

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE 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 : M^{elle} MOUAZIZ Soumia

Thème

**Préparation et Caractérisation des bentonites
modifiées par des sels de Bis-imidazolium –
Application à l'adsorption du bleu Telon.**

Soutenu à Tlemcen, le 14 / 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. Belhouche 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

A mes très chers parents Allal et Djaouida qui ont toujours été là pour moi, et qui m'ont donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance. J'espère qu'ils trouveront dans ce travail toute ma reconnaissance et tout mon amour.

A mes chers deuxième parents Faiza et Mohammed El Amine qui m'ont très bien accueillis dans leur maison comme leur fille.

A tous ceux qui me sont chers :

Mes sœurs Lamia, Meriem ainsi que leur époux,

Très particulièrement à Zineb.

A mes grands parents.

A chaque cousins et cousines.

A Fayçal.

A tous mes amis et mes collègues (Soumia, Wahiba, Mohammed et Medard).

REMERCIEMENT

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

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.

SOMMAIRE

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

PARTIE THEORIQUE**Partie A : ARGILES**

I. Généralités sur les bentonites.....	3
1. Introduction.....	3
a) Structure des argiles.....	6
b) Classification des argiles.....	6
2. Principaux types d'argile.....	11
3. Smectites.....	11
a) Description de la structure feuilletée et des substitutions possibles.....	14
4. Les bentonites.....	14
4.1. Qu'est ce que la bentonite ?.....	14
4.2. Origine de la bentonite.....	14
4.3. Structure et composition.....	15
4.4. L'utilisation de la bentonite.....	15
5. Propriétés des argiles.....	16
II. ARGILES PONTEE	16
1. Généralités.....	16
2. Famille des complexes organo-argileux.....	17
3. Famille des complexes inorgano-organo-argileux.....	20

Partie B : ADSORPTION

I. Introduction.....	22
1. Cinétique d'adsorption.....	23
2. Thermodynamique d'adsorption.....	23
3. Isotherme d'adsorption.....	24
4. Modélisation de l'adsorption.....	26
a) Modèle de Freundlich	
b) Modèle de Langmuir	
II. L'adsorption par les argiles.....	29
1. Les différents mécanismes d'adsorption.....	29
2. Sélectivité de l'adsorption.....	30
3. Théorie des échangeurs d'ions.....	30
3.1. Capacité d'échange	30
3.2. Interaction des cations avec l'argile	31

Partie C : COLORANTS TEXTILES

1. Généralités.....	33
2. Classes de colorants textiles.....	34
3. Elimination des colorants textiles par les Argiles.....	37

PARTIE EXPERIMENTALE

1. Synthèses des sels de bisimidazolium	41
1.1. Les réactifs utilisés pour les synthèses	41
1.2. Mode opératoire général	41
1.3. Technique d'analyse des sels organiques	41
2. Préparation des adsorbants	42
2.1. Composition de la bentonite	42
2.2. Préparation de la bentonite	42
2.3. Modification des bentonites	44
2.4. Caractérisation des Organo-bentonite	44
3. Adsorption des colorants	45
3.1. Colorant textile utilisé	45
3.2. Réalisation des adsorptions	45
3.3. Dosage des solutions	46

RESULTATS ET INTERPRETATIONS

I. Synthèses des sels de bisimidazolium

1. Introduction	48
2. Mode opératoire général	48
3. Schémas des réactions	48
4. Caractérisations des différents produits de synthèses	49

II. Préparations des bentonites intercalées par les bisimidazolium

1. Prélèvement et préparation de l'échantillon	54
2. Préparation des bentonites pontées	58
3. Caractérisation des complexes Organo-bentonite	60
3.1. Diffraction des rayons (D-RX)	60
3.2. Caractérisation par Infrarouge	62
3.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)	66

III. Application à l'adsorption du Bleu Telon

1. Détermination de λ_{\max}	70
2. Vérification de la loi de Beer-Lambert	71
3. Adsorption de colorant par la bentonite sodique	71
3.1. Cinétiques d'adsorption de colorant	71
3.2. Détermination de la constante de vitesse	72
3.3. Constantes de vitesse à partir de l'équation de Lagergen.....	74
3.4. Les isothermes d'adsorption	74

IV. Adsorption des colorants par les bentonites modifiées

1. Cinétique d'adsorption	78
2. Les isothermes d'adsorption	78
3. Modélisation des isothermes d'adsorption	81

CONCLUSION GENERALE	85
----------------------------------	-----------

Références bibliographiques

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

Introduction générale

La pollution des eaux et sols, accidentellement ou volontairement, par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, colorants,...) ou agricole (pesticides, engrais,...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale.

Les composés aromatiques en général, qui ont une toxicité certaine, sont considérés aujourd'hui comme des micropolluants cancérogènes et dangereux même lorsqu'ils existent sous forme de traces. De leur côté, les eaux résiduaires des industries textiles sont, elles aussi, chargées de nombreux micropolluants organiques, notamment certains détergents et colorants. Ces derniers sont souvent utilisés en excès pour améliorer la teinture et de ce fait les eaux de rejet se trouvent fortement concentrées en colorants dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables.

Les procédés classiques de purification ont montré leurs limites; la coagulation-floculation-décantation ne permet pas un abattement suffisant de ces composés.

La réduction de cette micropollution organique par adsorption sur charbon actif (CA) est restée pendant longtemps et jusqu'à ce jour la méthode la plus utilisée et la plus efficace. Bien que le CA présente de nombreux avantages (fort pouvoir adsorbant dû essentiellement à sa grande surface spécifique), la remise en cause de la pré-oxydation chimique par le chlore ainsi que le coût engendré par la régénération périodique des matériaux ont conduit, depuis les années 1980, de nombreux laboratoires de différents horizons à s'intéresser à la recherche de nouveaux adsorbants à base de matériaux naturels.

De nos jours, une nouvelle famille de solides microporeux à porosité contrôlée semblable aux zéolites, appelés communément argiles pontées ou argiles à piliers (AP) est très largement étudiée par de nombreux chercheurs de différents horizons pour des applications variées dont notamment l'adsorption et la catalyse. De nombreux travaux rapportent des informations sur les différentes méthodes de synthèse et de caractérisation de ces argiles.

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. L'idée de départ, dans une première étape, était de modifier la structure de la montmorillonite en intercalant des cations organiques dans le volume interlamellaire afin d'espacer le plus possible les feuillets du minéral argileux, puis donner un caractère hydrophobe et organophile au

matériau en fixant par co-adsorption certaines molécules tensioactives cationiques. Il est admis aujourd'hui, du point de vue économique, que les bentonites organophiles reviennent moins chères que les charbons actifs et des travaux antérieurs ont montré le fort potentiel de cette nouvelle génération de matériaux adsorbants.

Notre travail est articulé autour de deux grandes parties :

- La première partie concerne la préparation de nouvelles bentonites modifiées par intercalation de sels organiques (bis-imidazolium) dans l'espace interfeuille de la bentonite.
- La deuxième partie du travail concerne l'application des bentonites préparées dans l'adsorption d'un colorant textile acides hydrosolubles (bleu Telon).

Partie A : ARGILES

I. GENERALITES SUR LES BENTONITES

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 ($\leq 2\mu\text{m}$) qui représentent les individus cristallins (phase minérale pure), appelés minéraux argileux responsables de ses propriétés telles que le gonflement, la plasticité, et les propriétés d'adsorption [1].

1.1. Classification et structure des minéraux argileux

a) Structure des argiles :

Les argiles sont des phyllosilicates d'aluminium hydratés [2]. Les argiles ont une organisation complexe, la description suivante va de la structure de base à la texture des argiles et concerne:

- Couches
- Feuilletés
- Particules élémentaires
- Cristallites

❖ Les couches d'éléments :

Les couches d'éléments sont composées de tétraèdres (Fig. 1) ou d'octaèdres (Fig. 2). La couche tétraédrique est composée de tétraèdres Si^{4+} entourés de quatre anions O^{-2} aux sommets (Fig. 1).

