

Avec : K_L (L.mg⁻¹): constante de Langmuir.

q_e (mg.g⁻¹): quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre.

q_m (mg.g⁻¹): capacité maximale d'adsorption.

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

Dans le cas où la quantité de soluté est faible, on néglige le terme ($K_L \cdot C_e$) car il est inférieur à 1. alors la relation de Langmuir s'écrit sous la forme :

$$q_e = q_m \cdot K_L \cdot C_e \dots \dots \dots (8)$$

On peut dire qu'elle devient exprimée la relation entre et la concentration à l'équilibre de l'adsorbât en phase liquide et la capacité d'adsorption.

Dans le cas ou la quantité de soluté est forte, le terme ($K_L \cdot C_e$) est supérieur à 1, Cela implique que q_e tend vers q_m .

Par ailleurs, la linéarisation de la fonction de saturation par passage aux inverses donne :

$$\frac{1}{q_e} = \left[\left(\frac{1}{q_m \cdot K_L} \right) \cdot \left(\frac{1}{C_e} \right) \left(\frac{1}{q_m} \right) \right] \dots \dots \dots (9)$$

Cette dernière est une droite de pente $1/q_m \cdot K_L$ et son ordonnée prend l'origine à $1/q_m$, ce qui permet de déterminer deux paramètres: q_m et K_L .

Les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir sont aussi définies par le facteur de séparation (adimensionnel) R_L , qui est calculé par la relation suivante :

$$R_L = 1 / (1 + K_L \cdot C_0) \dots \dots \dots (10)$$

Avec : C_0 étant la concentration initiale de l'adsorbat dans la solution.

Les valeurs de R_L renseignent sur le type d'adsorption qui peut être soit :

Défavorable pour $R_L > 1$.

Linéaire pour $R_L = 1$.

Irréversible pour $R_L = 0$.

Favorable pour $0 < R_L < 1$.

VIII.2. 2. Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est utilisé dans le cas adsorption multicouche sur la surface ou les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes (*Figure I-13*). On le trouve dans le cas d'adsorption chimique des composés organiques sur le charbon actif, à des concentrations importantes dans l'eau et les eaux de rejet [52].

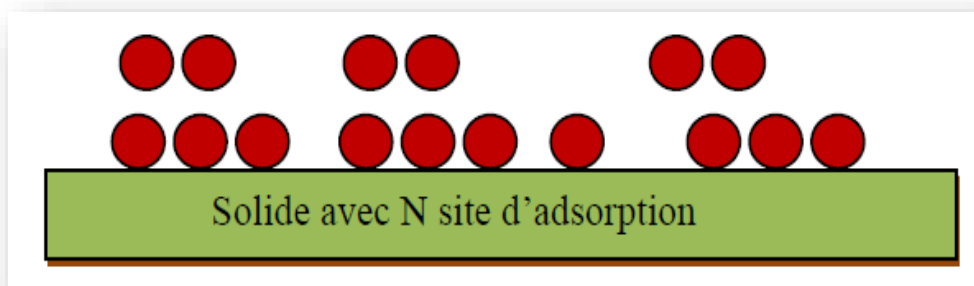


Figure I-13: Modèle d'adsorption de multicouche

Ce modèle d'isotherme d'adsorption repose sur l'équation empirique (10).

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \dots \dots \dots (11)$$

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

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

K_F : capacité tenant compte de la capacité d'adsorption (L/g).

n : constante tenant compte de l'intensité d'adsorption.

Les valeurs de $n > 1$ impliquent une adsorption favorable, des valeurs de $n < 1$ révèlent une adsorption faible.

Où K_F et $1/n$ sont les constantes de Freundlich, indicatives de l'intensité et de la capacité d'adsorption. Cette formule est donnée par l'équation suivante :

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \dots \dots \dots (12)$$

C'est une droite sous forme de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log K_F$.

L'extrapolation de cette équation pour $C = C_0$ (concentration initiale en soluté), à condition que $C_0 = R$ est une constante, on trouve la capacité ultime d'adsorption (q_m) dans le domaine de concentration étudié.

VIII.2.3. Isotherme de Temkin

L'isotherme d'adsorption de Temkin et Pyzhevmet en évidence l'effet des interactions entre adsorbat/adsorbat, à cause de ces interactions, la chaleur d'adsorption diminue linéairement avec l'augmentation du taux de la surface de l'adsorbant d'après cette formule [53].

$$q_e = K_T \ln(A_T C_e) \dots \dots \dots (13)$$

Linéarité sous la forme :

$$q_e = K_T \ln A_T + K_T \ln C_e \dots \dots \dots (14)$$

Où : $K_T = RT/bT$

Avec : K_T : constante de Temkin liée à la chaleur d'adsorption (J/mol).

A_T : constante de l'isotherme de Temkin (L/g).

R : constante des gaz parfaits (J/mol K).

T : température (K)

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

bT : fonction de la chaleur d'adsorption.

I. LES ARGILES

L'argile est une matière première naturelle qui se décompose des silicates en feuillets se présentant sous forme des grains fins (micromètre).sa formation suit le milieu topographique, climat et la nature de la roche. Ces argiles possèdent des propriétés physico-chimiques (capacité d'échange cationique (CEC), le gonflement, la plasticité et la surface spécifique..) selon *Chauvel et Monnier* (1953) [54].L'argile avec lequel nous travaillons est « La bentonite de maghnia».

I. 1. C'est quoi une bentonite ?

C'est un silicate d'aluminium hydraté, constitué de montmorillonite sa structure est feuilletée. La bentonite est une roche argileuse, douce et molle au toucher. Sa couleur blanche, grise ou légèrement jaune dépend des impuretés et les composés minéraux qu'elle contient.

I.2. Structure et composition de la bentonite

La structure de la bentonite se compose par des minéraux argileux nommés montmorillonites. Elle est schématisée par la figure I-14.

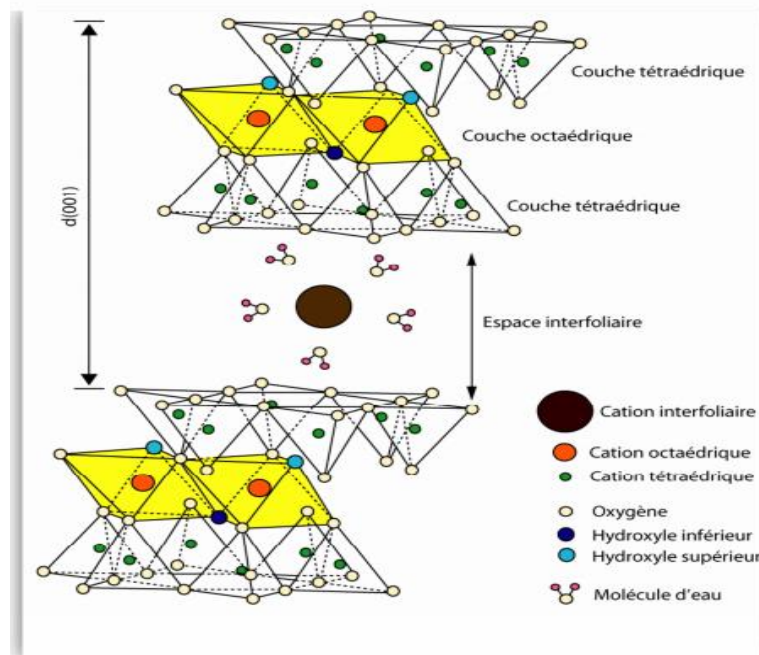


Figure I-14: La structure d'une montmorillonite

La montmorillonite : c'est des phyllosilicates de formule : $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, riches en silice que la kaolinite, l'adsorption d'eau et la fixation de cations sont très accentuées. Elle appartient à des smectites. C'est un feuillet à 3 couches: tétraédrique-octaédrique- tétraédrique,

d'épaisseur 10 Å avec des substitutions au sein de la couche octaédrique où Al^{3+} est changé par Mg^{2+} .

I.3. Microstructure de la montmorillonite

Les montmorillonites présentent divers niveaux d'organisation d'après l'échelle d'observation (figure I-15).

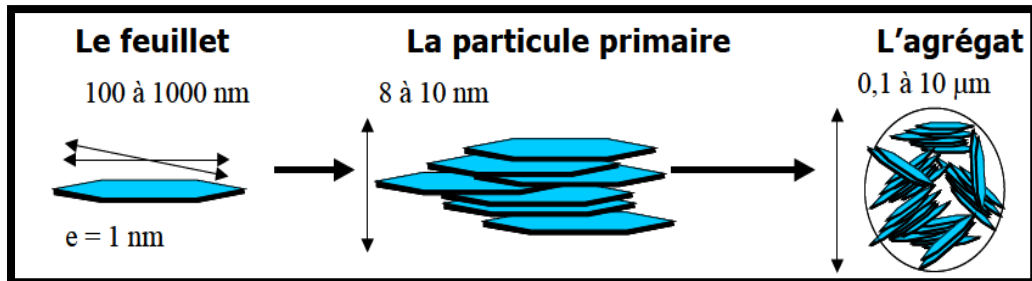


Figure I-15: Structure multi-échelle de la montmorillonite [55]

I.4. Propriétés de la montmorillonite

La montmorillonite a des caractéristiques spécifiques tels que :

I. 4. 1. Capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange est l'addition du nombre d'ions absorbés entre les feuillets de la structure de l'argile et ceux adsorbés sur la surface externe [56]. La capacité d'adsorption de la surface de la montmorillonite est liée aux liaisons rompues, aux dimensions des particules, et aux défauts présents.

I. 4. 2. Capacité de gonflement

L'une des plus remarquables propriétés, est la vertu de se gonfler dans l'eau pour nous donner une masse visqueuse et gélatineuse. Cela est dû à l'absorption de l'eau entre les feuillets avec la formation de liaisons d'hydrogène entre les molécules d'eau et les groupements hydroxyles de la montmorillonite et l'hydratation des cations échangeables [57].

I. 4. 3. Colloïdalité

La colloïdale de l'argile est due aux charges négatives présentes à la surface des particules sollicitant des forces répulsives entre les grains argileux et les particules n'adhèrent pas solidement assurant la stabilité de la suspension. Pour la montmorillonite, la charge négative est formée par un noyau argileux entouré d'ion O^{2-} et OH liés, autour duquel gravite un nuage d'ions positifs assurant la neutralisation du système (H^+ et cations échangeables) [58].

Les grains chargés négativement sur le périmètre, se repoussent et il se produit une défloculation avec formation de suspensions stables. Dans le cas opposé les particules s'agglomèrent et il y a un phénomène de floculation avec formation de suspensions instables.

II. LES NANOPARTICULES MAGNETIQUES

La nanoscience est l'une des plus essentielles recherches et de développements dans la science actuelle. Grace à leurs tailles uniques et leurs propriétés physiques et chimiques, elles nous offrent plusieurs avantages. Les nanoparticules possèdent des propriétés complètement différentes des produits de grosse taille et de même composition chimique [59].

Parmi eux il existe des particules magnétiques qui nous servent dans divers domaines, tel que le biomédical à des fins thérapeutiques et analytique comme l'adsorption de colorants organiques, l'élimination des métaux lourds polluants dans l'écosystème est d'un intérêt primordial en raison de leur toxicité l'accélération de la coagulation des eaux usées et l'élimination des radionucléides du lait [60-61].

Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur les nanoparticules magnétiques. Nous explicitons ensuite les notions fondamentales nécessaires à la compréhension des propriétés magnétiques et leurs compositions puis on termine par la synthèse de nanoparticules d'oxydes de fer.

II.1. Définition de la nanoparticule

Selon un extrait du document PAS71 (Royaume-Uni) une nanoparticule est un corps qui a une dimension de l'ordre de 100 nm ou moins, possédant des propriétés uniques qui les différencient des matériaux d'origine à une échelle critique de 100 nm, on constate que le rapport surface/volume prend une valeur élevée aussi que des effets quantiques de taille [62].

De nos jours, les nanométriques des matériaux sont utilisées dans le domaine d'extraction en phase solide des divers analytes dans des solutions aqueuses. Grâce à la taille des nanoparticules la surface d'adsorption est beaucoup plus importante ainsi que la voie de diffusion plus courte, donc l'extraction devient rapide, dynamique avec une capacité d'extraction importante.

II.2. Les particules magnétiques

Les nanoparticules magnétiques sont des éléments dont la taille est de l'ordre du nanomètre, le plus souvent des oxydes mixtes de fer (III) et d'un autre métal de transition divalent M (Fe, Co, Ni, Mn, Zn) sous la forme générale Fe_2MO_4 [63], en formant des suspensions colloïdales qu'on appelle ferrofluides.

II.3. Ferrofluide

II.3.1. Définition

Les fluides magnétiques, ou ferrofluides, sont des solutions colloïdales très stables formées de nanoparticules solides ferromagnétiques en suspension d'une taille de l'ordre de 10 à 100 nanomètres dans un liquide porteur, en général un solvant ou de l'eau.



Figure I-16: Schéma de ferrofluide magnétique.

Un bon ferrofluide doit garder ses propriétés de fluide en champ magnétique fort et les particules ne doivent pas s'isoler du liquide porteur [64]. Ces particules restent en suspension grâce à leur taille nanoscopique et par apport à l'énergie d'agitation thermique et cela résulte à la solution un comportement de paramagnétisme géant. On constate que la réponse magnétique d'un ferrofluide est le résultat de l'interaction des particules magnétiques avec les molécules de solvant qui les entourent. Quand ces interactions sont fortes les particules se transmettent à l'ensemble du liquide : donc le comportement magnétique est global et le déplacement et la déformation se réalisent sous l'action d'un champ magnétique tout en restant monophasique [64].

II.3.2. Composition chimique

Un ferrofluide est constitué de deux composants :

- ✓ **Les particules solides:** sont les oxydes magnétiques, principalement des particules de ferrite et peuvent être aussi de type métallique, par exemple le nickel, le cobalt, le fer...etc. Ces particules sont dotées d'une forte aimantation mais, elles s'oxydent rapidement entraînant la diminution ou la perte de cette aimantation.

✓ **Le liquide porteur** : Il en existe deux types :

Les solvants organiques: utilisés principalement dans les applications commerciales, ils doivent rester stables à la température. On peut prendre l'exemple : huile de silicone, hydrocarbure aliphatique et polyphényléther...

Les solvants polaires: utilisés principalement dans les applications médicales. On peut prendre l'exemple de l'eau et les alcools.

II.3.3. Exemples de quelques ferrofluides

L'oxyde de fer est le matériau le plus connu, on le trouve sous diverses stœchiométries: Fe_2O_3 ou Fe_3O_4 . En milieu basique Il est synthétisé à partir d'ions Fe^{2+} ou Fe^{3+} . Il est peu coûteux. On peut remplacer les cations Fe^{2+} dans les ferrites Fe_3O_4 par d'autres cations divalents comme Zn^{2+} , Co^{2+} , Mg^{2+} ou Mn^{2+} ou ainsi que leurs alliages. Selon les propriétés recherchées on peut modifier le moment magnétique de la ferrite [63].

