

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

UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID-TLEMCCEN

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

MEMOIRE DE FIN D'ETUDE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER en Chimie

Option : Sciences Séparatives et Environnement

Présenté par : Mr DJAB Mohamed

Thème

**Modification de la bentonite par des sels de Bis
imidazolium – Applications à l'adsorption d'un colorant
textile (Orange Téton).**

Soutenu à Tlemcen, le / 06/ 2012 devant le jury composé de :

Président :	Pr Didi Mohamed Amine	Professeur à l'Université de Tlemcen
Examineurs :	Mr Abderrahim Omar	MCA à l'Université de Tlemcen
	Mr Belkhouche Nasreddine	MCA à l'Université de Tlemcen
	Mr Oukebdane Khalil	MCA à l'Université de Tlemcen
Encadreur :	Mr Makhoukhi Benamar	MCA à l'Université de Tlemcen

Année universitaire 2011-2012

Dédicaces

À mes chers parents

À mes frères

(Oussama, Aness et Heudaïfa)

À toute ma famille

À tous mes amis

En particulier Youssef, Salah, Zouhir et Hakim

REMERCIEMENTS

Tous d'abord je remercie mon grand dieu pour m'avoir donnés la santé, le courage et la volonté pour achever mon travail.

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoires des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP) de l'Université Abou-bekr Belkaïd de Tlemcen.

J'exprime ma profonde gratitude à mon encadreur, Monsieur B. MAKHOUKHI, Maître de conférences à l'Université de Tlemcen, pour tous les efforts qu'il a consenti tout au long de l'élaboration de ce modeste travail. Ses encouragements, ses précieux conseils et la confiance qu'il m'a toujours témoignée m'ont été d'une grande aide.

Je tiens à remercier très sincèrement Monsieur Didi Mohamed Amine, Professeur à l'Université de Tlemcen et Directeur du Laboratoire (LTSP), pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Mr O. Abderrahim Maître de conférences à l'Université de Tlemcen, Mr N. Belkhouche Maître de conférences à l'Université de Tlemcen et Mr K. Oukebdane Maître de conférences à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner ce travail et participer à ce jury.

Ma reconnaissance va également envers tous les enseignants qui ont contribué à ma formation, ainsi que mes collègues pour les témoignages de sympathie et l'aide morale que j'ai pu trouver auprès d'eux.

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.

Abréviations et symboles utilisés

Bentonite- Na^+ : bentonite sodique

Mont : montmorillonite

COB : complexe organo-bentonite

DRX : diffraction des rayons X

IRTF : infrarouge à transformée de Fourier

ATG : analyse thermique gravimétrique

BET : Brunauer, Emmett et Teller

BJH : Barrett, Joyner et Halenda

RMN : résonance magnétique nucléaire

MBIM : Méthyle bis-imidazolium

ASTM : American Society for Testing and Material

Sp : surface spécifique

d_{hkl} : distance interfeuillelet (Å)

CEC : capacité d'échange cationique

PAF : Perte au feu

q_e : quantité d'adsorbât par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

q_t : quantité d'adsorbât par gramme d'adsorbant à un temps t (mg/g)

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

K' : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo deuxième ordre (g.min/mg)

K_c : constante d'équilibre

ΔH : variation de l'Enthalpie (cal/mole)

ΔS : variation de l'Entropie (cal/mole K)

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbât

C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbât

Log P : Coefficient de partage octanol/eau

R^2 : coefficient de corrélation

nm : nanomètre

Ø : diamètre

ppm : parties par million

ν : nombre d'onde (cm^{-1})

λ : longueur d'onde (nm)

T (%) : transmittance

SOMMAIRE

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

PARTIE THEORIQUE

Chapitre 1. Les argiles

1. Introduction	2
2. Classification et structure des minéraux argileux	2
3. Structure des smectites	5
4. Les bentonites	6
5. Propriétés des argiles	8
6. Le système Bentonite – Eau	12

Chapitre 2. Les colorants textiles

1. Généralités sur les colorants	17
2. Historique des colorants	17
3. Classification des colorants	18
3-1. Classification chimique des colorants	18
3-2. Classification tinctoriale	20
4. Méthodes du traitement les effluents textiles	23

Chapitre 3. L'adsorption

1. Calcul des quantités adsorbées	27
2. Cinétique d'adsorption	27
3. Thermodynamique d'adsorption	28
4. Classification des isothermes	28
5. Modélisation de l'adsorption	29
6. L'adsorption par les argiles	31
6.1. Les différents mécanismes d'adsorption	31
6.2. Sélectivité de l'adsorption	31
6.3. Théorie des échangeurs d'ions	32

PARTIE EXPERIMENTALE

1. Synthèses des sels de bisimidazolium	34
1.1. Les réactifs utilisés pour les synthèses	34
1.2. Mode opératoire général	34
1.3. Technique d'analyse des sels organiques	34
2. Préparation des adsorbants	35
2.1. Composition de la bentonite	35
2.2. Préparation de la bentonite	35

2.3. Modification des bentonites	36
2.4. Caractérisation des Organo-bentonite	37
3. Adsorption de colorant	38
3.1. Colorant textile utilisé	38
3.2. Réalisation des adsorptions	38
3.3. Dosage des solutions	39

PARTIE PRATIQUE

I. Synthèses des sels de bisimidazolium

1. Introduction	41
2. Mode opératoire général	41
3. Schéma de réaction	41
4. Caractérisations des différents produits de synthèses	42

II. Préparations des bentonites intercalées par les bisimidazolium

1. Prélèvement et préparation de l'échantillon	48
1.1. Caractérisation par (DRX) de l'échantillon préparé	48
1.2. Mesures texturales (Méthode BET)	50
2. Préparation des bentonites pontées	52
3. Caractérisation des complexes Organo-bentonite	54
3.1. Diffraction des rayons (D-RX)	54
3.2. Caractérisation par Infrarouge	55
3.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)	59

III. Application à l'adsorption de l'Orange Téton

1. Introduction	64
2. Détermination de λ_{\max}	64
3. Vérification de la loi de Beer-Lambert	65
4. Adsorption de colorant par la bentonite sodique	65
4-1. Cinétiques d'adsorption de colorant	65
4-2. Détermination de la constante de vitesse	66
4-3. Les isothermes d'adsorption	68
5. Adsorption de colorant par les bentonites modifiées.....	73
5.1. Cinétique d'adsorption	73
5.2. Les isothermes d'adsorption	73
5.3. Modélisation des isothermes d'adsorption	76

CONCLUSION GENERALE	79
----------------------------------	-----------

Références bibliographiques	81
--	-----------

Introduction générale

La bentonite qui fait l'objet de notre travail désigne généralement un minéral argileux constitué essentiellement de montmorillonite. Les minéraux argileux se caractérisent par trois propriétés principales : leur forme et leur surface spécifique, leur capacité d'adsorption d'eau et de gonflement, et leurs multiples possibilités d'échanges ioniques. Ces caractéristiques favorisent l'utilisation des bentonites dans plusieurs domaines : pelletisation du minerai de fer, boues de forage pétrolier, liant des sables de moulage dans les fonderies, adsorbant, charge des pesticides, engrais, aliments de bétail et amendement des sols, injection des sols dans les barrages, construction et autres usages (céramiques et réfractaires).

L'une des propriétés essentielle de la bentonite est de se disperser au contact de l'eau pour former des suspensions plus ou moins stables. Les cations interfoliaires sont en général échangeables par des cations organiques et minéraux. Le pontage des bentonites réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations simples ou mixtes dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un grand espacement interfoliaire.

De nombreux travaux sur les argiles pontées rapportent des informations sur les différentes méthodes de synthèse et de caractérisation texturales. A cause de leur grande performance et surtout de leurs stabilités thermiques, de nombreux laboratoires de recherche de différents horizons et de différentes spécialités se sont intéressés aux différentes méthodes de préparation des argiles pontées et surtout leurs utilisations. Le travail présenté dans ce manuscrit, s'inscrit dans ce cadre et a pour centre d'intérêt principal la préparation et l'application de nouvelles bentonites modifiées. Ce travail est articulé autour de deux grandes parties :

➤ La première partie concerne la préparation de nouvelles bentonites modifiées par intercalation de sels organiques (bisimidazolium) dans l'espace interfeuille de la bentonite.

La préparation des bentonites intercalées a été effectuée dans le but de mettre en œuvre et de promouvoir de nouvelles matrices adsorbantes hydrophobes et organophiles, qui vont être destinées essentiellement au traitement des eaux polluées par les colorants textiles hydrosolubles. L'idée de départ était de modifier la structure de la bentonite en intercalant des cations organiques dans le volume interlamellaire afin d'espacer le plus possible les feuillets du minéral argileux et lui donner un caractère hydrophobe et organophile.

➤ La deuxième partie du travail concerne l'application des bentonites préparées dans l'adsorption d'un colorant textile acides hydrosolubles (orange Téton).

Chapitre 1. Les argiles

1. Introduction

Les argiles sont des produits de décomposition des roches siliceuses, par désagrégation physique et mécanique puis par altération chimique.

L'argile brute contient généralement des particules élémentaires dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($<2\mu\text{m}$) qui représentent les individus cristallins (phase minérale pure), appelés minéraux argileux responsables de ses propriétés tel que le gonflement, la plasticité, et les propriétés d'adsorption [1].

Mais dans les sols, ces particules élémentaires sont en général liées entre elles par des ciments de nature très diverse (carbonates, composés organiques, composés minéraux amorphes ou oxydes et hydroxydes de fer et d'aluminium, quartz, feldspaths), au sein d'agrégats de tailles beaucoup plus grandes [2].

2. Classification et structure des minéraux argileux

2-1. Structure de minéraux argileux

Les argiles sont constituées des minéraux dont les particules sont essentiellement des phyllosilicates; empilements des feuillets bidimensionnels silicatés.

Les feuillets qui constituent le motif de base de ces matériaux, sont formés par l'assemblage d'une ou deux couches de Tétraèdres siliceux SiO_4 et d'une couche d'octaèdres alumineux, ferrifères ou magnésiens (2 :1 ou 1 :1) (**figure 1**).

L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^- [3]. Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (O^{2-} et OH^-) et tétraédrique (O^{2-}). Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables (Si^{+4} , Al^{+3} , Fe^{+3} , Fe^{+2} , Mg^{+2}) en position tétraédrique ou octaédrique. Ces éléments s'organisent suivant un plan pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace inter foliaire (**figure 2**).

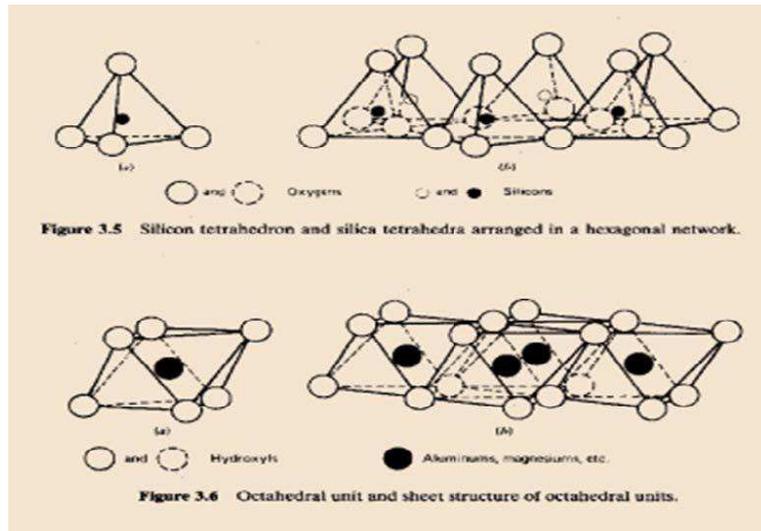


Figure 1: Eléments structuraux : les tétraèdres et les octaèdres.

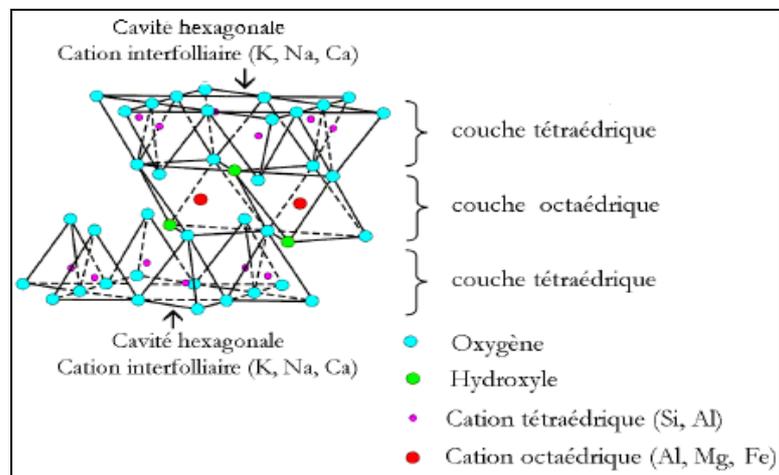


Figure 2: Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicates 2 : 1

Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par Al^{+3} (ou un autre ion métallique trivalent), la structure dénommée dioctaédrique. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle trioctaédrique.

2-2. Classification des argiles

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes [4]:

a) Minéraux de type 1:1 (ou T-O)

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. L'équidistance caractéristique est d'environ 7,1 Å. Ce type correspond le groupe de la kaolinite.

b) Minéraux du type 2:1 (ou T-O-T)

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche d'octaèdres. L'équidistance caractéristique est d'environ 10 Å. Ce type correspond les groupes du talc, des smectites, des vermiculites et des micas.

c) Minéraux du type 2 :1 :1 (ou T-O-T-O)

Le feuillet est constitué par l'alternance de feuillets T-O-T et de couche octaédriques inter foliaire. L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14Å, à ce type correspond le groupe du chlorite.

d) Minéraux interstratifiés

Il existe bien entendu des minéraux interstratifiés, formés d'un empilement régulier ou irrégulier des feuillets de deux types différents. Lorsque l'un des feuillets est de type smectite, le comportement peut s'avérer gonflant. C'est le cas de la kaolinite-montmorillonite, la saponite-chlorite, la montmorillonite-mica, l'illite-montmorillonite.

Tableau 1: Schéma simplifié montrant la classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces

Groupe de Minéraux Argileux	Espèce Minérale	Structure T = couche de tétraèdres O = couche d'octaèdres
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T-O T-O
Smectites	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite	Minéraux à 3 couches T-O-T T-O-T
Illites Vermiculites Micas	Illite Vermiculite Muscovite Biotite	H ₂ O, cations
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4 couches T-O-T-O T-O-T-O
Sepiolites Palygorskites	Sepiolite (écume de mer) Attapulgite	Minéraux en lattes 

3. Structure des smectites

Ce type de phyllosilicates est constitué de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (phyllosilicates 2 :1). Les minéraux le plus importants de cette famille sont montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite [4].

Cette famille d'argile est composée des particules plates d'une grande extension latérale avec des diamètres allant de quelques microns à plusieurs centaines de microns.

Ces particules sont elles-mêmes constituées d'un empilement de feuillets unitaires, formant spatialement une structure de type « jeu de cartes » (**figure 3.a**). L'épaisseur totale du feuillet et de l'espace inter feuillet associé est d'environ 14 Å [5].

Des substitutions cationiques existent le plus souvent aussi bien dans les couches octaédriques que tétraédriques (Al^{+3} par Fe^{+2} ou Mg^{+2} , Si^{+4} par Al^{+3} ou Fe^{+3}), entraînant un déficit de charges dans le feuillet, qui devient négativement chargé. La charge élevée de ces argiles est due pour l'essentiel à des substitutions isomorphiques (**figure 3.b**).

Des cations compensateurs viennent alors se placer dans l'espace inter foliaire pour combler le déficit de charge. Ces argiles ont une capacité d'échange cationique élevée.

graisses, comme charge dans l'industrie du papier, des savons des détergents et dans l'industrie pétrolière [7].

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Bouhrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [8].

4-2. Structure et composition de la bentonite

La bentonite est une roche tendre, friable, très onctueuse au toucher, de teinte blanchâtre, grisâtre ou légèrement teinté de bleu. C'est une terre douée d'un pouvoir gonflant au contact de l'eau (5 à 30 fois son volume initiale). Elle est constituée, principalement, par un minéral argileux appelé montmorillonite dont la structure est schématisée par la **figure 4**.

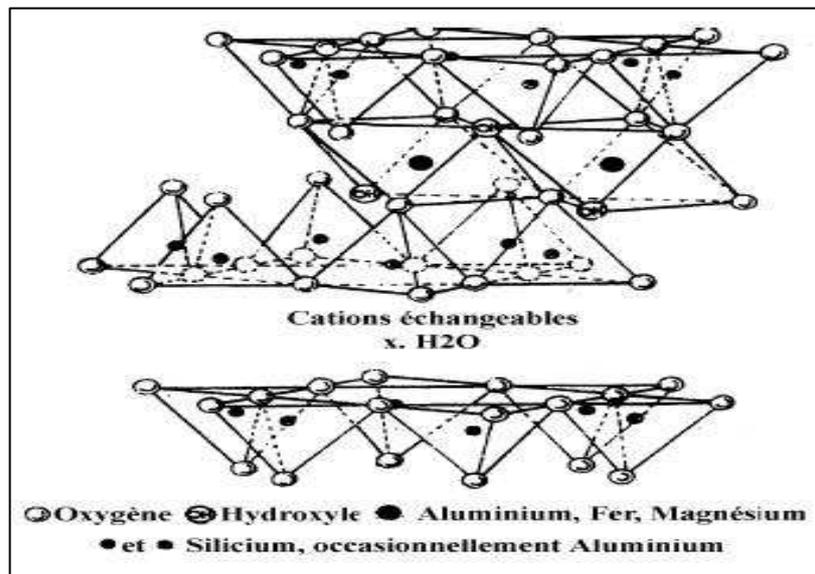


Figure 4: Structure d'une montmorillonite.

La montmorillonite est composée de feuillets complexes à trois couches, séparés par des molécules d'eau.

Les montmorillonites possèdent, en plus de leur facteur de forme exceptionnel Longueur /Épaisseur, des feuilles qui sont comprises entre cent et mille dont les propriétés de gonflement sont les plus intéressantes de tous les minéraux de la famille des phyllosilicates. Cette aptitude au gonflement permet leur emploi dans la réalisation de composites. En effet, leur gonflement en milieu aqueux facilite énormément leur modification en matériaux inorganiques organophiles. L'obtention d'un gonflement similaire en milieu organique doit permettre l'amélioration des propriétés des matériaux grâce à l'intercalation de liquide ionique.

5. Propriétés des argiles

Les minéraux argileux se caractérisent par trois propriétés principales : leur forme et leur surface spécifique, leur capacité d'adsorption d'eau et de gonflement, et leurs multiples possibilités d'échanges ioniques.

5-1. Capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de charges négatives susceptible de fixer des cations de cette manière. Elle s'exprime en centi-moles par Kg ce qui est traduit dans le système des unités internationales par des milliéquivalents pour 100g de produit (meq/100g). L'échange de cations n'est possible que s'ils sont retenus par des liaisons faibles sur les surfaces externes ou internes (zone inter foliaires) des cristaux [9].

➤ La CEC externe dépend du nombre de sites de fixation des cations sur les surfaces externes [9]. Aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'introduisent et il y a apparition de groupes silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) qui en fonction du pH peuvent capter ou libérer des protons. Ces derniers peuvent être échangés avec d'autres cations. Le nombre et la nature des charges de bordure de feuillet seront directement liés au pH [3].

➤ La CEC interne reflète le déficit de charge des feuillets 2 :1 ; elle dépend donc des charges permanentes [9]. La substitution la plus fréquente est celle d' Al^{3+} par Mg^{2+} dans la couche octaédrique. C'est le mécanisme principal d'échange pour une montmorillonite. Des substitutions de Si par Al dans la couche tétraédrique sont également possible.

Tableau 2: caractéristique des minéraux

Minerai	Capacité d'échange cationique (meq/100g)
Kaolinite	3-15
Montmorillonite	80-150
Illite	10-40
Vermiculite	100-150
Chlorite	10-40

Les capacités d'échange cationique de la montmorillonite sont les plus importantes (dans la gamme de 80-150 meq/100g) parmi tous les minéraux d'argile en raison de leur substitution isomorphe élevée dans les couches octaédriques et tétraédriques, respectivement, qui a comme conséquence une grande insuffisance ionique [10].

5-2. Gonflement

L'eau interfeuillet est responsable du phénomène de gonflement. Dans les smectites, les cations échangeables jouent le même rôle lors de l'hydratation intracrystalline. Ainsi, dans une smectite les cations interfoliaires Na^+ , Li^+ , H^+ et Ag^+ échangés, provoquent un gonflement illimité de chaque feuillet. Au contraire, lorsqu'on opère avec les cations divalents, l'hydratation est très forte aux faibles humidités et limitée à trois couches d'eau aux humidités fortes. Lorsqu'on passe d'une smectite échangée aux cations cités plus haut, à une smectite échangée aux cations potassiums, on observe des difficultés de gonflement (généralement limité à une couche). Il en est de même pour tous les cations plus gros que K^+ .

5-3. Les modèles de sorption

Les interactions solides/solution sont à la base des phénomènes de sorption des radionucléides par des solides minéraux.

Deux types de modélisation des phénomènes d'interaction des ions avec les argiles ont été relevés dans la littérature :

a) Les modèles de complexation de surface

Les complexes qui se forment entre des groupements fonctionnels de surface et des constituants d'une solution aqueuse peuvent se classer en deux grandes catégories. Si aucune molécule d'eau ne s'interpose entre le groupement fonctionnel de surface et la molécule ou l'ion auquel il est lié, le complexe est dit de sphère interne. Si une molécule d'eau au moins s'interpose entre eux, le complexe est dit de sphère externe (**figure 5**). De manière générale, les complexes de sphère externe mettent en jeu des mécanismes électrostatiques, et sont souvent moins stables que les complexes de sphère interne, qui eux mettent en jeu des liaisons ioniques, voire covalentes [11, 12].

L'importance relative des deux mécanismes de sorption, dépend de la composition chimique de la solution.

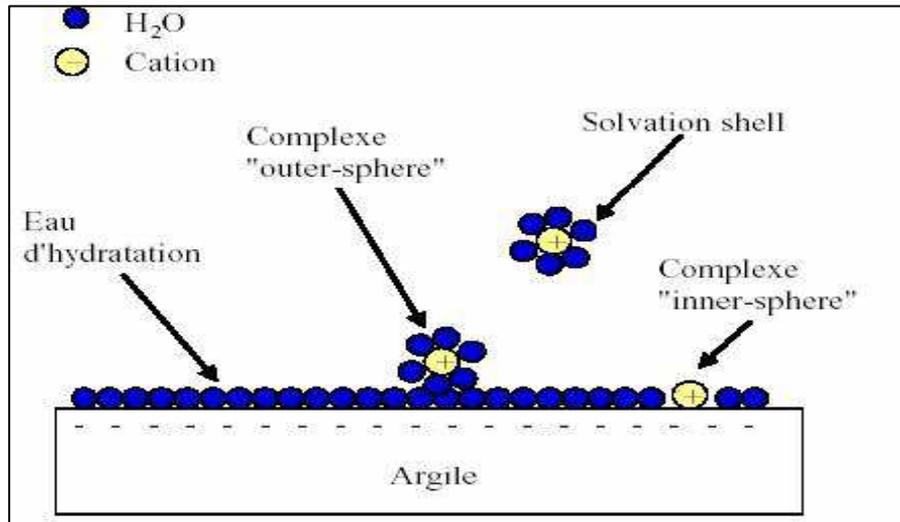


Figure 5: Représentation des complexes "sphère interne" et "sphère externe".