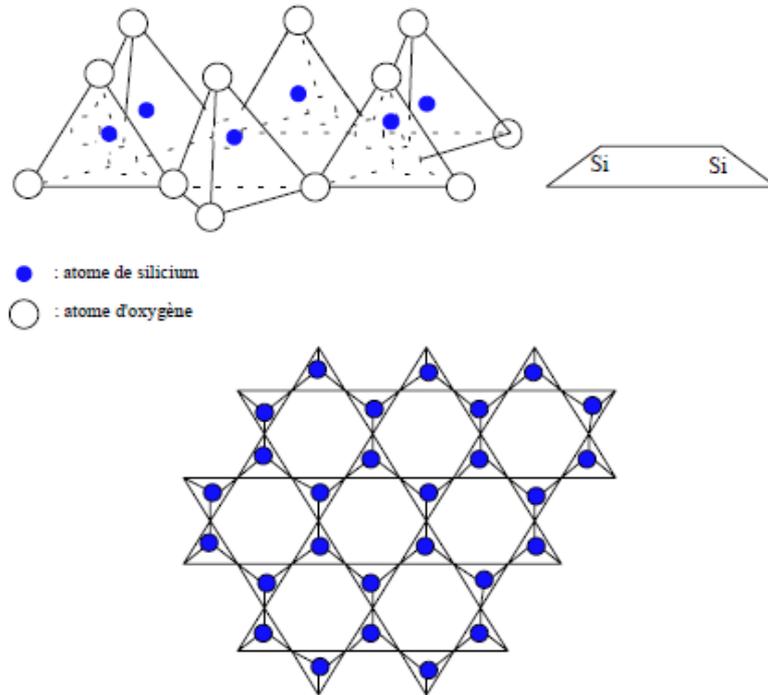


Fig. 1. Couche tétraédrique

La couche octaédrique est constituée d' Al^{3+} , généralement, entourés de six hydroxyles OH (Fig. 2).

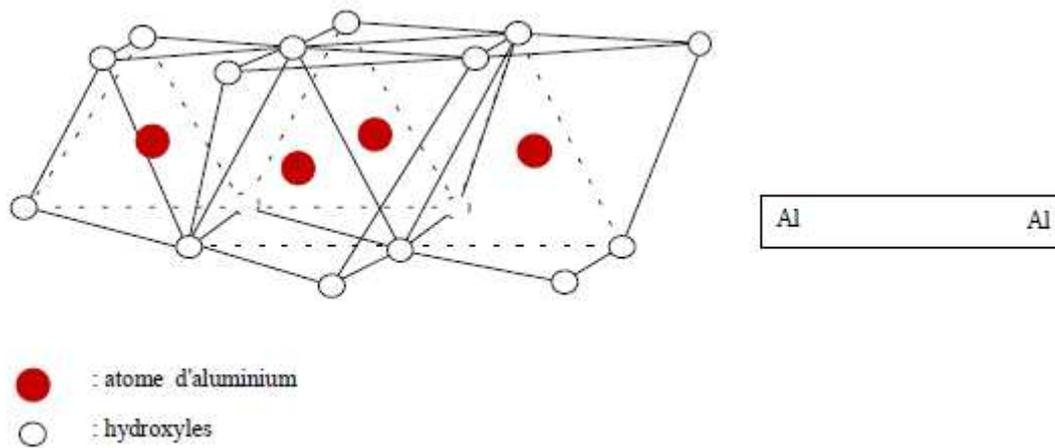


Fig. 2. Couche octaédrique

❖ **Les feuillets élémentaires :**

- On distingue 2 types de feuillets élémentaires

Les minéraux argileux sont classés en deux familles [2] :

Les feuillets 1/1 formés d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (Fig. 3) (kaolinite).



Fig. 3. Schéma du feuillet 1/1

Les feuillets 2/1 formés d'une couche octaédrique entourée de deux couches tétraédriques (Fig. 4). Illites, smectites, interstratifiés, chlorite.

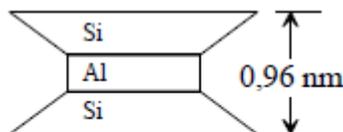


Fig. 4. Schéma du feuillet 2/1

Les liaisons entre les couches composant les feuillets sont très rigides.

❖ **Particules élémentaires :**

Les particules élémentaires sont constituées par un empilement de feuillets élémentaires.

❖ **Cristallite ou tactoïde :**

Les cristallites ou agrégats ou tactoïdes sont composés de plusieurs particules.

❖ **Texture :**

Les cristallites s'organisent en unités morphologiques. On peut distinguer par exemple des structures floculées, bord –face et des structures dispersées face-face. (Fig. 5).

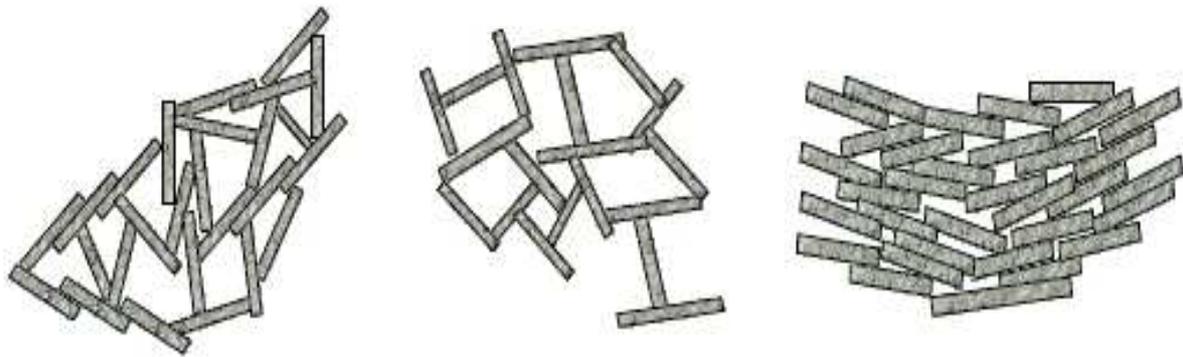


Fig. 5. Texture des argiles

b) 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 [3] :

❖ Minéraux à 7 Å

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å.

❖ Minéraux à 10 Å

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å.

❖ Minéraux à 14 Å

Le feuillet est constitué par l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires. Son épaisseur est d'environ 14 Å.

❖ Minéraux Interstratifiés

L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

2. Principaux types d'argile

Parmi les deux cents types d'argile on rencontrera dans les travaux liés à la géotechnique essentiellement les argiles monominérales suivantes : la kaolinite, l'illite et la montmorillonite [2].

2.1. Kaolinite

La kaolinite ne présente aucune substitution isomorphique, les charges disponibles pour la fixation de cations hydratés ne se trouvant qu'en bordure des feuillets élémentaires. Le diamètre de la particule est de l'ordre de $1\mu\text{m}$

Le feuillet élémentaire est 1/1, la particule élémentaire comporte quelques dizaines de feuillets (Fig. 6).

N'ayant pas de substitution isomorphique les **liaisons** entre feuillets sont **très stables**.

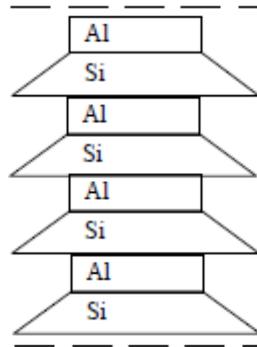


Fig. 6. Kaolin d'Arvor d'après Fourati (1999)

2.2. Illite

Le feuillet élémentaire est 2/1.

Dans les couches tétraédriques un cation Si^{4+} sur quatre est remplacé par un cation Al^{3+} . Le déficit de charge qui en résulte est compensé par des ions potassiums K^+ anhydres situés entre les feuillets.

Le potassium situé entre les feuillets compense les charges internes et bloque toute hydratation et expansion foliaire (Fig. 7).

La **particule primaire** d'illite comporte une dizaine de feuillets qui lui donne une largeur de $0,3 \mu\text{m}$ et une épaisseur de 10 nm .