II.4. Propriétés magnétiques des grains particuliers

Les particules magnétiques sont composées d'une matrice complexe renfermant des grains d'oxyde de fer, Fe_2O_3 (Maghémite) qui possède un moment magnétique permanent orienter vers un axe principal d'aimantation. Quand l'absence de champ magnétique fait défaut, le moment magnétique de ces grains est orienté de manière aléatoire au sein de la particule et aucun moment global n'apparaît au niveau de la particule. Dès l'application d'un champ magnétique extérieur, tous les moments magnétiques des grains s'alignent dans la direction du champ, conférant à la particule un moment dipolaire magnétique global [65].

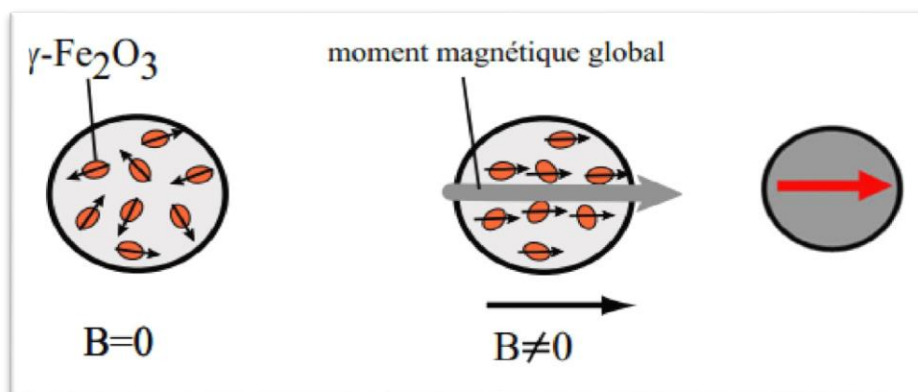


Figure I-17: Particules sous champ magnétique, pour un champ nul, le moment des grains est aléatoire, pour un champ donné les grains acquièrent un moment magnétique homogène.

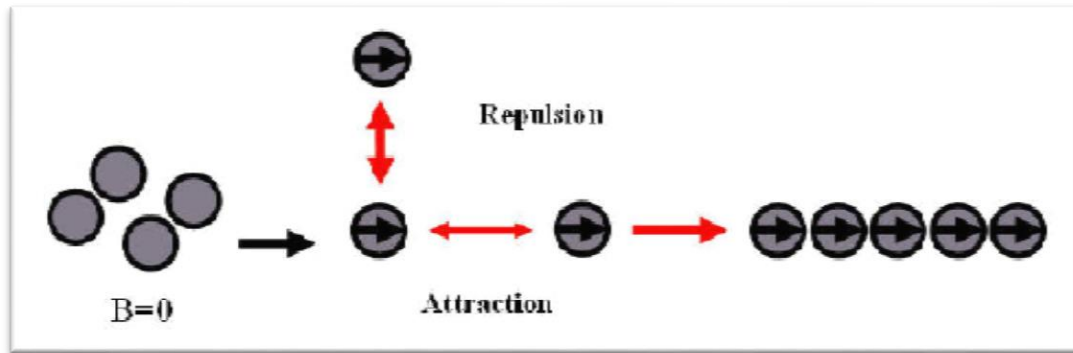


Figure I-18: Auto-organisation des particules magnétiques sous un champ magnétique.

Les interactions dipolaires magnétiques sont anisotropes : dans la direction du champ, les interactions sont attractives et perpendiculairement au champ, elles sont répulsives. Aussi, pour diminuer l'énergie magnétique totale du système, les particules s'auto-organisent sous forme de chaînes dans la direction du champ magnétique extérieur. Alors Les billes interagissent attractivement ou répulsivement, selon l'angle entre la direction du dipôle et la direction déterminée par les deux particules (**Figures I-18 et I-19**).

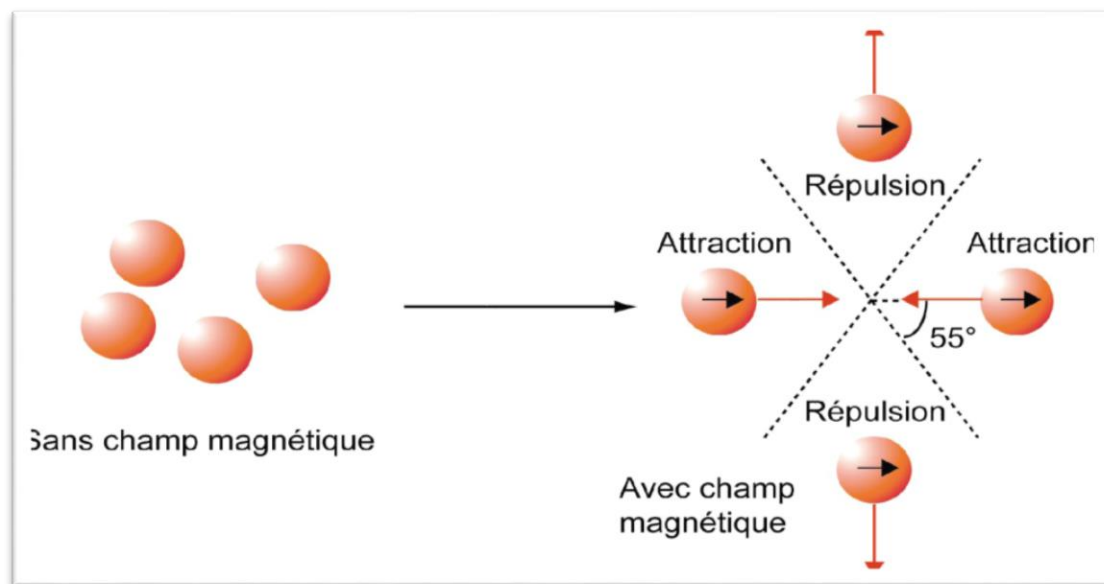


Figure I-19: Comportement des particules magnétiques sous champ magnétique. En l'absence de champ, leur mouvement est brownien. Elles acquièrent une aimantation sous champ et interagissent alors soit de manière attractive, soit de manière répulsive [66]

II.5. Stabilité colloïdale du ferrofluide

Pour le maintien la stabilité d'un ferrofluide plusieurs facteurs rentrent en jeu tel que la taille des particules et certaines forces, ces dernières sont :

- L'énergie d'agitation thermique, d'où le terme entropique.

- L'énergie de Van der Waals, une force attractive à courte distance et de valeur proportionnelle à la dimension des particules.
- La répulsion inter particulaire.
- L'énergie magnétique, qui correspond à une interaction entre les pôles des nanoparticules. Elle est attractive lorsqu'un champ magnétique est appliqué.
- La gravité

Quand les forces attractives l'emportent sur les forces répulsives, le ferrofluide devient instable. Cela résulte la formation de plusieurs phases et/ou une précipitation des nanoparticules. Pour éliminer ce phénomène, le diamètre moyen des particules soit petit ($D < 15\text{nm}$) et doivent se repousser à courte distance.

La répulsion interparticulaire dépend du solvant et à la présence de surfactants (agents dispersants) à la surface des nanoparticules. Afin qu'un ferrofluide reste stable, il faut éliminer l'agglomération des particules entre elles ainsi donc les agrégats sont évités susceptibles de sédimenter.

II. 6. Les oxydes de fer magnétiques

Pour permettre la description de la synthèse de nanoparticules d'oxydes de fer en suspension aqueuse une brève introduction sur les oxydes de fer est nécessaire.

II. 6.1. Définition

Les oxydes de fer sont les particules magnétiques les très connus et les très étudiés, par ce qu'on les trouve par tout dans la nature, leur synthèse est facile à réaliser avec un faible cout.

La magnétite (Fe_3O_4) est un aimant naturel de fer oxyde. La magnétite est le plus magnétique de tous les minéraux de la terre c'est le seul aimant naturel qui possède caractéristique.

De nos jours, on a répertorié 16 différents types d'oxydes de fer, matériaux pourvu de beaucoup de propriétés : optiques, magnétiques et électroniques.

Les plus étudiés sont : la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), la magnétite (Fe_3O_4), et l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

II. 6.2. Principaux types d'oxydes de fer

- **L'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)**

L'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) est l'une des oxydes de fer, elle est composée par un grossissement de grains d'oxyde de fer (Fe_3O_4 ou $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) dès que les traitements thermiques (aux alentours de $400\text{-}450^\circ\text{C}$ à pression atmosphérique ou à hautes pressions). Pour les gros grains ($\phi > 20\text{ nm}$) l'hématite est une phase thermodynamiquement stable. De structure rhomboédrique de paramètres de maille $a = 5,038\text{ \AA}$ et $c = 13,776\text{ \AA}$, elle est synthétisée à partir d'ions ferriques

(Fe^{3+}). Elle n'est pas utilisée pour des applications d'agents de contraste en IRM car elle n'est pas dotée de propriétés paramagnétiques [67].

- **La magnétite (Fe_3O_4) et la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)**

La magnétite cristallise dans un système cubique. Elle est bâtie à partir de l'arrangement cubique faces centrées des anions oxygène O^{2-} . La magnétite possède une structure spinelle AB_2O_4 (**Figure I-20**) avec A les atomes en sites tétraédriques entourés de quatre ions O^{2-} et B les atomes en sites octaédriques entourés de six ions O^{2-} . La distribution dans les sites tétraédriques et octaédriques des ions ferriques se fait lorsque les ions ferreux sont seulement dans les sites octaédriques : d'où l'appellation de structure spinelle inverse. Son paramètre de maille est $a = 8,396\text{\AA}$.

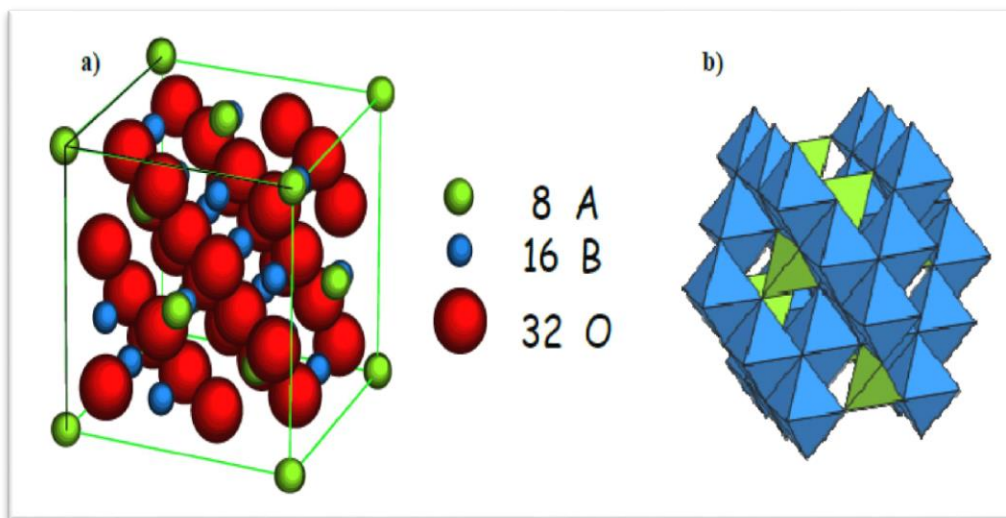


Figure I-20: Représentation de la structure cristallographique d'une structure spinelle AB_2O_4 avec une origine prise sur un site tétraédrique.

II. 6.3. Synthèse des nanoparticules magnétique d'oxyde du fer

Les nanoparticules magnétiques doivent obéir à des conditions de synthèse et de conservation particulièrement stricte (milieu anhydre, atmosphère inerte) n'admettant pas les applications pratiques immédiates. On a choisi la synthèse la mieux maîtrisée : la maghémite.

La synthèse repose sur deux étapes :

- **La coprécipitation** : qui se réalise à $70\text{ }^\circ\text{C}$ conduisant à la composition de germes.
- **Le traitement hydrothermal** : il a pour but de croître les germes d'une manière homogène. On dissout $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans une solution de HCl , pour préparer des solutions de Fe^{2+} de concentration 2M et Fe^{3+} de concentration 1M. Après l'équilibre thermique on ajoute une quantité de base à l'aide d'une pompe péristaltique

afin d'augmenter le pH de milieu, on constate une modification de la couleur de la solution de l'orange au brun puis vers le noir indiquant la fin de la réaction. Pour récupérer les particules magnétiques on passe par une centrifugation ou une décantation magnétique. Afin d'éliminer le chlore et l'excès de base on doit les lavées plusieurs fois avec de l'eau ultra pure, la dernière opération consiste à les séchées [68].

II.7. Fonctionnalisation des particules magnétiques

La chimie moderne des nanoparticules nous a permis de préparer des particules d'oxydes de fer magnétiques fonctionnalisées à partir de polyélectrolytes ou de ligands. La taille de ces nanoparticules nous donne un avantage pour l'extraction en phase solide est la possibilité d'attraction des nanoparticules à un champ magnétique dans le mode batch. Les nanoparticules magnétiques deviennent particulièrement appropriées pour l'extraction en phase solide sans centrifugation et sans filtration de l'échantillon [69].

Dans le cas où le polyélectrolyte fonctionnalise de la surface des nanoparticules, cela nous permet la fixation d'un grand nombre d'ions ou de molécules chargées. D'autre étude nous ont permet l'obtention un matériau magnétique efficace en adsorption est l'insertion de nanoparticules magnétiques dans un adsorbant. Il nous est possible d'introduire des nanoparticules magnétiques au sein d'une particule de bentonite sans modifier la surface d'où une augmentation de la capacité d'adsorption [65].

Le pH est un facteur important par ce qu'il joue sur la densité de charge de surface (la complexation de surface et d'adsorption) [70], mais leur petite surface diminue le taux d'adsorption. Afin d'éviter ce problème on doit modifier les surfaces spécifiques, ou on prépare composites magnétiques avec des divers matériaux possédant de meilleures propriétés d'adsorption [70].

II.8. Extraction par les particules magnétiques

La technique de séparation magnétique est une nouvelle méthode utiliser pour résoudre les différents problèmes de l'environnement servant à éliminer des polluants organiques et inorganiques très dangereux sans la production contaminante comme les flocculants, cette technique est efficace, simple, rapide et avec un coût minimal. Les nanoparticules d'oxyde de fer possèdent les suivants caractéristiques :

- Une affinité importante avec les polluants organiques, tels que colorants.
- Une réponse magnétique élevée d'où à une séparation magnétique importante.
- Une stabilité colloïdale plus ou moins parfaite dans un milieu à pH neutre.

III. UTILISATION DE LA BENTONITE MAGNETIQUE

Les scientifiques ont fait une percée remarquable en découvrant l'extractant « la bentonite magnétique », et l'utiliser pour la séparation des polluants :

- ✓ Comme si le cas dans le laboratoire de matériaux et catalyse, Université Djilali Liabès, B.P. 89, Sidi Bel-Abbès, ils ont utilisé la bentonite de Maghnia (ouest d'Algérie) comme matière première qui a été modifiée par Fe(III), Al(III) et Cu(II) pour l'adsorption des matières organiques des eaux usées urbaines, puis purifiée et caractérisée par calcination, pH-métrie, IR, XRD et SEM. Les échantillons obtenus de la bentonite magnétique sont appliqués pour fixer les matières organiques (MO) des eaux usées très chargées, de la ville de Sidi Bel-Abbès.

Ces matières organiques représentent 60% des matières en suspension (MES). L'adsorption des MO a été suivie par photométrie à 470 nm et à une température ambiante (20 °C). Cette adsorption a été ajustée au modèle d'Elovich, l'adsorption est en multicouche sur tous les trois systèmes.