Les différents mécanismes d'adsorption

Trois principaux mécanismes d'adsorption ont pu être clairement identifiés [13] :

- Des complexes de sphère interne, qui mettent alors en jeu la cavité hexagonale des argiles.
- Les cations adsorbés peuvent apparaître sous forme de complexes de sphère externe, qui incluent la sphère de solvatation des cations.
- Enfin, si l'ion solvaté ne forme pas de complexe avec un groupement fonctionnel chargé de la surface, mais interagit avec la surface seulement de façon délocalisée, il se forme alors une couche diffuse. Ce dernier mécanisme "d'adsorption" met en jeu des ions qui demeurent totalement dissociés de la surface et sont libres de se déplacer dans la solution aqueuse environnante.

b) Théorie des échangeurs d'ions

Le phénomène d'échange d'ions peut être invoqué pour tout système constitué d'au moins deux phases non miscibles présentant les propriétés suivantes :

- La phase solide (constituant l'échangeur d'ions) imprégnée de liquide, développe à sa surface des charges positives ou négatives qui sont alors exactement compensées par des charges de signe opposé apportées par les ions de la solution. L'ensemble (solide, ions compensateurs) constitue la phase échangeuse d'ions. Sa charge totale nette doit être nulle.
- Les charges portées par le solide sont soit localisées au niveau des groupements fonctionnels ionisés (par exemple les groupes silanol ou aluminol en bordure des feuillets d'argile), soit délocalisées (par exemple la charge permanente résultant de substitutions

isomorphiques au sein du cristal argileux). On considère que les zones de surface où sont concentrées les charges électrostatiques constituent des sites d'échange d'ions.

- Interactions : smectites- cations

D'après la structure des smectites décrite précédemment, il existe trois types de sites d'adsorption pour les cations. La surface externe des particules d'argile se compose de la surface basale, négativement chargée, et les bordures des particules, constituées de sites acido-basiques. Un troisième site est accessible aux cations : il s'agit de l'espace inter foliaire, sous réserve que la distance entre feuillets soit suffisante.

➤ Réactions cations – sites acides en bordure des feuillets

Il existe un premier type de sites réactionnels pour les minéraux argileux, ce sont les groupements silanol Si-OH et alunminol Al-OH, en bordures de feuillets argileux. Aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'hydrolysent et il y a apparition de groupes silanol (Si-OH) ou alunminol (Al-OH) qui en fonction du pH peuvent capter ou libérer des protons. Ces derniers peuvent être échangés avec d'autres cations.

➤ Echange d'ions dans l'inter feuillets

Cette adsorption indépendante du pH est généralement attribuée à de l'échange d'ions dans les inter-feuillets, et résulte d'interactions électrostatiques entre les ions et la charge structurale permanente de l'argile.

La force d'interaction des cations compensateurs pour la surface dépend en grande partie de la localisation des substitutions isomorphiques au sein des feuillets. Le plan d'atome d'oxygène présente à la surface d'une smectite est appelé surface siloxane. Ce plan est caractérisé par une symétrie hexagonale distordue, et le groupement fonctionnel associé à la surface siloxane est approximativement une cavité hexagonale formée par les bases de six tétraèdres de silicium.

Si des substitutions suffisamment nombreuses d' Al^{3+} par Fe^{2+} ou Mg^{2+} se produisent dans le feuillet octaédrique, l'excès de charge négative résultant sur une cavité hexagonale proche permet de former des complexes relativement stables avec des cations ou des molécules dipolaires. Si maintenant des substitutions isomorphiques de Si_4^+ par Al_3^+ ont lieu au

niveau de la couche tétraédrique, l'excès de charge négative est localisé beaucoup plus près des oxygènes de la surface, permettant la formation de complexes cette fois très forts avec des cations ou des molécules d'eau.

Par ailleurs les protons peuvent également jouer le rôle de cations compensateurs lorsque le milieu est suffisamment acide. Ils interviennent donc dans la capacité d'échange cationique. Lorsque le pH augmente, les autres cations susceptibles de compenser la charge de surface peuvent alors remplacer les protons et saturer progressivement les différents sites de fixation.

6. Le système Bentonite – Eau

Les particules de la bentonite présentent une grande affinité pour l'eau qui s'exprime d'une part par la quantité d'eau qui est susceptible de retenir l'argile et d'autre part par l'énergie avec laquelle cette eau est retenue. Ce phénomène d'ordre capillaire résultant de la granulométrie fine des particules ainsi que de la présence de charges à la surface des feuillets vont contribuer à accentuer les interactions bentonite-eau. Pour comprendre cela, on s'intéresse à l'échelle des particules où les feuillets qui sont séparés par un nombre variable de couches d'eau (entre 0 et 4) et des pores lenticulaires de l'ordre de 30 à 50 Å [14]. Les particules sont plus ou moins épaisses, selon la nature du cation compensateur et les propriétés physico-chimiques de la bentonite.

Les particules sont séparées les unes des autres par une quantité d'eau, relativement importante, mais elles ne sont cependant pas indépendantes. Du fait de la très grande étendue des feuillets dans leur plan et des forces d'attraction interfeuille, il se forme des connections entre particules par rapprochement de deux zones de feuillets extérieurs à deux particules adjacentes, ou par interaction entre feuillets que l'on détaillera par la suite [15]. Comme cela a été expliqué plus haut, les particules ainsi connectées forment des agrégats ou des super-agrégats suivant la densité des suspensions. Cette organisation est caractéristique de ce qu'on appelle milieu granulaire. Lorsque l'hydratation se poursuit par le gonflement des particules, on désigne l'état de la bentonite hydratée sous le terme de gel. Ces types des gels sont caractérisés par des particules très lâches constituées d'un nombre faible de feuillets (en moyenne 5), voire des feuillets isolés, situés à des distances allant de 30 à quelques centaines d'Angström (**Figure 6**). L'ensemble forme un réseau très souple, aux propriétés importantes de viscosité et de thixotropie [16].

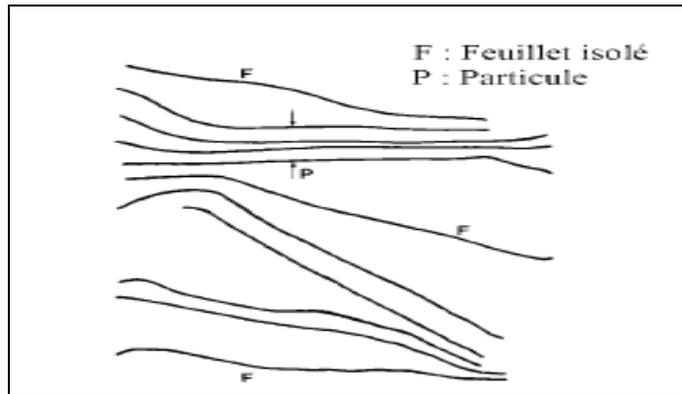


Figure 6: Représentation schématique de l'état gel

6.1. Dispersion des feuillets

En présence d'eau, une bentonite peut former un solide hydraté, un gel et/ou une suspension plus ou moins stable. Cela est possible grâce au caractère gonflant de cette argile. Ce comportement est traité en détail par différents auteurs [15].

Si on essaye de comprendre le phénomène de gonflement au niveau de l'organisation structurale de la bentonite, on peut distinguer deux échelles différentes :

- une dispersion interparticulaire où la pénétration des molécules d'eau est localisée entre les particules élémentaires.
- une hydratation interfeuillets où la pénétration des molécules d'eau est localisée entre les feuillets qui constituent une particule [17].

Le phénomène d'hydratation interfeuillelet augmente la distance entre les feuillets (distance basale) [15] comme le montre la **figure 7**.

Auparavant, des études par diffraction des rayons X réalisées sur des phyllosilicates hydratés sous pression relative contrôlée ont montré que l'eau s'y organise en couches moléculaires planes. En outre, d'autres auteurs ont étudié la montmorillonite et ont montré l'existence, pour des pressions relatives d'eau croissantes, d'hydrates successifs à 1, 2, 3 et 4 couches d'eau auxquelles correspondent des distances basales de 12,6 ; 15,6 ; 18,6 et 21,6 Å respectivement [16]. A ce stade et à des faibles états d'hydratation, entre 1 et 4 couches d'eau interfoliaires, le minerai de montmorillonite reste dans un état qu'on qualifie de solide hydraté.

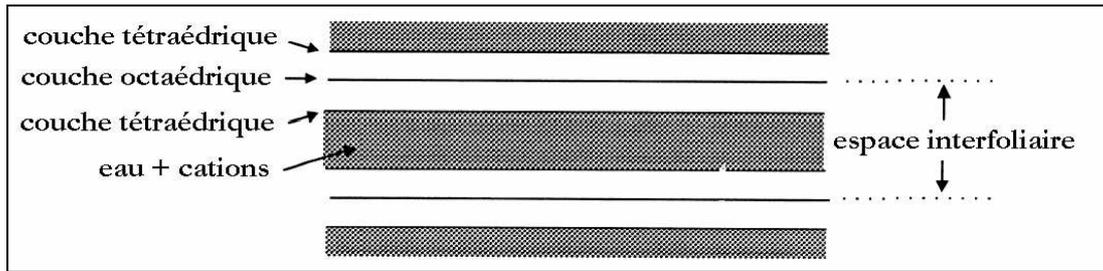


Figure 7 : Représentation de l'espace interfoliaire entre deux feuillets de montmorillonite

Lorsque l'insertion de l'eau se poursuit, dans un système de montmorillonite hydratée, au-delà de 4 couches, on parle dans la littérature du processus de gonflement. Il est principalement dû à la formation, entre feuillets adjacents, de ce qu'on appelle double couche diffuse [15]. Les distances interfoliaires passent brusquement de 21,6 Å (hydrate à 4 couches d'eau) à 30 Å et au-delà, sans que l'on puisse mettre en évidence de distances comprises entre ces deux valeurs [18]. Pour des teneurs en eau plus importantes, on parle plus souvent de dispersion ou de suspension de montmorillonite dans l'eau que de gonflement aqueux de la montmorillonite [19].

Les propriétés d'hydratation, de gonflement et de dispersion n'existent que parce que l'énergie de cohésion interfoliaire est suffisamment faible pour que les molécules d'eau puissent pénétrer entre les feuillets. Cela a été établi à travers une succession de travaux antérieurs effectués sur les phyllosilicates en général et la montmorillonite en particulier [18]. L'aptitude d'un phyllosilicate à s'hydrater se résume donc dans la concurrence entre :

- l'énergie d'attraction des molécules d'eau qui se traduit par la somme des interactions eau-cations, eau-eau et eau-feuillets et
- l'énergie de cohésion interfeuillets qui dépend des cations interfoliaires, de l'origine de la charge du feuillet et du mode d'empilement des feuillets.

Par conséquent, lorsque la cohésion reste élevée, l'hydratation devrait être limitée à quelques couches d'eau. Le cas typique est la montmorillonite-Ca, pour laquelle l'énergie attractive est inférieure à l'énergie cohésive dès l'adsorption de la deuxième couche d'eau. Par contre, dans les systèmes où la cohésion interfeuillets devient très faible devant l'énergie attractive, le nombre de couches d'eau insérées peut devenir très élevé, conduisant, comme dans le cas de la montmorillonite-Na⁺, à la dispersion des feuillets [20]. Dans la littérature, on trouve une nomenclature bien spécifique à ces deux modes de gonflement qui se distinguent par leur aptitude d'hydratation. Il s'agit des gonflements "cristallin" et "osmotique":

1. Gonflement cristallin

Le Gonflement cristallin de la bentonite ou, également, le gonflement en présence d'eau vapeur permet d'augmenter la distance interfoliaire de 9,6 à 20 Å. Ce gonflement est directement lié au nombre de couches d'eau adsorbées entre les feuillets. Il est intéressant de noter qu'une montmorillonite, même séchée à 105°C, présente généralement une distance interfoliaire d'environ 12 Å témoignant de la présence d'eau liée entre ses feuillets. L'amplitude du gonflement cristallin est liée à l'énergie d'hydratation des cations compensateurs. Dans le cas d'une Mont-Ca, le phénomène de gonflement est réduit à ce type de mécanisme.

2. Gonflement osmotique

Le gonflement osmotique est appelé également gonflement macroscopique ou gonflement libre. Il se produit lorsque l'énergie d'hydratation est suffisante pour franchir la barrière de potentiel due aux forces électrostatiques attractives entre feuillets. Au-delà de la deuxième couche d'eau adsorbée à la surface d'un feuillet, l'eau perd ses propriétés d'eau liée et devient de l'eau libre. Dans le cas de bentonite-Na⁺, on parle de gonflement cristallin mais aussi du phénomène de gonflement osmotique.

6.2. Rôle des cations compensateurs

Le gonflement tel que nous venons de le décrire peut être qualifié d'idéal. Il n'est en fait observé que dans des conditions bien précises, dépendant du couple matériau-cation compensateur. Hendricks et al. (1940) se sont les premiers intéressés à préciser le rôle des cations échangeables sur le début de l'hydratation. Ultérieurement, des études ont montré l'existence de deux groupes de cations compensateurs [21] :

a) Les cations qui permettent d'obtenir la dispersion maximale pour la montmorillonite mais également pour tous les phyllosilicates présentant des propriétés d'hydratation. Ces cations sont : Na⁺, Li⁺, K⁺ et Ag⁺.

b) Les cations qui ne permettent qu'une hydratation limitée à quelques couches d'eau (2-4 suivant le minéral) : Cs⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Ba²⁺.

Norrish (1954) a relié le gonflement des particules argileuses à l'hydratation des cations en classant ces derniers par valeur décroissante de leur énergie d'hydratation réduite. Il obtient le classement suivant : Li⁺, Na⁺, Ca²⁺, K⁺ puis Cs⁺. Ce classement est bien logique à partir du moment où les cations Li⁺ et Na⁺ permettent d'obtenir une dispersion maximale

alors que les cations Ca^{2+} et Cs^+ ne permettent qu'une hydratation limitée. Ce n'est que le K^+ qui pose un problème, tantôt il se comporte comme Na^+ et tantôt comme Ca^{2+} . Bien après ce travail, Faisandier (1997) a montré que le potassium provoque la formation d'un système hétérogène où coexistent, au sein d'une même particule, des feuillets de smectite hydratés et des feuillets collapsés (distance à 10 Å) [22]. De plus, d'autres auteurs ont montré que la présence de certains métaux ou cations d'un grand rayon ionique pouvaient diminuer le gonflement interfoliaire [23].

Chapitre 2. Les colorants textiles

1. Généralités sur les colorants

L'industrie du textile consomme des quantités considérables d'eau dans le processus de fabrication. La présence de matières colorantes dans les rejets textiles cause des dégâts à l'environnement puisqu'ils sont toxiques même à des faibles concentrations.

Actuellement, les rejets de l'industrie du textile sont lourdement chargés en colorants. Ces derniers sont souvent utilisés en excès pour améliorer la teinture ; de ce fait les eaux de rejet se trouvent fortement concentrées en colorant dont la faible biodégradabilité rend les différents traitements difficilement applicables, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement.

Avant de citer les méthodes de traitement des effluents textiles on va tout d'abord rappeler les grandes familles chimiques des colorants qui constituent la plus part du marché des colorants textiles.

2. Historique des colorants

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'encre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, telles que l'alizarine et l'indigo.

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais William Henry Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela « mauve » (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et il a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kekulé. En conséquence, au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [24].

3. Classification des colorants

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

3-1. Classification chimique des colorants

Le classement des colorants selon les groupes chimiques présents dans leurs molécules [25].

a) Les colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque ($-N=N-$) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorants est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'elles représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [26,27]. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories ; les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau.

On estime que 10-15% des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacuées sans traitement préalable dans les effluents [27]. Or ces composés organiques cancérogènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [28].

b) Les colorants triphénylméthanes

Les colorants triphénylméthanes dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueurs biologiques et comme agents antifongiques chez les poissons et la volaille. Un exemple d'un tel colorant est le jaune 2 :

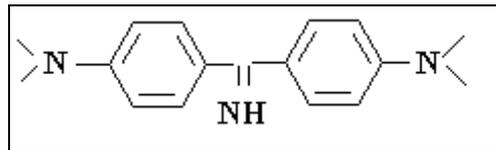


Figure 8: Jaune 2 (colorant diphénylamine)

c) Colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorants textiles, comme additifs en produits pharmaceutiques en confiserie, ainsi que dans les diagnostics médecine [29].

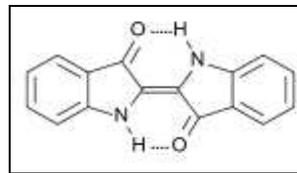


Figure 9: Structure de l'indigo

d) Les colorant xanthènes

Ce sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorants alimentaires, cosmétiques, textiles et impression [30,31].

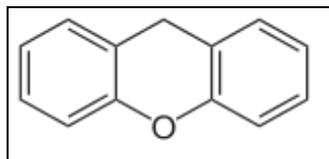


Figure 10: Structure moléculaire d'un colorant xanthène

e) Les colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants, après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri acétate de cellulose [32].

f) Les phthalocyanines

Les phthalocyanines ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [32].

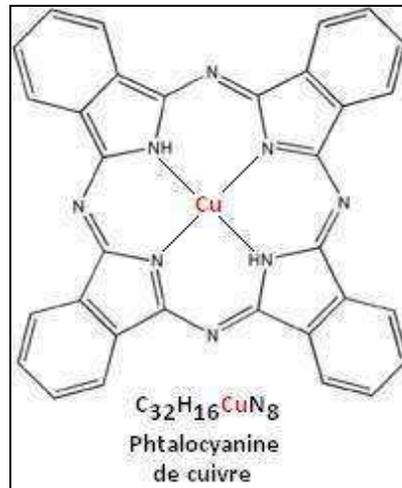


Figure 11: Structure de phthalocyanine (exemple : phthalocyanine de cuivre)

g) Les colorants nitrés et nitrosés

Ils forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-NO_2$) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [32].

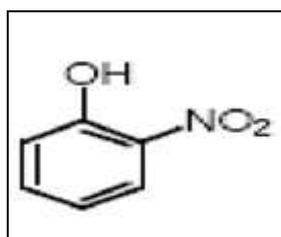


Figure 12: Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé

3-2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Selon la liaison colorant/substrat qui est de type : ionique, hydrogène,

Van der Waals ou covalent. On distingue différentes catégories définies cette fois par les auxochromes [32].

a. Les colorants acides ou anioniques

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [33].

La fonction acide joue le rôle d'élément solubilisant, car elle facilite l'ionisation de la molécule de colorant au sien u solvant.

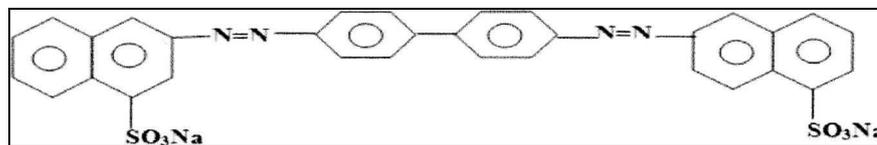


Figure 13: Formule développée du rouge Congo

b. Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [33].

c. Les colorants développés ou azoïques insolubles

Les colorants développés ou azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol. Les précurseurs de la molécule qui sont suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de diazotation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque [33].

d. Les colorants de cuve

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau. Cependant, sous l'action d'un réducteur, le dithionite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), un colorant de cuve donne son leuco-dérivé c'est-à-dire le produit de réduction incolore ou blanc et soluble dans l'eau. Le leuco-dérivé présente une affinité pour certaines fibres textiles telles que le coton, le lin, la laine et la soie. Par oxydation à l'air ou à l'aide d'un agent oxydant, le colorant initial insoluble dans l'eau est régénéré au sein de la fibre.

Les colorants de cuve appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïdes, leurs qualités de résistance notamment en font un des groupes les plus importants des colorants synthétiques [34]. Quelques colorants de cuve ont trouvé une place parmi les pigments de l'industrie des vernis, en raison de leur grande stabilité à la lumière [35].

e. Les colorants réactifs

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triaziniques ou vinylsulfones assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [36].

f. Les colorants directs

Ce sont des colorants à caractères anioniques ($\text{R-SO}_3\text{Na}$) ; ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres de métaux alcalins (sulfate de sodium, chlorure de sodium, etc. Ceux d'entre eux qui sont les moins stables à la lumière sont utilisés à la teinture des tissus de doublures, des fils de laine, des tapis et pour beaucoup d'articles à bon marché [37].

g. Les colorants à mordant

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

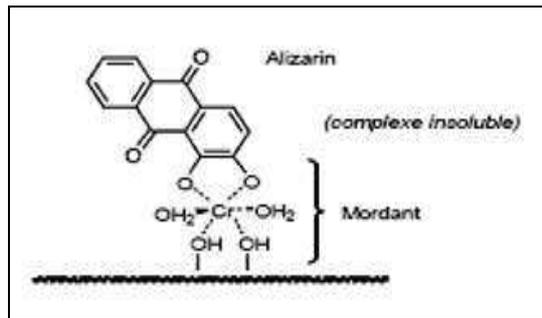


Figure 14: Comportement du colorant direct en présence des fibres

h. Les colorants dispersés

Les colorant dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine dispersée ans le bain e teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer [33].

4. Méthodes du traitement les effluents textiles

Au cours des différentes étapes de teintures, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer .Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée. Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide - liquide.

Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles [38,39] se divisent en trois types: (physique, chimique et biologique).

4-1. Méthodes physiques de traitement

a) Filtration sur membrane

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semi- perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques. Parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les

plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques, mais l'osmose inverse reste la plus répandue [40].

Ces procédés limités dans leurs applications, nécessitent des investissements importants en capitaux et le retraitement du concentré est jusqu'à six fois plus cher que celui de l'effluent originel [41].

b) Adsorption sur charbon actif (ou sur un autre adsorbant) :

L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquides que gazeux. Plusieurs modèles théoriques ont été élaborés pour décrire les mécanismes de ces phénomènes.

Par ce procédé, le polluant est transféré de la phase fluide vers la surface du solide. Même avec le charbon actif considéré comme l'adsorbant le plus efficace, ce mode de traitement reste très limité pour l'élimination de tous les colorants. Seuls les cationiques, colorant à mordant, dispersés ou dits de cuve et réactifs sont éliminés par cette technique [42].

4-2. Méthodes physico- chimiques de traitement des textiles

Coagulation – floculation

Sous le terme de coagulation-floculation, on entend tous les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floccs). Les floccs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et au soufre, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [38,43]. Par ailleurs, la coagulation - floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé : leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires.

4-3. Méthodes chimiques de traitement des textiles

Dans la littérature, les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées pour le traitement des composés organiques dangereux présents en faibles concentrations, en

prétraitement avant des procédés biologiques, le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistant aux méthodes de biodégradation et en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique [44].