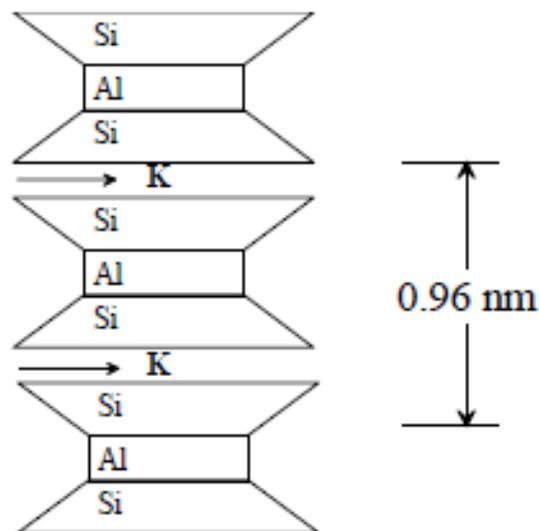


Fig. 7. Structure de l'Illite

2.3. Montmorillonite

Le feuillet élémentaire est 2/1.

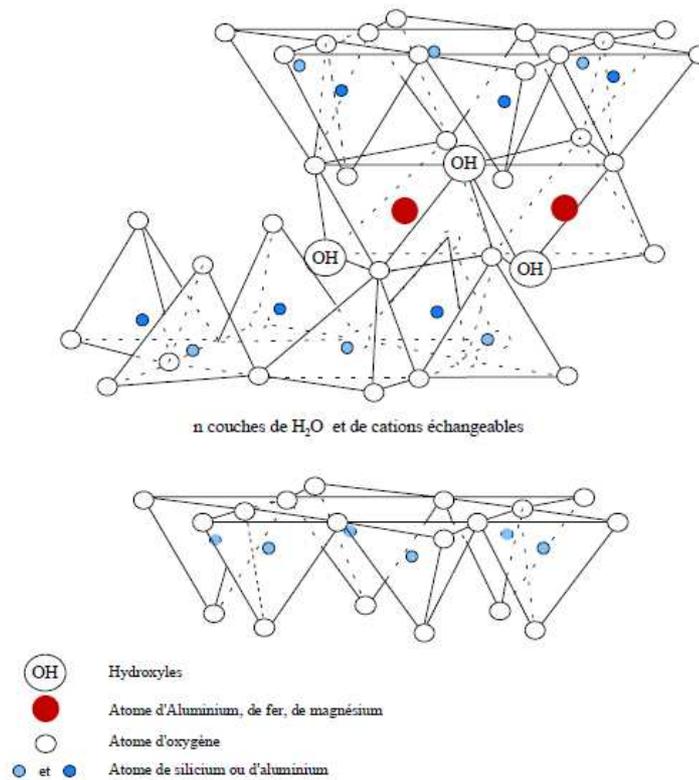


Fig. 8. Structure de la montmorillonite

Pour la montmorillonite, le déficit de charge interne aux feuillets est provoqué par des substitutions de cations Al^{+3} en couche octaédrique par des cations Mg^{+2} . Ce déficit de charge qui en résulte est compensé par des cations hydratés échangeables localisés entre les feuillets (Fig. 8). L'épaisseur des feuillets dépendra de l'état d'hydratation.

Le nombre de feuillets dépend des paramètres minéralogiques, la nature des cations échangeables et la concentration en sels de la solution. L'unité morphologique est un assemblage bord à bord de particules primaires qui constituent des rubans plus ou moins chiffonnés.

Le mécanisme de l'hydratation est dominé dans les montmorillonites par la porosité inter agrégats et la porosité interparticulaire (Fig. 8).

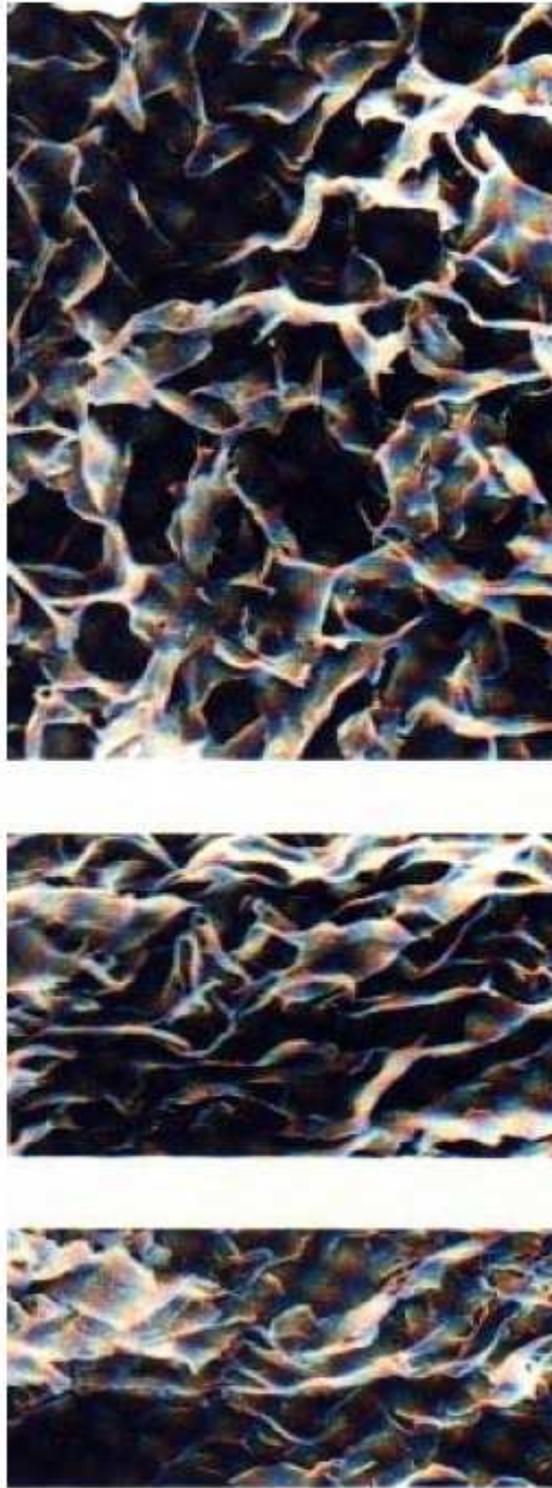


Fig. 8. Clichés pris au MEB de la structure de la montmorillonite

Le tableau 1 : synthétise et compare les caractéristiques de ces trois argiles [2].

Type d'argile	Feuillets Elémentaires	Nombre de feuillets par particule	Dimensions d'une particule	
			largeur en μm	épaisseur en μm
<i>Kaolinite</i>		100-150	1	0,1
<i>Illite</i>		10	0,3	0,01
<i>Montmorillonite (Na)</i>		1	0,1	0,001

3. Smectites

Les smectites sont des phases pures ("minéraux argileux") couramment rencontrées dans les matériaux argileux [4,5]. Leur structure va maintenant être présentée, en relation avec leurs propriétés d'adsorption d'ions. Il existe une autre catégorie de minéraux argileux, de structure très proche de celle des smectites, et possédant également des propriétés d'échange d'ions intéressantes dans le cadre de cette étude : ce sont les illites, qui feront également l'objet d'une brève description.

a) Description de la structure feuilletée et des substitutions possibles

❖ Composition des feuillets [6]

Les smectites sont composées de particules plates d'un diamètre 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 du type "jeu de cartes" (Fig. 9).