Les taux de fixation des matières organiques sont : 67,1; 76,0; 82,6 et 87,7 % respectivement sur la bentonite brute, Al-Cu/B, Fe-Cu/B et Fe-Al/B. Ces systèmes ont des capacités maximales d'adsorption (q_m), respectives, de 570; 860; 890 et 1 010 mg MO/g. Ils ont trouvé que les systèmes au fer sont les plus performants, en particulier Fe-Al/B [71].

- ✓ Le laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification « L.T.S.P » de l'Université Abou Bekr BELKAID de Tlemcen est parmi les premiers à avoir développé de nouveaux extractants à base des particules magnétiques telles que la bentonite magnétique qui est utilisée pour réaliser des séparations chimiques magnétiquement assistée à des fins de dépollution sous la direction de monsieur DIDI avec monsieur BELYOUCI. La bentonite et le charbon actif sont magnétisés par incorporation de nanoparticules d'oxyde métallique. Ils l'ont utilisé pour la rétention des ions praséodyme et cadmium se trouvant ensemble dans le même milieu, en se basant sur la méthode d'extraction liquide- solide. Des études paramétriques ont été menées, à fin d'étudier l'influence de différents facteurs tels que le pH, la concentration initiale du métal et la quantité d'adsorbant magnétique. Après fixation des cations métalliques à éliminer, ces extractants peuvent être aisément séparés des phases aqueuses à traiter par application d'un champ magnétique. Le temps d'extraction à l'équilibre est de 20 minutes par la bentonite magnétique. Les

rendements obtenus pour une concentration initiale de 10^{-3}mol.L^{-1} pour les deux métaux, un pH initial de la solution de 5,5 et une quantité de bentonite magnétique de 0,01g avec une vitesse d'agitation 250tr/min [72].

L'étude cinétique d'extraction de Pr(III) et Cd(II) par la bentonite magnétique, montre que l'extraction suit le modèle de pseudo-second ordre. Le modèle de Freundlich exprime mieux le phénomène d'adsorption par la bentonite magnétique. Ils ont utilisé la méthodologie des plans d'expériences 3^3 et 2^3 respectivement. L'optimisation par le plan factoriel 2^3 de l'extraction du mélange des deux métaux par la bentonite magnétique, à permis de montrer que les paramètres significatifs sont le pH et la concentration initiale en ions métalliques.

- ✓ Un autre travail réalisé sur l'extraction de thorium (IV) et néodyme (III) par monsieur MIRAOUI dans un milieu nitré par la même technique précédente d'extraction en utilisant des extractants solides et magnétiques (Le charbon actif magnétique, la bentonite magnétique..). Des paramètres sont étudiés tels que : le temps d'équilibre, effet de la concentration initiale, effet de pH, effet de la force ionique,...etc. Afin de valider la performance des extractants magnétiques, il a étudié l'aspect cinétique et diffusionnel de sorption des ions métalliques dans les phases solides, pour une concentration initiale de $10^{-4}\text{mol. L}^{-1}$ pour les deux métaux, un pH initial de la solution et une quantité de bentonite magnétique de 0,01g avec une vitesse d'agitation 250tr/min. Le travail est achevé par une étude de désorption des métaux afin de régénérer les extractants pour les réutiliser. Alors, l'extraction de thorium par la bentonite sodique et la bentonite magnétique, nous montre que la capacité de sorption des ions augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en métal où la capacité d'adsorption maximale est 31.34 mg.g^{-1} pour la bentonite magnétique. Ces capacités d'adsorption sont atteintes après 45 minutes d'agitation. A pH=6,2, un grand nombre de sites actifs d'adsorption sont libérés, donc une efficacité maximale de sorption. Les coefficients de corrélation indiquent que le modèle de pseudo-second ordre peut être appliqué pour définir la cinétique d'adsorption pour les deux types de bentonites. Une adsorption monocouche est suggérée pour l'extraction des ions de thorium par la bentonite magnétique. L'élution de la bentonite magnétique est donnée par l'acide sulfurique [73].

- ✓ Ainsi le cas dans le laboratoire d'école d'ingénierie de l'environnement et de la sécurité, Université de Changzhou 213164, Chine. Dans le but de traiter les eaux usées colorées par adsorption avec des matériaux magnétiques. La bentonite est magnétisée en basant sur la méthode de coprécipitation, ils ont suivi le procédé suivant un mélange de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ avec un rapport molaire $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}=1/2$, était dissous dans l'eau distillée qui venait d'être désoxygénée en faisant barboter du gaz N_2 pendant 30 min. Puis l'extractant a été ajouté à la solution sous agitation à 60°C , après 3 heures d'agitation, une solution de NaOH (40mmol) a été ajoutée goutte à goutte dans la solution de $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ à 75°C . En agitant pendant 30 min, la partie solide obtenue a été rapidement lavée quatre fois avec désionisée et désoxygénée puis séchée à 60°C sous vide. Ces particules magnétiques sont caractérisées par des mesures de diffraction des rayons X (XRD) et de magnétisation. A fin d'études la capacité d'adsorption de ces matériaux sur les eaux contenant le colorant Orange II des différents paramètres a été réalisés tel que l'effet de la dose de tensioactif, du pH et de la température. 0,05 g d'adsorbant ont été ajoutés dans 20 ml de solution d'Orange II sous une vitesse de 140tr/min à température ambiante (25°C) Les résultats ont montrés que l'extractant améliore l'adsorption de colorant Orange II. L'efficacité d'élimination était de 96.6% avec un temps d'équilibre 120min et le taux d'extraction est important à pH acide (1-3) [74].
- ✓ A l'université COMSATS Islamabad, Pakistan des chercheurs ont utilisé l'argile de la bentonite imprégnée de nanoparticules d'oxyde magnétique (Fe_3O_4) comme adsorbant potentiel pour l'adsorption de Cr(III) . La bentonite magnétique a été préparée par imprégnation de nanoparticules d'oxyde magnétique Fe_3O_4 sur la bentonite. Les différentes caractérisations de l'adsorbant ont été faites par SEM, XDR, UV-visible Spectroscopie FTIR pour confirmer le dépôt de nanoparticules d'oxyde de fer sur la surface de l'argile. L'effet du temps de contact, du pH, de la concentration en métal et de la quantité de dosage sur l'efficacité d'adsorption a été étudié. Ils ont trouvé que le maximum d'élimination de Cr(III) est 99,51% sur la bentonite magnétique à pH 7 après 120 min. Ainsi que l'adsorption de Cr(III) est bien ajustée par les modèles de diffusion de films et de particules indiquant la nature diffusionnelle mixte du processus de sorption piloté par le pseudo premier ordre. L'isotherme de langmuir représente correctement les données d'équilibre à 283K. Alors l'adsorbant magnétique est considéré comme un adsorbant prometteur pour l'élimination du Cr(III) dans l'eau et peut être séparé du milieu par un simple fonctionnement magnétique [75].

- ✓ Une autre utilisation de nanocomposite Fe₃O₄/ bentonite pour l'adsorption de colorant bleu de méthylène, les résultats ont montré qu'en moins de 25 min, le nanocomposite Fe₃O₄/ Mt (0,5 g) a éliminé 99,47% du MB d'un 120 mg L⁻¹ solution à 293 K et à un pH de la solution d'origine de 7,37. Les données d'adsorption expérimentales ont suivi un modèle cinétique pseudo-second ordre et une isotherme de Langmuir. La réutilisabilité du Fe₃O₄/ Mt a été testé et encore plus 83,73% élimination de le colorant bleu de méthylène a été obtenu après cinq cycles. Le nanocomposite Fe₃O₄/ Mt présente une bonne stabilité et une bonne réutilisabilité [76].
- ✓ Une autre étude faite en laboratoire de faculté d'agriculture et des sciences animales, université Torbat-e jam Iran a fin d'éliminer les pesticide diazinon des solutions aqueuses par les nanocomposites de la bentonite magnétique. Ces particules a été caractérisé par des techniques avancées telles que le microscope électronique à balayage (SEM), la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) et la spectroscopie infrarouge (IR). Pour améliorer la capacité d'adsorption des paramètres ont été étudiés tels que le pH, le temps de contact, la vitesse d'agitation et la dose d'adsorbant, ont été examinés à travers la conception de Plackett-Burmann pour déterminer les facteurs significatifs. Ensuite, des paramètres importants, y compris le niveau de pH et la dose d'adsorbant, ils ont été encore optimisés à l'aide de la conception Central Composite pour prédire les conditions d'élimination optimales. Donc sous les valeurs optimales de processus paramètres 92.50% d'élimination des pesticides ont été trouvés. Les résultats ont montré que la conception Plackett-Burman est une méthode efficace pour optimiser les variables pour augmenter le taux d'extraction du diazinon, la cinétique du pesticide a été adaptée à la cinétique du pseudo-second ordre. La capacité de sorption sur les nanocomposites a été calculée 277,778 mg/g. L'énergie libre moyenne pour l'adsorption du diazino était de 0,13 Kj/mol. Cela permet de dire que la méthode était appliquée avec succès pour l'adsorption du diazinon de l'industrie échantillons d'eaux usées et d'eaux souterraines [77].
- ✓ A l'université islamique d'azed, branche de Yazd, département de chimie, Iran, après la synthèse de nanocomposite magnétique MnFe₂O₄/ bentonite par une méthode de coprécipitation chimique. Ils ont appliquée pour l'adsorption de colorant rouge acide 138 à partir des solutions aqueuses. Les résultats ont montré que les données cinétiques d'adsorption peuvent être décrites par le modèle cinétique du second ordre. La capacité d'adsorption est lié au pH de la solution et à pH 2 est optimal [78].

- ✓ A l'université Pamulang, J1.surya Kencana, indonésie .Des physiciens ont utilisé de nanocomposites $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Bentonite}$ pour l'extraction de Pb et Cu. L'extractant a été préparé avec succès à partir de sable de fer naturel par méthode de coprécipitation. Le processus chimique a été réalisée par dissolution à chaud et en agitant le sable de fer broyé et de la bentonite en solution acide et le précipitant par NH_4OH . Le sédiment a ensuite été lavée avec de l'eau distillée pour neutraliser le pH et on le sèche à 100°C pendant 5 heures pour produire Fe_3O_4 / poudres de bentonite. Puis les échantillons ont été caractérisés par XRD, FTIR, BET, TEM, VSM et AAS. Ils ont trouvé que la condition optimale est obtenue dans une composition $\text{Fe}_3\text{O}_4/30\%$ en poids de bentonite, l'échantillon nanocomposite a une surface de $105,9\text{ m}^2/\text{g}$ et taille de pore de $3,2\text{nm}$. Il peut absorber les ions $82,3\%$ Cu et $97,8\%$ Pb.En conséquence, ce matériau peut considérés comme un adsorbant de métaux lourds [28].

Comme perspective, et d'après les résultats obtenus dans chaque études, les extractants magnétiques utilisés dans ces études peuvent être des matériaux prometteurs pour l'adsorption, l'immobilisation et la préconcentration des éléments de terres rares, des métaux radioactifs, des métaux lourds et des matières organiques de grand volume de solutions.

Protocole Expérimental

Προτόκοιο Επείρimentaλ

I. INTRODUCTION

Dans cette partie on décrit l'ensemble des expériences effectuées et aussi les méthodes d'analyses utilisées. On s'intéresse à :

A- La synthèse des extractants solides (Bentonite sodique, bentonite magnétique).

B- L'extraction en phase solide des colorants par les extractants (la bentonite sodique et magnétique).

La technique dont il s'agit est l'extraction liquide-solide. Les colorants sont analysés par spectrophotométrie UV/visible. Plusieurs essais d'extractions ont été effectués pour étudier les effets des paramètres suivants sur la sorption de Janus Green :

- ✓ *Effet du temps de contact,*
- ✓ *Effet du pH initial de la phase aqueuse,*
- ✓ *Effet de la concentration initiale de colorant,*
- ✓ *Effet de la force ionique de la phase aqueuse.*

II. PRODUITS CHIMIQUES

Les réactifs et les solvants utilisés sont :

- Acide chlorhydrique HCl, 37%, (ORGANICS),
- Hydroxyde de sodium NaOH, (SIGMA),
- Nitrate de sodium NaNO₃, (Merck),
- Thiosulfate de sodium Na₂S₂O₃,
- Nitrate d'ammonium NH₄NO₃.

III. APPAREILS ET INSTRUMENTS DE MESURE

- Micro burette, Micro pipette de volumes variables 5; 10; 20; 50 et 100 ml
- Les mesures de pH ont été réalisées avec un pH-mètre utilisant une électrode combinée de marque (Adwa),
- Un spectrophotomètre d'absorption atomique UV-Visible type (SPECORD 210/plus) est utilisé pour le dosage de colorant étudié,
- Une balance analytique électronique type Balance analytique (KERN ABS) nous sert à faire des pesées,
- Un agitateur mécanique à plateforme agitatrice type Agitateur multiposte (Haier) nous sert à faire l'agitation,

-La récupération des extractants magnétiques dans la phase aqueuse est faite par un aimant permanent pour la bentonite magnétique et pour la bentonite solide à l'aide centrifugation type Centrifuge Sigma 2-6.

IV. SYNTHÈSE DES EXTRACTANTS SOLIDES

IV. 1. Synthèse de la bentonite sodique

IV. 1. 1. Composition de la bentonite

L'argile utilisée est une montmorillonite naturelle extraite de gisement de Roussel provenant de Maghnia (Algérie). La composition chimique est donnée dans le tableau suivant :

Tableau II-1: *Composition chimique de la bentonite naturelle de Maghnia (% en poids).*

Composés	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Na ₂ O	As	PAF
% massique	62,4	17,33	1,2	3,56	0,8	0,81	0,2	0,33	0,05	13

PAF : perte au feu à 900 °C.

De point de vue minéralogique, l'analyse semi-quantitative par diffraction des rayons X de la bentonite naturelle a prouvé l'existence en proportion élevée (85 %) de la montmorillonite.

On y trouve aussi une proportion de quartz (10%), de cristoballite (4,0%) et le reste de beidellite (moins de 1%).

IV.1. 2. Préparation de la bentonite sodique

Pour réussir le premier traitement de la bentonite naturelle par homo-ionisation sodique non seulement la débarrasser de toutes les proportions de cristallines (quartz, feldspath, calcite...), mais on doit aussi remplacer tous les cations échangeables de différentes natures par des cations de sodium tous identiques, pour purifier la bentonite on doit broyer des particules de diamètre 10 µm et disperser une masse donnée de l'échantillon de bentonite brute dans un volume d'une solution tampon au citrate de sodium pour dissoudre le fer (oxyde) formant des agrégats avec des particules de bentonite, dont les sulfures de fer, hydroxydes et oxydes d'aluminium déposés sont éliminés par lavage à HCl, on termine, une oxydation par H₂O₂ qui permet de réduire la matière organique, par échange d'ions la bentonite obtenue est mise sous forme sodique, par des contacts multiples avec une solution NaCl (0,5 M). Aussi, La fraction granulométrique de cette bentonite dont la taille des particules est inférieure à 2 µm est séparée par sédimentation, correspondant à la montmorillonite homo-ionique, sodique.