Les deux réactifs les plus souvent énumérés pour ce type de traitement sont H_2O_2 et le Chlore. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques sont bien établis [44]. Mais l'oxydation seule par H_2O_2 n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant. On peut traiter les colorants azoïques par l'hypochlorite de sodium mais, même si la molécule initiale est détruite, les halogènes sont susceptibles de former des trihalométhanés cancérigènes pour l'homme avec les sous-produits de dégradation [45].

4-4. Méthodes biologiques de traitement

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

a) Traitement aérobie

Les polluants sont décomposés dans une unité biologique constituée d'un bassin de boue activée par des bactéries aérobies et autres microorganismes en une boue qui sédimente. Dans le cas idéal, les polluants organiques sont oxydés jusqu'au dioxyde de carbone. Après épuration la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur ; une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation.

b) Traitement anaérobie

À l'inverse de la biodégradation aérobie, la digestion anaérobie des composés organiques s'effectue en l'absence d'oxygène et forme du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. C'est un procédé efficace pour le traitement de déchets très chargés en matières organiques et le méthane formé peut être utilisé comme énergie de chauffage. Les conditions de réduction dans la digestion anaérobie sont adaptées à la décoloration des colorants azoïques par clivage de la liaison azo entraînant une destruction subséquente du groupe chromophore, mais une minéralisation complète est impossible dans ce type de procédé. La dégradation des molécules initiales entraîne souvent la formation d'amines plus toxiques que

la molécule initiale, qui finissent dans les sédiments aquifères peu profonds et les eaux souterraines.

Les méthodes de bio-traitement conventionnelles sont sans effet sur la plupart des colorants synthétiques à cause de leur structure polyaromatique complexe et leur nature réfractaire. Venceslau *et al.* (1994) ont estimé à seulement 10-20 % la réduction de la coloration par les procédés biologiques [41].

Chapitre 3. L'adsorption

Tous les solides agissants comme adsorbant sont caractérisés par une structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétal ou animal), soit de nature minérale, et ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité. Les adsorbants les plus utilisés dans les applications de traitements des eaux sont les suivants : argile, charbon actif, gel de silice, alumine et tamis moléculaire [46].

1. Calcul des quantités adsorbées

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

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

Avec, q : quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

C_0 : concentration initiale ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

C_e : concentrations à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

V : volume de l'adsorbant (L)

m : masse de l'adsorbant (g)

L'isotherme d'adsorption du produit considéré, est obtenue en traçant la courbe présentant l'évolution de (q) en fonction de (C_e).

2. Cinétique d'adsorption

Pour étudier la cinétique d'adsorption, on détermine la capacité de fixation (q_t) en fonction du temps. L'équilibre d'adsorption est pratiquement atteint après un certain temps de contact adsorbant-adsorbant. La constante de vitesse est déduite à partir du modèle établi par Lagergen [47]. Ce modèle mathématique a été choisi d'une part pour sa simplicité et d'autre part par son application dans le domaine d'adsorption des composés organiques sur différents adsorbants. Pour le premier ordre, la constante de vitesse d'adsorption (K_v) est donnée par la relation suivante:

$$\log(q_e - q_t)/q_e = -K_v \cdot t/2,3 \quad (2)$$

Pour le pseudo second ordre, la constante de vitesse K' est donnée par la relation suivante:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{K' \cdot q_e^2}{2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

Avec, q_e : quantité d'adsorbât par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

q_t : quantité d'adsorbât par gramme d'adsorbant à un temps t (mg/g)

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

K' : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo deuxième ordre (g.min/mg)

t : temps de contact (min)

3. Thermodynamique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un processus thermique [48], soit exothermique ou endothermique. La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. La chaleur d'adsorption (ΔH) est donnée par la relation de Van Thoff :

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

Avec : $K_c = C_e / (C_0 - C_e)$, K_c : constante d'équilibre,

ΔH : variation de l'Enthalpie (cal/mole), ΔS : variation de l'Entropie (cal/mole K^{-1})

C_0 : concentration initiale de l'adsorbât, C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbât

T : température absolue (K).

4. Classification des isothermes

Les isothermes d'adsorption des corps peu solubles sont classées par Giles et collaborateurs [49] en quatre types principaux (S, L, H et C), chaque type est subdivisé en quatre groupes (1, 2, 3 et 4) (figure 15).

Les courbes du type S sont rencontrées lorsque les molécules du soluté s'accrochent au solide par l'intermédiaire d'un seul groupement et l'adsorption du solvant est appréciable. Un tel arrangement est favorisé lorsque le solvant est en compétition avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption. Les molécules dans ce cas sont tassées verticalement. L'isotherme en S traduit une affinité variable de l'adsorbant par rapport à la substance adsorbée. Les courbes du type L s'obtiennent lorsque l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement mais plutôt à plat.

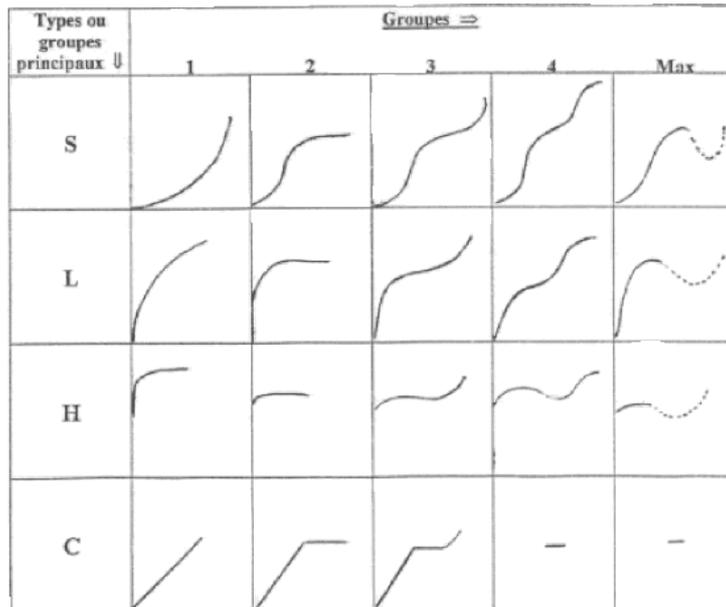


Figure 15: Principaux types d'adsorption

Les courbes du type H s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté. On les rencontre également dans certains cas d'échanges d'ions et dans l'adsorption des macromolécules. Dans ce cas, l'affinité initiale est particulièrement élevée.

Dans chaque groupe principal, on rencontre un palier correspondant à la formation d'une couche mono moléculaire. Une augmentation de l'adsorption au delà de ce palier peut indiquer une réorientation des molécules déjà adsorbées pour former un film plus compact ou bien la formation de multicouches. Pour certains systèmes, on obtient un maximum dans l'isotherme d'adsorption; ce phénomène pourrait résulter d'une association des molécules du soluté au sein de la solution de telle façon que son affinité pour le solide diminue.

La modélisation simplifiée de l'adsorption avec une isotherme linéaire n'est pas adaptée pour décrire l'adsorption d'un grand nombre de polluants. Une relation curvilinéaire s'avère plus adaptée. On a recourt dès lors aux isothermes de Freundlich ou de Langmuir.

5. Modélisation de l'adsorption

a) Modèle de Freundlich

Il s'agit d'une équation qui est souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface d'un adsorbant [50]. Elle se présente sous

la forme :

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (5)$$

La linéarisation par changement d'échelle de la relation de Freundlich conduit à l'équation suivante :

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

Il s'agit de l'équation d'une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log K_F$.

L'extrapolation de cette équation pour $C = C_0$, à condition que $C_0 = \text{Constante}$, (concentration initiale en soluté), donne la capacité ultime d'adsorption (q_{mF}) dans le domaine de concentration étudié.

b) Modèle de Langmuir

C'est un modèle simple et largement utilisé. Il est basé sur les hypothèses suivantes :

- l'espèce adsorbée est située sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée).
- chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée [50].
- l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées).

Il est applicable à l'adsorption mono moléculaire du soluté (S) à la surface de l'adsorbant (A) à l'équilibre.

$$\boxed{q_e = q_m \times \left[\frac{K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \right]} \quad (7)$$

Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbé, le terme $(K \cdot C_e)$ peut être très inférieur à 1 et il est alors négligé. La relation de Langmuir se réduit alors à une relation directe entre la capacité d'adsorption et la concentration à l'équilibre de l'adsorbant en phase liquide :

$$\boxed{q_e = q_m \cdot K \cdot C_e} \quad (8)$$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, le terme $(K \cdot C_e)$ devient largement 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 :

$$\boxed{\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K} \left(\frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_m}} \quad (9)$$

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente $1/q_m \cdot K$ et d'ordonnée à l'origine $1/q_m$, ce qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation : q_m et K .

6 L'adsorption par les argiles

6.1. Les différents mécanismes d'adsorption

L'environnement moléculaire perturbé de la surface argileuse, dû à la réduction du degré de coordination des ions par rapport à la structure interne des feuillets, donne lieu à une réactivité de surface avec les solutés présents dans la solution aqueuse. Cette réactivité produit une accumulation de matière à l'interface liquide-solide. Si aucune structure moléculaire tridimensionnelle (précipité de surface) ne se développe, ce processus d'accumulation est noté adsorption. Trois principaux mécanismes d'adsorption ont pu être clairement identifiés. Tout d'abord il peut se former des complexes de sphère interne, qui mettent alors en jeu la cavité hexagonale des argiles. Ensuite, les cations adsorbés peuvent apparaître sous forme de complexes de sphère externe, qui incluent la sphère de solvatation des cations [51].

Enfin, si l'ion solvaté ne forme pas de complexe avec un groupement fonctionnel chargé de la surface, mais interagit avec la surface seulement de façon délocalisée, il se trouve alors dans ce qu'on appelle une couche diffuse. Ce dernier mécanisme d'adsorption met en jeu des ions qui demeurent totalement dissociés de la surface et sont libres de se déplacer dans la solution aqueuse environnante. La formation d'une couche diffuse, comme celle de complexe de sphère externe, fait essentiellement intervenir des liaisons de type électrostatique, et ces deux mécanismes peuvent être décrits comme de l'adsorption non spécifique. Ces espèces solvatées sont couramment appelées ions échangeables. En revanche, la complexation en sphère interne, qui fait intervenir des liaisons ioniques ou covalentes, peut être décrite comme une adsorption spécifique. Elle peut intervenir même si l'ion de la surface est de même signe; et il est possible que la quantité d'ions adsorbés excède la charge de surface du minéral, conduisant alors à une inversion de la charge [52].

6.2. Sélectivité de l'adsorption

Dans un échange non sélectif, la proportion relative des cations (typiquement ceux possédant une énergie d'hydratation élevée, comme le Lithium, le Sodium ou le calcium) adsorbés par l'argile est égale à leur proportion relative en solution. Au contraire dans le cas d'une adsorption sélective, certains cations (typiquement ceux qui ont des petites sphères d'hydratation comme le césium ou le potassium) sont préférentiellement adsorbés par la fixation des cations (spécificité) et la sélectivité de l'échange sont déterminées par l'interaction de deux forces : la force d'attraction du cation pour sa sphère d'hydratation, et l'attraction électrostatique entre le cation et l'argile [51].

6.3. Théorie des échangeurs d'ions

Le phénomène d'échange d'ions peut être invoqué pour tout système constitué au moins de deux phases non miscibles présentant les propriétés suivantes :

- La phase solide (constituant l'échangeur d'ions) imprégnée de liquide, développe à sa surface des charges positives ou négatives qui sont alors exactement compensées par des charges de signe opposé apportées par les ions de la solution.
- Les charges portées par le solide sont soit localisées au niveau de groupements fonctionnels ionisés (par exemple les groupes silanol ou aluminol en bordure des feuillets d'argile), soit délocalisées (par exemple la charge permanente résultant de substitutions isomorphiques au sein du cristal argileux) [53].

6.3.1. Capacité d'échange

Un échangeur d'ions peut posséder plusieurs types de sites réactionnels constituant des groupes homogènes (ou quasi-homogène). Le nombre de site par unité de masse ou de surface de solide est limité pour chacun des différents types. Cette caractéristique est intrinsèquement liée à la nature de l'échangeur. Elle détermine la quantité maximale d'ions de la solution pouvant être adsorbé (effet de saturation) et régule dans une certaine mesure le phénomène de compétition entre les ions pour la neutralisation des sites [54].

6.3.2. Interaction des cations avec l'argile

D'après la structure des argiles, il existe trois types de sites d'adsorption pour les cations : la surface externe des particules d'argile qui se compose de la surface basale négativement chargée, les bordures des particules constitués de sites acido-basiques et un troisième site accessible aux cations (il s'agit de l'espace interfoliaire sous réserve que la distance entre feuillets soit suffisante).

a. Réactions cations – sites acides en bordure des feuillets

Aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'hydrolysent et il y a apparition de groupes silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) qui en fonction du pH peuvent capter ou libérer des protons. Ces derniers peuvent être échangés avec d'autres cations [54].

b. Echange d'ions dans l'interfeuille

Cette adsorption indépendante du pH est généralement attribuée à l'échange d'ions dans les inter-feuillets, et résulte d'interactions électrostatiques entre les ions et la charge structurale permanente de l'argile.

La force d'interaction des cations compensateurs pour la surface dépend en grande partie de la localisation des substitutions isomorphiques au sein des feuillets. Le plan d'atomes d'oxygène présent à la surface d'une smectite est appelé surface siloxane. Ce plan est caractérisé par une symétrie hexagonale distordue, et le groupement fonctionnel associé à la surface siloxane est approximativement une cavité hexagonale formée par les bases de six tétraèdres de silicium.

Si des substitutions suffisamment nombreuses d' Al^{3+} par (Fe^{2+} ou Mg^{2+}) se produisent dans le feuillet octaédrique, l'excès de charge négative résultant sur une cavité hexagonale proche permet de former des complexes relativement stables avec des cations ou des molécules dipolaires. Si maintenant des substitutions isomorphiques de Si^{4+} par Al^{3+} ont lieu au niveau de la couche tétraédrique, l'excès de charge négative est localisé beaucoup plus près des oxygènes de la surface, permettant la formation de complexes cette fois très forts avec des cations ou des molécules d'eau.

Par ailleurs les protons peuvent également jouer le rôle de cations compensateurs lorsque le milieu est suffisamment acide. Ils interviennent donc dans la capacité d'échange cationique. Lorsque le pH augmente, les autres cations susceptibles de compenser la charge de surface peuvent alors remplacer les protons et saturer progressivement les différents sites de fixation [54].

PARTIE EXPERIMENTALE

Ce présent chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées.

1. Synthèses des sels de bisimidazolium

1.1. Les réactifs utilisés pour les synthèses

1) α - α' -dichloro-p-xylène ($C_8H_8Cl_2$) (ACROS-Organics, 98%)

Point de fusion : 100°C; Point d'ébullition : 254°C; Masse molaire : 175,06 g/mole

2) α - α' -dichloro-m-xylène ($C_8H_8Cl_2$) (Aldrich, 97%)

Point de fusion : 112°C; Point d'ébullition : 255°C; $d = 1,202$; Masse molaire : 175,06 g/mole

3) α - α' -dichloro-o-xylène ($C_8H_8Cl_2$) (ACROS-Organics, 98%)

Point de fusion : 107°C; Point d'ébullition : 240°C; $d = 1,202$; Masse molaire : 175,06 g/mole

4) n-méthyl imidazole

Point d'ébullition : 198°C; Masse molaire : 82.11 g/mole ; $d = 1,030$

1.2. Mode opératoire général

La procédure générale pour la synthèse des différents sels de bis-imidazolium consiste à réagir sous reflux le bis-(chlorométhyle) benzène avec les imidazoles dans le diméthyleformamide (DMF) comme solvant avec un rapport molaire égal à 1:2 respectivement. Dans les conditions de chauffage classique, le mélange est chauffé sous agitation à une température de 120°C pendant 6.

1.3. Technique d'analyse des sels organiques

-RMN 1H et ^{13}C

Les spectres de RMN 1H et ^{13}C ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Bruker PDX 250. Les échantillons ont été analysés dans le chloroforme deutéré ($CDCl_3$) ou l'eau deutérée (D_2O) avec comme référence interne le tétraméthylsilane (TMS). Les déplacements chimiques sont donnés en (ppm).

- IRTF

Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer Spectrum one équipé d'un accessoire ATR. Les bandes d'absorption sont exprimées en (cm^{-1}).

2. Préparation des adsorbants

2.1. 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:

Tableau3: 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 à montré la présence montmorillonite en grande proportion (85 %). La composition inclut également le quartz (10 %), la cristoballite (4.0 %) et le beidellite (moins de 1 %).

2.2. Préparation de la bentonite

Le traitement préliminaire de la bentonite naturelle par homo ionisation sodique consiste, non seulement, à la débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite, ...), mais aussi à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium tous identiques, dont le procédé de purification à consisté un broyage des particules de la bentonite à un diamètre 10 μm , ensuite une dispersion d'une masse donnée de l'échantillon de bentonite brute naturelle dans un certain volume d'une solution tampon au citrate de sodium afin de dissoudre le fer (oxyde) qui forme des agrégats avec les particules de bentonite, dont Les sulfures de fer, hydroxydes et oxydes d'aluminium déposés sont éliminés par lavage à HCl ; à la fin une oxydation par H₂O₂ permettant une réduction de la matière organique ; La bentonite ainsi obtenue est mis sous forme sodique par échange d'ions, par contact répétés avec une solution NaCl (0.5 M).Ainsi La fraction granulométriques de cette

bentonite dont la taille des particules est inférieure à 2 μm est séparée par sédimentation, correspondant à la montmorillonite homo-ionique, sodique.

- Diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes des bentonites précurseurs (bentonite naturelle et bentonite- Na^+) sont présentés sur la figure suivante :

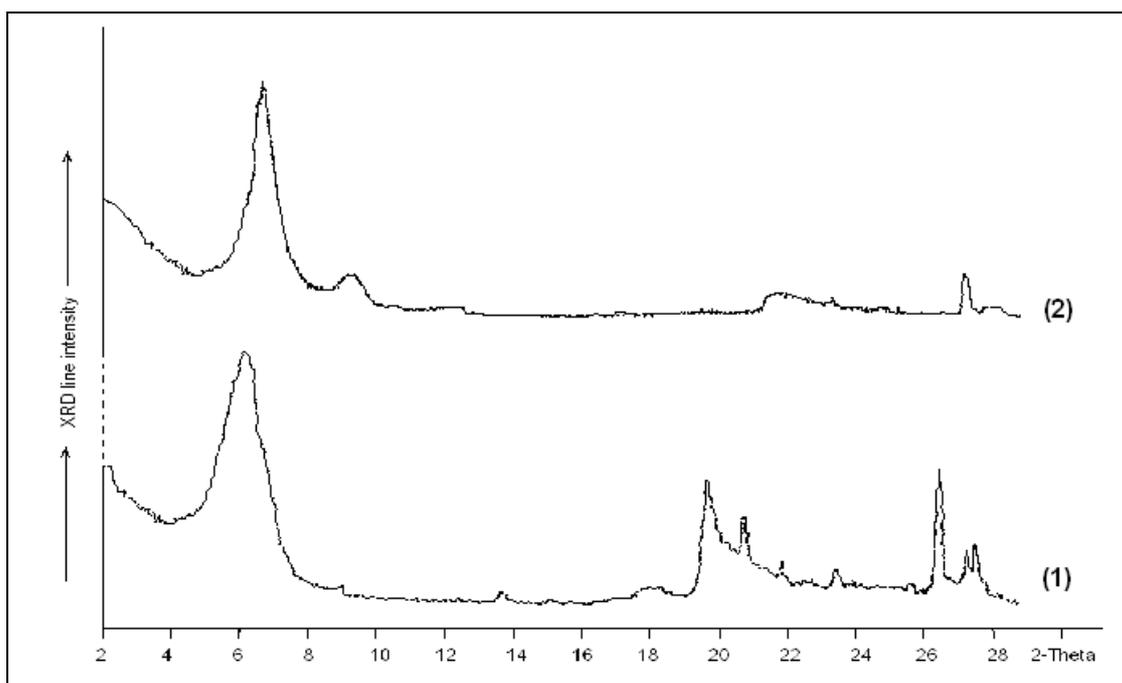


Figure 16 : Diffractogramme de la bentonite avant et après purification
(1) bentonite naturelle, (2) bentonite sodique

Les diffractogrammes des bentonites confirment réellement une bonne purification de la bentonite avec:

- une disparition de certaines raies caractéristiques des phases cristallines sous forme d'impuretés, particulièrement celle du quartz située à $2\theta = 26,8^\circ$
- une intensification de certaines raies localisées à $2\theta = 5,7$ et 29°

Nous remarquons aussi que la distance réticulaire a subi une baisse (elle passe de 14.5 Å dans la bentonite naturelle à 12.8 Å dans la bentonite purifiée). Cette baisse est due au départ des cations Ca^{+2} , Mg^{+2} et K^+ , remplacés par Na^+ de rayon atomique plus petit.

2.3. Modification des bentonites

Pour la modification des bentonites par les bis-imidazolium, le protocole suivant a été adapté :

➤ dans un ballon de 100 ml, on agite 4 g de bentonite sodifiée et 40 ml d'eau distillée jusqu'à l'obtention d'une suspension (boue).

➤ La quantité nécessaire de sel de bis-imidazolium qui assure la stœchiométrie surfactant/argile égale à 2 CEC est ajoutée. La valeur de CEC de notre bentonite est égale à 91 meq/100 g.

➤ On laisse le mélange pendant 24 h à température ambiante.

➤ Après l'opération de pontage, les bentonites sont récupérées par filtration sous vide, lavée en deux étapes : d'abord 6 fois avec l'eau distillée et ensuite 6 fois avec le mélange eau/éthanol (50/50 en volume). La présence d'ion chlorure est vérifiée par une solution de nitrate d'argent.

➤ Après lavage, la bentonite est séchée à 60 °C pendant 24 heures et puis elle est broyée.

2.4. Caractérisation des Organo-bentonite

Plusieurs techniques expérimentales telles que la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infra-rouge (IR) et l'analyse thermogravimétrique ont été utilisées pour caractériser les bentonites modifiées.

X (DRX) :

Pour la détermination de la composition chimique et minéralogique, les analyses par fluorescence des rayons X ont été effectuées grâce à un diffractomètre de marque PHILIPS PW 3710 du centre de recherche et développement (C.R.D. Boumèrdes).

infra-rouge (IR) :

Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer Spectrum one équipé d'un accessoire ATR. Les bandes d'absorption sont exprimées en (cm⁻¹).

ATG :

L'appareil que nous avons utilisé est un Perkin Elmer TGA-7 thermogravimetric analyzer. Les bentonites que nous avons caractérisées ont été soumises à une rampe de température de 40°C à 800°C. La vitesse de rampe de température est de 15 °C/min sous un flux d'azote de 20 mL/min.

B.E.T:

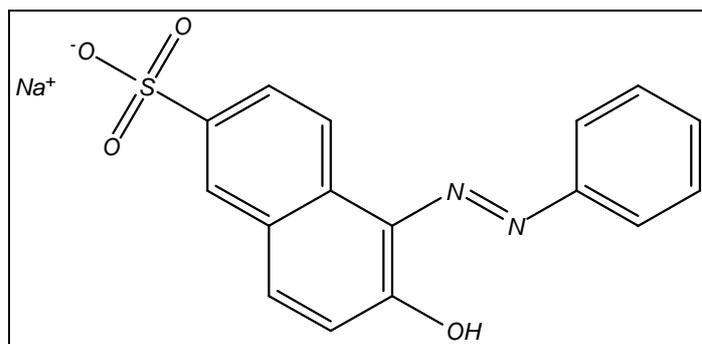
Les analyses texturales des bentonites ont été effectuées grâce à un appareil Micromeritics ASAP 2000.