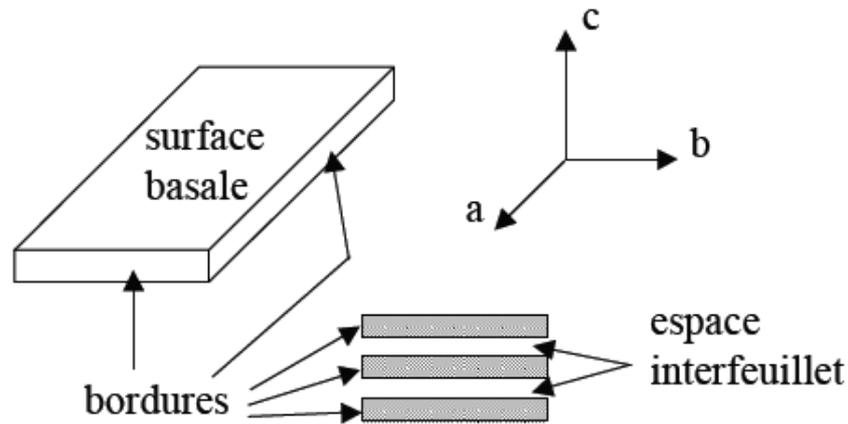


Fig. 9. Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces interfeuillets.

Les feuillets des smectites sont constitués d'une couche octaédrique (essentiellement aluminium ou magnésium) emprisonnée entre deux couches de silice en coordination tétraédrique (structure dite T.O.T. ou 2:1). L'épaisseur totale du feuillet et de l'espace interfeuille associé est d'environ 14 Å.

Cependant, ces minéraux argileux ont la capacité de gonfler en présence d'eau, comme nous le verrons plus loin, et cette épaisseur est alors par conséquent susceptible d'augmenter.

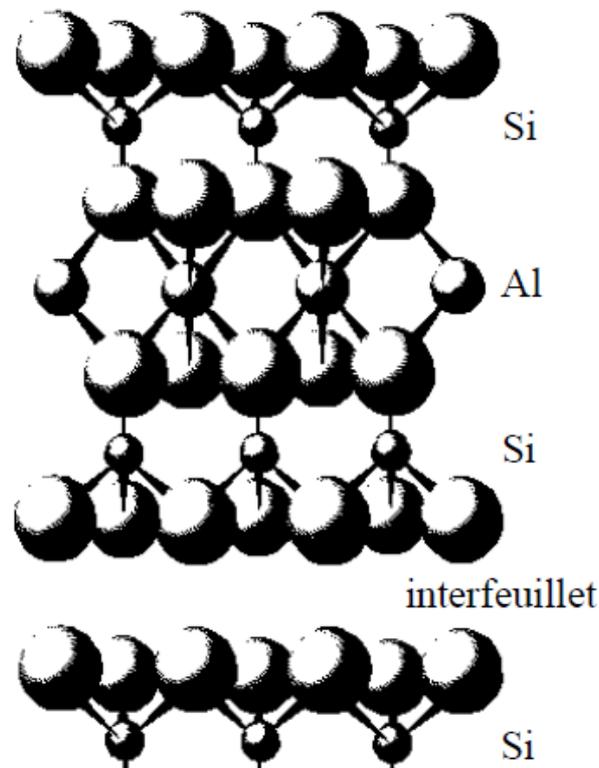


Fig. 10. Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une smectite.

❖ **Existence d'une charge de surface**

Les études électrocinétiques menées sur les smectites indiquent que pour tout pH supérieur à 2 ou 3, celles-ci portent une charge négative à leur surface, neutralisée par des cations dits "compensateurs". La principale origine de cette charge de surface provient de substitutions isomorphiques au sein du réseau cristallin, résultant du remplacement des cations métalliques du réseau par des cations de même taille mais de charge inférieure. Cette charge négative est couramment notée charge structurale permanente [7] (σ_0) et se situe aux alentours de $7.10^{-3} \text{ e}/\text{\AA}^2$.

❖ **Compensation de la charge de surface**

La charge négative des particules argileuses est compensée par l'adsorption de cations, essentiellement le sodium et le calcium dans le cas des smectites. Ces contre ions sont localisés sur les surfaces externes des particules ainsi qu'entre les feuillets unitaires. Ces cations peuvent être échangés par d'autres cations présents dans le système et on peut ainsi définir une capacité d'échange cationique pour un échantillon donné. Cette capacité d'échange cationique dépendant du pH de la solution, elle est en général mesurée à pH neutre, ce qui permet une comparaison fiable des différentes données expérimentales [8].

Le tableau ci dessous présente la surface spécifique et C.E.C de quelques minéraux argileux.

Tableau 2 : Surface spécifique et C.E.C de quelques minéraux argileux [Morel, 1996]

Minéral	Surface interne ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Surface externe ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Surface totale ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	C.E.C (m éq /100g)
Kaolinite	0	10-30	10-30	5-15
Illite	20-55	80-120	100-175	10-40
Smectites	600-700	80	700-800	80-150
Vermiculite	700	40-70	760	100-150
Chlorite	-	100-175	100-175	10-40

4. Les bentonites

4. 1. Qu'est ce que la bentonite ?

Les bentonites sont des silicates d'alumine hydratés appartenant au groupe des Montmorillonites de formule brute :



- R = Mg, Fe, Mn, Zn, Ni

- Ce (cations échangeables) = Ca, Na, Mg.

La bentonite est une argile douée de propriétés de surface (caractère, affinité pour l'eau, capacité d'adsorption de composés électropositifs,...).

Les caractéristiques physico-chimiques, les propriétés clarifiantes de bentonites d'origines diverses firent l'objet de nombreuses études.

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes (Abdelouhab et al, 1988) [9].

4. 2. Origine de la bentonite

Les bentonites sont des argiles d'origine volcanique, constituées principalement de montmorillonite; l'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75 % de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France). La bentonite est une dénomination de la montmorillonite. Les bentonites découvertes dès 1888 contiennent au moins 75% de montmorillonite [10].

4. 3. Structure et composition

Sous sa forme brute naturelle, la bentonite est une roche tendre ayant à peu près la consistance du kaolin, c'est à dire friable, onctueuse au toucher, sa teinte est blanche, grise ou légèrement teinte de jaune. Elle provient de la dévitrification des couches volcaniques sous l'influence des eaux à réaction alcaline ou acide. En plus de la montmorillonite, cette terre

peut contenir d'autres minéraux argileux (kaolinite, illite,...) ainsi que des impuretés sous forme de gypses, de carbonates,...etc.

4. 4. L'utilisation de la bentonite

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie). Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes,..., etc.).

La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage.

Pour de nombreuses applications techniques, les bentonites brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation (activation). Ainsi, lors de l'activation alcaline, les bentonites calciques (les plus fréquentes) sont transformées par traitement avec de la soude en bentonites de sodium, qui se caractérisent notamment par une capacité de gonflement plus élevée. L'activation avec des acides comme l'acide chlorhydrique augmente la porosité par dissolution périphérique des smectites. Il en résulte un produit de haute capacité d'adsorption.

Elles sont utilisées pour des opérations de clarification ou de stabilisation protéique des moûts et des vins. Les bentonites fixent certaines protéines instables et permettent ainsi leur élimination. Les bentonites sont capables de fixer de la matière colorante.

5. Propriétés des argiles

Les propriétés bien particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille, la structure en feuillets et la charge négative des particules (tableau 2). Elles forment avec l'eau des solutions colloïdales qui flocculent lorsque les charges de surfaces des particules sont neutralisées par des ions. Ce phénomène est réversible : les particules retrouvent l'état dispersé lorsque les ions sont éliminés par rinçage. Les argiles fixent l'eau par adsorption à leur surface et augmentent de volume par gonflement. Elles constituent ainsi une réserve d'eau. L'argile sèche développe une tension de succion importante pour l'eau qui peut s'opposer à celle des racines des plantes. Avec adjonction croissante d'eau, la tension de succion diminue, l'ensemble eau- argile devient plastique, puis visqueux et finalement les particules d'argiles se dispersent dans l'eau en formant une solution colloïdale. L'argile imprégnée d'eau qui se dessèche se rétracte et se casse par des fentes de retrait [11].