IV.2. Synthèse de la bentonite magnétique

Afin de réaliser la bentonite magnétique on suit le procédé suivant : on dissout FeCl_3 (7,8 g ; 28 mmol) et FeSO_4 (3,9 g ; 14 mmol) dans 400 mL de solution à 70°C. Puis, on ajoute la bentonite 6,6 g pour obtenir l'adsorbant suivant : rapports en poids d'oxyde de fer 1.5:1, à cette suspension, pour précipiter les oxydes de fer on ajoute une solution de NaOH (100 mL ; 5 mol/L) goutte à goutte. Les matières solides obtenues sont lavées avec l'eau distillée et les sécher dans un four à 100 ° C pendant 2 h. A la fin, à l'aide d'un aimant un simple test est réalisé pour vérifier que toute la matière est attirée par l'aimant.

V. ETUDE DE L'ADSORPTION Du COLORANT « Janus Green »

L'extraction de colorants présents dans la solution aqueuse s'effectue par divers mécanismes : l'échange d'ions, la précipitation et l'adsorption qui nous s'intéresse comme technique de dépollution des eaux usées contaminées par les colorants textiles.

V. 1. Choix de colorant à étudier

Le choix de colorant à étudier est leur aspect toxique et leur influence néfaste sur l'environnement. Il nous a été donné par le complexe de Textile (SOITEX) de Tlemcen. Alors, on a jugé intéressant d'étudier l'adsorption de colorants, tels que le Janus Green. Sous forme :

8 - [[4 - (diméthylamino) phényl] diazényl] -N, N-diéthyl-10-phénylphénazin-10-ium-2-amine; chloride avec une masse molaire $MM = 511,06 \text{ g.mol}^{-1}$.

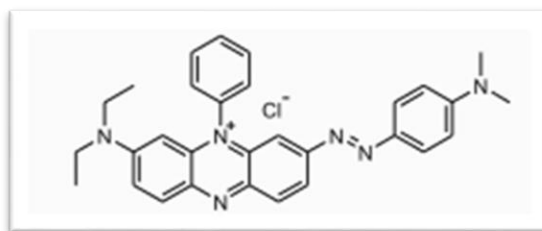


Figure II-1: Structure moléculaire du colorant Janus Green

V. 2. Préparation de solution colorée

Pour réussir les expériences d'adsorption de colorant sur la bentonite nous avons préparé une solution mère à une concentration 50 mg.L^{-1} (ppm).

V. 3. Extraction de colorant

La rétention de colorant à partir d'une solution aqueuse par la technique d'extraction liquide-solide est faite dans des erlenmeyers. Un volume bien défini de la solution colorée à extraire (5 mL) est mis en contact avec une quantité pesée sur une balance analytique de la bentonite

sodique ou magnétique (0,01g) pendant le temps d'équilibre sous des conditions fixées de température, pH_i...

A la fin de l'extraction les deux phases liquide et solide sont séparées à l'aide d'une centrifugation où à l'aide d'un aimant pour la bentonite magnétique. Des prélèvements de la solution colorée sont dosés par spectrométrie d'absorption UV-Visible.

VI. ANALYSE

La spectrophotométrie d'adsorption UV-Visible est une méthode d'analyse très employée pour les substances organiques et inorganique. Il mesure l'absorbance (reliée à la quantité de lumière adsorbée) d'une solution qui a réagi avec un réactif colorant, la réduction de la transparence de la solution est proportionnelle à la concentration du constituant analysé. Sous l'action des radiations les électrons périphériques des atomes et des molécules sont excités de leur état stable vers un état énergétique plus élevé. Ce passage se fait en absorbant de l'énergie électromagnétique.

Le schéma suivant nous résume les différentes étapes :

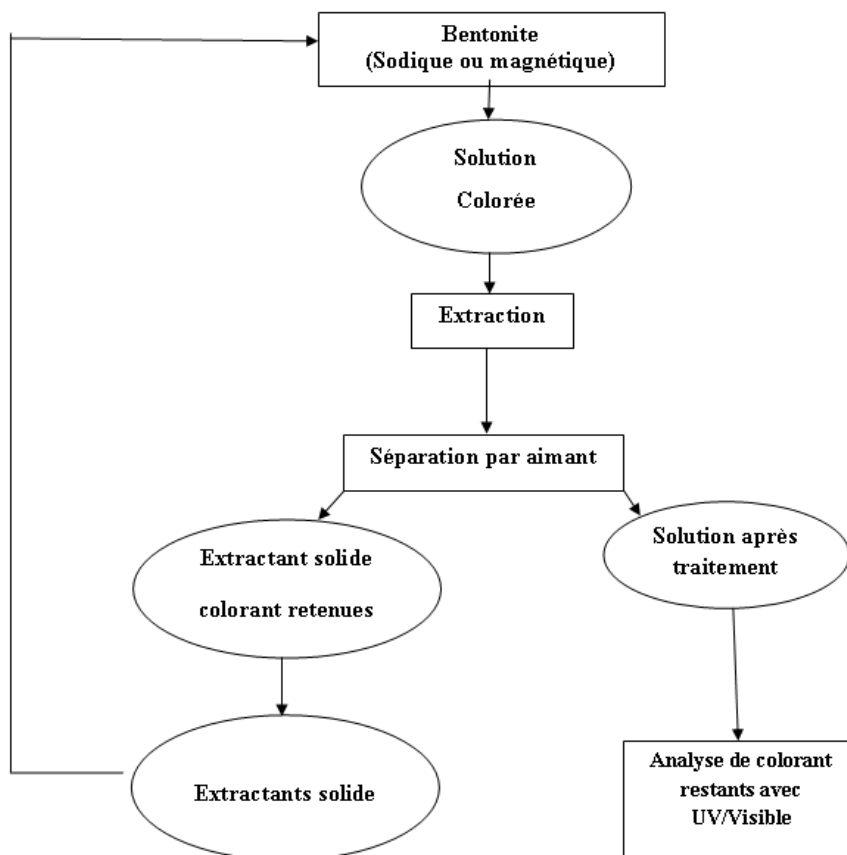


Figure II-2: *Protocole générale d'adsorption du colorant*

VI. OPTIMISATION DES CONDITIONS D'ADSORPTION

Pour optimiser le pouvoir d'adsorption de la bentonite sodique ou magnétique vis-à-vis du colorant Janus Green, nous doit améliorer les conditions opératoires : temps de contact, le pH, concentration initiale, force ionique et vitesse d'agitation.

A la fin de chaque opération d'adsorption, la solution est filtrée à l'aide d'une centrifugation à vitesse de 2700 tr/min durant 5 minutes où un aimant pour la bentonite magnétique puis on la dose par spectrophotomètre d'absorption atomique, afin de déterminer la concentration résiduelle du colorant.

VI. 1. Etude cinétique de l'extraction (Détermination du temps d'équilibre)

Afin d'étudier la cinétique d'adsorption de la bentonite sodique ou magnétique des volumes (5mL) de la solution artificielle de colorant à concentration initiale égale à (20 ppm) sont mélangés avec des masses (0,01g) du la bentonite sodique ou magnétique.

Le tout est agité à une vitesse de (300 tr/min) durant différents temps de contact allant de 2 minutes jusqu'à 180 minutes. L'adsorption est effectuée à un pH initial (5,2) de solution et à température ambiante (18 ± 2 °C).

VI. 2. Effet du pH

Pour étudier l'effet du pH, des masses de la bentonite sodique (0,01g) a été introduite dans des volumes (5mL) de la solution artificielle de colorant dont la concentration initiale égale à (20 ppm).

L'adsorption a été faite à différentes valeurs de pH allant de 1 jusqu'à 10 l'addition d'HCl et/ou NaOH permet d'ajuster le pH, et sous une agitation de (300 tr/min) durant un temps d'équilibre. L'adsorption a été effectuée à température ambiante (18 ± 2 °C).

VI. 3. Effet de la force ionique

L'extraction de colorant, à partir des solutions de même concentration (20 ppm) et de même volume (5mL), et de même masse de bentonite sodique (0,01g), mais avec des différentes quantités de sels : NaNO_3 , NH_4NO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$...sont effectuées sous une forte agitation (300 tr/min) durant le temps d'équilibre défini, puis des prélèvements sont réalisés pour une analyse par UV visible.

VI. 4. Masse de la bentonite sodique ou la bentonite magnétique

Nous savons que la quantité de l'adsorbant joue un rôle primordiale dans le phénomène d'adsorption, nous optons pour l'amélioration de ce paramètre en introduisant des différentes masses de la bentonite sodique ou la bentonite magnétique : 0,005; 0,015; 0,03 ; 0,05 et 0.08g dans des volumes (5mL) de la solution colorée dont la concentration initiale égale à 20ppm et

en agitant à vitesses égale (300 tr/min) durant le temps d'équilibre. Sans modification ni de pH ni de la température.

VI. 5. Vitesse d'agitation

Nous savons que la vitesse d'agitation joue un rôle primordial dans le phénomène d'adsorption, nous optons pour l'amélioration de ce paramètre en introduisant des masses de la bentonite sodique ou magnétique (0,01g) dans des volumes (5mL) de la solution colorée dont la concentration initiale égale à (20ppm) et tout en variant la vitesse d'agitation (100, 300, 500, 700, 900 et 1100 tr/min) durant un temps d'équilibre. Sans modification ni de pH ni de la température.

VI. 6. La concentration initiale de la solution colorée

Pour étudier l'effet de la concentration initiale du colorant, on doit agiter à une vitesse égale à (300 tr/min), (5 ml) de la solution colorée, au pH initial de la solution, à températures ambiante (18 ± 2 °C), qu'on doit mélanger avec (0,01 g) de la bentonite sodique ou magnétique, durant le temps d'équilibre, les concentrations choisies sont : 4; 6; 8; 14; 16; 20 et 50 ppm.

Résultats & Discussions

RÉSULTATS & DISCUSSIONS

I.INTRODUCTION

Notre recherche porte sur l'extraction de Janus Green en se servant des extractants solides magnétiques synthétisés et caractérisés au sein de notre laboratoire. L'analyse du colorant est réalisée à l'aide de la technique spectrophotométrique dans l'UV-visible.

Dans cette partie, tous les résultats expérimentaux obtenus sont présentés et discutés. En effet, comme mentionné ci-dessus le protocole expérimental réalisé prend en compte que l'étude de l'adsorption du colorant comme polluant. En utilisant comme un extractant la bentonite sodique et la bentonite magnétique. Cette dernière peut être séparée rapidement d'un milieu par un aimant permanent. Ces études expérimentales nous montrent l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur la capacité d'adsorption des matériaux utilisés, la détermination de la nature de l'isotherme d'adsorption ainsi que la détermination de la cinétique d'adsorption.

Le processus d'extraction liquide-solide réalisé pour cette étude est effectué par un mélange de 5mL de la solution aqueuse contenant le colorant à extraire avec une concentration connue (20 mg.L^{-1}), et 0,01 g de chaque extractants utilisés, sous une forte agitation (300 tpm). Les deux phases liquides et solides sont séparées, la phase solide est régénérée pour d'autres applications et la phase liquide est analysée par le spectromètre UV-Visible. Le rendement d'extraction par les extractants solides est donné par l'équation (1) :

$$\text{Rendement d'extraction \%} = \frac{C_i - C_e}{C_i} * 100 \dots \dots \dots (1)$$

La capacité de sorption (q) de métal est déterminée par la relation suivante :

$$q \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right) = (C_0 - C_e) \cdot V \cdot \frac{M}{m} \dots \dots \dots (2)$$

Où :

- C_0 : la concentration initiale de métal dans la phase aqueuse (mol/l),
- C_e : la concentration de colorant dans la phase aqueuse à l'équilibre (mol/l),
- V : le volume de la solution aqueuse (5 ml),
- M : la masse molaire de colorant,
- m : la masse de l'extractant solide (0,01g).

Pour doser le colorant étudié, plusieurs solutions colorées à différentes concentrations sont préparées par dilution de volumes calculés de la solution mère. Pour chaque solution, on

mesure l'absorbance à la longueur d'onde d'absorption ($\lambda_{\max}=587\text{nm}$) par spectrophotométrie UV-Visible. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau III-1: valeurs de l'absorbance du colorant à différentes concentrations.

[Colorant] (ppm)	1	2	3	5	7	10
Abs	0,0298	0,0697	0,118	0,2121	0,3501	0,478
[Colorant] (ppm)	13	14	15	16	20	25
Abs	0,6542	0,7205	0,7583	0,8264	1,0844	1,0844

La courbe d'étalonnage est représentée dans la figure III-1:

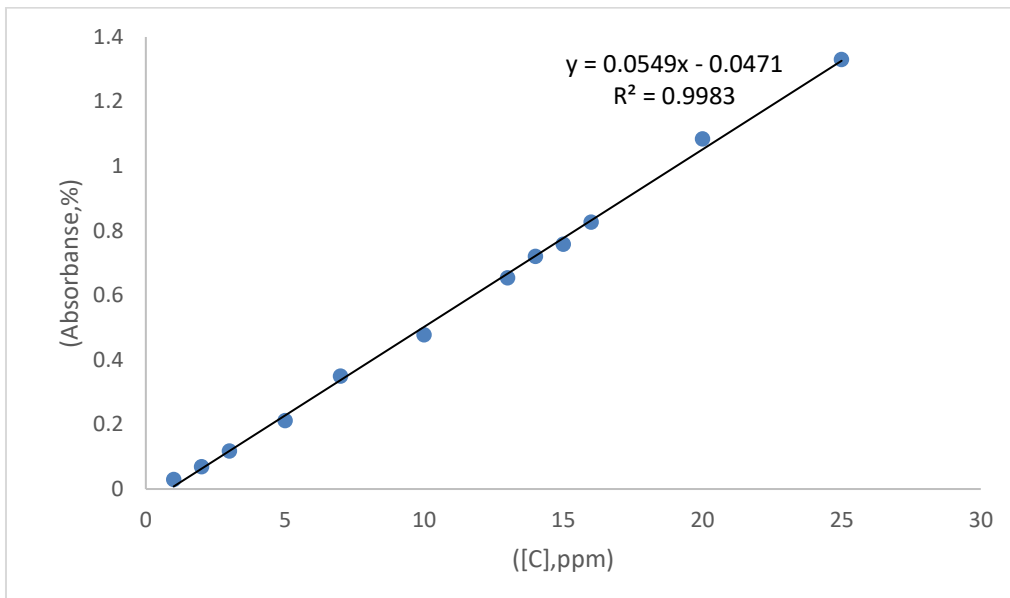


Figure III-1: Courbe d'étalonnage du colorant Janus Green.

La courbe d'étalonnage correspondante au dosage de Janus Green est une droite dans le domaine de concentration étudié qui lie l'absorbance à la concentration, ce qui montre qu'elle obéit à la loi de Beer-Lambert.

Tableau III-2: L'équation de régression et le coefficient de corrélation de la droite d'étalonnage.

Colorant	Equation de régression	R ²
Janus Green	Abs = 0,054 [JG] – 0,047	0,998

II. EXTRACTION LIQUIDE – SOLIDE DE JANUS GREEN PAR LA BENTONITE SODIQUE ET LA BENTONITE MAGNETIQUE

Dans cette partie, l'adsorption liquide solide de Janus Green à partir des solutions colorées est faite par la bentonite sodique et la bentonite magnétique.

Les conditions générales d'adsorption sont les suivantes: $C_0= 50\text{mg.L}^{-1}$; $V=5\text{mL}$; m (la masse de bentonite) = 0,01g ; $\text{pH}_i=4,3$; $T=18\pm 2^\circ\text{C}$.