3. Adsorption de colorant**3. 1. Colorant textile utilisé**

Le colorant textile utilisé dans ce travail a été fournis par le complexe de Textile (SOITEX) de Tlemcen.

- Orange Téton (Brilliant Orange)

Le Sel Monosodique Hydroxy-6 (Phenylazo)-5 Naphtalene Sulfonique acide



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

Masse molaire : 350,32 g/mole

Etat physique : poudre orange

3.2. Réalisation des adsorptions

Pour réaliser les différentes expériences d'adsorption de colorant sur les bentonites, nous avons préparé une solution mère de concentration de 1000 mg/l (ppm).

a- principe :

Le colorant est un composé anionique (chargé négativement), très soluble dans l'eau et qui possède des groupements réactifs capables de former des liaisons covalentes avec les fibres textiles [55]. Dû au fait que le colorant anionique est chargé négativement, la surface des argiles naturelles doit être modifiée par un surfactant cationique pour avoir une bonne adsorption de ce colorant.

Par un simple échange d'ion, les cations inorganiques dans l'espace interfeuillet de la bentonite pourraient être échangés par le cation du surfactant organique.

L'introduction du cation organique change la surface de l'argile et lui donne un caractère hydrophobe et organophile. En conséquence, la capacité d'adsorption de l'argile modifiée augmente considérablement, ce qui permet son utilisation dans l'adsorption des colorants réactifs [56, 57, 58].

b- La cinétique d'adsorption :

Cette étude a été menée de manière à déterminer les quantités fixées de colorant sur la bentonite- Na^+ en fonction du temps de contact entre l'argile et les solutions contenant l'adsorbat choisi et de déterminer le temps d'équilibre.

3.3. Dosage des solutions

La solution mère en Orange Têlon (1000 mg/L) a été préparée par dissolution de 0.1g dans 100 ml d'eau distillée. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées. Les expériences sont réalisées dans des erlens de 50 ml à une température ambiante. Une masse de 0.1g de la bentonite est ajoutée à la solution contenant le colorant (100mg/L) et de volume 25 ml. Les mélanges obtenus, sont agitée avec une vitesse de 800 tour/min.

Ces expériences sont réalisées avec des intervalles de temps allant de 15min jusqu'à 3 heures, à la fin de chaque intervalle les phases liquide et solide sont séparées par centrifugation pendant 10 min à 3000 tour/min. Les solutions obtenues sont analysées par spectrométrie UV-Visible.

La spectrophotométrie d'adsorption dans le visible ou l'ultraviolet est une technique d'analyse très utilisé pour les substances minérales et organiques. Le spectrophotomètre mesure l'absorbance (reliée à la quantité de lumière adsorbée) d'une solution à réagi avec un réactif colorant, la diminution de la transparence de la solution est proportionnelle à la concentration du constituant analysé. Sous l'effet des radiations ultra-violet (200-400 nm) ou le visible (400-800 nm), les électrons périphérique des atomes et des molécules sont portés de leur état le plus stable (état fondamental) vers un état énergétique plus élevé (état excité).le passage de l'électron entre ces deux états se fait en absorbant de l'énergie électromagnétique.

- Appareillage :

Le spectrophotomètre d'adsorption est en général constitué de :

- une source lumineuse ;
- un système de sélection de la longueur optique ;

- une cuve ;
- un trajet optique ;
- un détecteur de lumière ;
- un système d'amplification et d'affichage de mesure ;
- un système de contrôle de l'appareil.

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre UV- visible modèle analytikjena (SPECOD 210), mono faisceau à lecture digital avec une cellule en quartz de 1cm de trajet optique.

I. Synthèses des sels de bisimidazolium

1. Introduction

Les sels de bis-imidazolium sont des produits organiques facilement synthétisés et stables à l'air qui peuvent être utilisés comme des catalyseurs très stables thermiquement, et sont peu sensibles à l'hydrolyse et envers les oxydants ; comme réactifs ou comme liquide ionique [59]. Dans l'intention de préparer de nouveaux matériaux hybrides (organique - inorganiques), nous nous sommes intéressés à la synthèse de nouveaux cations de sels de bis-imidazolium.

2. Mode opératoire général

La procédure générale pour la synthèse des différents sels de bis-imidazolium consiste à réagir sous reflux le bis-(chlorométhyle) benzène avec les imidazoles dans le diméthyleformamide (DMF) comme solvant avec un rapport molaire égal à 1:2 respectivement. Dans les conditions de chauffage classique, le mélange est chauffé sous agitation à une température de 120°C pendant 6.

- Les chlorures de bis (methylimidazolium)phenylenebis(methylene)

- Mode opératoire :

On mélange (1.64 g; 20 mmol.) de 1-méthyle imidazole avec (1.748 g; 10 mmol.) de dichloro-xylène-bis (chlorométhyl)benzene dans un reflux de DMF (40 ml) pendant 6 heures sous une température de 120°C. Un précipité de sel se forme à chaud et après refroidissement, la solution est filtrée sous vide et le solide sera lavé avec l'éther sec (100 ml). Enfin, le solide est séché sous vide (20°C) pendant 1 heure.

3. Schéma de réaction

La figure 18 indique la réaction de synthèse des sels de dichlorurephénylène bis-(méthylène) bis (1-méthyl-1H-imidazol-3-ium)

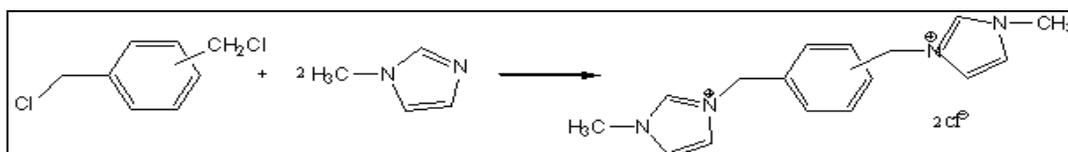
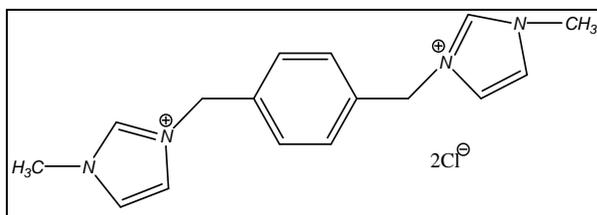


Figure 17: la réaction de synthèse des sels de dichlorurephénylène bis-(méthylène) bis (1-méthyl-1H-imidazol-3-ium)

4. Caractérisations des différents produits de synthèses

-Produits des synthèses:

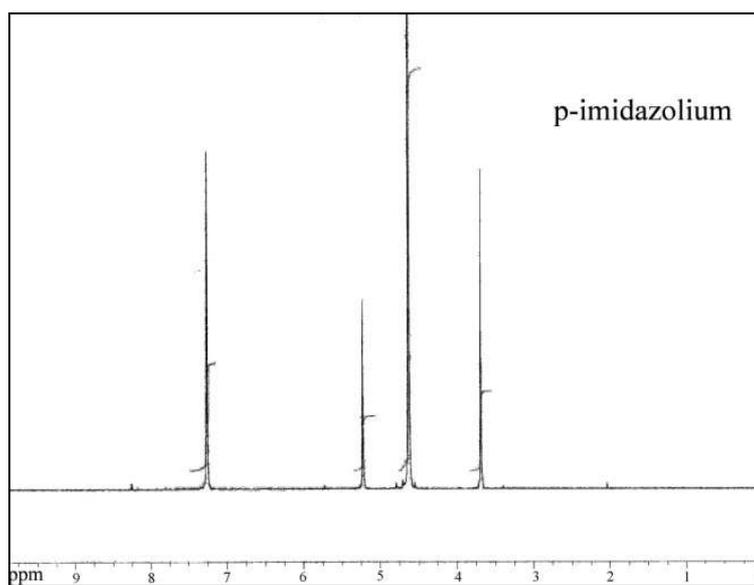
S1 : 3,3'-(1,4-phenylenebis(methylene))bis(1-méthyl-1H-imidazol-3-ium)



Masse molaire : 339.26 g.mol⁻¹ (C₁₆H₂₀N₄Cl₂)

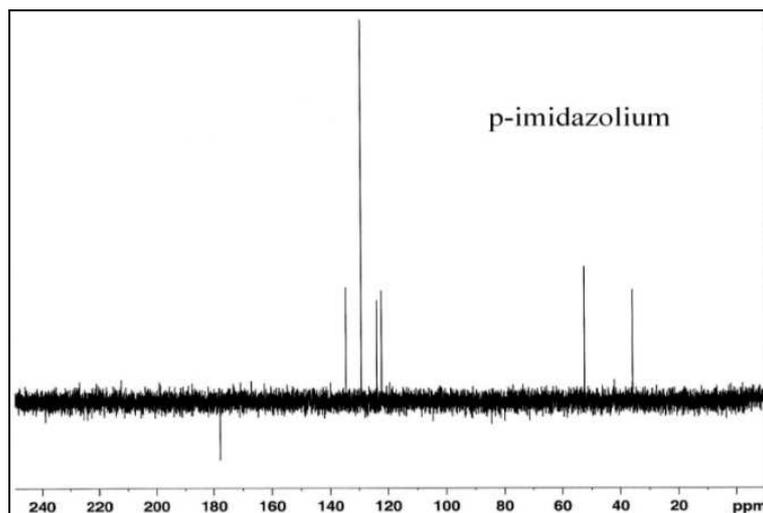
Aspect: poudre blanche, Eb : >280°C, Rendement : 89 %

RMN ¹H:



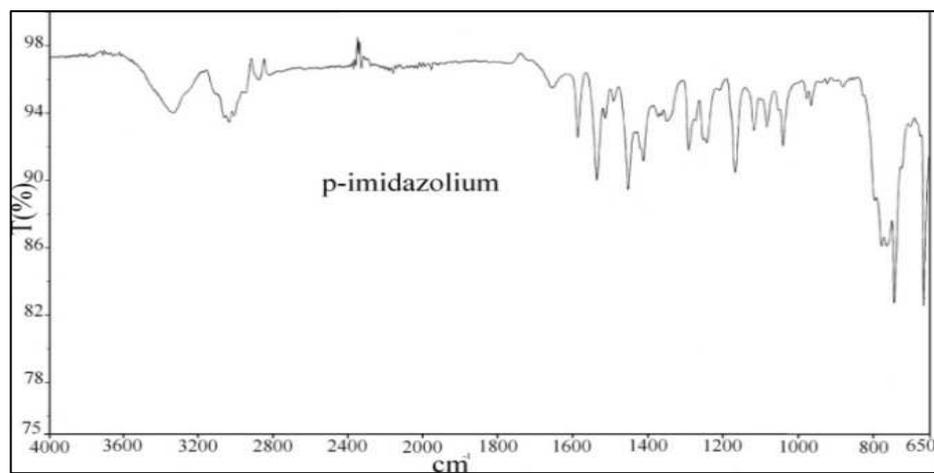
RMN ¹H (D₂O) δ_H (ppm): 3.68(CH₃, 6H, d), 5.22(CH₂, 4H, d), 7.25 (8H, m).

RMN ^{13}C :



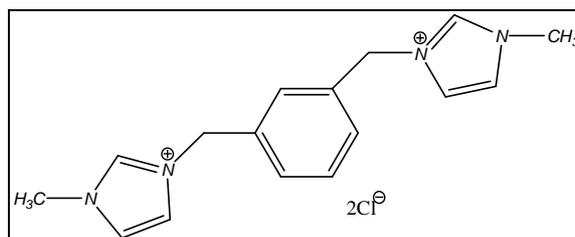
RMN $^{13}\text{C}(\text{D}_2\text{O}) \delta_{\text{C}}$ (ppm): $2\text{C}(35.69)$, $2\text{C}(52.25)$, $4\text{C}_{\text{imd}}(122.21)$, $2\text{C}_{\text{arm}}(123.80)$, $4\text{C}_{\text{arm}}(129.23)$, $2\text{C}_{\text{imid}}(134.58)$.

FT-IR:



FT-IR ν (cm^{-1}): 731-856 (C-H), 1161 (C-N), 1333 (CH_3), 1450 (C= arm), 1562 (C=N).

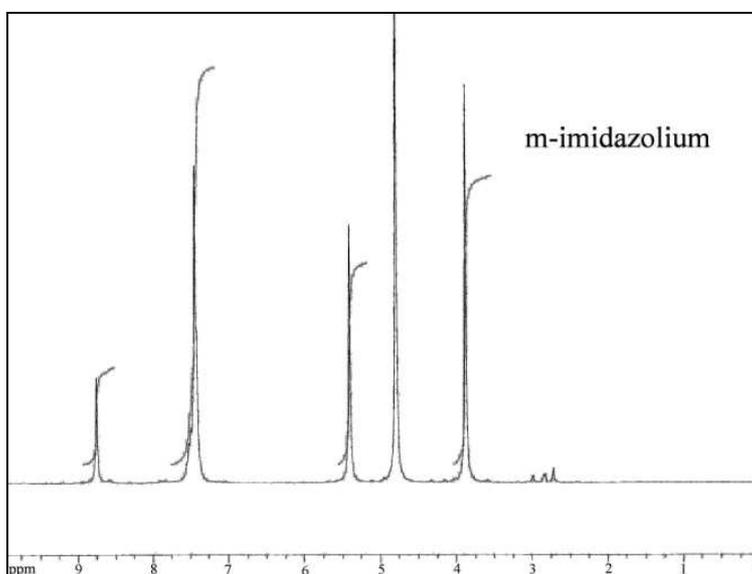
S2: 3,3'-(1,3-phenylenebis(methylene)bis(1-methyl-1H-imidazol-3-ium))



Masse molaire : 339.26 g.mol⁻¹ (C₁₆H₂₀N₄Cl₂)

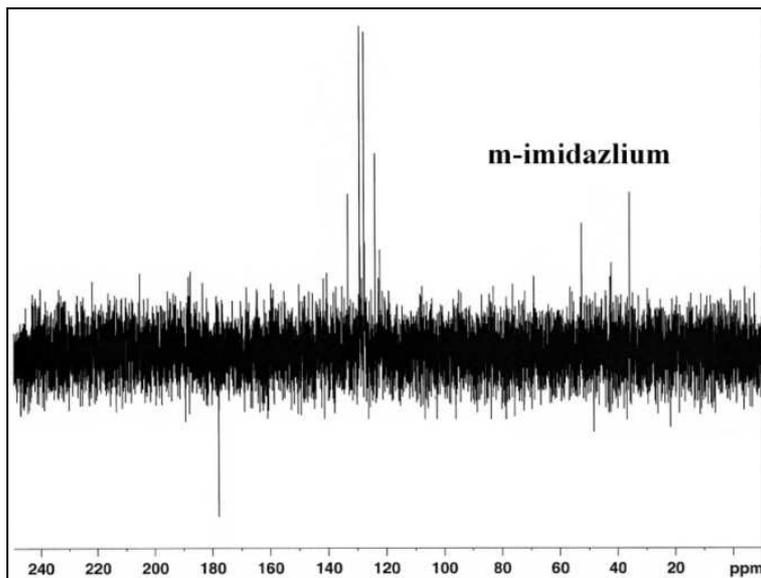
Aspect: solide jaune, Eb : >280 °C, Rendement: 70 %

RMN ¹H:



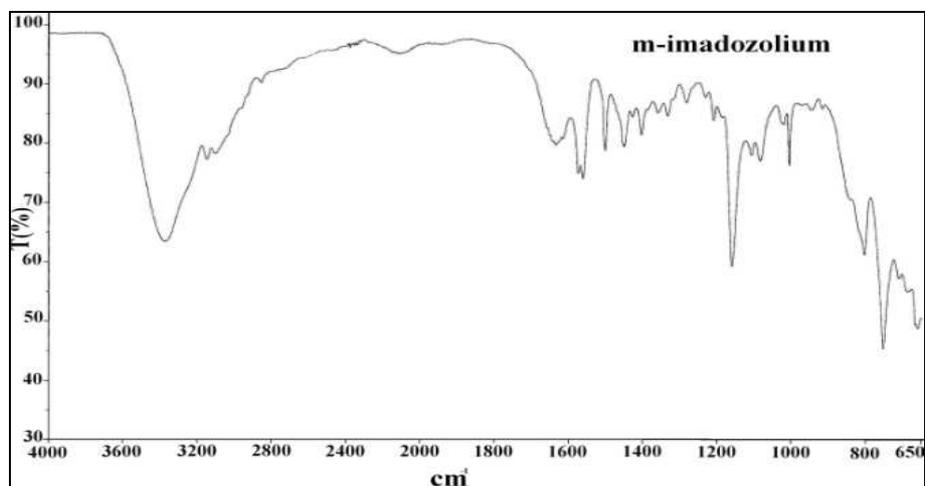
RMN ¹H (D₂O) δ_H: 3.87(CH₃, 6H, d), 5.40(CH₂, 4H, d), 7.48 (8H, m), 8.57 (2H, s).

RMN ^{13}C :



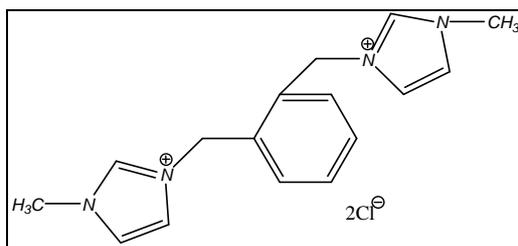
RMN ^{13}C (D_2O) δ_{C} : $2\text{C}(35.66)$, $2\text{C}(52.34)$, $4\text{C}_{\text{imid}}(122.12)$, $4\text{C}_{\text{arm}}(127.67)$, $2\text{C}_{\text{imid}}(129.15)$, $2\text{C}_{\text{arm}}(133.18)$.

FT-IR:



FT-IR ν (cm^{-1}): 752-803 (C-H), 1159 (C-N), 1359 (CH_3), 1451 (C= arm), 1573 (C-C), 1634 (C=N).

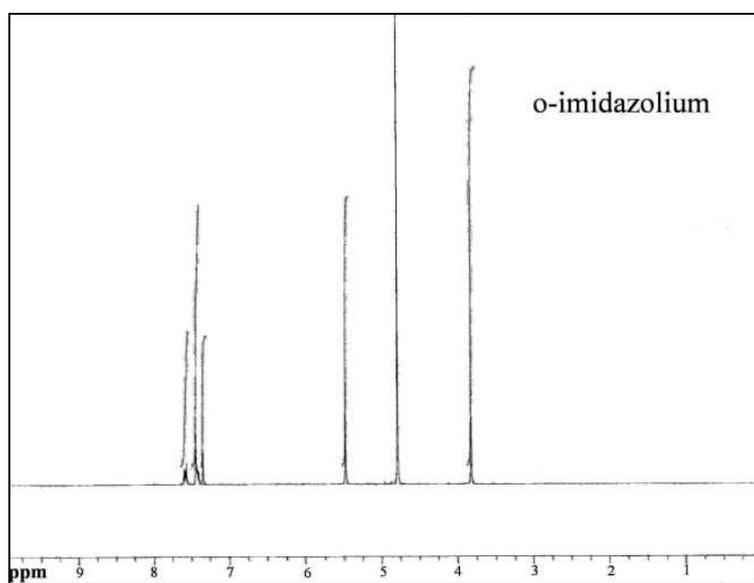
S3:3,3'-(1,2-phenylenebis(methylene)bis(1-methyl-1H-imidazol-3-ium))



Masse molaire : $339.26\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{Cl}_2$)

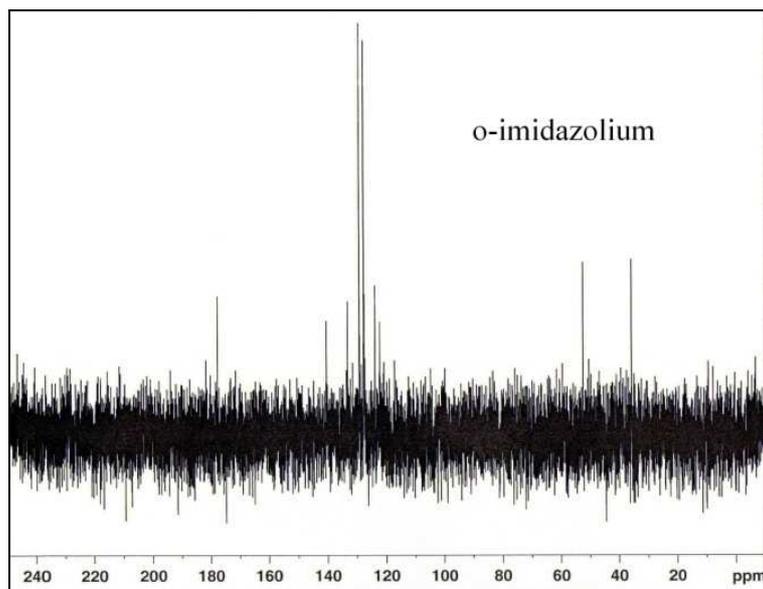
Aspect: poudre blanche, Eb : $>280^\circ\text{C}$, Rendement: 95 %

RMN ^1H :



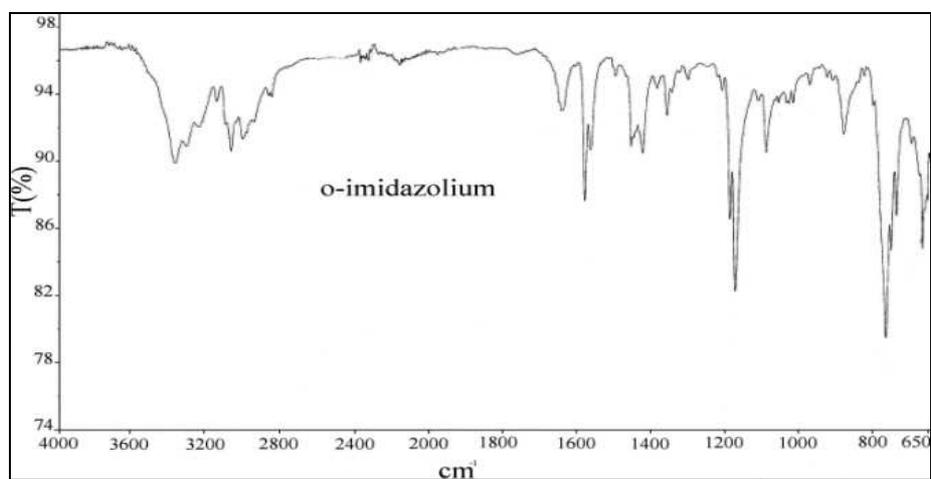
RMN ^1H (D_2O) δ_{H} : 3.82(CH_3 , 6H, d), 5.47(CH_2 , 4H, d), 7.40 (2H, d), 7.45(4H, m), 7.57(2H, m).