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

- **Hydratation interne ou gonflement:**

Le caractère dipolaire des molécules d'eau a donné naissance à une ancienne théorie qui consistait à dire que la surface des argiles étant chargée négativement, les molécules d'eau s'orientaient de façon que leur extrémité positive soit dirigée vers l'argile et leur extrémité négative vers l'extérieur. Cette première couche d'eau forme alors une nouvelle surface négative ou d'autres molécules peuvent se fixer et ainsi de suite.

- **Cations échangeables et adsorption:**

Les argiles ont la propriété d'adsorber certains anions et cations et de les retenir dans un état où ils sont échangeables avec d'autres ions en solution. Dans les argiles, les cations échangeables les plus communs sont par ordre décroissant: Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ , NH_4^+ et Na^+ . Comme il a été dit précédemment dans le cas de la montmorillonite, le motif cristallin présente une charge négative au sein du feuillet par suite de la substitution d'ions Al^{3+} par des ions Mg^{2+} , en couche octaédrique, et des ions Si^{4+} par des ions Al^{3+} en couche tétraédrique. Cette charge négative est évidemment compensée par un nombre équivalent de cations. Pour des raisons de neutralisation électrique, ces cations se logent dans les espaces interfoliaires ainsi qu'à la surface des feuillets. Le cation majoritairement représenté conditionne largement les propriétés physico-chimiques des bentonites. Le dosage des cations permet donc de déterminer la nature de l'argile: sodique, calcique ou magnésienne. BLADE et BOULTON cités par MARCHAL [12] classent les bentonites en tenant compte des deux cations échangeables. Pour le Na et le Ca, ils obtiennent ainsi 4 catégories: Na, Na-Ca, Ca-Na, Ca.

II. ARGILES PONTEES

1. Généralités

Cette partie de l'étude bibliographique a pour objectif de recenser les différents travaux réalisés dans la littérature concernant la synthèse et les propriétés texturales des bentonites intercalées.

A cause de leur grande performance et surtout leurs stabilités thermiques et dans une dynamique de recherches scientifiques pluridisciplinaires, de nombreux laboratoires de recherches scientifiques de différents horizons et de différentes spécialités se sont intéressés aux argiles pontées. De nouvelles équipes et laboratoires auront de nouvelles perspectives sur les différentes méthodes de préparation des argiles pontées et surtout leur utilisation.

Le pontage des argiles 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.

Dans le domaine de l'adsorption et malgré leurs instabilités thermiques, les complexes organo-argileux (COA), hydrophobes et organophiles, ont été largement utilisés dans la dépollution des eaux contaminées par certains micropolluants organiques tels que des phénols, des pesticides, des colorants, ...

Quelques autres laboratoires ont développé une troisième catégorie de matrices adsorbantes désignées sous l'appellation "complexes organo-inorgano-argileux" (COIA) ou argiles pontées mixtes destinées essentiellement au traitement des eaux par adsorption.

Nous nous proposons de présenter en revue, une synthèse bibliographique des différents travaux effectués dans ces domaines et publiés par ordre chronologique.

2. Famille des complexes organo-argileux

Les premiers résultats publiés sur les argiles organophiles sont apparus au début des années 1960. C'est ainsi que Fripiat et col. (1962) ont utilisé des montmorillonites homoioniques sodiques, calciques et acides pour l'adsorption de certaines amines (monoamines et diamines); ils ont montré que la montmorillonite acide adsorbe davantage ces produits par rapport aux deux autres matrices [13]. Plus tard, Yariv et Heller (1970) se sont intéressés à l'adsorption de certains composés organiques cycliques (aniline, cyclohexane et amines cycliques) sur des montmorillonites [14].

A partir des années 1980, de nombreuses études (Mortland Max et col, 1986 ; Wolfe et col, 1986 ; Stockmeyer, 1991 ; Bottero et col, 1994 ; Boyd et col, 1996 et 2001 ; Sang et Dixon, 2001) sur les interactions entre plusieurs composés organiques et COA ont été réalisées en examinant plusieurs paramètres tels que la nature du tensioactif (TA) co-adsorbé, le rapport TA/argile, le pH du milieu, ... [15-21].

Tous les résultats obtenus jusqu'ici concernant les différentes interactions des COA vis-à-vis les composés organiques tels que benzène, toluène, phénol et ses dérivés chlorés, acide tannique, acide 2,4-dichlorophénoxypropionique ont montré la grande efficacité d'adsorption de ces nouveaux matériaux surtout ceux constitués d'argiles insérées par des molécules tensioactifs à longues chaînes.

Le Pluart et col. (2002) ont préparé plusieurs bentonites modifiées soit par des ions d'alkylammonium (la longueur de chaîne alkyl entre 8 et 18 carbones) ou bien par des organosilanes (différentes fonctionnalisations), dans le but d'étudier les différents paramètres régissant l'échange cationique entre la bentonite et les ions organiques, évaluer la quantité intercalée et proposer une idée sur l'organisation des ions dans les galeries de la bentonite [22].

Jock Churchman (2002) a traité la bentonite de 'Wyoming' avec différents polymères cationiques (chlorure de poly-diallyldiméthyle ammonium, polyamine, polystyrène et polyacrylamide). Les différents complexes bentonite-polymère préparés ont été testés dans l'adsorption du toluène. Les auteurs ont essayé d'expliquer la différence dans la capacité d'adsorption entre les différents complexes [23].

De leur côté Yilmaz et col. (2004) ont étudié les propriétés d'adsorption d'une bentonite modifiée organiquement par des sels d'ammonium (bromures de tétradécyletriméthyle-ammonium et d'hexadécyletriméthyle ammonium). Ils ont montré que la surface spécifique augmente après modification et que ces bentonites sont très efficaces dans l'adsorption du phénol [24].

De leur part, Akçay et col. (2004) ont étudié l'adsorption du p-chlorophénol et p-nitrophénol par une bentonite pontée organophile par un sel de dodécyle d'ammonium ; ils ont montré que la quantité adsorbée dépend de l'énergie relative de l'adsorbat-adsorbant, le solvant et l'interaction adsorbat-adsorbant [25].

Nuray Yildiz et col. (2005) ont préparé des organobentonites par le pontage des bromures d'ammonium (l'héxadécyltriméthyle et l'octadécyltriméthyle) dans la bentonite. Ils ont utilisé ces bentonites modifiées pour l'adsorption des polluants organiques comme l'acide benzoïque et l'hydroquinone [26].

Dans d'autres études, Xianjia et col. (2005) ont préparé une bentonite à piliers d'une grande surface spécifique (113,3 m²/g) et un espace interfoliaire de 19,8 Å dans le but de l'appliquer dans l'adsorption de l'acide humique (une capacité d'adsorption importante de 537 mg/g a été obtenue en milieu acide) [27].

Dans des études plus récentes, Sarah Richards et col. (2007) ont étudié l'adsorption du phénol par des bentonites modifiées, la modification des bentonites a été faite par les sels d'ammoniums d'héxadécyltriméthyle et de phényltriméthyle [28].

Majid et col. (2007) ont réalisé la fluorination de la bentonite par HPF_6 comme réactif, la réaction résultante est la fluorination de l'aluminium des sites octaédriques par des oxydes de fluore, cette modification influe considérablement les caractéristiques de la surface de la bentonite comme la surface spécifique, la porosité et la dimension des particules [29].

Dans un travail récent de Suguna Lakshmi et col. (2007), la bentonite a été modifiée avec l'héxadécyl-ammonium, l'héxadécyl-phosphonium et le triphénylphosphonium dans le but de synthétiser de nouveaux bentonites/époxy-nanocomposites. Les bentonites modifiées par les phosphoniums ont montré des propriétés de résistance thermique intéressantes par rapport aux bentonites modifiées par les ammoniums [30].

Dans un autre travail, Uribe Calderon et col. (2007) ont effectuée la modification de la bentonite par plusieurs sels de phosphonium et ils ont évalué l'effet de la composition chimique et la masse moléculaire des sels de phosphonium sur la stabilité thermique et la distance réticulaire des bentonites. Les bentonites modifiées par les phosphoniums ont montré une stabilité thermique importante par rapport aux bentonites modifiées par des sels ammoniums conventionnels [31].