II. 1. Effet du temps de contact

Ce paramètre nous permet de définir le temps d'agitation nécessaire afin d'avoir un rendement optimal ; c'est à dire la durée qui permet le passage du colorant de la phase aqueuse à la phase organique avec un rendement maximal. On fixe la concentration initiale du colorant 20mg.L^{-1} , la valeur initiale de pH et la quantité de l'extractant (0,01g). Le temps d'équilibre est le temps à partir duquel le rendement d'extraction reste constant. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau III-3: *Rendement d'extraction de Janus Green en fonction du temps par la bentonite sodique et la bentonite magnétique.*

Temps (min)	Rendement (%)	
	Bentonite sodique	bentonite magnétique
0	0	0
2	25,47	76,55
5	32,15	85,72
10	34,88	87,84
15	36,6	86,46
20	36,94	86,15
30	36,45	85,04
40	36,5	84,74
60	36,54	84,73

La figure (III-2) montre le rendement d'extraction en fonction du temps. Un premier aperçu de l'évolution du processus d'extraction montre l'augmentation du rendement d'extraction en

fonction du temps, où le temps nécessaire pour extraire le maximum de Janus Green est de 20 minutes pour la bentonite sodique et 10 minutes pour la bentonite magnétique.

L'extraction de Janus Green par la bentonite magnétique est plus efficace que la bentonite sodique.

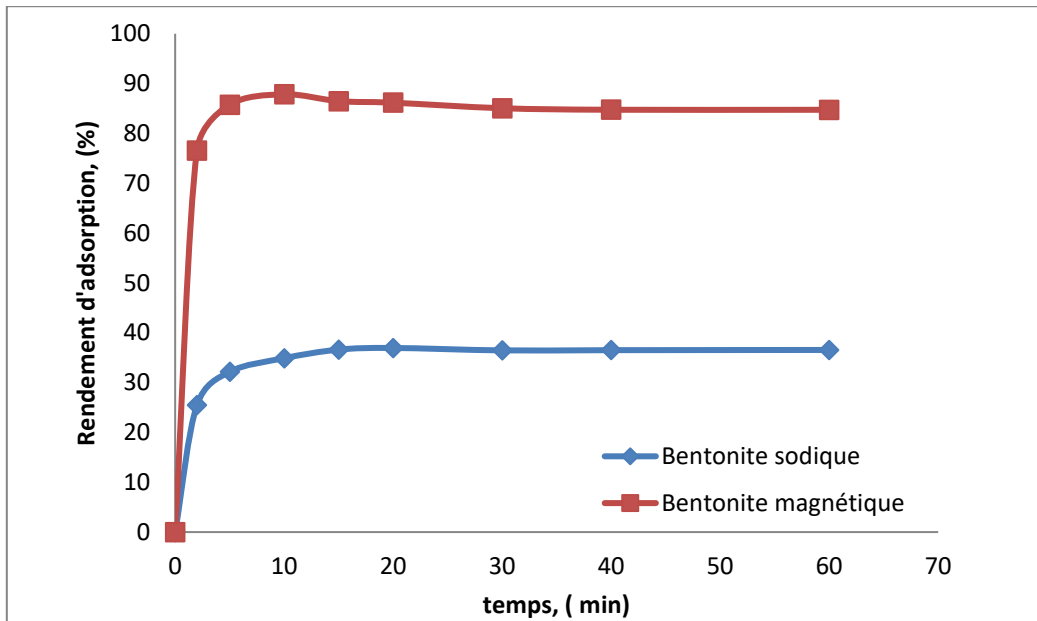


Figure III-2: Evolution du rendement d'extraction de Janus Green par la bentonite sodique et la bentonite magnétique en fonction du temps, ($C_0=20\text{mg.L}^{-1}$; $V=5\text{mL}$; $m=0,01\text{g}$; $\text{pH}_i=4,3$; $T=(18\pm 2\text{ }^\circ\text{C})$).

D'après la figure (III-2), la cinétique d'adsorption du colorant sur les deux extractants présente une allure caractérisée par une forte adsorption du colorant sur la bentonite sodique et la bentonite magnétique, dès les premières minutes de contact du colorant que ce soit avec la bentonite sodique ou la bentonite magnétique.

La figure (III-2) montre que le processus d'adsorption de Janus Green peut être séparé en trois étapes :

- La première étape ($0 < t < 10$ min) pour la bentonite sodique et ($0 < t < 2$ min) pour la bentonite magnétique présente une cinétique d'adsorption très rapide due au gradient de concentration important établi entre la solution et l'adsorbant et de la disponibilité des sites fonctionnels [79].
- Durant la deuxième étape ($10 < t < 20$ min) pour la bentonite sodique et ($2 < t < 10$ min) pour la bentonite magnétique la cinétique d'adsorption devient lente, ce phénomène est expliqué par la diffusion des ions dans les pores du solide [80, 81];

- Dans la troisième étape ($t > 20$ min) pour la bentonite sodique et ($t > 10$ min) pour la bentonite magnétique, Au-delà de ce temps, les rendements commencent à chuter.

Donc on peut conclure qu'on est en présence d'un phénomène de relargage ; ce dernier est dû à l'instabilité du complexe (extractant/colorant) dans la phase organique et à son affinité avec la phase aqueuse.

Afin d'étudier l'effet du temps de contact sur la capacité de sorption, on trace la courbe d'évolution de la quantité de Janus Green en mg retenue par gramme de la bentonite en utilisant les résultats de l'étude précédente. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau et la figure suivante :

Tableau III-4: *La capacité de sorption de Janus Green en fonction de temps.*

Temps (min)	La capacité d'adsorption (mg/g)	
	Bentonite sodique	Bentonite magnétique
0	0	0
2	2,54	7,65
5	3,21	8,57
10	3,48	8,78
15	3,66	8,64
20	3,69	8,61
30	3,64	8,50
40	3,65	8,47
60	3,65	8,47

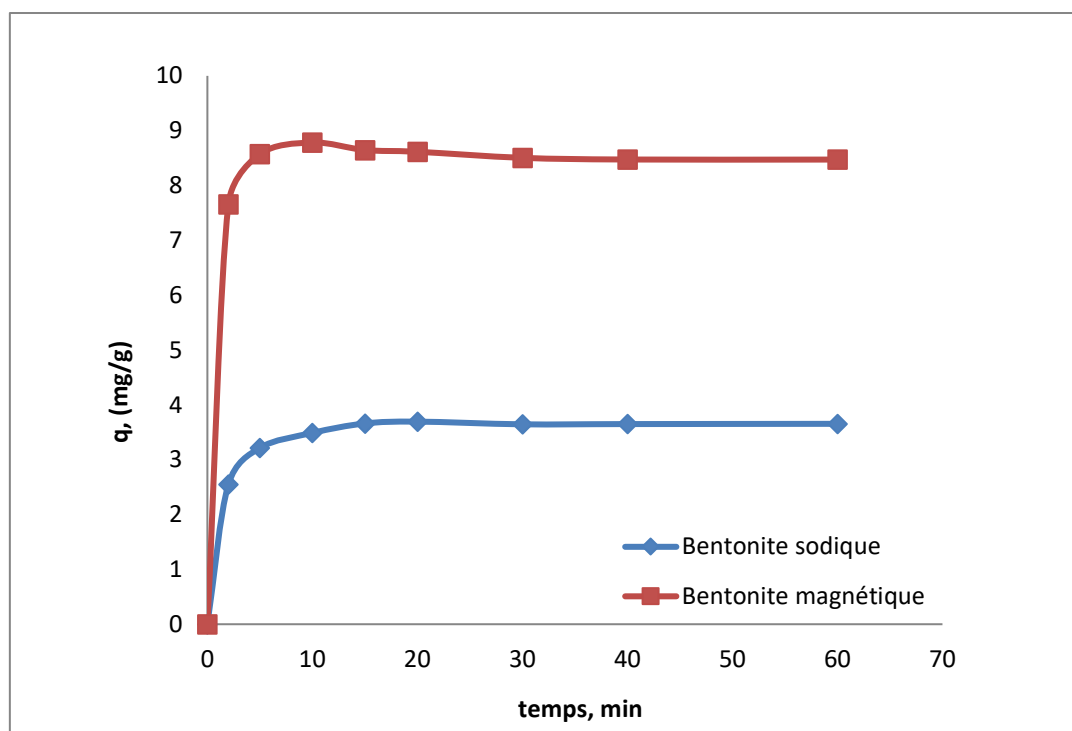


Figure III-3: Evolution de la quantité de Janus Green par la bentonite sodique et la bentonite magnétique en fonction du temps, ($C_0=20\text{mg.L}^{-1}$; $V=5\text{mL}$; $m = 0,01\text{g}$; $\text{pH}_i=4,3$; $T=(18\pm 2 \text{ }^\circ\text{C})$).

La figure III-3 présente la capacité de rétention de Janus Green sur la bentonite sodique et la bentonite magnétique. On constate une forte augmentation de la capacité d'adsorption du colorant. La capacité d'adsorption $q_e = 3.69 \text{ mg.g}^{-1}$ pour la bentonite sodique l'équilibre est atteint après 20 minutes et $q_e = 8.78 \text{ mg.g}^{-1}$ pour la bentonite magnétique l'équilibre est atteint après 10 minutes.

II. 2. Etude cinétique d'adsorption du colorant de Janus Green

Parmi les caractéristiques les plus importantes qui nous permettent de définir l'efficacité de sorption et d'étudier la vitesse d'adsorption du soluté et le temps de la réaction c'est la cinétique d'adsorption .

Cette étude nous permet aussi de déterminer le mécanisme d'adsorption et d'évaluer l'efficacité de l'adsorbant en terme de pouvoir de rétention, on applique les modèles cinétiques d'adsorption. Deux modèles cinétiques sont utilisés au cours de cette étude : le modèle de pseudo-premier ordre (éq.2) (figure III-4) et le modèle de pseudo-second ordre (éq. 4) (figures III-5). Les constantes de vitesse (K), les coefficients de corrélation (R^2) pour les

deux modèles d'adsorption du colorant sur la bentonite sodique et la bentonite magnétique sont déterminés graphiquement et illustrés dans le tableau III-5.

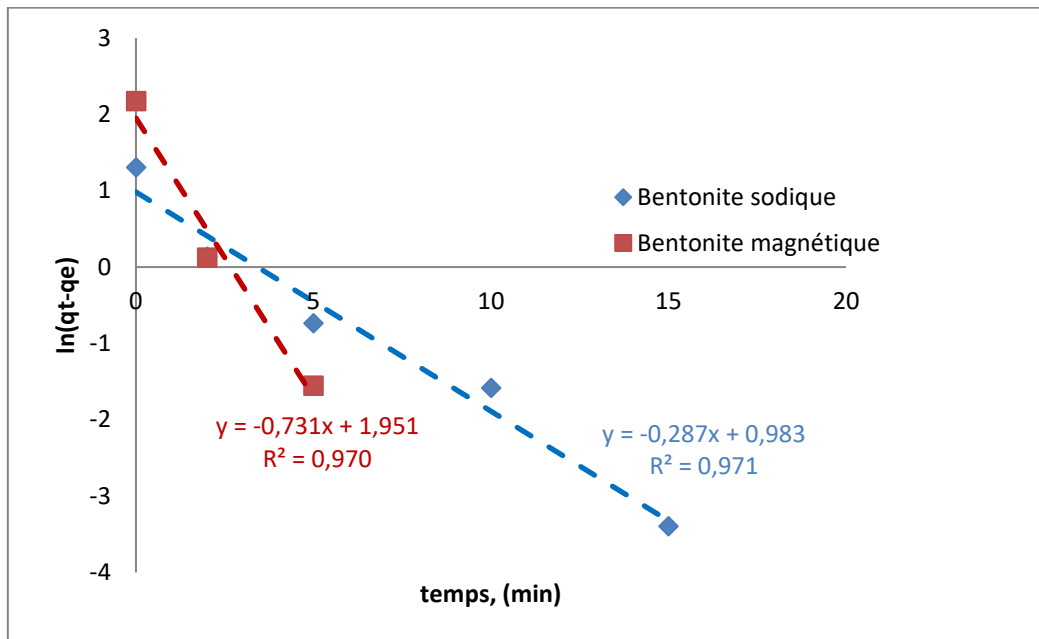


Figure III-4: Courbe du pseudo-premier ordre pour l'adsorption du colorant du Janus Green par la bentonite sodique et la bentonite magnétique. ($C_0=50\text{mg.L}^{-1}$; $V=5\text{mL}$; $m=0,01\text{g}$; $\text{pH}_i=4,3$; $T=(18\pm 2\text{ }^\circ\text{C})$).

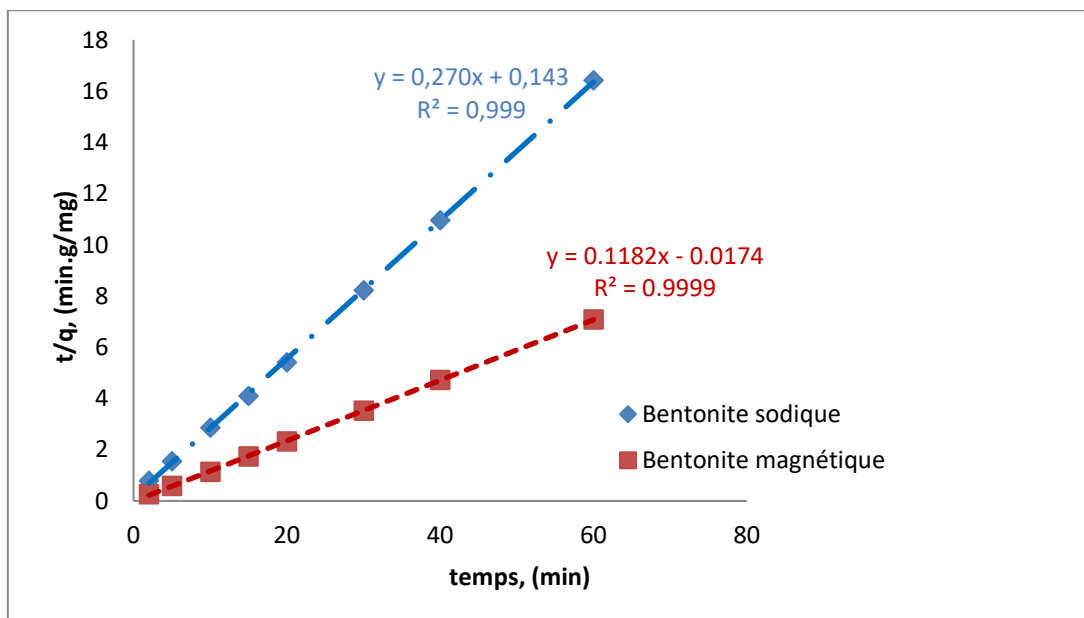


Figure III-5: Courbe du pseudo- second ordre pour l'adsorption du colorant de Janus green par la bentonite sodique et la bentonite magnétique.

($C_0=20\text{mg.L}^{-1}$; $V=5\text{mL}$; $m=0,01\text{g}$; $\text{pH}_i=4,3$; $T=(18\pm 2\text{ }^\circ\text{C})$).

Tableau III-5: Paramètres cinétiques d'adsorption de Janus Green par la bentonite sodique et la bentonite magnétique.