RMN ^{13}C :



RMN ^{13}C (D_2O) δ_{C} : $2\text{C}(35.66)$, $2\text{C}(52.36)$, $4\text{C}_{\text{imd}}(123.77)$, $2\text{C}_{\text{arm}}(127.50)$, $2\text{C}_{\text{arm}}(129.15)$, $2\text{C}_{\text{imid}}(133.18)$, $2\text{C}_{\text{arm}}(140.43)$.

FT-IR:



FT-IR(cm^{-1}): 765-882 (C-H), 1173 (C-N), 1359 (CH_3), 1424 (C= arm), 1580 (C-C), 1644 (C=N).

II. Préparations des bentonites intercalées par les bisimidazolium

1. Prélèvement et préparation de l'échantillon

Pour tenir compte de la représentabilité de l'échantillon, la quantité prélevée est de quelques kilogrammes provenant de quatre points différents de la carrière Roussel (Hammam Boughrara). Les échantillons prélevés ont subi séparément les opérations de concassage, broyage et tamisage par voie sèche en vue d'obtenir la fraction inférieure à 74 μm , tranche granulométrique retenue pour les tests des traitements et des analyses.

1.1. Caractérisation par (DRX) de l'échantillon préparé

La diffraction des rayons X (DRX) nous a permis de caractériser les phases minéralogiques présentes dans la bentonite brute et de préciser la nature des minéraux argileux. Le spectre de diffraction des rayons X des phases de l'échantillon de la bentonite brute de Roussel est montré sur la figure 18.

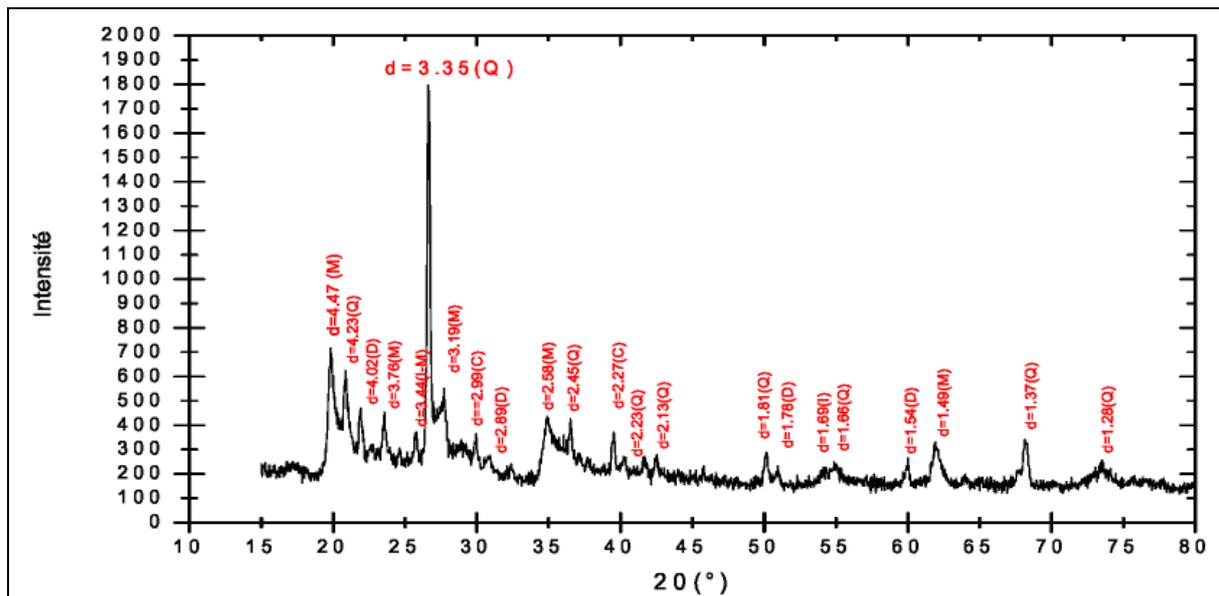


Figure 18: Spectre de diffraction des rayons X des phases de la bentonite brute

- Traitement du spectre et identification des minéraux argileux

Après diffraction, on obtient un spectre d'énergie du faisceau diffracté en fonction de l'angle de diffraction 2θ . Dans ce spectre, on peut convertir les valeurs angulaires en espace basal d (en Angströms) en appliquant la Loi de Bragg et en utilisant la longueur d'onde $K\alpha$ de l'anode utilisée pour produire le rayonnement X incident. L'utilisation des normes ASTM, nous a permis d'identifier les phases argileuses et les impuretés composant la bentonite brute. L'examen

préliminaire du diffractogramme de la bentonite brute révèle la présence des minéraux suivants : Montmorillonite (M), Illite (I), Quartz (Q), Dolomite (D) et Calcite (C).

Les distances réticulaires $d_{(hkl)}$ mesurées, peuvent selon leurs valeurs être attribuées à différentes espèces de minéraux argileux. Dans une première étape, l'interprétation qualitative des diagrammes de DRX permet d'identifier ces différentes espèces minérales par comparaison avec les données disponibles dans la littérature.

D'après les résultats de la diffraction des rayons X, les phases cristallines majeures contenues dans la bentonite brute sont les minéraux suivants: la montmorillonite, quartz et l'illite. Les impuretés cristallines (minéraux non argileux) se composent essentiellement de quartz, de calcite et de dolomite.

L'examen du diffractogramme d'un échantillon de bentonite brute, montre la présence du pic relatif à la montmorillonite, en particulier à ($d= 4,47 \text{ \AA}$, $2\theta= 19,84^\circ$), et des impuretés cristallines (quartz). Cela nous permet de nous assurer de l'identité du produit brut comme étant de la bentonite. Par contre les pics à ($d= 2,58 \text{ \AA}$, $2\theta= 34,65^\circ$) et à ($d= 1,69 \text{ \AA}$, $2\theta= 54,08^\circ$) sont attribués à la présence de l'illite. Certains pics ont été identifiés comme impuretés. On note la présence du Quartz à ($d= 3,35 \text{ \AA}$, $2\theta= 26,53^\circ$) et à ($d= 4,23 \text{ \AA}$, $2\theta= 20,89^\circ$) comme impureté majeure dans la bentonite brute. La calcite à ($d= 2,99 \text{ \AA}$, $2\theta= 29,97^\circ$) et ($d= 2,27 \text{ \AA}$, $2\theta= 39,58^\circ$) existe en très faible quantité sur l'échantillon. Les réflexions à ($d= 4,02 \text{ \AA}$, $2\theta= 22,10^\circ$) et à ($d= 2,89 \text{ \AA}$, $2\theta= 30,92^\circ$) sur le spectre prouvent la présence de dolomite.

Le tableau 4 montre les angles de diffraction et les distances inter réticulaires des différentes phases minéralogiques présentes dans la bentonite brute.

Tableau 4: Angles de diffraction et distances inter réticulaires des phases argileuses et des impuretés de la bentonite brute.

		2θ ($^\circ$)		d (\AA)		Plans (hkl)	
Phases argileuses	Mont.	19,84	34,65	4,47	2,58	110, 020	006
		23,62	41,37	3,76	2,16	200	007
		25,91	62,07	3,44	1,49	005	060
		27,88		3,19		114	
	Illite	34,65	54,08	2,58	1,69	100	133
Impuretés	Quartz	20,89	45,85	4,23	1,97	320, 221	201
		26,53	63,97	3,35	1,45	101	113
		36,55	68,34	2,45	1,37	117	203
		40,34	73,67	2,23	1,28	111	104
	Dolomite	22,10	59,97	4,02	1,54	101	211
		30,92		2,89		104	
	Calcite	29,97	39,58	2,99	2,27	104	113, 119

L'identification de notre bentonite a été faite par comparaison avec 5 minéraux de référence de type montmorillonite donnés dans le tableau ci-dessous, selon la méthode de «HANAWALT» [60].

Tableau 5: Formule chimique et distances inter réticulaires des minéraux de références

Type de Montmorillonite	Formule chimique	Distances réticulaires
Mont. 14 Å	$\text{Na}_{0,3}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	13,6 ; 4,47 ; 3,34 ; 3,23
Mont. 15 Å	$\text{Ca}_{0,2}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	15,0 ; 5,01 ; 4,50 ; 3,02
Mont. 15 Å	$\text{Na}_{0,3}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	13,6 ; 4,46 ; 3,13 ; 2,56
Mont. 18 Å	$\text{Na}_{0,3}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	17,6 ; 9,00 ; 4,49 ; 1,50
Mont. 21 Å	$\text{Na}_{0,3}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	21,5 ; 4,45 ; 3,15 ; 2,56

L'identification de notre bentonite se réfère à celle du type 14 Å, c'est une montmorillonite sodique de formule : $\text{Na}_{0,3}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

1.2. Mesures texturales (Méthode BET)

La surface spécifique des bentonites est estimée par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller). Cette technique consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à une température voisine de son point d'ébullition (-195°C). Ces mesures d'adsorption nécessitent une surface bien dégazée et il faut en particulier retirer l'eau adsorbée pour que les surfaces soient accessibles aux molécules d'azote.

Les échantillons (approximativement 100 mg) sont soumis au préalable à une désorption à pression réduite ($< 10^{-4}$ Torr), à une température égale à 300°C pendant 12 heures sous un vide poussé. Toutes les mesures obtenues sont déterminées à la température de l'azote liquide (-195°C).

Le volume des micropores, la surface spécifique des micropores et la surface externe, principalement la surface des méso pores ont été déterminés par la méthode t-plot.

La différence entre la surface spécifique BET et la surface spécifique externe est désignée comme étant la surface spécifique des micropores. La taille des pores est déterminée à partir de la phase d'adsorption de l'isotherme d'adsorption de l'azote (méthode BJH).

Les isothermes d'adsorption/désorption de l'azote des échantillons de bentonite avant et après purification sont présentées sur la figure 19. Le tableau 6 récapitule les propriétés texturales déduites de ces isothermes.

Tableau 6: Adsorption d'azote sur la bentonite (naturelle et purifiée)

Caractéristiques	Grandeurs	Bentonite naturelle	Bentonite purifiée
Surface (m ² /g)	Surface spécifique à P/P ₀ = 0,2496	46,55	88,17
	Surface spécifique BET	47,20	88,88
	Surface spécifique Langmuir	-	128,76
	Surface spécifique externe	34,88	59,87
	Surface des micropores	12,32	29
	Surface spécifique cumulée par adsorption BJH des	37,32	65,72
	Surface spécifique cumulée par désorption BJH des	49,12	109,86
Volume (mL/g)	Volume total des pores (>103 nm à P/P ^o = 0,9803)	0,064668	0,137761
	Volume des micropores par t-plot	0,005528	0,013482
	Volume de pore cumulé par adsorption BJH des	0,088548	0,141826
	Volume des pores cumulé par désorption BJH des	0,099828	0,159125
Taille des pores (nm)	Diamètre moyen des pores	5,4801	4,2795
	Diamètre moyen des pores par adsorption BJH	9,4894	8,6309
	Diamètre moyen des pores par désorption BJH	8,1282	5,7934

Ces différentes valeurs caractérisant les propriétés micro structurales de la bentonite brute montrent que ce matériau est méso poreux; avec une surface spécifique égale à 47,20 m²/g et un volume micro-poreux de 5,52.10⁻³ mL/g. On peut dire que ces propriétés sont insuffisantes pour l'utilisation de cette bentonite comme matériau adsorbant.

La différence observée entre les valeurs des surfaces spécifiques BET et Langmuir s'explique par les hypothèses posées de chaque modèle. Ainsi, le modèle de Langmuir repose sur trois hypothèses : l'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une mono couche ; tous les sites sont équivalents et la surface est uniforme; il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Tandis que l'hypothèse de BET repose sur la formation de multicouches, les molécules se posent les unes sur les autres pour donner une zone interactive qui peut contenir plusieurs épaisseurs de molécules sorbées. Dans ce modèle les interactions gaz-gaz et gaz-solide sont prises en considération et chaque molécule adsorbée dans une couche est un site d'adsorption pour une molécule de la couche suivante.

La différence des volumes et des diamètres des pores s'explique aussi par le fait que l'isotherme de désorption dans la détermination de la distribution de la taille des pores est influencée par la forme des pores (bouteille d'encre, ...); quand la pression est réduite, le liquide s'évaporerait des larges pores, mais les pores ayant des canaux étroits restent remplis, ce qui donne des valeurs différentes de la taille des pores par les deux branches d'adsorption.

La bentonite purifiée et sodifiée présente une surface spécifique (88,88 m²/g) plus importante que celle de la bentonite brute (47,2 m²/g). Cette différence observée après sodification est provoquée par l'échange cationique et l'élimination des impuretés.

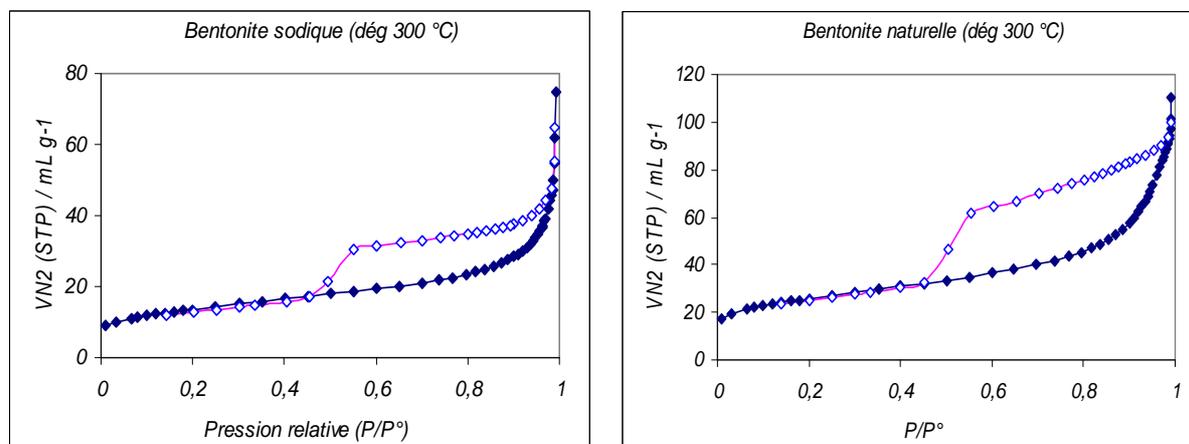


Figure 19: Isothermes d'adsorption-désorption de la bentonite avant et après purification

2. Préparation des bentonites pontées

Les complexes organo-bentonites peuvent être préparés suivant un certain nombre de voies, mais un traitement organique de surface est nécessaire pour assurer la compatibilité entre la molécule organique hydrophobe et la bentonite hydrophile. Le traitement organique convertit typiquement la surface de la bentonite inorganique et hydrophile en surface organique et hydrophobe, permettant à la molécule et à la surface modifiée de la bentonite d'interagir à l'interface pour former un complexe organo-bentonite (COB).

Le traitement organique le plus généralement utilisé pour la modification des bentonites est l'échange ionique (cationique) avec des sels organiques. Ces bentonites organophiles sont disponibles dans le commerce avec plusieurs variétés de fonctionnalisation.

Nous avons cherché des tensioactifs plus originaux qui permettraient de rendre réactive la surface de la bentonite vis-à-vis des milieux organiques. Nous avons donc choisi de modifier notre bentonite par trois sels de bisimidazolium.

Tout au long de cette étude reviendront un certain nombre d'expressions telles que bentonites modifiées, intercalées, pontées, insérées ou expansées. Ces termes désigneront toujours des bentonites mises en contact avec les différentes solutions pontantes et sont appelés complexes organo-bentonites (COB).

Le but de cette partie de notre travail est de préparer des nouvelles matrices adsorbantes à la fois hydrophobes et organophiles.

2.1. Protocole de modification

Plusieurs protocoles expérimentaux sont mentionnés dans la littérature pour l'échange cationique des bentonites avec les surfactants [61–63]. Dans les travaux de Le Pluart [62], il a vérifié l'influence des paramètres qui conditionnent le procédé d'échange cationique d'une montmorillonite sodique avec des ions octadécyl ammonium et a montré que :

➤ L'utilisation de température élevée permet d'obtenir une structuration des chaînes plus ordonnée dans l'espèce interfoliaire, de type paraffinique. La quantité d'ions alkylammonium associés par interactions ioniques aux surfaces des feuillets de bentonite n'est pas affectée par la température.

➤ Une quantité d'amine introduite égale à deux fois la valeur de la capacité d'échange cationique est nécessaire pour compléter la couche d'ions alkyl ammonium associés par interactions ioniques à la surface des feuillets de bentonite. Ceci induit une densification des galeries interfoliaires en espèces organiques.

➤ Les rinçages successifs avec un mélange eau/éthanol éliminent les ions alkyl-ammonium physisorbés sur les feuillets de bentonite.

En se basant sur les données de la littérature, nous avons choisi les conditions opératoires suivantes pour la modification des bentonites par les surfactants :

- prise d'essai de bentonite sodifiée : 100 g/L
- concentration du tensioactif : $2 \cdot 10^{-2}$ M
- temps d'agitation : 24 heures
- température : ambiante
- type de tensioactif : sel de bisimidazolium
- Séparation solide–liquide: filtration sous vide et centrifugation.

Pour la modification des bentonites par les surfactants, le protocole suivant a été adapté :

➤ dans un ballon de 100 ml, on agite 4 g de bentonite sodifiée et 40 ml d'eau distillée jusqu'à l'obtention d'une suspension (boue).

➤ La quantité nécessaire de sel de bis-imidazolium qui assure la stœchiométrie surfactant/argile égale à 2 CEC est ajoutée. La valeur de CEC de notre bentonite est égale à 91 meq/100 g.

➤ On laisse le mélange pendant 24 h à température ambiante.

➤ Après l'opération de pontage, les bentonites sont récupérées par filtration sous vide, lavée en deux étapes : d'abord 6 fois avec l'eau distillée et ensuite 6 fois avec le mélange eau/éthanol (50/50 en volume). La présence d'ion chlorure est vérifiée par une solution de nitrate d'argent.

➤ Après lavage, la bentonite est séchée à 60 °C pendant 24 heures et puis elle est broyée.

3. Caractérisation des complexes Organo-bentonite

Plusieurs techniques expérimentales telles que la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infra-rouge (IR) et l'analyse thermogravimétrique ont été utilisées pour caractériser les bentonites modifiées.

3.1. Diffraction des rayons (D-RX)

Les diffractogrammes DRX des bentonites modifiées permettent de suivre l'évolution de la distance interfoliaire. La bentonite- Na^+ présente une distance interfoliaire ($d_{001} = 12.8 \text{ \AA}$) qui caractérise la distance de répétition du motif cristallographique dans la direction (001).

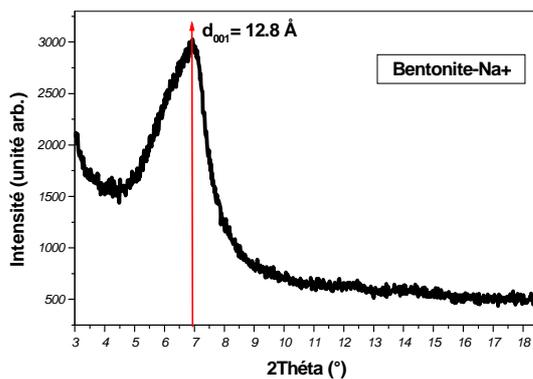


Figure 20: DRX de la bentonite sodique

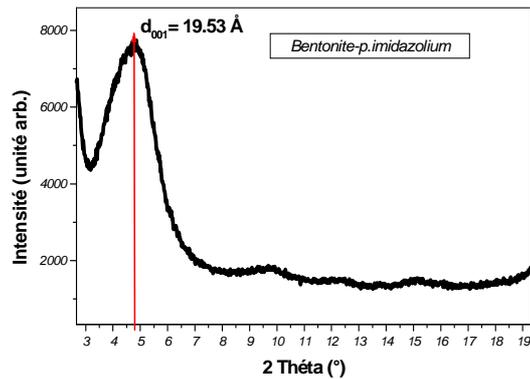


Figure 21: DRX de la Bt - p.MBIM

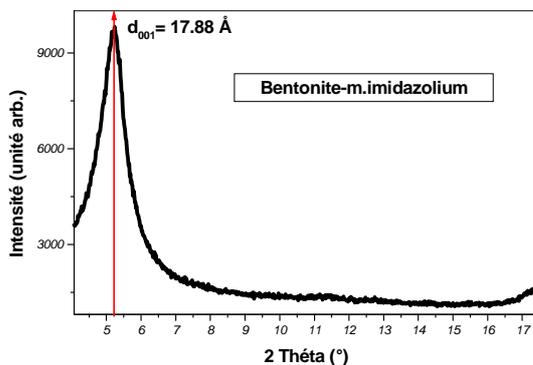


Figure 22: DRX de la Bt - m.MBIM

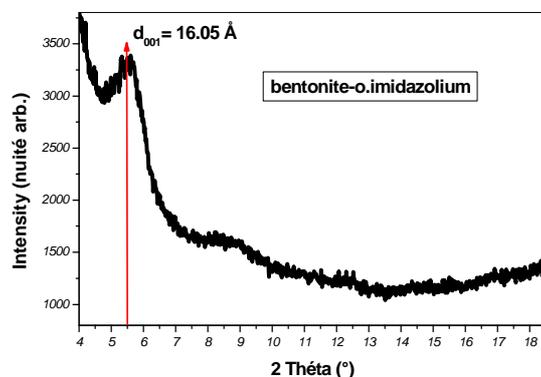


Figure 23: DRX de la Bt - o.MBIM

Tableau 7: Distance intercalaire des bentonites modifiées.

	2θ (°)	d_{001} (Å)
Bentonite-Na⁺	6.92	12.8
p.MBIM-bentonite	4.86	19.53
m.MBIM-bentonite	5.23	17.88
o.MBIM-bentonite	5.48	16.05

Le succès de l'intercalation est principalement vérifié par la mesure de l'augmentation de la distance réticulaire d_{001} .

L'intercalation obtenue par l'utilisation de p-MBIM est la plus importante, la distance réticulaire passe de 12,8 Å ($2\theta = 6,92^\circ$) dans la bentonite sodique à 19.53 Å ($2\theta = 4,86^\circ$) dans le p.MBIM -bentonite.

La distance réticulaire est égale à 17,88 Å et 16.05 Å pour m.MBIM-bentonite et o.MBIM-bentonite, respectivement.

Une augmentation de 4 – 7Å dans les distances réticulaires des bentonites est remarquée, cette augmentation est due à l'intercalation des couches de la bentonite par les produits de bis-imidazolium.

Les intercalations obtenues par l'utilisation des molécules de para bisimidazolium est plus importante par rapport à celles obtenues par les molécules de méta bisimidazolium et de l'ortho bisimidazolium. Cette différence peut être expliquée par la taille des molécules et leur mode d'arrangement dans les galeries de la bentonite.

La géométrie et le volume de la molécule influent directement sur la distance des feuillets intercalés de la bentonite. Plus le diamètre moléculaire est grand, plus l'intercalation est importante et la diffusion des produits dans les couches intercalaires est profonde.

3.2. Caractérisation par Infrarouge :

➤ La bentonite

La figure 24 présente le spectre infrarouge de la bentonite étudiée. On remarque la présence des bandes d'absorption de la phase argileuse et des impuretés cristallines.