Dans le domaine de la décoloration des effluents de l'industrie textile, El Guendi (1995), Lebek et Wardyslaw (1996), Choi et Cho. (1996) se sont intéressés de leur côté à l'adsorption de certains colorants comme le bleu basique 69 et le rouge basique 22 sur des montmorillonites et vermiculites insérées par des tensioactifs [32-34]. Globalement, ils ont constaté de fortes affinités adsorbants-adsorbats qu'ils ont attribué au caractère hydrophobe des molécules tensioactives insérées dans ces argiles.

Autres études menées par Lee et col. (2001), sur le traitement des eaux polluées par trois colorants (violet cibacète "VC", orange "OR" et rouge phénolique "RP") par emploi de montmorillonite intercalées par des halogénures de cétylpyridinium, ont confirmé le caractère organophile de ces matrices et ont permis de classer leurs affinités d'adsorption selon la séquence suivante : $\text{VC} > \text{OR} > \text{RP}$ [35].

De leurs coté Safa Özcan et col. (2005) ont montré l'efficacité d'bentonite modifiée par le sel d'ammonium le benzyltriméthyle ammonium (BTMA) dans l'adsorption des colorants acides des effluents comme l'acide Blue 193 (AB193) [36].

Dans des études récentes, Adnan Özcan et col. (2007) ont utilisé une bentonite modifiée par le bromure de dodécyltriméthyle ammonium dans l'adsorption d'un colorant textile (Bleu

19), la capacité d'adsorption maximale atteinte été égale à 206 mg/g [37]. Boubarka et col. (2007) ont préparé une bentonite modifiée par le bromure de céthyltriméthyle, ils ont montré que la capacité d'adsorption de cette bentonite modifiée vis-à-vis du colorant de Benzopurpurin 4B (Rouge 2) augmente de 109,89 à 153,84 mg/g avec l'augmentation de la température de 20 à 60°C [38].

Pour leur part, Qihong Hu et col. (2007) ont préparé un nouveau nanocomposite adsorbant par intercalation de l'hydroxyde d'aluminium dans les couches de la bentonite, les nanocomposites préparés ont été utilisés dans l'absorption d'un colorant anionique (Jaune 2) [39].

3. Famille des complexes inorgano-organo-argileux

Les premiers travaux publiés sur l'application des complexes organo-inorgano-argileux ou argiles pontées mixtes ont montré le caractère très hydrophobe de cette nouvelle génération de matériaux adsorbants. C'est ainsi que Michot et col. (1993), Srinivasan et Fogler (1990) et Montarges et col. (1998) ont consacré leurs premières recherches essentiellement sur les tests d'adsorption de certains composés phénoliques sur des bentonites pontées à l'aluminium et co-adsorbées par des molécules tensioactives cationiques [40-42]. A travers les différents résultats obtenus, ils ont montré que la co-adsorption de toutes ces argiles pontées avec des molécules à chaînes longues augmentent l'hydrophobie de ces matériaux au même titre que les charbons actifs utilisés et que l'hydrophobie et l'organophilie augmentent avec la longueur de la chaîne hydrocarbonée.

Pour leur part, Jiang et col. (2002) ont montré qu'une montmorillonite intercalée par des polycations d'aluminium et modifiée par co-adsorption avec de l'héxadécyltriméthylammonium adsorbe beaucoup plus de phénol que les autres matrices organo- et inorgano-montmorillonites préparées [43].

Dans le même contexte Bouras et col. (2003) s'intéressaient à la synthèse et à la caractérisation de complexes organo-inorgano-montmorillonites (CIOM) ou argiles pontées mixtes : $\text{mont.-Al}_x(\text{OH})_y$ et $\text{mont.Al}_x(\text{OH})_y$ – tensioactifs cationiques [44]. Par la suite, plusieurs autres matrices selon la nature du pilier métallique Al(III), Fe(III), Ti(IV) et du tensioactifs (CTAB ou CTAC) ont été préparées et testées dans l'adsorption de certains composés phénoliques [45, 46].

Dans des études récentes, Carriazo et col. (2007) ont préparé des bentonites à piliers par la modification d'une bentonite par des solutions cationiques de poly hydroxydes (Al et Al-Ce-Fe); l'activité catalytique des bentonites préparées a été testée dans la réaction

d'oxydation du phénol [47]. De leur côté, Müjde Altunlu et col. (2007) ont étudié les propriétés d'adsorption d'une bentonite à piliers d'aluminium en utilisant comme modèle de polluants le phénol et le 2-chlorophénol. Ils ont montré que l'adsorption du phénol est plus importante lorsque les rapports $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ et $\text{Al}^{3+}/\text{bentonite}$ sont plus importants ; par contre pour l'adsorption du 2-chlorophénol ces rapports $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ et $\text{Al}^{3+}/\text{bentonite}$ n'ont aucune influence [48].

De leur part, Lihong Zhu et col. (2007) ont préparé un complexe inorgano-organo bentonite, par un pré-écartement de l'espace interfeuille de la bentonite par un ion d'hydroxyde d'aluminium puis par l'intercalation d'un alkylchlorosilane. Les différentes méthodes de caractérisation utilisées indiquent que le groupement silane peut être greffé efficacement dans les feuillets de la bentonite grâce à la liaison qu'il développe avec les OH des piliers d'hydroxyde [49].

Partie B : ADSORPTION

I. Introduction

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible [50].

Les adsorbants utilisés dans la pratique sont caractérisés par une structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Se 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 [51].

a) 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 (mg.g^{-1})

C_0 : concentration initiale (mg.L^{-1})

C_e : concentrations à l'équilibre (mg.L^{-1})

V : volume de l'adsorbat (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).

1. 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-adsorbat. La constante de vitesse est déduite à partir du modèle établi par Lagergen [52]. 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:

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

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

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

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)

2. Thermodynamique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un processus thermique [53], 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 :

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

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).

3. Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

3.1. Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées: **S** (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La (Fig. 11) illustre la forme de chaque type d'isothermes.

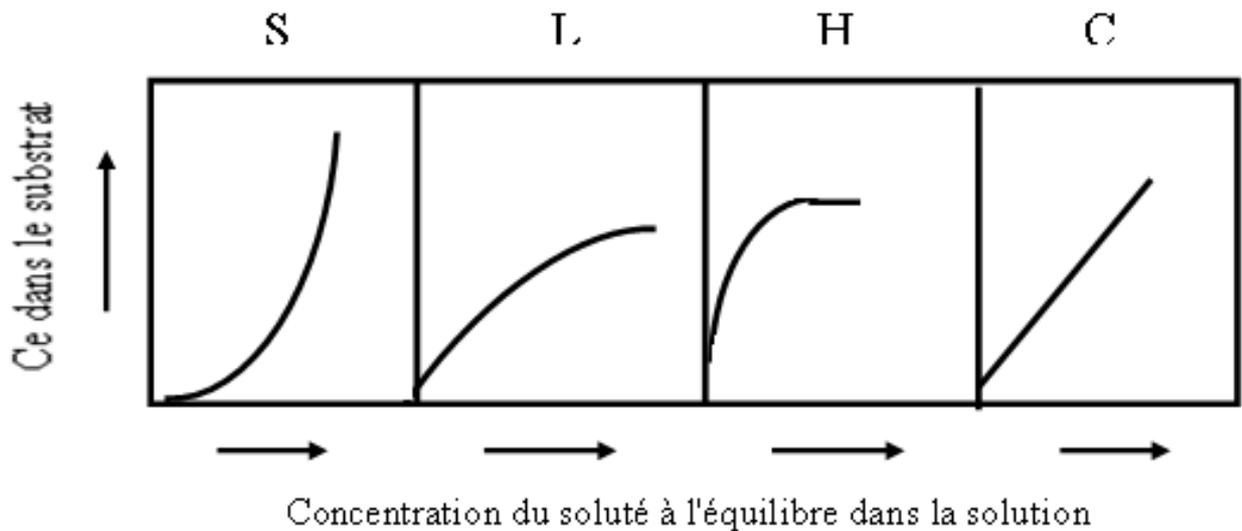


Fig. 11. Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al. [54].