Extractant	$q_e(\text{exp.}), \text{mg.g}^{-1}$	Pseudo-premier ordre	Pseudo-second ordre
Bentonite sodique	3,69	$R^2=0,971$ $q_e(\text{calc.})=2,67\text{mg.g}^{-1}$ $K_1= -0,6609$	$R^2=0,999$ $q_e(\text{calc.})=3,70\text{mg.g}^{-1}$ $K_2=0,5097$
Bentonite magnétique	8,78	$R^2=0,970$ $q_e(\text{calc.})=7,03\text{mg.g}^{-1}$ $K_1= -1,6834$	$R^2=0,999$ $q_e(\text{calc.})=8,47\text{mg.g}^{-1}$ $K_2=- 0,8190$

D'après les paramètres cinétiques donnés dans le tableau III-5 qui sont déterminés à partir des pentes et des ordonnées à l'origine des formes linéaires des équations 2 et 4, on remarque que le modèle cinétique de pseudo-second ordre décrit parfaitement les résultats expérimentaux. Les coefficients de régression sont plus importants que dans le cas du pseudo-second ordre et sont très proches de l'unité (0.999 pour la bentonite sodique et la bentonite magnétique), ceci confirme la linéarité des points.

De plus, les valeurs de la capacité d'adsorption expérimentale ($q_{\text{exp}} = 3,69\text{mg.g}^{-1}$) et calculée ($q_{\text{cal}} = 3,70 \text{mg.g}^{-1}$) pour la bentonite sodique, et les valeurs de la capacité d'adsorption expérimentale ($q_{\text{exp}} = 8,78\text{mg.g}^{-1}$) et calculée ($q_{\text{cal}} = 8,47 \text{mg.g}^{-1}$) pour la bentonite magnétique sont très proches.

Alors que dans le cas de la cinétique de premier ordre, ces deux valeurs sont totalement différentes : pour la bentonite sodique ($q_{\text{exp}} = 3,69$ et $q_{\text{cal}} = 2,67\text{mg.g}^{-1}$), et pour la bentonite magnétique ($q_{\text{exp}} = 8,78$ et $q_{\text{cal}} = 7,03 \text{mg.g}^{-1}$). On conclue que l'adsorption de colorant Janus Green par la bentonite sodique et la bentonite magnétique suit le modèle de pseudo-second ordre.

II. 3. Application du modèle de Morris–Weber

Pour mieux comprendre le mécanisme d'adsorption du colorant sur la bentonite sodique et la bentonite magnétique, nous avons appliqué le modèle cinétique de diffusion intraparticulaire Morris-Weber [82]. Ce modèle prouve l'existence ou non d'une limitation diffusionnelle intraparticule. L'équation linéaire de Morris-Weber donne la relation de la capacité d'adsorption du colorant (q_t), en fonction de la racine carrée du temps ($t^{1/2}$) selon l'équation 5 :

$$q = K_d t^{1/2} + S \dots\dots\dots (5)$$

Où S est une constante qui explique l'effet de couche limite.

Les résultats de la modélisation sont illustrés par la figure (III-6).

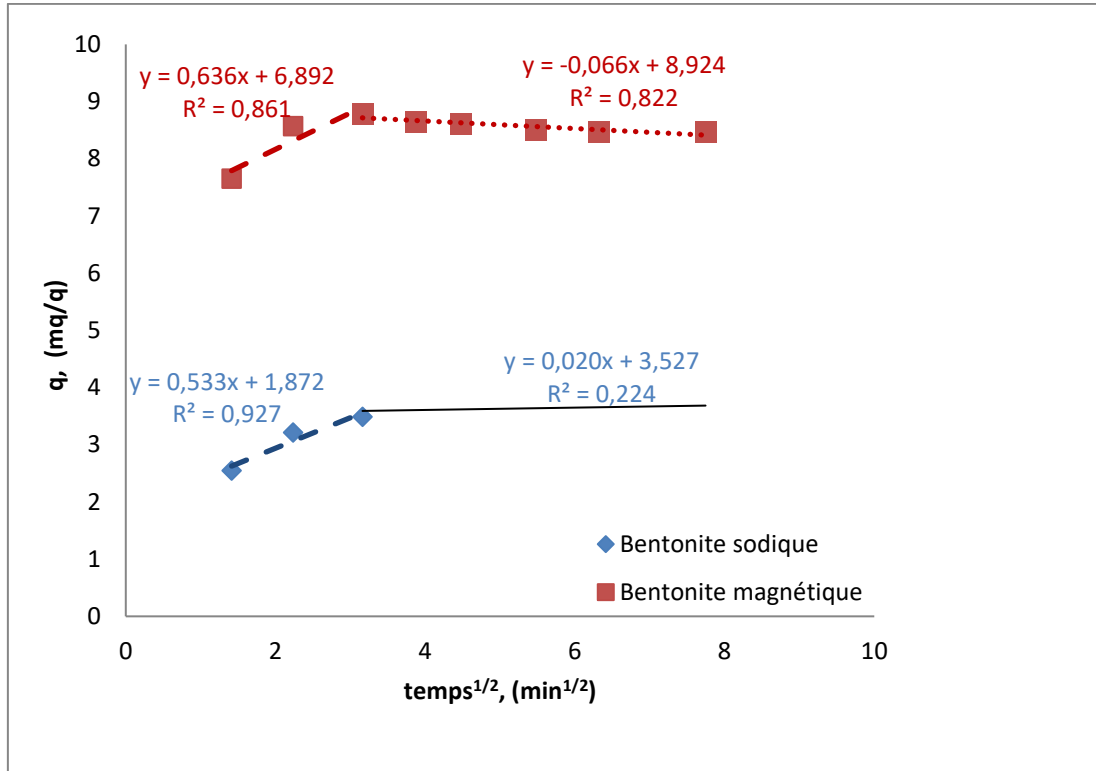


Figure III-6: *Modèle Morris-Weber de la diffusion intraparticules de colorant Janus Green.*

Le graphe $q_t = f(t^{1/2})$ représenté par la figure (III-6) n'est pas une droite qui passe par l'origine, la constante K_3 est inversement proportionnelle à la concentration. Les valeurs de la constante de diffusion et le coefficient de corrélation sont présentés dans le tableau III-6; le non passage de la partie linéaire de la courbe par l'origine, indique que la diffusion intraparticulaire n'est pas l'étape déterminante dans le processus d'adsorption de Janus Green que se soit sur la bentonite sodique ou la bentonite magnétique. Il faut noter que d'autres mécanismes peuvent être impliqués dans le phénomène d'adsorption [83].

On suppose que la diffusion intra-particulaire le colorant Janus Green au sein de la bentonite sodique ou la bentonite magnétique suit deux étapes. La première étape (1^{er} palier) est attribuée à la diffusion de colorant au sein des macro-pores (représente le transfert des molécules externes à travers le film), alors que la deuxième étape représente la diffusion de colorant dans les micropores de l'extractant c'est à dire les feuillets de la bentonite sodique

ou la bentonite magnétique (représentent la diffusion intraparticule et la liaison de colorant dans les sites actifs internes de la bentonite sodique et la bentonite magnétique).

Tableau III-6: Résultats de la modélisation de la cinétique de diffusion intraparticules.

Lesparamètrescinétiques de modèle de Morris-Weber		
	Stage 1	Stage 2
Bentonite sodique	R ² =0,927 K _d = 0,533 mg.g ⁻¹ .min ^{0.5}	R ² =0,224 K _d =0,02mg.g ⁻¹ .min ^{0.5}
Bentonite magnétique	R ² = 0,861 K _d = 0,636mg.g ⁻¹ .min ^{0.5}	R ² = 0,822 K _d = -0,066 mg.g ⁻¹ .min ^{0.5}

II. 4. Application du modèle d’Elovich:

Le modèle d’Elovich est l’un des modèles les plus utilisés pour vérifier puis décrire la chimisorption lors d’une adsorption. Ce modèle est exprimé selon l’équation suivante dite équation d’Elovich (Chien et al, 1980), qui est donnée par :

$$q_t = \ln (\alpha.\beta) / \beta + \ln t/ \beta \dots\dots\dots (6)$$

avec: α (mg g⁻¹. min⁻¹): est le taux initial d’adsorption

β (g.mg⁻¹) : est la constante de désorption liée à l’étendue de la couverture de surface et de l’énergie d’activation pour la chimisorption.

L’équation d’Elovich (6) a été utilisée pour corrélérer nos données expérimentales en traçant les courbes q_t = f (Ln t)comme le montre la figure III-15.

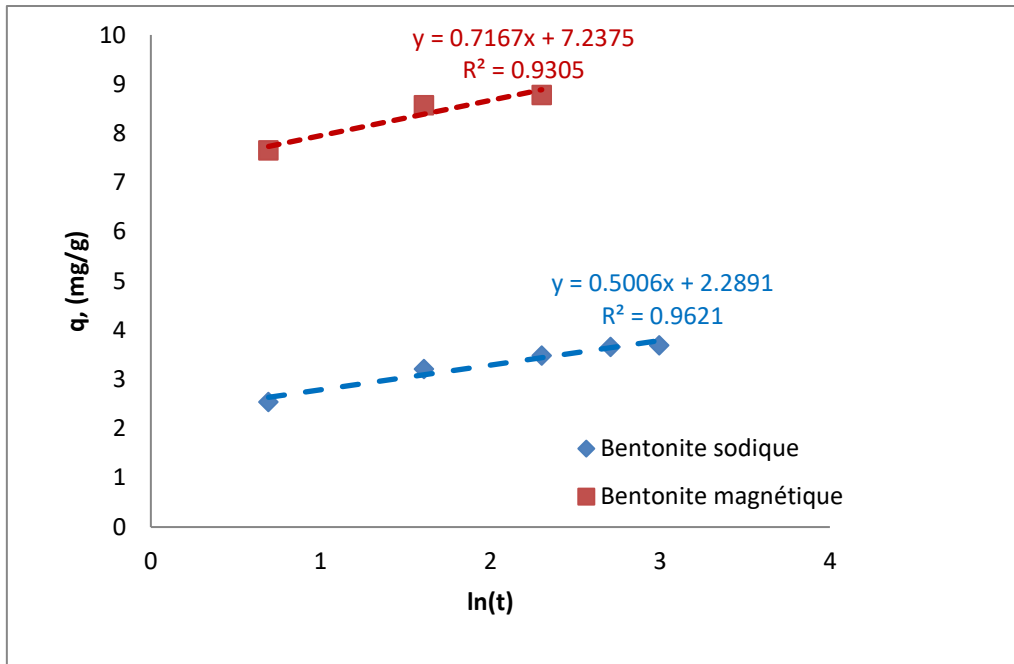


Figure III-7: Modèle d'Elovich de la diffusion intraparticules du colorant de Janus Green

Les constantes α , β et R^2 sont regroupées dans le tableau III-7.

Tableau III-7: Résultats de la modélisation de la cinétique de diffusion intraparticules par le modèle d'Elovich.

L'extarctant	Les paramètres cinétiques de modèle d'ELovich
<u>Bentonite sodique</u>	$R^2 = 0,962$ $\alpha = 48,659 \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ $\beta = 2 \text{ g. mg}^{-1}$
<u>Bentonite magnétique</u>	$R^2 = 0,930$ $\alpha = 17,561 \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ $\beta = 1,396 \text{ g. mg}^{-1}$

La quasi parfaite linéarité entre la capacité d'adsorption q_e et $\ln(t)$ indique que le modèle d'Elovich est bien vérifié et confirme ainsi le type de réaction chimique d'adsorption, puisque les valeurs de R^2 sont très proches de l'unité.

II. 5. Etude des modèles diffusionnelles

Le mécanisme diffusionnel a fait l’objet d’une étude plus approfondie qui a révélé plusieurs explications différentes concernant le mode de diffusion intraparticulaire, donnant lieu à des différents modèles pour la prédiction et la description du processus.

L’étude de l’adsorption de colorant rapportée par RiazQadeer et Javed Hanif a permis de mettre en évidence les trois étapes suivantes [60]:

1-Transport du colorant en solution à la surface del’adsorbant : si la diffusion est contrôlée par cette étape, les données cinétiques seront adéquates avec l’équation (15) (figure III-8):

-ln (1 - F) = k(15)

F c’est le nombre unidimensionnel, calculé par la relation suivante :

F = qt / qe (16)

2-Transfert externe impliquant la diffusion du colorant à travers les feuillets de la bentonite sodiqueoula bentonite magnétique: si le processus d’adsorption est contrôlé par cette diffusion, les données cinétiques seront adéquates avec l’équation (17) (figure III-9):

-ln (1 - F²) = kt (17)

3-Diffusion du colorant dans le volume des pores du solide et /ou le long de la surface des parois vers un site actif d’adsorption : si cette étape contrôle le processus de diffusion, l’expression (18) est envisagée (figure III-10):

3 - 3(1 - F)²/³ - 2F = kt..... (18)

Où t c’est le temps et K est la constant de vitesse.

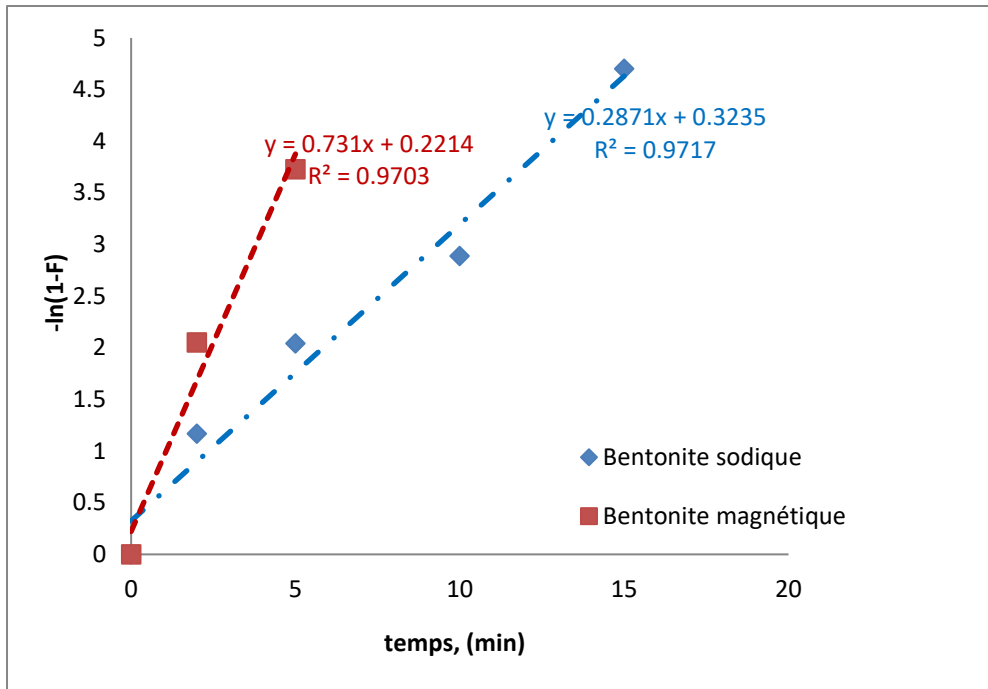


Figure III-8: Evolution de $\{-\ln(1-F)\}$ en fonction du temps, ($C_0=20\text{mg.L}^{-1}$; $V=5\text{mL}$; $m=0,01\text{g}$; $\text{pH}_i=4,3$; $T=(18\pm 2\text{ }^\circ\text{C})$).