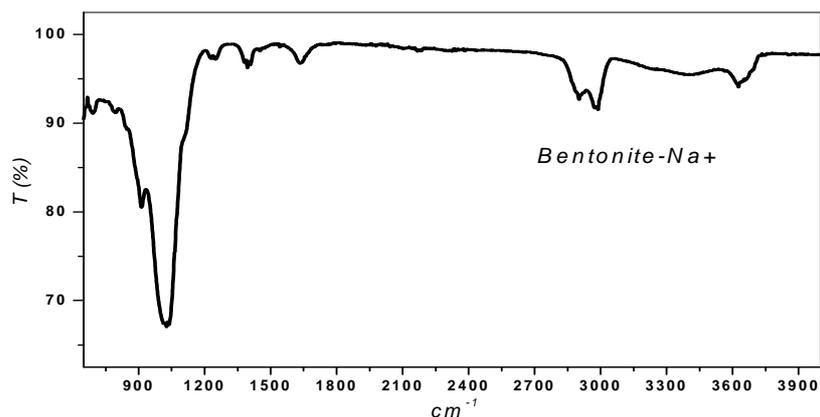


Figure 24: Spectre IRTF de la bentonite sodique.

L'examen de ce spectre fait apparaître des bandes d'absorption présentées dans le **tableau 8**.

Tableau 8: Les fréquences de vibrations IR des liaisons de la bentonite brute.

	ν (cm ⁻¹): OH	ν (cm ⁻¹): Si-O	ν (cm ⁻¹): Si-O-Al ^{VI}	ν (cm ⁻¹): Al ^{VI} -OH
Bentonite-Na⁺	3626, 1634	1027	692	913

a) Bandes d'absorption caractéristiques de la phase argileuse :

Ces bandes correspondent aux liaisons Si-O, Si-O-M, M-O-H où (M= Al, Fe et Mg) existantes entre les anions et les cations situés en sites octaédriques ou tétraédriques, ainsi qu'un grand nombre des groupements OH.

- Liaisons O-H

La bande moyenne qui s'étale entre 1600-1700 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations de valence (allongement) de la liaison O-H de l'eau de constitution et aux vibrations de déformation des liaisons des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets.

La bande située dans l'intervalle 3200-3800 cm⁻¹, avec des pics intenses à 3620-3640 cm⁻¹, est très caractéristique des montmorillonites. Entre 3620-3640 cm⁻¹, le pic correspond aux vibrations d'allongement de la liaison des groupements O-H de la couche octaédrique coordonnés soit à un atome d'aluminium et un atome de magnésium (3640 cm⁻¹) soit à deux atomes d'aluminium (3620 cm⁻¹). Dans le cas de notre échantillon, ce pic apparaît plutôt aux environs de 3626 cm⁻¹ et révèle ainsi la présence du magnésium dans la structure des

bentonites analysées. Les pics à 2901 et 2988 cm^{-1} , correspondent aux vibrations de déformation des liaisons des molécules d'eau.

- Liaisons Si–O

Le spectre enregistré de la bentonite brute présente une bande d'absorption intense entre 900-1200 cm^{-1} . Cette bande est centrée vers 1027,42 cm^{-1} , elle caractérise les vibrations d'allongement de la liaison Si–O. Habituellement, dans les montmorillonites, cette bande apparaît à 1100 cm^{-1} . Ce léger déplacement vers les basses fréquences serait dû à la présence en sites tétraédriques d'ions trivalents (Al^{3+}) substitués au silicium et aux ions ferriques en sites octaédriques.

- Liaisons Si–O– M^{VI}

La notation M^{VI} désigne les métaux Al, Mg, et Fe situés en position octaédrique. Les bandes de vibration de ces liaisons apparaissent dans l'intervalle 400-550 cm^{-1} [64].

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

Dans les montmorillonites, les vibrations Al^{VI} –OH se manifestent à 920 cm^{-1} . Le partage du groupement OH entre le fer et l'aluminium, en position octaédrique, peut déplacer ce pic jusqu'aux environs de 815-915 cm^{-1} , c'est le cas de l'échantillon analysé de la bentonite brute qui présente un pic à 913 cm^{-1} . Cela confirme particulièrement la présence du fer dans la structure des bentonites analysées.

b) Bandes d'absorption caractéristiques des impuretés cristallines

Les bandes caractéristiques d'impuretés apparaissent à 1034, 915, 798 et 694 cm^{-1} . Elles se manifestent par des épaulements que nous attribuons à la présence du quartz.

La bande caractéristique de la silice libre cristallisée (quartz) se situe à 1010 cm^{-1} , cette bande est difficilement mise en évidence, puisqu'elle est masquée par la bande des liaisons Si–O (vers 1027 cm^{-1}), beaucoup plus étendue pour les silicates en feuillets que pour la silice libre. Dans le spectre infrarouge, on remarque la présence d'un faible pic de vibration à 1394 cm^{-1} caractérisant la calcite (CaCO_3).

➤ Les bentonites modifiées

Les spectres IRTF des bentonites modifiées par les sels bis-imidazolium (p.MBIM, m.MBIM et o.MBIM)

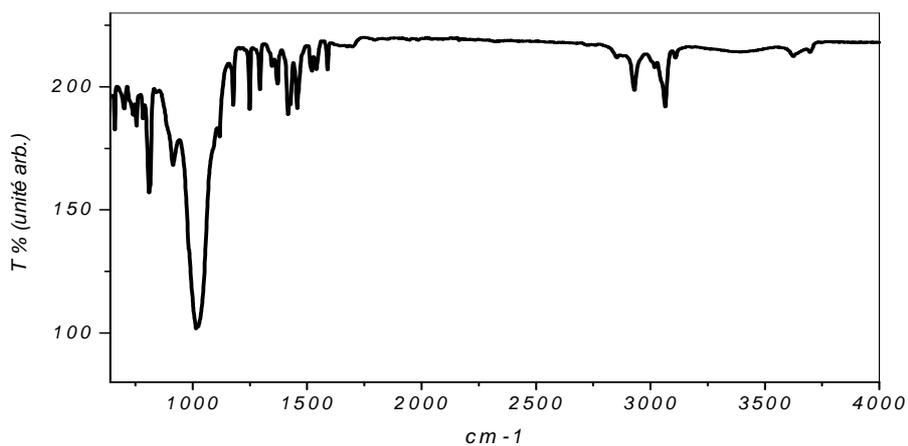


Figure 25: Spectre IRTF de la Bt – p.MBIM

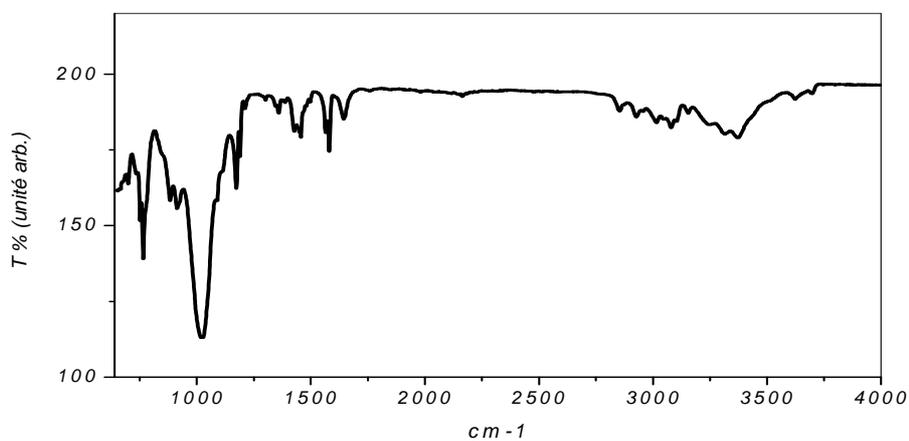


Figure 26: Spectre IRTF de la Bt – m.MBIM

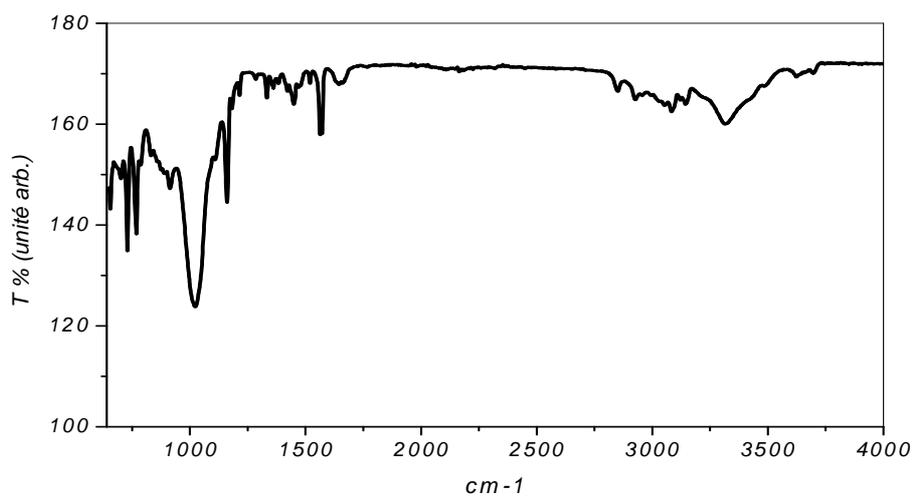


Figure 27: Spectre IRTF de la Bt – o.MBIM

L'examen de ces spectres fait apparaître des bandes d'absorption que nous présentons dans le **tableau 9**.

Tableau 9: bandes infrarouge des bentonites modifiées.

	Les bandes IR des bentonites modifiées (cm ⁻¹)	
	Liées aux sels d'imidazolium	Liées à la bentonite
p.MBIM-bent	728, 1160, 1218, 1330, 1562	768, 910, 1023, 1448, 1646, 3314
m.MBIM-bent	765, 1173, 1352, 1451, 1580	910, 1018, 1456, 1644, 3371
o.MBIM-bent	1177, 1359, 1456, 1520	809, 913, 1014, 1370, 1589

➤ Les spectres montrent deux bandes d'absorption situées entre 3200–3800 cm⁻¹ et entre 1600-1700 cm⁻¹. La bande à 1634 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution plus les vibrations de liaison de l'eau adsorbée. La bande située dans l'intervalle 3400–3700 cm⁻¹, avec un pic intense et des épaulements à 3625 et 3440 cm⁻¹, le premier correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique coordonnée et le deuxième caractérise les vibrations de déformation des molécules H₂O.

➤ la bande intense située entre 1000–1100 cm⁻¹ et centrée vers 1020 cm⁻¹ correspond aux vibrations de valence de la liaison Si–O. Dans la bentonite non modifiée elle est située à 1027 cm⁻¹.

➤ les bandes de vibrations des Al–OH sont observées entre 910 et 913 cm⁻¹ pour les bentonites modifiées. Le déplacement de cette bande est dû au partage du groupement OH entre les atomes Fe et Al en position octaédrique [65].

Nous constatons également l'apparition de nouvelles bandes d'absorption relatives aux molécules organiques dans les échantillons des bentonites modifiées, confirmant la réalité de l'insertion des molécules des sels organiques dans les bentonites. Elles sont attribuées aux vibrations de valence et de déformation des différents groupements de ces molécules.

3.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les analyses thermogravimétriques des échantillons ont été effectuées en utilisant un analyseur thermogravimétrique Perkin Elmer TGA-7. La vitesse de chauffage utilisée est de 15 °C/min, l'intervalle de température entre 40 et 800°C sous une atmosphère d'azote (avec un débit de 20 mL/min).

La quantité de produit de diphosphonium intercalée dans la bentonite peut être déduite à partir des courbes ATG. **Le tableau 10** montre une comparaison entre la perte de masse de la bentonite naturelle et des bentonites modifiées en fonction de la température, ainsi que les pourcentages des produits intercalés dans la bentonite.

Tableau 10: Perte de masse dans différents intervalles de température

Référence	Perte de masse (%)					(% de produit intercalé)
	T < 200°C	T: 200-350°C	T: 350-500°C	T: 500-700°C	T: 700-800°C	
Bentonite	9.5	0.62	1.25	3.10	0.4	-
Bentonite-p.imidazolium	4.53	2.06	4.12	5.44	0.9	6.65
Bentonite-m.imidazolium	6.6	7.25	3.8	5.1	0.6	11.18
Bentonite-o.imidazolium	2.8	7.12	6	4	0.4	12.15

Dans les courbes ATG des bentonites modifiées par les sels de bisimidazolium, les pertes en poids due à la présence du produit dans la bentonite. **Les figures (28, 29 et 30)** montrent les résultats d'analyse TG de la bentonite et les bentonites modifiées.

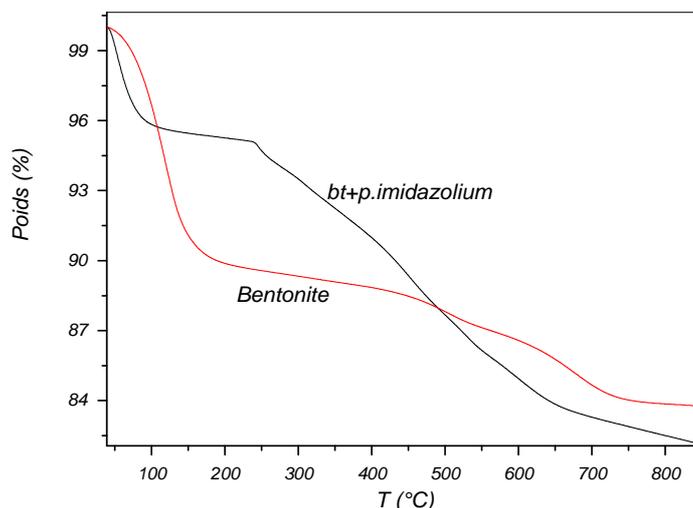


Figure 28: ATG de la bentonite et de la bentonite modifiée par le p.MBIM

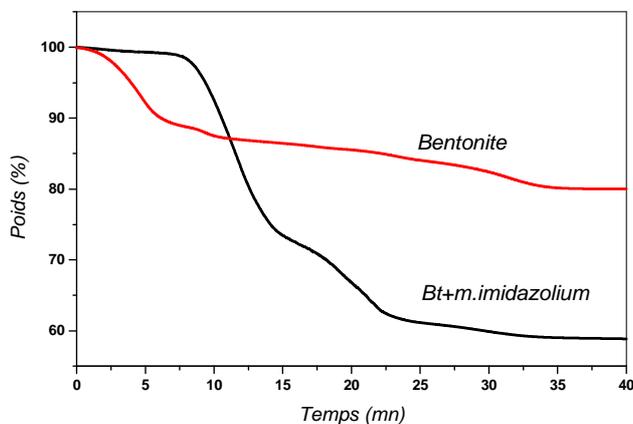


Figure 29: ATG de la bentonite et de la bentonite modifiée par le m.MBIM

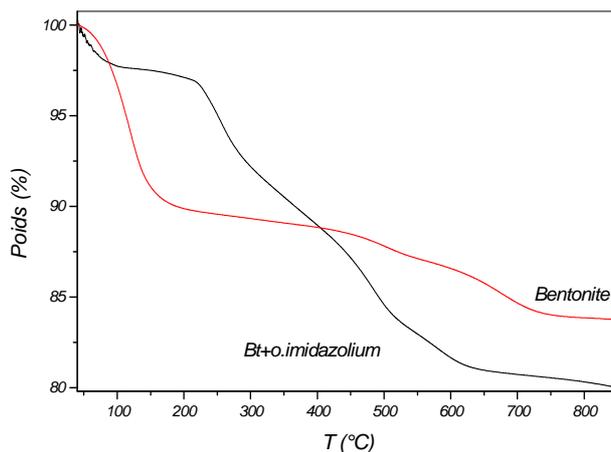


Figure 30: ATG de la bentonite et de la bentonite modifiée par l'o.MBIM

La figure 31 montre les résultats d'analyse TG des sels de bisimidazolium (le para et l'ortho méthyle bisimidazolium).

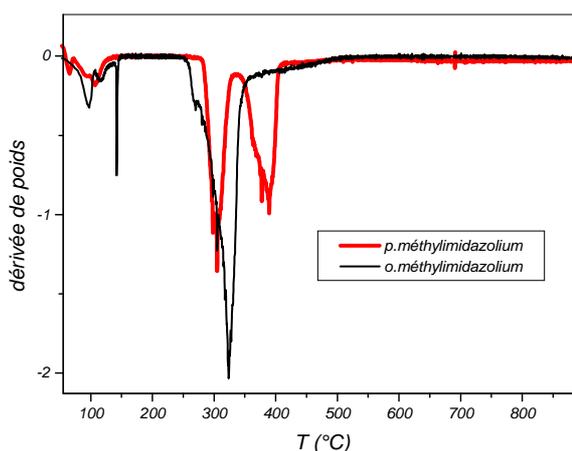


Figure 31: ATD des sels de bisimidazolium

Pour la courbe de la bentonite naturelle, on remarque une perte de poids de 9,5% dans le domaine de température entre 40–200°C et une perte de 4,75% entre 350–800°C.

La première est due à l'évaporation de l'eau d'adsorption des couches intercalaires de la bentonite. La deuxième est due au départ de l'eau de constitution de la structure de la bentonite (OH des couches octaédriques).

Pour les sels de bisimidazolium, une perte de poids due au départ d'eau est observée entre 40–200°C, ensuite une grande perte de poids est constatée entre 300–400°C (90%) et correspond à la dégradation thermique du produit organique.

Pour les bentonites modifiées, une perte de poids importante est observée entre 200 et 500°C. Cette perte est due à la décomposition des molécules du produit organique intercalé

dans les couches de la bentonite. Cette perte est plus importante par rapport à celle observée pour la bentonite avant modification (envers 350°C).

Pour des températures inférieures à 200°C, l'eau de désorption dans la surface des bentonites modifiées est plus petite par rapport à celle observée pour la bentonite sodique, cela est dû à l'atmosphère organique des couches intercalaires de la bentonite suite au traitement par les sels organiques.

La perte au poids observée avec le p.MBIM-bentonite est plus grande par rapport à celle obtenue avec le m.MBIM, elle est aussi plus importante que la perte observée avec l'o.MBIM-bentonite. Cette observation suggère que la quantité de p. MBIM intercalée dans les couches de la bentonite est plus importante que la quantité de m. MBIM et d'o. MBIM intercalée. Les calculs sont basé sur la différence entre les pertes en poids de la bentonite et de la bentonite modifiée [66, 67].

Sur les figures 32 et 33, nous avons reporté deux exemples qui montrent la dérivée de la perte de masse par rapport à la température permettant de mieux visualiser les divers mécanismes de décomposition.

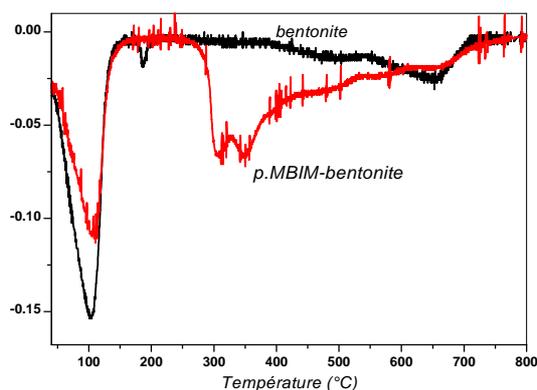


Figure 32: ATD des bentonites modifiées par le para bisimidazolium

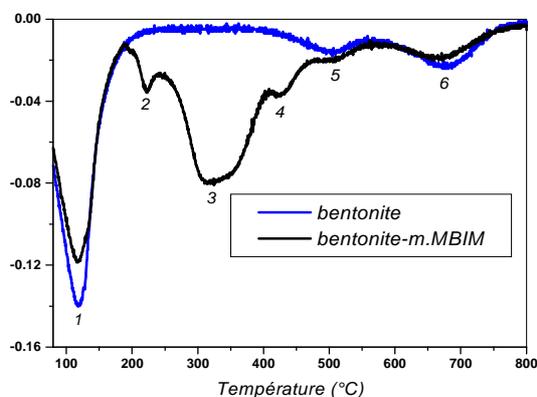


Figure 33: ATD des bentonites modifiées par le méta bisimidazolium

Sur la **figure 33**, on observe les pics suivant:

- Le pic (1) à 100°C correspondant à la désorption de l'eau hygroscopique,
- Un petit pic à 180°C correspond aussi au départ de l'eau,
- Le pic (2) à 300°C correspondant à la dégradation des molécules organiques qui sont absorbés physiquement sur les bords des feuillets de bentonite,
- Le pic (3) à 350°C correspondant quant à lui à la dégradation des molécules qui sont liés par interactions ioniques avec les feuillets de la bentonite,
- Le pic (4) 650°C est attribué au départ de l'eau structurale du réseau cristallin de la bentonite (déshydroxylation des feuillets de montmorillonite et départ des hydroxyles liés au magnésium en position octaédrique).

Les pertes de masse à partir de 700°C indiquent généralement le départ des derniers radicaux hydroxyles, à la destruction et au réarrangement ayant lieu dans le réseau cristallin.

Sur nos courbes ATG, on n'observe aucune perte de masse entre 700 et 850°C. La stabilité thermique de ces matériaux silicatés justifie leur utilisation dans la catalyse et l'adsorption jusqu'à des températures élevées (800–900°C).

III. Application à l'adsorption de l'Orange Téton

1. Introduction

Dans cette partie de travail, nous nous sommes intéressés à l'adsorption de l'Orange Téton par la bentonite sodique et par les bentonites modifiées.

Avant d'entamer l'étude cinétique de colorant, on a d'abord déterminé (λ_{\max}) pour laquelle l'adsorbance est maximale et on a vérifié la validité de la loi de Beer-Lambert pour le domaine de concentration étudié.

2. Détermination de λ_{\max}

Les mesures ont été faites sur des solutions préparées par dilution à partir de solutionmères de colorant à 1000 mg/L. Nous avons choisi la concentration de 5mg/L.

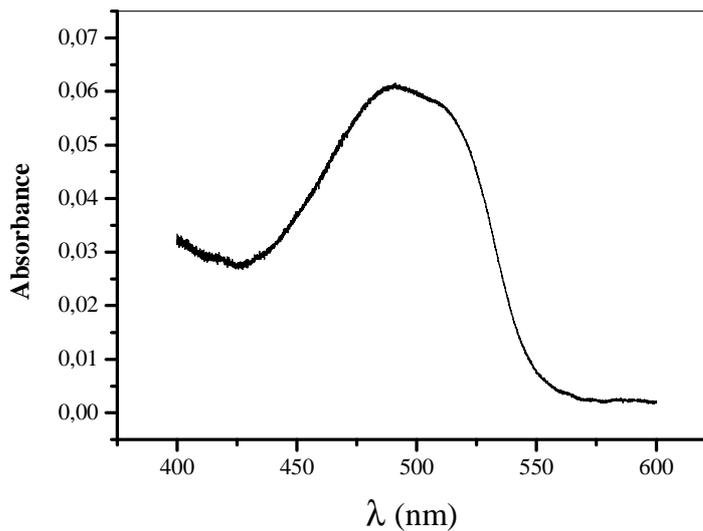


Figure 34: Détermination de λ_{\max}

D'après les résultats donnés par notre spectrophotomètre, la longueur d'onde maximale ($\lambda_{\max}= 491$ nm).

Sur la base de cette résultat, nous avons procédé à l'établissement de la courbe d'étalonnage pour le colorant utilisé afin de déterminer le domaine de concentration pour lesquels la loi de Beer-Lambert est respectée (obtention d'une droite).