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [54]:

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

i. Classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales.

ii. Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contres les autres.

Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [55].

iii. Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [55].

iv. Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [55].

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.

2. Modélisation de l'adsorption

a) Modèle de Freundlich

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

Même dans le cas où la surface peut être considérée comme homogène, l'énergie d'adsorption peut diminuer les radicaux adsorbés.

En se basant sur ces constatations, Freundlich a établi les relations suivantes:

La tension superficielle d'un corps dissout à la concentration C peut s'exprimer par la relation:

$$\sigma = \sigma_0 - \alpha C_e^{1/n} \quad (5)$$

En divisant l'équation par rapport à la concentration du corps dissout, on obtient $d\sigma/dC_e$, qu'on peut reporter dans l'équation de Gibbs qui devient:

$$\Gamma = K. (C_e / RT). \alpha. C_e^{(1/n)-1} \quad (6)$$

L'équation de Freundlich s'écrit alors:

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (7)$$

Où :

σ : tension superficielle (énergie accumulée en surface);

Γ : excès positif ou négatif de substances dissoutes fixées par unité de surface;

q_e : quantité adsorbée par gramme de solide en (mg/g);

C_e : concentration à l'équilibre en (mg/l);

K_F et **n** : paramètres de Freundlich, caractéristiques de la solution et de l'adsorbant, déterminées expérimentalement.

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

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

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \log C_e \quad (8)$$

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

b) Modèle de Langmuir

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes [Weber *et coll* , 1991] :

- l'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie;
- l'adsorption se produit en monocouche;
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface;
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption);
- le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.

L'isotherme de Langmuir est difficilement utilisable pour des systèmes naturels où l'adsorption en couche simple sur un seul type de site est rarement rencontrée.

L'isotherme est représentée par l'équation suivante [Dipa *et coll* ., 2002 ; Avom *et coll.*, 2001]:

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

Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbé, le terme (K.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'adsorbat en phase liquide :

$$q_e = q_m \cdot K \cdot C_e \quad (10)$$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, le terme (K.C_e) devient largement supérieur à 1. Cela implique que q_e tend vers q_m.

La linéarisation de l'équation (10) conduit à l'équation suivante [Demirbas *et coll* ., 2006 ; Gilles *et coll* ., 1960]

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K} \left(\frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_m} \quad (11)$$

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 .

II. L'ADSORPTION PAR LES ARGILES

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 [56].

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 [57].

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 [56].

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) [58].

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 [59].

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).

3. 2. 1. 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 [59].

3. 2. 2. Echange d'ions dans l'interfeuillet

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 [59].

Partie C : COLORANTS TEXTILES

1. Généralités

Un colorant est une substance naturelle ou synthétique, qui a la propriété de colorer durablement le support sur lequel elle est appliquée dans certaines conditions.

Ces composés sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, etc. La terminologie industrielle moderne définit un colorant comme un produit contenant un colorant organique pur avec différents additifs et agents de coupage, qui facilitent son utilisation.

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (400 à 700 nm) [60]. Cette absorbance est déterminée grâce à un spectrophotomètre qui donne l'absorbance du colorant en fonction d'une longueur d'onde.

Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure. En général, les produits utilisés comme colorant sont des composés organiques insaturés et aromatiques. Leur coloration est principalement due à la présence de groupements organiques insaturés appelés chromophores.

Les colorants doivent pouvoir pénétrer dans la matière à colorer et s'y fixer durablement. Les radicaux chimiques (les auxochromes) fixent avec efficacité le colorant souhaité sur le support. Ces radicaux sont issus des groupements NH_2 , OH , COOH , SO_3H . L'addition d'un groupe auxochrome à certains composés incolores peut leur apporter de la couleur (Fig. 12). Pour qu'un composé soit un colorant, il est nécessaire que ses molécules possèdent des groupes chromophores [61].

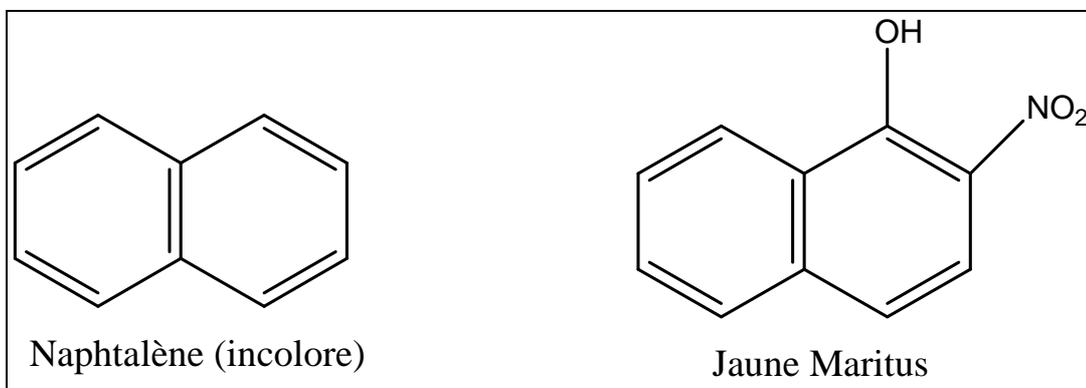


Fig. 12. Structure du Naphtalène et du Jaune Maritus

2. Classes de colorants textiles

La classification des colorants peut être faite sur la base de leur constitution chimique (colorants azoïques, anthraquinoniques, triaziniques ...) ou sur la base du domaine d'application. Pour ce dernier point, elle est liée directement à l'intérêt porté par le fabricant pour les matières colorantes. Dans cette étude, nous exposerons les colorants utilisés dans le textile [62-63].

❖ **Colorants à mordant**, qui sont solubles et qui nécessitent un traitement de mordantage pour pouvoir être fixés sur les fibres textiles par l'intermédiaires d'oxydes de certains métaux (Al, Fe, Co et Cr). Il a été constaté que le Cr est le métal le plus utilisé et que pour ces raisons on les appelle « colorants chromatables ». Ils forment aussi des complexes avec les ions métalliques par exemple par l'intermédiaire de groupe hydroxyles voisins. Un exemple de ce type de colorant est représenté en (Fig. 13).

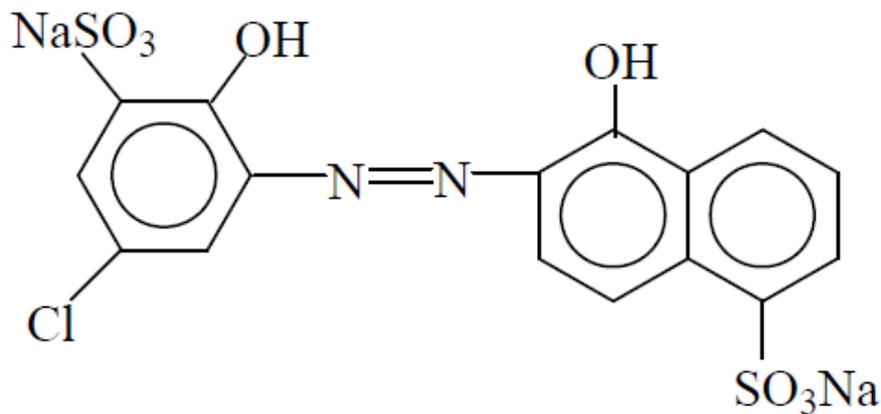


Fig. 13. Colorant C.I.mordant bleue 9

❖ **Les colorants acides**, permettent de teindre certaines fibres (polyamides par exemple) en bain acide. Ils sont constitués de chromophores (responsable de l'effet de coloration) et de groupe sulfonates qui permettent leur solubilisation dans l'eau. Cette classe de colorants est importante pour les nuances. La (Fig. 14) illustre un exemple de ce colorant.