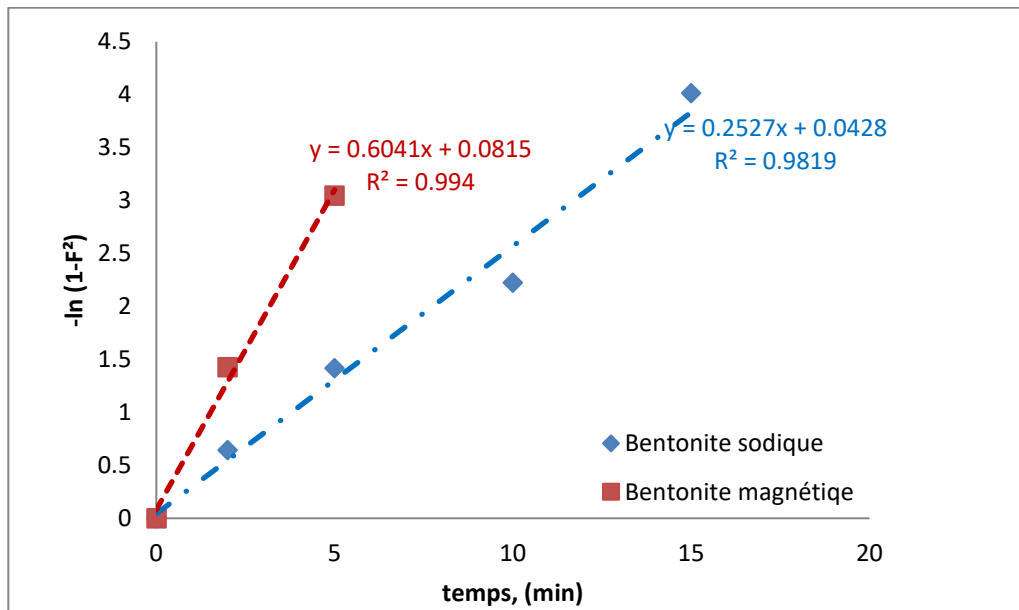


Figure III-9: Evolution de $\{-\ln(1-F^2)\}$ en fonction du temps, ($C_0=20\text{mg.L}^{-1}$; $V=5\text{mL}$; $m=0,01\text{g}$; $\text{pH}_i=4,3$; $T=(18\pm 2\text{ }^\circ\text{C})$).

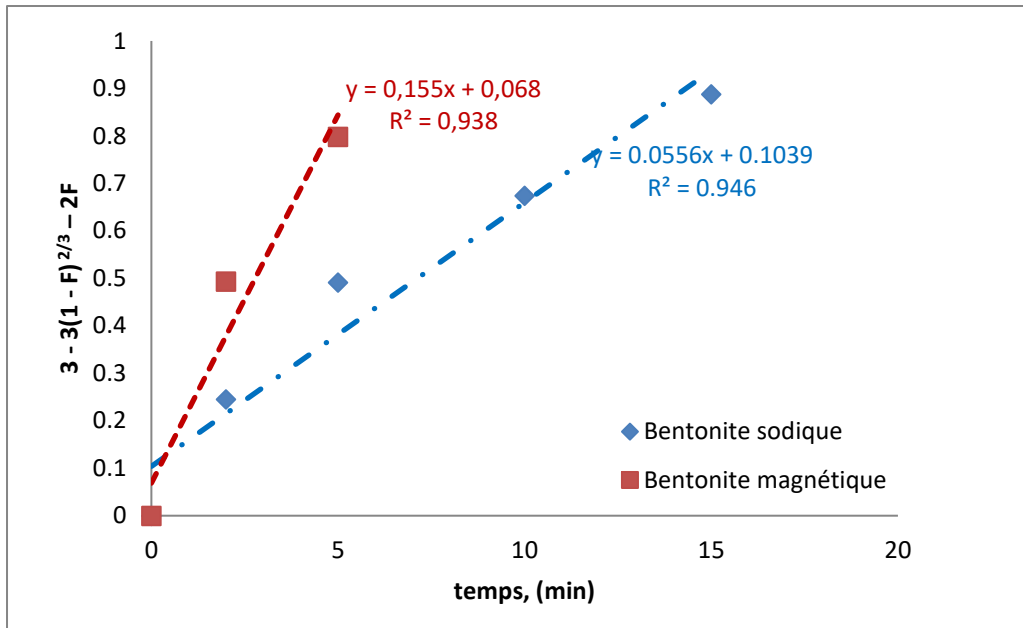


Figure III-10: Evolution de $\{3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F\}$ en fonction du temps, ($C_0=20\text{mg.L}^{-1}$; $V=5\text{mL}$; $m=0,01\text{g}$; $\text{pH}_i=4,3$; $T= (18\pm 2 \text{ }^\circ\text{C})$).

Les paramètres cinétiques et les coefficients de régression de l'adsorption du colorant de Janus Green sont rapportés dans le tableau III-8. En comparant les coefficients de corrélation des trois modèles des deux extractants, on constate que la vitesse d'adsorption est contrôlée par les deux modèles de diffusion (diffusion à travers le film et intraparticule) ce qui n'est pas le cas pour la bentonite magnétique car le modèle de la diffusion intraparticule est suffisant pour contrôler le transport de colorant de Janus Green à partir de la phase aqueuse à la surface de la bentonite magnétique.

Tableau III-8: Paramètres cinétiques de la diffusion du colorant de Janus Green pour la bentonite sodique et la bentonite magnétique.

L'extractant	diffusion à travers le film (Eq.15)	Diffusion intraparticule (Eq.17)	Diffusion vers les sites actifs (Eq.18)
Bentonite sodique	$K = 0,287 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = \mathbf{0,971}$	$K = 0,252 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = \mathbf{0,981}$	$K = 0,055 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,946$
bentonite magnétique	$K = 0,731 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,97$	$K = 0,604 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = \mathbf{0,994}$	$K = 0,155 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,938$

III. ETUDE PARAMETRIQUE

L'optimisation des paramètres influençant l'adsorption du colorant est une étape essentielle dans le procédé d'adsorption. Elle permet d'une part d'étudier l'effet de pH initial sur l'adsorption du colorant et d'autre part de déterminer la quantité maximale adsorbée par le solide dans les conditions opératoires choisies.

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, il permet le contrôle de ce processus et il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbât. Il est bien connu que la charge de surface d'adsorbant peut être modifiée par le changement du pH de la solution et l'espèce chimique [84]. C'est la raison pour laquelle, dans toute étude relative à l'adsorption l'optimisation de la capacité d'adsorption en fonction du pH est indisponible. Afin d'étudier cet effet, des solutions de Janus Green sont préparées à différents pH. La quantité de deux extractants de la bentonite sodique ou la bentonite magnétique, la concentration initiale et le temps de contact sont maintenus constants. Le rendement d'adsorption du colorant de Janus Green sur la bentonite sodique à différents pH est montré sur la figure (III-11).

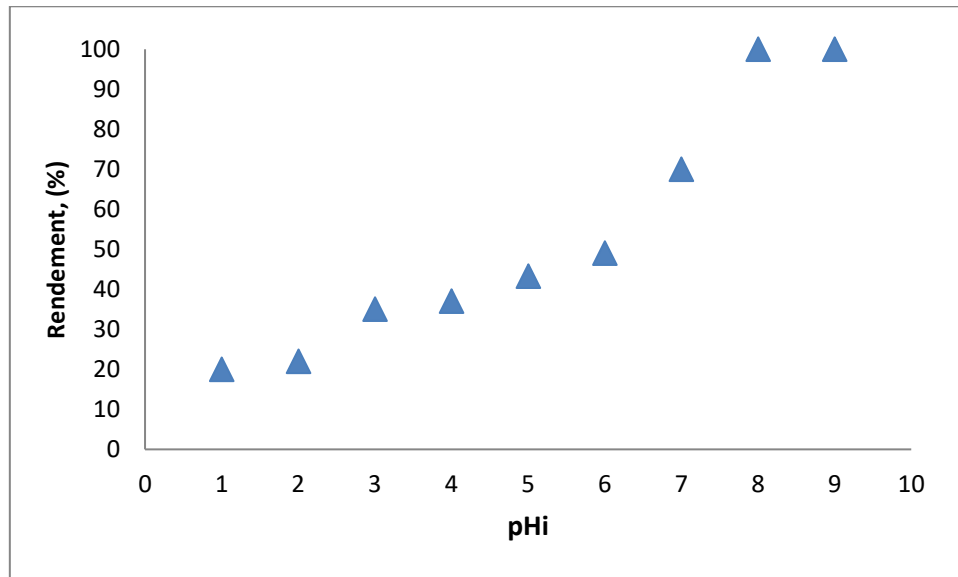


Figure III-11: Influence du pH sur l'adsorption du colorant Janus Green.

($C_0=20\text{mg.L}^{-1}$; $V=5\text{mL}$; $m=0,01\text{g}$; $t=20\text{min}$; $T=(18\pm 2\text{ }^\circ\text{C})$).

Les résultats obtenus dans cette figure montrent que le pH de la solution initiale influence directement sur le rendement d'adsorption de colorant Janus Green par la bentonite sodique. Le taux d'extraction augmente avec l'augmentation de pHi.

- A pH fortement acide (pH supérieur à 2): la bentonite sodique ne peut pas adsorber une quantité importante de colorant et il est constaté que le rendement d'adsorption est faible. Ceci peut être expliqué par le fait que la concentration des $[H^+]$ est élevée en solution ce qui induit une compétition en faveur des H^+ avec le colorant pour former des liaisons avec les sites d'adsorption de la bentonite sodique, ce qui résulte d'une sorption faible de Janus Green; il peut être expliqué aussi par la protonation des groupes actifs [85, 86, 87]. Il y aurait également une compétition entre les ions Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} relargués par les sites octaédriques de l'argile en solution acide afin de former des liaisons avec les sites [16].
- A pH = 3: la concentration des H^+ diminue par contre celle de colorant reste constante ce qui explique l'augmentation du taux d'adsorption [88];
- A des pH légèrement acides (4-6), l'effet compétitif des ions H^+ diminue et la déprotonation lors de l'augmentation de pH, ce qui explique l'adsorption élevée de colorant dans cette gamme de pH [88];
- A pH élevé (supérieur ou égale à 6), le rendement d'adsorption atteint une valeur maximale de 100% à un pH=8, cela est due à des conditions favorables à la formation d'un complexe de Janus Green avec la bentonite sodique dans ces pH, ainsi, au grand nombre de sites actifs d'adsorption sont libérés, donc une efficacité maximale d'adsorption des ions dans ces valeurs de pH.

Donc, Cette figure montre que :

- ❖ l'efficacité de l'extractant est maximale avec la diminution de l'acidité de la phase aqueuse.
- ❖ La meilleure sorption est observée à un pH compris entre 8 et 9.
- ❖ A des pH inférieur à 6, l'efficacité de cet extractant diminue.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE

Cette étude est réalisée en vue de la dépollution des eaux contaminées par les colorants textiles tels que le Janus Green dans l'eau. L'extraction du colorant est basée par la technique d'adsorption liquide solide dont la performance et l'efficacité sont reliées avec la nature du support utilisé comme adsorbant. En utilisant deux extractants (La bentonite sodique et la bentonite magnétique). Après un bref aperçu sur les colorants, quelques généralités sur l'extarction en phase solide, les extractants sodiques et magnétiques et leurs applications. Le choix de la méthode spectrophotométrique UV-visible pour la quantification des colorants est une technique sensible, précise et reproductible.

Afin d'optimiser les conditions de sorption du colorant « Janus Green » par la bentonite sodique et la bentonite magnétique différents paramètres ont été étudiés. Ce qui a nous permis de conclure que:

- ✓ Le temps d'équilibre d'adoption du colorant Janus Green déterminé expérimentalement est 20 minutes pour la bentonite sodique et 10 minutes pour la bentonite magnétique. Les données trouvées sont en accord avec le modèle cinétique du pseudo second ordre.
- ✓ La capacité d'adsorption maximale du colorant Janus Green a été déterminée pour chaque extractant: 3.69 mg.g⁻¹ pour la bentonite sodique et 8.78 mg.g⁻¹ pour la bentonite magnétique qui nous montrent l'efficacité de la bentonite magnétique comme extractant .
- ✓ L'étude de l'effet du pH montre que le comportement d'adsorption du colorant par la bentonite sodique dépend du pH de la solution. Le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation des pH_i). Le rendement d'adsorption atteint une valeur maximale de 100% à un pH=8, cela est due à des conditions favorables à la formation d'un complexe de Janus Green avec la bentonite sodique dans ces pH, ainsi, au grand nombre de sites actifs d'adsorption sont libérés, donc une efficacité maximale d'adsorption des ions dans ces valeurs de pH.

D'après les résultats obtenus dans chaque étude, l'extractant magnétique utilisé dans ce mémoire est un matériau très efficace pour l'adsorption et l'immobilisation des colorants textiles. Le défi n'est pas encore atteint, et cela nous ouvre d'autres perspectives pour les études futures.

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques



Références bibliographiques

- [1] F. Ramade, « Dictionnaire encyclopédique des pollutions ». Editions Edi science International, Paris (2000).
- [2] Encyclopédie UNIVERSALIS. Les colorants, (2003).
- [3] M. Flandrin-Bletty, «Technologie et chimie des textiles». 2ème Editions CEPADUES, Toulouse 185, (1991).
- [4] A.D. Laurent, V. Whathelet, M. Bouhy, D. Jacquemin, E. Perpète, «Simulation de la perception des couleurs de colorants organiques». Techniques de l'Ingénieur, AF 6810, (2010).
- [5] J.Shore, Historical Development and classification of colorants & Dye structure and application properties (Chapters 1 & 3), in Colorants and auxiliaries: Organic chemistry and application properties. Vol.1: Colorants, Shore. J, Ed, Society of Dyers and Colourists: Bradford, (1990).
- [6] DEPA (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azodyes, (2000).
- [7] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, PhotochemJ. Photobiol. A: chem. 140, 87-92, (2001).
- [8] S. Moncada , R.M. Palmer ,A.E. Higgs, Pharmacol. Rev. 43, 109–142, (1991).
- [9] A. Colin, Chimie organique. Tome 2 éditions Paris, (1970).
- [10] E.R. Nestmann, G.R. Douglas, I. Matula, C.E. Grant, J.D. Kowbel , Cancer Res. 39, 4412-4417, (1979).
- [11] W.J. Weber, B.M. Vanvliet, In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire1.
- [12] U.KTragneg, M.TSuiclan, Water Res. 23, 267-273, (1989).
- [13] R.Perrin , J.P. Scharef, Chimie industrielle. Tome 2.Edition Masson Paris, (1995).
- [14] T.R, Wallace, Biological Treatment of a Synthetic Dye Water and an Industrial TextileWastewaterContainingAzo Dye Compounds. Thèse MASTER de génie des sciences de l'environnement, Faculté de Virginie, Institut Polytechnique, Juin (2001).