3. Vérification de la loi de Beer-Lambert

Pour effectuer l'étalonnage nous avons préparé par dilution des solutions de concentration croissante à partir d'une solution mère de concentration 1000mg/l.

Tableau 11: Etalonnage d'Orange de Téton.

C (mg/L)	5	10	15	20	30	40
Absorbance	0.0609	0.0879	0.1350	0.1773	0.2640	0.3233

La courbe d'étalonnage : $A=0.0088C$

$R^2=0.9997$

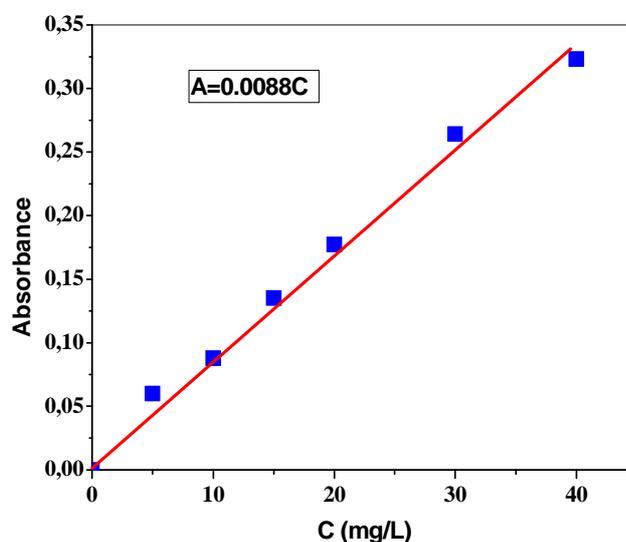


Figure 35: Courbe d'étalonnage d'Orange de Téton.

4. Adsorption de colorant par la bentonite sodique

4-1. Cinétiques d'adsorption de colorant :

Le temps de contact est nécessaire pour établir l'adsorption entre le colorant et la bentonite sodique.

Pour cela, nous avons suivi la cinétique d'adsorption d'Orange Téton de concentration initiale de 20 mg/L en contact avec une masse de 0.1g de bentonite sodique.

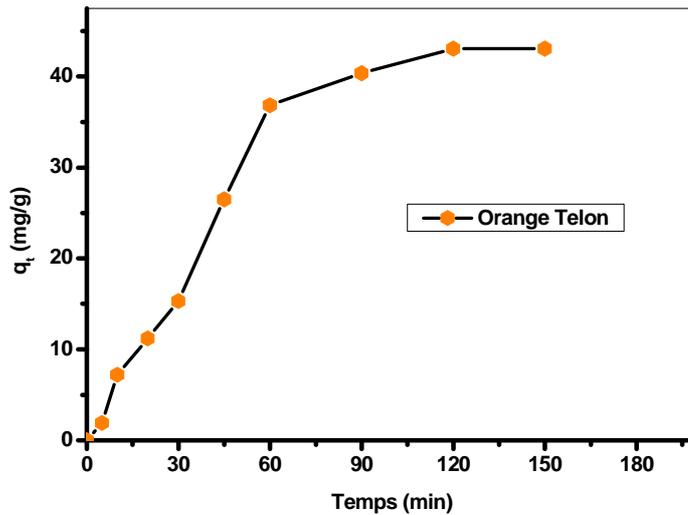


Figure 36: Cinétique d'adsorption de colorant sur la bentonite

D'après **la figure 36**, la cinétique d'adsorption de colorant sur la bentonite présente une allure caractérisée par une forte adsorption de colorant sur la bentonite dès les premières minutes de contact colorant - bentonite, suivie d'une augmentation lente jusqu'à atteindre un état d'équilibre.

Le temps nécessaire pour atteindre cet équilibre est de 120 minutes pour le couple (OrangeTêlon – bentonite).

4-2.Détermination de la constante de vitesse

Plusieurs formalismes sont donnés dans la littérature pour décrire la cinétique d'adsorption. Nous avons utilisé dans cette étude, les lois cinétiques du premier et du deuxième ordre.

- $\text{Log} (q_e - q_t)/q_e$ en fonction du temps pour la détermination de K_v (cas du 1^{er} ordre).
- t/q_t en fonction du temps pour la détermination de K' (cas du pseudo second ordre).

Les figures 37 et 38 ainsi que **le tableau 12**, présentent les valeurs des constantes de vitesse dans le cas de l'adsorption de colorant par la bentonite sodique.

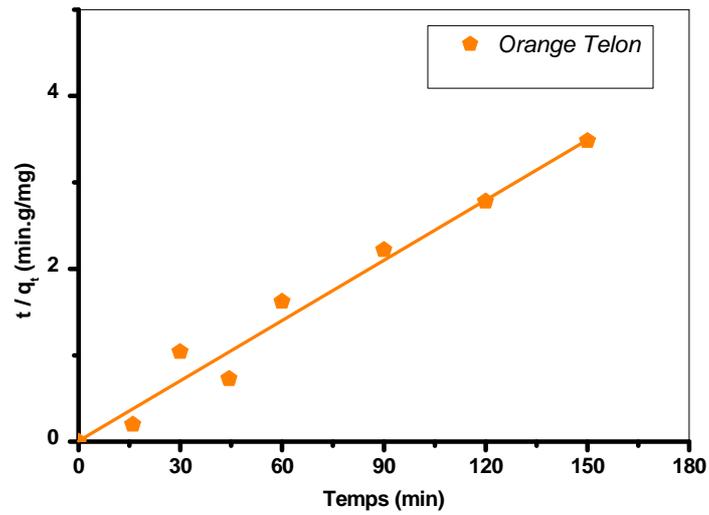


Figure 37: Constante de vitesse pour le 1^{er} ordre (Adsorption par la bentonite-Na⁺)

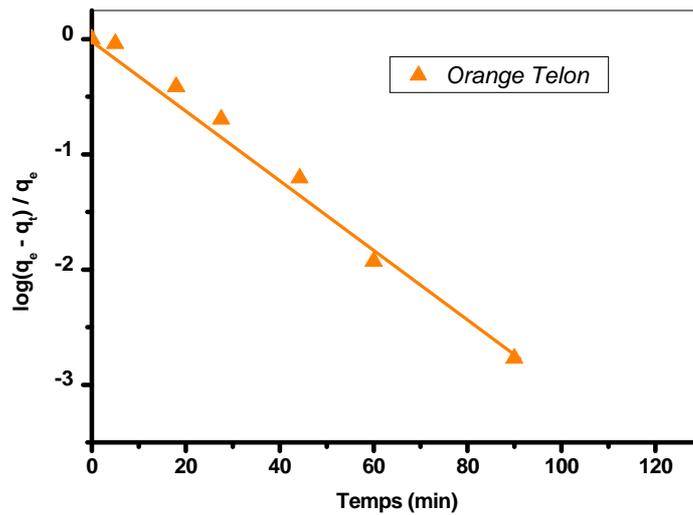


Figure 38: Constante de vitesse pour le pseudo 2^{eme} ordre (Adsorption par la bentonite-Na⁺)

Tableau 12: Les constantes de vitesse du premier ordre et du pseudo second ordre

Colorant	Premier ordre		Pseudo second ordre	
	K _v (min ⁻¹) 10 ⁺²	R ²	K'(g/mg.min) 10 ⁺³	R ²
Orange Têlon	6,9	0,97	0,33	0,71

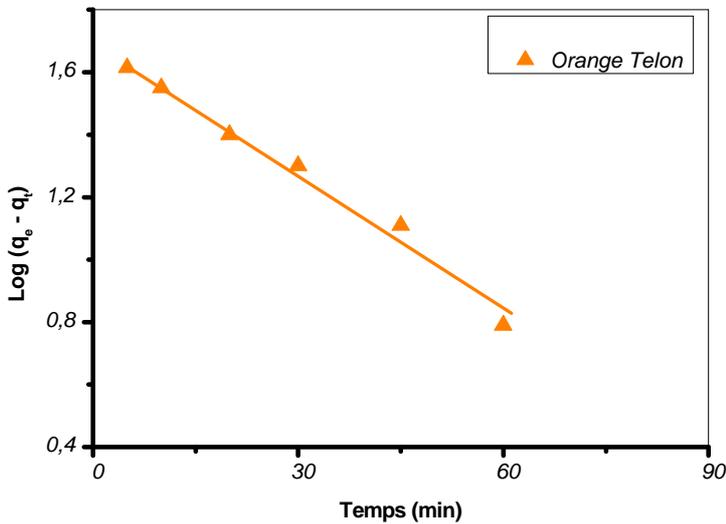
D'après les valeurs de coefficient de corrélation, il s'avère que le modèle du 1^{er} ordre est le plus faible. Donc, on peut dire que la cinétique d'adsorption de colorant par la bentonite sodique est de premier ordre.

-Constante de vitesse à partir de l'équation de Lagergen

La constante de vitesse d'adsorption d'Orange Téton sur la bentonite sodique a été également déterminée en utilisant l'équation de Lagergen :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - (K \cdot t/2,3) \dots\dots\dots 10$$

La figure 39 montre l'allure de Log (q_e - q_t) en fonction du temps :



K (Orange Téton–bentonite) = 0,029

Figure 39: Modèle de Lagergen pour l'adsorption de colorant par la bentonite–Na⁺

D'après le résultat obtenu, l'équation de Lagergen est vérifiée.

4-3. Les isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception des nouveaux adsorbants; il est donc indispensable dans notre étude de les déterminer.

Les phénomènes d'adsorption se décrivent au moyen des isothermes d'échange reliant la concentration de la substance en solution (mg/L) et la quantité adsorbée sur la phase solide (mg/g). Pour un couple adsorbant–adsorbât, la quantité adsorbée dépend de la température et

de la concentration. L'isotherme d'adsorption est représentée en portant la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration à une température constante.

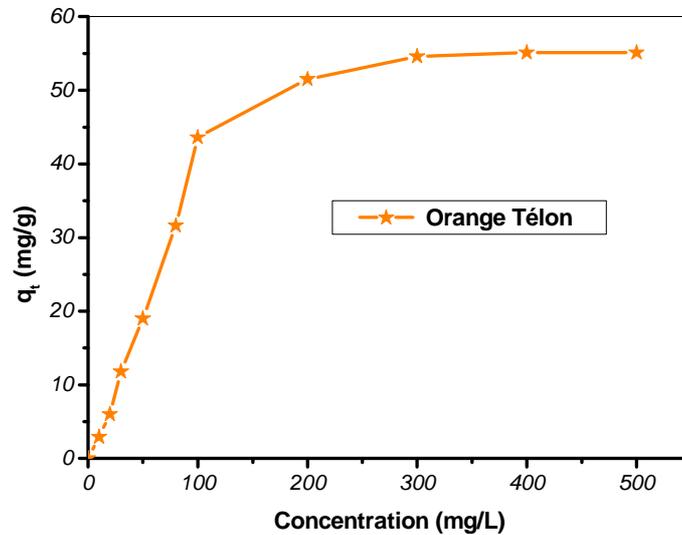


Figure 40: Isotherme d'adsorption de colorant par la bentonite sodique (T=21°C)

Nous observons la quantité du colorant augmente plus au moins rapidement pour de faibles concentrations, puis s'atténue pour atteindre un plateau correspondant à une saturation des sites d'adsorption et traduisant une adsorption en monocouche. Pour la modélisation d'isotherme d'adsorption obtenue, nous avons choisi deux modèles, celui de Langmuir et de Freundlich, caractérisant la formation d'une monocouche. Cette modélisation nous permet de déterminer la capacité maximale d'adsorption.

a- Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir repose sur l'hypothèse que l'adsorption a lieu aux emplacements homogènes spécifiques dans l'adsorbant. L'équation linéaire de Langmuir est :
 $C_e/q_e = f(C_e)$

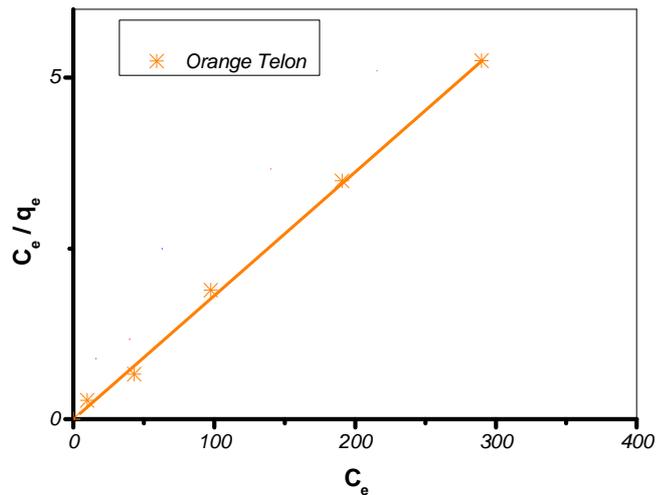


Figure 41: Modèle de Langmuir d'isotherme d'adsorption de colorant

La linéarisation d'isotherme d'adsorption de colorant par la bentonite sodique est satisfaisante avec de bon coefficient de corrélation. La valeur de q_m confirme l'affinité d'adsorption de colorant sur la bentonite sodique.

Tableau 13: Les paramètres du modèle de Langmuir

Colorant	q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2
Orange Têlon	47,84	0,02	0,98

b- Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est une équation empirique utilisée pour décrire les systèmes hétérogènes. La forme linéaire de l'équation est : $\ln(q_e) = f(\ln C_e)$

Les résultats de l'essai de modélisation d'isotherme d'adsorption de colorant par la bentonite sodique selon le modèle de Freundlich sont montrés sur **la figure 42 et le tableau 14.**

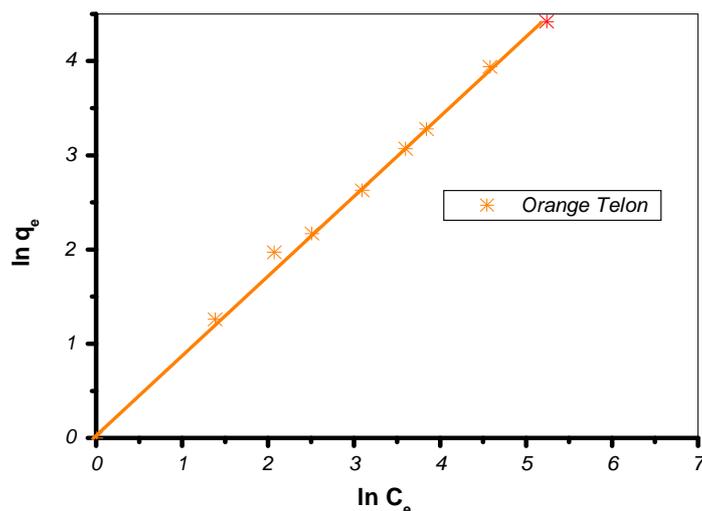


Figure 42: Modélisation d'isotherme d'adsorption de colorant selon le modèle de Freundlich

Tableau 14: Calculs des paramètres de Freundlich

Colorant	n	K	R ²
Orange Têlon	0,635	1,247	0,982

D'après les coefficients de corrélation, on peut dire que le modèle de Freundlich est aussi adéquat pour modéliser l'isotherme de colorant dans ce domaine de concentration.

5. Conclusion

Dû au fait que le colorant anionique est chargée négativement et aussi la surface de notre bentonite sodique est chargée négativement, les rendements d'adsorption obtenus sont faibles. L'adsorption dans ce cas est une adsorption physique qui met en jeu des faibles forces d'attraction de types Van Der Waals. La capacité d'adsorption est due aux interactions électrostatiques élevées entre les sites d'adsorption et le colorant anionique.

La fixation de colorant sur la surface des bentonites n'est pas possible et la rétention de colorant se fait simplement dans l'espace intercalaire de la bentonite par simple échange d'ions ou par formation des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau de l'espace intercalaire.

Donc, la bentonite sodique doit être modifiée par un surfactant cationique pour avoir une bonne adsorption de ce colorant. L'introduction du cation organique change la surface de l'argile et lui donne un caractère hydrophobe et organophile. En conséquence, la capacité d'adsorption de l'argile modifiée augmente.

5. Adsorption de colorant par les bentonites modifiées

Nous nous sommes intéressés à l'adsorption de colorant anionique (Orange Téton) par les bentonites modifiées organiquement par les sels de bisimidazolium. Le caractère hydrophobe et organophile de ces bentonites modifiées nous permettra de favoriser l'adsorption de colorant anionique sur la surface des bentonites.

5.1. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption de colorant par les bentonites modifiées est la même que par la bentonite sodique, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre ne change pas.

5.2. Les isothermes d'adsorption

L'étude d'équilibre d'adsorption de colorant Orange Téton par les 3 types des bentonites modifiées par les sels de bisimidazolium (ortho, méta et para) consiste à établir les isothermes d'adsorption.

L'établissement des isothermes d'adsorption de colorant par les adsorbants était réalisé à 21°C par la mise en contact des solutions de colorant avec les bentonites pour une durée suffisante pour atteindre l'équilibre.

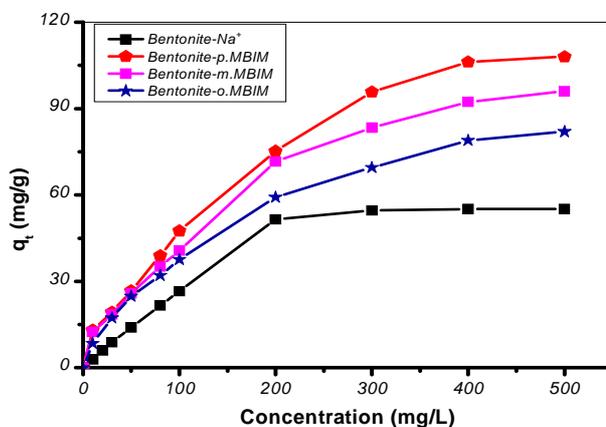


Figure 43: Isothermes d'adsorption de l'Orange Téton sur les différentes bentonites

Par rapport à la bentonite sodique, les quantités de colorant adsorbées par les bentonites modifiées est deux fois meilleures, cela revient au caractère hydrophobe et organophile des bentonites modifiées. **Le tableau 15** montre une comparaison entre les capacités d'adsorption de colorant par la bentonite modifiée avec les sels de bisimidazolium (para, méta et l'ortho).

Tableau 15: Adsorption maximale du colorant par les bentonites

	Bt-p.MBIM	Bt-m.MBIM	Bt-o.MBIM
Colorant : Orange Téton (q_t (mg/g))	108.3	96.7	82.4

D'après les résultats, on observe que les isothermes d'adsorption de l'Orange Téton sur les bentonites suivent pratiquement la même allure. Aussi, on remarque que la quantité adsorbée de colorant sur les bentonites modifiées augmente plus au moins rapidement pour de faibles concentrations, puis s'atténue pour atteindre un plateau correspondant à la saturation des sites d'adsorption.

L'utilisation des bentonites modifiées par les sels de bisimidazolium dans l'adsorption de colorant anionique est largement plus favorable par rapport à la bentonite sodique.

L'échange des espèces dans les couches interfoliaires par les cations de bisimidazolium provoque un très fort espacement interfeuillet, crée de nouveaux sites d'adsorption sur les surfaces externes des couches de la bentonite et transforme complètement le caractère initialement hydrophile à un caractère hydrophobe et organophile (CLogP = - 8,54).

Les différentes orientations des cations de bisimidazolium ainsi que leurs degrés de liberté à l'intérieur des couches intercalaires ont une influence sur la capacité d'adsorption de colorant. La capacité d'adsorption obtenue avec la bentonite modifiée par le para bisimidazolium ($d= 19,53 \text{ \AA}$) est meilleure à celle obtenue avec la bentonite modifiée par le méta ($d= 17,88 \text{ \AA}$), cette dernière à son tour est meilleure que la capacité obtenue par la bentonite modifiée par l'ortho bisimidazolium ($d= 16,05 \text{ \AA}$).

La cause principale de cette amélioration dans les capacités d'adsorption est l'importance de l'espacement des interfeuillet entre les couches de la bentonite modifiée, cela permet un passage plus facile et une adsorption meilleure des molécules de colorant sur les surfaces de la bentonite.

On remarque que, la capacité d'adsorption augmente proportionnellement avec la distance des espacements interfeuillet de la bentonite.

La géométrie et le volume de la molécule influent directement sur la distance des feuillet intercalés de la bentonite. Plus le diamètre moléculaire est grand, plus l'intercalation est importante et la diffusion des produits dans les couches intercalaires est profonde.

Les calculs des données géométriques de nos molécules obtenus par modélisation (**figure 44**) confirment les résultats obtenus par DRX. L'intercalation des couches de la bentonite est on fonction des tailles des différentes molécules (para, méta et ortho).

Les calculs géométriques des différentes molécules, montrent que l'intercalation des bentonites par les bisimidazoliums augmente proportionnellement avec la longueur des molécules (14,86 Å pour le para, 12,34 Å pour le méta et 10,79 Å pour l'ortho).

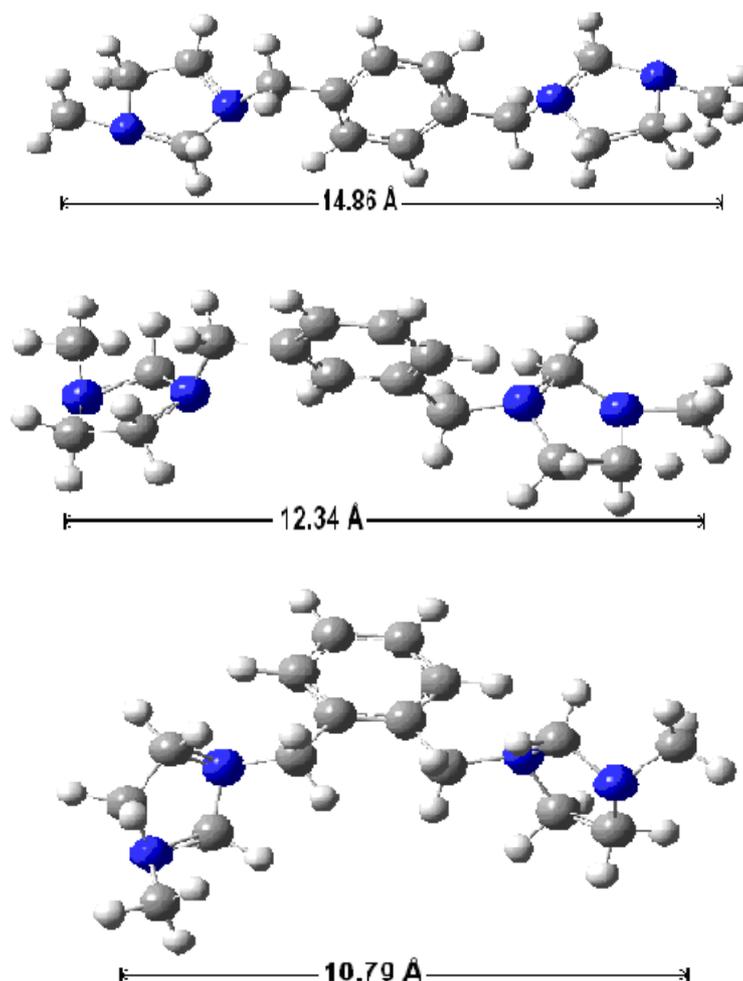


Figure 44: Calculs géométriques des molécules des bisimidazoliums

Le caractère hydrophobe des bentonites modifiées permet une meilleure fixation de colorant anionique, les sels de bisimidazolium permettent de donner à la surface des bentonites un caractère hydrophobe et organophile important. Mais cela ne peut être la cause de l'amélioration des capacités d'adsorption puisque le caractère hydrophobe de nos sels utilisés n'est pas important ($CLogP = -8,54$).

L'estimation du caractère hydrophobe est effectuée par une mesure de la solubilité différentielle des composés chimiques dans deux solvants (coefficient de partage octanol/eau), exprimée par ($\log P$). $\log P$ est égal au logarithme du rapport des concentrations de la substance étudiée dans l'octanol et dans l'eau.

$$\boxed{\log P = \log \left(\frac{C_{oct}}{C_{eau}} \right)} \quad (10)$$

Cette valeur permet d'appréhender le caractère hydrophile ou hydrophobe (lipophile) d'une molécule. En effet, si $\text{Log } P$ est positif et très élevé, cela exprime le fait que la molécule considérée est bien plus soluble dans l'octanol que dans l'eau, ce qui reflète son caractère lipophile, et inversement. Une valeur de $\text{Log } P = 0$ signifie que la molécule se répartit de manière égale entre les deux phases et $C_{\text{oct}} = C_{\text{eau}}$.

On peut dire que l'amélioration des capacités d'adsorption de colorant par l'utilisation des bentonites modifiées par les bisimidazolium n'est pas due au caractère hydrophobe mais surtout à l'importance des espacements de feuillets.

5.3. Modélisation des isothermes d'adsorption

Pour modéliser les isothermes obtenues, nous avons choisi le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich.

a. Modèle de Langmuir

La modélisation des isothermes d'adsorption de colorant étudié sur les bentonites modifiées par les sels de bisimidazolium par le modèle de Langmuir a été réalisée suivant la forme linéaire $C_e/q_e = f(C_e)$.

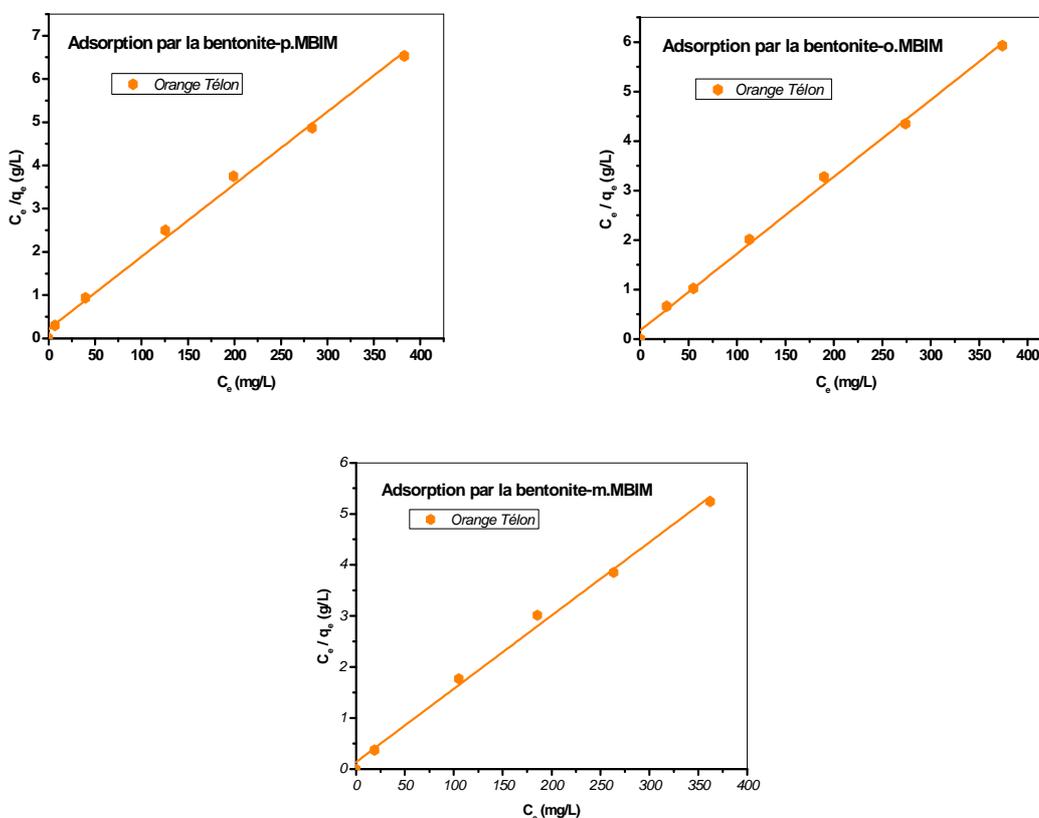


Figure 45: Modélisation des isothermes d'adsorption de colorant par les bentonites modifiées

Tableau 16: Les constantes de Langmuir pour l'adsorption par les bentonites modifiées

Colorant	Bentonite-p.TPhPMB			Bentonite-o.TPhPMB			Bentonite-m.TPhPMB		
	Qm (mg/g)	b (L/g)	R ²	Qm (mg/g)	b (L/g)	R ²	Qm (mg/g)	b (L/mg)	R ²
Orange T.	104	0,0088	0,91	97,08	0,0058	0,82	104,16	0,0062	0,81

Nous remarquons que la linéarisation des isothermes d'adsorption de colorant par les bentonites modifiées ne sont pas très satisfaisantes vue les valeurs des coefficients de corrélation.

Nous pouvons dire que le modèle de Langmuir n'est pas adéquat pour une bonne description de ces isothermes d'adsorption.

b. Modèle de Freundlich

Les résultats des essais de modélisation des isothermes d'adsorption de colorant sur les bentonites modifiées selon le modèle de Freundlich sont représentés sur **la figure 46**. Les constantes de Freundlich pour l'adsorption sont données dans **le tableau 17**.

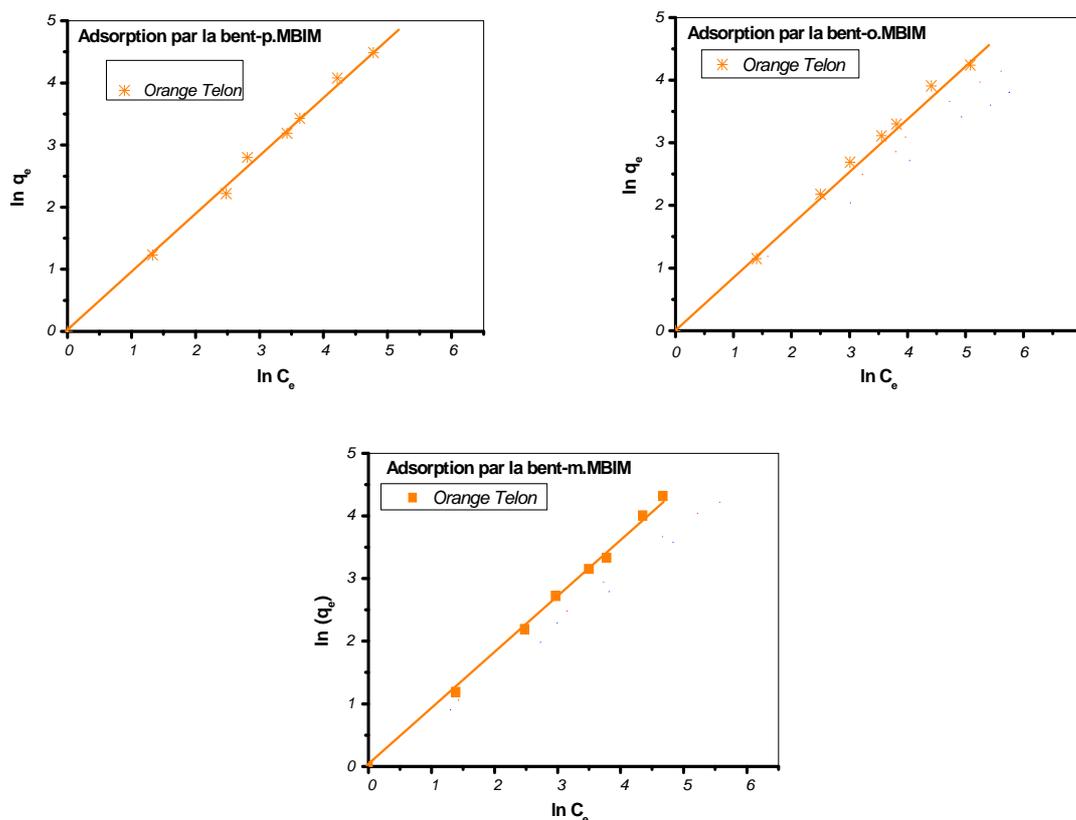


Figure 46: Model de Freundlich des isothermes d'adsorption par les bentonites modifiées

Tableau 17: Les constantes de Freundlich pour l'adsorption par les bentonites modifiées

Colorant	Bentonite–p.TPhPMB			Bentonite–o.TPhPMB			Bentonite–m.TPhPMB		
	n	K	R ²	n	K	R ²	n	K	R ²
Orange T.	0,804	1,043	0,99	0,773	0,86	0,98	0,769	0,973	0,98

D'après les valeurs des coefficients de corrélation, nous déduisons que le modèle de Freundlich peut être adéquat pour modéliser les isothermes d'adsorption de colorant sur les bentonites modifiées dans le domaine des concentrations étudié.

6. Conclusion

La bentonite s'est avérée être un matériau promoteur pour l'adsorption des colorants textiles présent dans les solutions aqueuses.

La linéarité des isothermes selon les modèles de Langmuir, Freundlich et Lagergen pour l'adsorption de colorant (Orange Têlon) sur les bentonites est satisfaisante avec des bonnes valeurs de (q_m). Cela confirme l'affinité d'adsorption de colorant sur les bentonites.

Par rapport à la bentonite sodique, l'amélioration importante des capacités d'adsorption de colorant sur les bentonites modifiées par les sels de bisimidazolium est due à l'écartement des feuillets de la bentonite.

Une différence est remarquée entre les capacités d'adsorption de colorant par les trois bentonites modifiées aux sels de bisimidazolium (ortho, méta et para), la capacité d'adsorption est meilleure avec la bentonite modifiée par le para par rapport aux bentonites modifiées par le méta et l'ortho. Les différentes orientations des cations de bisimidazolium ainsi que leurs degrés de liberté à l'intérieur des couches intercalaires ont une influence sur la capacité d'adsorption de colorant. La capacité d'adsorption augmente proportionnellement avec la distance des espacements interfeuillets de la bentonite.

CONCLUSION GENERALE

Dans cette étude, nous avons montré qu'il était possible de préparer, à partir d'une bentonite sodique, des matrices adsorbantes hydrophobes et organophiles.

➤ L'intercalation de la bentonite sodique par des sels d'imidazolium nous a permis de préparer des bentonites pontées avec des espacements basaux entre 17 à 20 Å.

➤ L'intercalation obtenue par l'utilisation de para- imidazolium est plus importante par rapport à celle obtenues par les molécules de méta et de l'ortho-imidazolium. Cette différence peut être expliquée par la taille des molécules et leur mode d'arrangement dans les galeries de la bentonite.

➤ La géométrie et le volume de la molécule intercalée influent directement sur l'écartement des feuillets de la bentonite. Plus le volume de la molécule est grand, plus l'intercalation est importante et plus la diffusion des produits dans les couches intercalaires est profonde.

➤ L'analyse thermique des bentonites modifiées montre, une perte de poids très importante entre 300 et 500°C. Cette perte est due à la décomposition des cations organiques intercalés dans la bentonite. Pour des températures inférieures à 200°C, l'eau de désorption dans la surface des bentonites modifiées est plus petite par rapport à celui de la bentonite sodique; cela est dû à l'atmosphère organique des couches intercalaires de la bentonite suite au traitement par les sels organiques.

L'étude du comportement de cette nouvelle génération de matériaux dans l'adsorption de l'Orange Téton (colorant acide hydrosoluble), nous a permis de tirer un certain nombre de renseignements.

➤ Par rapport à la bentonite sodique, l'amélioration importante des capacités d'adsorption de colorant sur les bentonites modifiées est due à l'écartement des feuillets de la bentonite.

➤ La capacité d'adsorption est meilleure avec la bentonite modifiée par le para imidazolium par rapport aux bentonites modifiées par le méta et l'ortho. Les différentes orientations des cations organiques ainsi que leurs degrés de liberté à l'intérieur des couches intercalaires ont une influence sur la capacité d'adsorption du colorant. La capacité d'adsorption augmente proportionnellement avec la distance des espacements interfeuillets de la bentonite.

Enfin, cette étude se voulait une source importante d'informations sur les bentonites pontées. Plusieurs données de caractérisation et d'application ont été générées mais la complexité du sujet laisse la voie libre à une poursuite des travaux.

Références bibliographique :

- [1] Chauvel A., Monnier G., Sur la signification générale de l'analyse granulométrique en pédologie ; examen des problèmes posés par la caractérisation de la structure de certains sols tropicaux. C. R. Acad. Sci. 264, série D, 1969-1972 (1967).
- [2] Grim R. E., Clay Mineralogy. Mc Gram – Hill series in geology (1953).
- [3] Caillère S., Hénin S., Rautureau M., Minéralogie des argiles. Edition Masson, Tome 1 et 2, p. 184 (1982).
- [4] Jozja N., étude de matériaux argileux albanais : Caractérisation multi-échelle d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité. Thèse de doctorat de l'université d'Orléans (2003).
- [5] Viallis-Terrisse H., Interaction des silicates de calcium hydratés, principaux constituants du ciment avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les Argiles. Thèse de doctorat de l'université de Bourgogne (2000).
- [6] Deribere M., Esme A., La Bentonite. Dunod, Edition 2 (1943).
- [7] Deribere M., Esme A., La Bentonite / Les argiles colloïdales et leurs emplois. Ed. Dunod, (1941).
- [8] Abdelouahab C., Ait Amar H., Obretenov T.Z. et Gaid A., Physicochemical and structural characteristics of some bentonitic clays for north-western Algeria. Analysis, 16, 292-299 (1988).
- [9] Alain Meunier., Argiles. Edition scientifique GB (2002).
- [10] Adams J.M. and Evans S., Determination of cation-exchange capacity (layer charge) of small quantities of clay minerals by nephelometry. Edward Davies chemical laboratories, university college of Wales, Aberystwyth, Dyfed, SY23NE, U.K. (24 April (1978)).
- [11] Kim S.J., Sorption mechanism of U (VI) on a reference montmorillonite: Binding to the internal and external surfaces. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. Vol. 250 (1), 55-62 (2001).
- [12] Hyun S. P. ET coll., Sorption mechanism of U (VI) on a reference montmorillonite: Binding to the internal and external surfaces. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. Vol. 250 (1), 55-62 (2001).
- [13] Kraepiel L. ET coll., A model for metal adsorption on montmorillonite. Journal of colloid and interface science. 210, 43-54 (1999).
- [14] Touret O., Pons C.H., Tessier D., Tardy Y., Etude de la répartition de l'eau dans des argiles saturées Mg^{2+} aux fortes teneurs en eau. Clay Minerals 25, 217-233 (1990).

- [15] Luckham P.F., Rossi S., Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Adv. Colloid Interface Sci.* 82, 43–92 (1999).
- [16] Jozja N., Etude de matériaux argileux Albanais : Caractérisation multi-échelle d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité. Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans (2003).
- [17] Pons C.H., Mise en évidence des relations entre la texture et la structure dans les systèmes eau-smectites par diffusion aux petits angles du rayonnement synchrotron. Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans (1980).
- [18] Bérend I., Mécanismes d'hydratation des montmorillonites homoioniques pour des pressions relatives inférieures à 0.95. Thèse d'Université (Institut National Polytechnique de Lorraine) (1991).
- [19] Le Pluart L., Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite: Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux. Thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2002).
- [20] Ben Rhaiem H., Tessier D., Pons C.H., Comportement hydrique et évolution structurale et texturale des montmorillonites au cours d'un cycle de dessiccation-humectation. Cas des montmorillonites calciques. *Clay Minerals* 21, 9–29 (1986).
- [21] Faisandier K., Pons C.H., Thomas F., Structural organization of Na- and K-montmorillonite suspensions response to osmotic and thermal stresses. *Clays and Clay Minerals* 46, 636–648 (1998).
- [22] Fripiat J.J., Servais A., Leonard A., Etude de l'adsorption des amines par la montmorillonite. *Bull. Soc. Chim. France*, 617–644 (1962).
- [23] Bereket G., Arog A.Z., Ozel M.Z., Removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II) and Zn(II) from aqueous solutions by adsorption on bentonite. *J. Colloid Interface Sci.* 187, 3, 38–343 (1997).
- [24] Encyclopédie UNIVERSALIS. Les colorants (2003).
- [25] Shore J., 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).
- [26] DEPA (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azodyes (2000).
- [27] Bauer C., Jacques P., Kalt A., *Photochem. Photobiol. A: chem.* 140, 87-92 (2001).
- [28] Capon M., Courilleu V., Valette C., *Chimie des couleurs et des odeurs*, Nantes, Culture et technique (1999).

- [29] Moncada S., Palmer R.M., Higgs E.A., *Pharmacol. Rev.* 43, 109–142 (1991).
- [30] Colin A., *Chimie organique*. Tome 2 éditions Paris (1970).
- [31] Nestmann E.R., Douglas G.R., Matula T.I., Grant C.E., Kowbel D.J., *Cancer Res.* 39, 4412-4417 (1979)
- [32] Weber W.J., Vanvliet B.M., In: *Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase*, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire 1.
- [33] Tragneg U.K., Suiclan M.T., *Water Res.* 23, 267-273 (1989).
- [34] Perrin R., Scharef J.P., *Chimie industrielle*. Tome 2. Edition Masson Paris (1995).
- [35] Wallace T.R., *Biological Treatment of a Synthetic Dye Water and an Industrial Textile Wastewater Containing Azo Dye Compounds*. Thèse MASTER de génie des sciences de l'environnement, Faculté de Virginie, Institut Polytechnique Juin (2001).
- [36] Lemonnier M.L et Viguier M., *Les textiles et leurs entretiens*. Edition Jaques Lanore (1978).
- [37] Stolte M., Vieth M., *Acta Endosc.* 31 (2), 125–130 (2001).
- [38] Barclay S., Buckley C., *Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production*, The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, For the south African. Water Research Commission, 1 (2000).
- [39] Kurbus T., Slokar Y.M., Le Marechal A.M., *Dyes Pigments* P 67-78 (2002).
- [40] Taylor et Jacobs (1996).
- [41] Zawlotzki Guivarch E., *Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée, électro-fenton, application à la minéralisation des colorants synthétiques*, thèse de Doctorat, Université de Marne- La- Vallée (2004).
- [42] Venceslau M.C., Tom S., Simon J.J., *Environ. Technol.* 15, 917-929 (1994).
- [43] Vendevivere P. C., Bianchi R., Verstraete W., *Chem J., Technol. Biotechnol.* 72, 289-302 (1998).
- [44] Neyens E., Baeyens J., Weemaes M., De Heyder B., Hazard J., *Mat.* 98, 91-106 (2003).
- [45] Hamada K., Nishizawa M., Yoshida D., Mitsuishi M., *Dyes Pigments* 36, 313-322 (1998).
- [46] Dae Jung K., Namgoo K., Wang G.S., Seoung H.K., *Isothermal adsorption equilibrium and dynamics of binary mixture gasoline constituents on honeycomb monoliths*. *Chemical Eng. Journal* 137, 244–250 (2008).
- [47] Sharma Y.C., Weng C.H., *Removal of chromium (VI) from water and wastewater by using riverbed sand: Kinetic and equilibrium studies*. *Journal of Hazardous Materials* 142, 449–454 (2007).

- [48] Kayode O.A., Unuabonah E.I., Olu-Owolabi B.I., Kinetic and thermodynamic aspects of the adsorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} ions on tripolyphosphate modified kaolinite clay. *Chemical Eng. Journal* 136, 99–107 (2008).
- [49] Chitour C.E., *Physico-chimie des Surfaces: l'adsorption gaz-solide et liquide-solide*. Tome 2, 2^{ème} édition (2004), OPU, Alger.
- [50] Lata H., Garg V.K., Gupta R.K., Adsorptive removal of basic dye by chemically activated Parthenium biomass: equilibrium and kinetic modelling. *Desalination*, 219, 250–261 (2008).
- [51] Kim S.J., Sorption mechanism of U (VI) on a reference montmorillonite: Binding to the internal and external surfaces. *J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 250 (1), 55–62.
- [52] Arfaoui S., Frini-Srasra N., Srasra E., Modelling of the adsorption of the chromium ion by modified clays. *Desalination* 222, 474–481 (2008).
- [53] Teresa L-V, Juan M.P., Roberto G., Adsorption studies on titanium dioxide by means of Raman spectroscopy. *C. R. Chimie* 9, 806–816 (2006).
- [54] Bouras O., *Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: Synthèse et caractérisation*. Thèse de doctorat de l'Université de Limoges–France (2003).
- [55] Dantas T.C., Beltrame L.T., Neto A.A., Moura C.P., Use of microemulsions for removal of color and dyes from textile wastewater. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 79, 645–650 (2004).
- [56] Özcan A.S., Erdem B., Ozcan A., Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na–bentonite and DTMA–bentonite. *J. Colloid Interf. Sci.* 280, 44–54 (2004).
- [57] Shen Y.H., Preparation of organobentonite using non-ionic surfactants. *Chemosphere* 44, 989–995 (2001).
- [58] Sheng G., Xu S., Boyd S.A., Cosorption of organic contaminants from water by hexadecyltrimethylammonium-exchanged clays. *Water Res.* 30, 1483–1489 (1996).
- [59] Heinemann C., Müller T., Apeloig Y., Schwarz H., *J. Am. Chem. Soc.* 118, 2023 (1996).
- [60] Powder diffraction files (JCPDS) Inorganic phases, Inter. Cent. for diffraction data, USA (1987).
- [61] Hoffmann B., Dietrich C., Thomann R., Morphology and rheology of polystyrene nanocomposites based upon organoclay. *Macromol. Rapid Commun.*, 21, 57–61 (2000).
- [62] Lepluard L., *Nanocomposites epoxy/amine/ montmorillonite: Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux*. Thèse matériaux, INSA de Lyon, p. 252, (2002).
- [63] Vaia R.A., Teukolsky R.K., Giannelis E.P., Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates. *Chem. Mater.*, 6, 1017–1022 (1994).

- [64] Bouras O., thèse de doctorat, Propriétés Adsorbantes d'argiles Pontées Organophiles: Synthèse et Caractérisation, Université de Limoges, Janvier (2003).
- [65] Farmer V.C., The infrared spectra of minerals, Mineralogical Society. Monograph 4, London, p.539 (1974).
- [66] Lepluand L., Duchet J., Sautereau H. et al., Surface modification of montmorillonite for tailored interfaces in nanocomposites. *J. Adhes.*, 78, 645–662 (2002).
- [67] Lee J.Y., Lee H.K., Characterization of organobentonite used for polymer nanocomposites. *Materials Chemistry and Physics*, 85, 410–415 (2004).