- [15] M.L. Lemonnier et M. Viguier, Les textiles et leurs entretiens. Edition Jaques Lanore, (1978).
- [16] M. Stolte, M. Vieth , ActaEndosc. 31 (2), 125–130, (2001).
- [17] H. Desoille, J. Scherrer, R. Truhauter, «Précis de médecine du travail». 5ème Edition Masson, 838-845, (1987).
- [18] A. Abouzaid, « Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile». Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, (2001).
- [19] G. Bringmann, R. Kuhn., Ges. Ing, 80, 1959, 115-120.
- [20] V.J.P. Poots, G. Mckay, J.J. Heal, «Removal of acid dye from effluent natural an adsorbent II». J. Water Wood Research.10, 1978, 926-935.
- [21] T.E. Tooby, P.A. Hursey, J.S. Alabaser, Chem. Ind, 12, 1957, 523.
- [22] A. Ozcan, E.M. Oncu, A.S. Ozcan, Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto naturalsepiolite, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 277, 90–97, (2006).
- [23] B. Armagan, O. Ozdemir, M. Turan, M.S. Celik, The removal of reactive azodyes by natural and modifiedzeolites. J. Chem. Technol. Biotechnol. 78, 725–732, (2003).
- [24] B. Armagan, M. Turan, M.S. Celik, Equilibriumstudies on the adsorption of reactive azodyesintozeolite. Desalination 170, 33–39, (2004).
- [25] Y.E. Benkli , M.F. Can, M. Turan, M.S. Celik, Modification of organozeolite surface for the removal of reactiveazodyes in fixed-bedreactors. Water Res. 39, 487–493, (2005).
- [26]S. Wang, H. Li, L. Xu, Application of zeolite MCM-22 for basic dyeremovalfromwastewater. J. ColloidInterf. Sci. 295, 71–78, (2006).
- [27] C-C. Wang , C-C. Juang, T-C. Hsu , C-K. Lee, J-F. Lee, F-C. Huang, Adsorption of basic dyes onto montmorillonite. J. ColloidInterf. Sci. 273, 80–86, (2004).
- [28] R. Wibulswas, Batch and fixedbed sorption of methyleneblue on precursor and QACsmodifiedmontmorillonite. Sep. Purif. Technol. 39, 3–12, (2004).
- [29] T. Polubesova, M. Epstein, S. Yariv, I. Lapidés, S. Nir, Adsorption of alizarinate-micelle complexes on Namontmorillonite. Appl. Clay Sci. 24, 177–183, (2004).

- [30] H. Zouighir, O. Bouras, H. Khalaf, Impact des colorants anionique du rejet de l'unité de textile Soitex– Boufarik sur l'eau et l'environnement. 2eme colloque national Climat Environnement, 24–25 Decembre, Oran, Algerie, (1995).
- [31] P. Baskaralingam, M. Pulikesi, D. Elango, V. Ramamurthi, S. Sivanesan, Adsorption of acid dye onto organobentonite. *J. Hazard. Mater.* 128, 138–144 (2006).
- [32] S. Al-Asheh, F. Banat, L. Abu-Aitah, The removal of methylenebluedyefromaqueous solutions usingactivated and non-activated bentonites. *Ads. Sci. Technol.* 21, 451–462(2003).
- [33] Q.H. Hu, S.Z. Qiao, F. Haghseresht, M.A. Wilson, G.Q. Lu ,Adsorption study for removal of basic red dye using bentonite. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 733–738 (2006).
- [34] F. Rahal, purification des eaux residuaire contenant le bleue Methylene, l'Ecarlate Solphynil, le jaune Koyarus, le bleu Astrazon a l'aide de la bentonite Roussel de Maghnia. These de Magister de l'Université des Sciences de la Technologie d'Alger, (1983).
- [35] T.C. Dantas, L.T. Beltrame, A.A. Neto, C.P. Moura, Use of microemulsions for removal of color and dyes from textile wastewater. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 79, 645–650 (2004).
- [36] N. Sedira., «Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes». Thèse de magister Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras, (2013).
- [37] T. Daoud, Bio sorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte « La Streptomyces Rimosus », Ecole nationale polytechnique -ENP- 10 avenue hassan badi, el-harrach –Alger, (2007).
- [38] I. Gaballah, G. Kilbertus., Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks, *J. Geochemisry Exploration.* V 62 ,241-286, (1998).
- [39] K. Chikhi Adsorption du zinc sur la bentonite de Maghnia, Master Académique, Université Kasdi Merbah -Ouargla, (2013).
- [40] A. Khalfaoui Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques etInorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane, Thèse de Doctorat, Université Mentouri -Constantine, (2012).
- [41] S. Magali., «Spéciation du Cadmium, du Plomb et du Zinc dans les poussières d'émissions atmosphérique d'origine sidérurgique» Université Paul Cézanne aix-Marseille III. France, (2007).

- [42] M .Abbas., «Valorisation Du Noyau D'abricot Dans La Dépollution Des Eaux», Thèse de Doctorat Université M'Hamed Bougara Boumerdes. P.(205), (2015).
- [43] O.Bouras., «propriétés adsorbants d'argile pontées organophiles: synthèse et caractérisation», Thèse de doctorat d' université de Limoger, p 23- 24, (2003).
- [44] S. Langeren., «—About the theory of so-called adsorption of soluble substances|| Handlinger», Vol. 24, 1-39, (1898).
- [45] Y.S. Ho; G. McKay., « —Kinetic model for lead (II) sorption onto peat|| *Adsorp». Sci. Technol., 16, 1-39, (1998).*
- [46] Y.S. Ho.,« —Second order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: a comparison of linear and non linear methods». *Water. Res.*40, 119-125, (2006).
- [47] Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dyechitosan systems. *Chem. Eng. J.*, 150 : 366 – 373 (2009).
- [48] R. Desjardins., *Traitement des eaux 2 ieme Edition, Revue et Améliorée de l'école polytechnique de Montréal, (1997).*
- [49] K.A. Krishman ; T-S. Anirudhan, *Water SA* 29 ,147, (2003).
- [50] R. Desjardins., *Traitement des eaux 2ieme Edition, Revue et Améliorée de l'école polytechnique de Montréal, (1997).*
- [51] I. Langmuir., «The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum», *Journal Am. Chem. Soc.*, V 40 1361-1403, (1918).
- [52] H.M. Freundlich., «Over the adsorption in solution», *J. Phy. Chem.*, V 57, 385-470, (1906).
- [53] A. Djelloul Etudier de modéliser la sorption d'un colorant basique, le bleu de méthylène (BM), Thèse de Magister.
- [54] M. Ferhat., «Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de flocculants minéral et biologique », Thèse d'Université Mouloud Mammeri Tizi- Ouzo P. 140, (2012).
- [55] J. Mering, S. A.Khan, R.J. Spontak., *Dynamic rheological behavior of DBS- induced poly (oxypropylene) diamines.**Eur. Polym.J.*36,2327-2335,(2000).

- [56] M. Déribéré, A. Esme, «La bentonite», Paris, Dunod, 224, (1951).
- [57] M. EI-Batouti, O.M. Sadek, F.F. Assaad, Colloid and Interface Science 259 223,(2003).
- [58] S. Touati, mémoire magister, université d’Oran, (2005).
- [59] G.Mathieu; thèse de doctorat : Nano-émulsions pour la vectorisation d’agents thérapeutiques ou diagnostiques ; étude de la biodistribution par imagerie de fluorescence in vivo ; Paris centre, (2008).
- [60] C.A. LUIZ, R.V. OLIVEIRA, .R.A. RIOS, J.D. FABRIS, and M.L. ROCHEL, Magnetic Particle Technology, a simple preparation of magnetic composites for the adsorption of water contaminants, Argentina, (2004).
- [61] A. NGOMSIK, A.BEE, D. TALBOT, G. COTE, Magnetic solid–liquid extraction of Eu(III), La(III), Ni(II) and Co(II) with maghemite nanoparticles Separation and Purification Technology 86 1–8, France, (2012).
- [62] F.d’Orlyé; thèse de doctorat : Caractérisation physicochimique par électrophorèse capillaire de nanoparticules magnétiques, anioniques et cationiques : distribution de taille, densité de charge et coefficient de diffusion collectif, Paris centre, (2008).
- [63] F. Schuth et al.; reviews: Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application ; Angew. Chem, 46, 1222 – 1244, (2007).
- [64] MASSART.R, PERZYNSKI.R, liquides magnétiques ou ferrofluide. Technique de l’ingénieur, , traité génie chimique, (1995).
- [65] C.T.Laetitia; thèse de doctorat : cinétique de réactions ligand-récepteur en surface - étude fondée sur l’utilisation de colloïdes magnétiques - ; ParisVI, (2006).
- [66] Z.M. Saiyed, S.D. Telang , C.N. Ramchand ; review: Application of magnetic techniques in the field of drug discovery and biomedicine; BioMagnetic Research and Technology 2003.
- [67] Toufic Jean DAOU ; thèse de doctorat : Synthèse et fonctionnalisation de nanoparticules d’oxydes de fer magnétiques ; Strasbourg I, (2007).
- [68] F. Rouessac ,A. Rouessac ; ANALYSE CHIMIQUE : Méthodes et techniques instrumentales modernes, 6eme édition.

- [69] D. Caroline, thèse de doctorat : spectroscopie raman et microfluidique : application a la diffusion raman exaltee de surface ; BORDEAUX I, (2009).
- [70] A. NGOMSIK, A. BEE, M. DRAYE, G. COTE, V. CABUIL, 8:p. 963–970, (2005).
- [71] Z. Meçabih, S. Kacimi, & B. Bouchikhi, Adsorption des matières organiques des eaux usées urbaines sur la bentonite modifiée par Fe (III), Al (III) et Cu (II). *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 19(1), 23-31, (2006).
- [72] K. Oukebdane, O. Belyouci, et M.A. Didi, Adsorption liquide-solide de Cd (II) par la maghémite. *Nanomatériaux actuels*, 3 (2), 95-102, (2018).
- [73] A. Miraoui, M.A. Didi, & D. Villemin, Neodymium (III) removal by functionalized magnetic nanoparticles. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 307(2), 963-971, (2016).
- [74] X. Chen, D. Li, X. Fu, & J. Ma, Treatment of dye wastewater by adsorption with bentonite-supported magnetic materials. *Environmental Science & Technology (China)*, 34(9), 141-144, (2011).
- [75] K.H. Shah, S. Ali., F. Shah, R.A. Khan, ... & A.R. Khan, Magnetic oxide nanoparticles (Fe₃O₄) impregnated bentonite clay as a potential adsorbent for Cr (III) adsorption. *Materials Research Express*, 5(9), 096102, (2018).
- [76] J. Chang, J. Ma, Q. Ma, D. Zhang, N. Qiao, M. Hu, & H. Ma, Adsorption of methylene blue onto Fe₃O₄/activated montmorillonite nanocomposite. *Applied Clay Science*, 119, 132-140, (2016).
- [77] S. Heydari, L. Zare, & H. Ghiassi, Plackett–Burman experimental design for the removal of diazinon pesticide from aqueous system by magnetic bentonite nanocomposites. *Journal of Applied Research in Water and Wastewater*, 6(1), 45-50 (2019).
- [78] S. Hashemian, MnFe₂O₄/bentonite nano composite as a novel magnetic material for adsorption of acid red 138. *African Journal of Biotechnology*, 9(50), 8667-8671, (2010).
- [79] M.J. Kassim, A. Pizzi; «Characterization and performance of Rhizophora apiculata mangrove polyflavonoid tannins in the adsorption of copper (II) and lead (II), *Industrial Crops and Products*», 30 152–161, (2009).
- [80] R. Quadeer, J. Hanif., «Kinetics of Zirconium ions adsorption on activated charcoal from aqueous solutions», *Carbon*, 32(8), p1433, (1994).

- [81] C. Airoidi, S. A. M. Critter., «Thermodynamic study involving Cu, Zn, Cd, Hg, Pb, Ca and Na⁺, Clays and clay Minerals» 45 (2) , P125, (1997).
- [82] W.J. Weber, J.C. Morris., «Kinetics of Adsorption on carbon from solution. Journal of Sanitary Engineering», Division ASCE 89, 31, (1963).
- [83] N. FERRAH., «Fonctionnalisation de Matrices Polymériques et leurs Applications dans la Rétention de Cd(II), Cu(II), U(VI) et Eu(III)», Thèse de doctorat d'Université de Tlemcen, (2013).
- [84] O. Abderrahim, N. Ferrah, M.A. Didi, D. Villemin., «A new sorbent for europium nitrate extraction: phosphonic acid grafted on polystyrene resin», J Radioanal Nucl Chem 290: 267–275, (2011).
- [85] M.A. Didi, B. Moreau, D. Villemin, O. Abderrahim., «A new sorbent for selective separation of metal: polyethylenimine methylenephosphonic acid», Solv Extr Ion Exch 24: 943–955, (2006).
- [86] O. Abderrahim , M.A. Didi, D. Villemin., «Polyethyleneimine methylenephosphonic acid for the solid-phase sorption of lead(II)», Anal Lett 42: 1233–1244, (2009).
- [87] A. Joubert, M. Jauzein, L. Lucas, C. Jouliau, F. Garrido., «Etude des processus biogéochimiques prépondérants responsables de la mobilité du Pb, Cd, Zn, As et Hg du sol vers l'hydrosphère», Rapport de fin de première année de thèse. BRGM/RP-54483-FR, 151 p, (2006).
- [88] S. Saygideger, O. Gulnaz, S. Istifli, N. Yucel., «Adsorption of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) ions by Lemna minor L.: effect of physicochemical environment», J Hazard Mater 126: 96–104, (2005).

ملخص

الصلب السائل تقنية استخدام الاخضر جانوس الملون ستخلاص ا هو الدراسة هذه من الهدف. الاسخلاص نسبة من الرفع أجل من مغناطيسية طبيعة ذات صلابة مستخلصات باستخدام. إلخ... الحموضة عامل، المزج زمن: العوامل من مجموعة بدراسة قمنا جهة من جانوس للملون الانتشاري و الحركي الامتصاص جانب نتبع الآخر الجانب على و المستخدم المغناطيسي المستخلص أن عليها الحصول تم التي النتائج تظهر. الاخضر النسيجية الملونات تجميد و لامتصاص للغاية فعالة مادة دراستنا. الامتصاص ، صلابة مستخلصات ، الاخضر جانوس: المفتاحية تالكلما ..

Résumé:

L'objectif de cette étude est l'extraction du colorant « Janus Green » par la technique d'extraction liquide-solide. En utilisant deux extractants solides et magnétiques (La bentonite sodique et la bentonite magnétique). Afin d'atteindre une rentabilité importante d'extractant magnétique, on a étudié d'un coté les paramètres comme : temps de contact, effet de pH... ect et de l'autre coté on suit l'aspect cinétique et diffusionnelle de sorption du colorant Janus Green .les résultats obtenus montrent que l'extractant magnétique utilisé dans notre travail est un matériau très efficace pour l'adsorption et l'immobilisation des colorants textiles .

Mots clés: Extraction liquide-solide, adsorption, extractant magnétique, Janus Green.

Abstract:

The objective of this study is the extraction of the « Janus Green » dye by the liquid-solid extraction technique. Using two extractants one solid and other magnetic (sodium bentonite and magnetic bentonite). In order to achieve a high profitability of magnetic extractant, we studied various parameters such as: the contact time, effect of initial pH... And in the other side we follow the cinetic and diffusional sorption aspect of the Janus Green dye. The results obtained show that the magnetic extractant used in our work is a very effective material for the adsorption and immobilization of textile dyes.

Keywords: Liquid-solid extraction, adsorption, magnetic extractant, Janus Green.