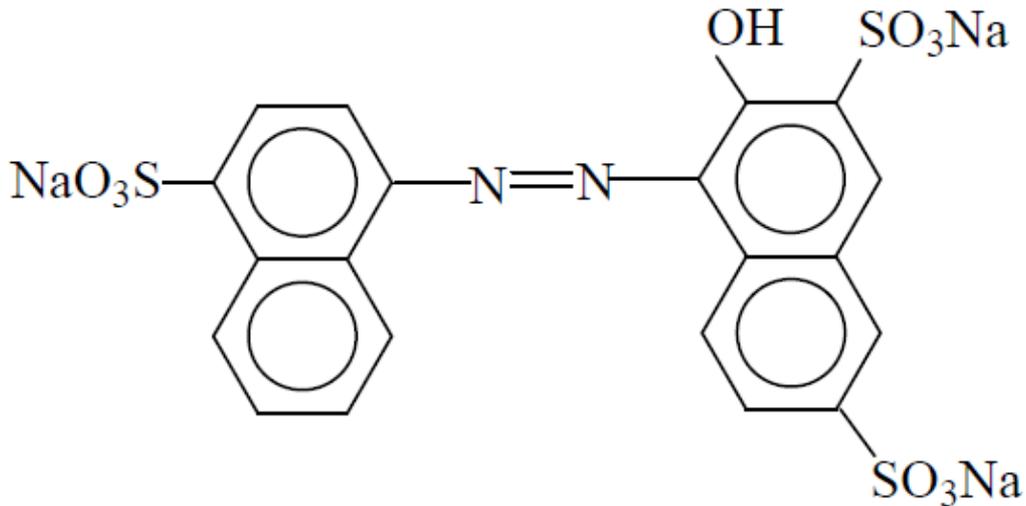


Fig. 14. Colorant C.I. Acid red 27

❖ **Les colorants directs (ou substantifs)**, sont solubles dans l'eau et qui présentent une grande affinité pour les fibres cellulosiques. Cette affinité est due à leur forme linéaire et à la coplanarité des noyaux aromatiques. Ainsi, le rouge Congo est capable de teindre directement le coton sans la participation d'aucun mordant. En outre, Ils permettent d'obtenir une grande variété de coloris et sont d'une application facile. Ils présentent néanmoins, une faible solidité au mouillé. Un exemple de structure est donné en (Fig. 15).

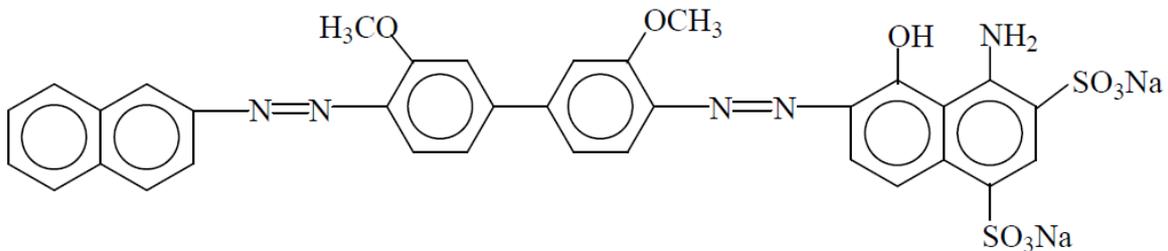


Fig. 15. Colorant CI direct Bleue 1

❖ **Les colorants cationiques (ou basiques)**, sont caractérisés par une grande vivacité des teintes. Cependant ils résistent mal à l'action de la lumière et de ce fait, ils ne peuvent pas être utilisés pour la teinture des fibres naturelles. On note qu'avec les fibres synthétiques, par exemple, les fibres acryliques, ils donnent des coloris très solides. (Un modèle de structure est représenté dans la (Fig. 16)).

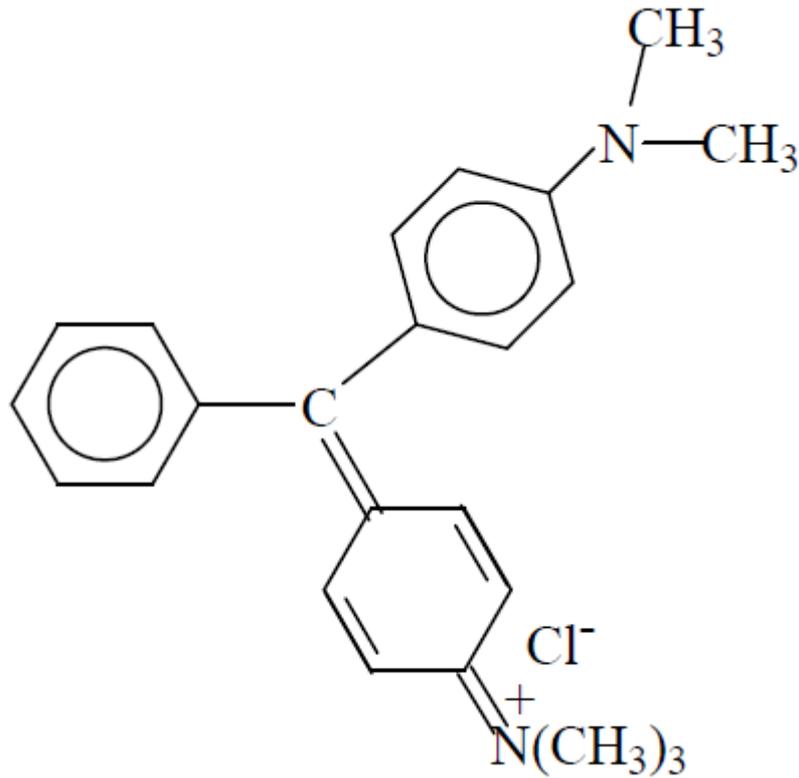


Fig. 16. Colorant CI Basic green 4

❖ **Les colorants azoïques insolubles**, sont générés à partir des réactions de diazotation-copulation. Ils permettent d'obtenir, sur fibres cellulosiques des nuances vives et résistantes [61]. Un exemple est représenté en (Fig. 17):

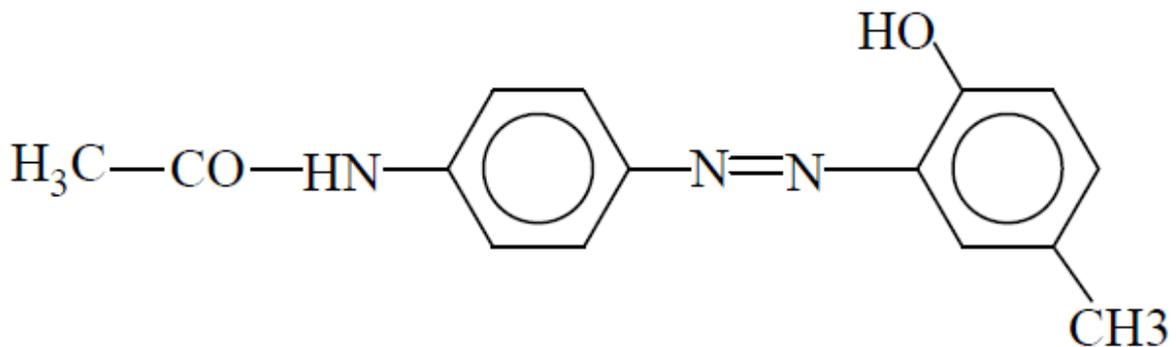


Fig. 17. Colorant CI Disperse Yellow 3

❖ **Les colorants pigmentaires**

Les pigments sont des molécules insolubles dans l'eau, très utilisés dans la coloration des peintures et des matières plastiques. Cependant, ils ne présentent aucune affinité pour les fibres textiles. Etant donné cette caractéristique, les pigments nécessitent un liant pour

pouvoir être fixés à la surface des fibres. On les trouve généralement soit, sous forme de produits minéraux (oxydes, sulfures, blanc de zinc) soit, sous forme de produits organiques. Un exemple de pigment synthétique est montré dans la (Fig. 18).

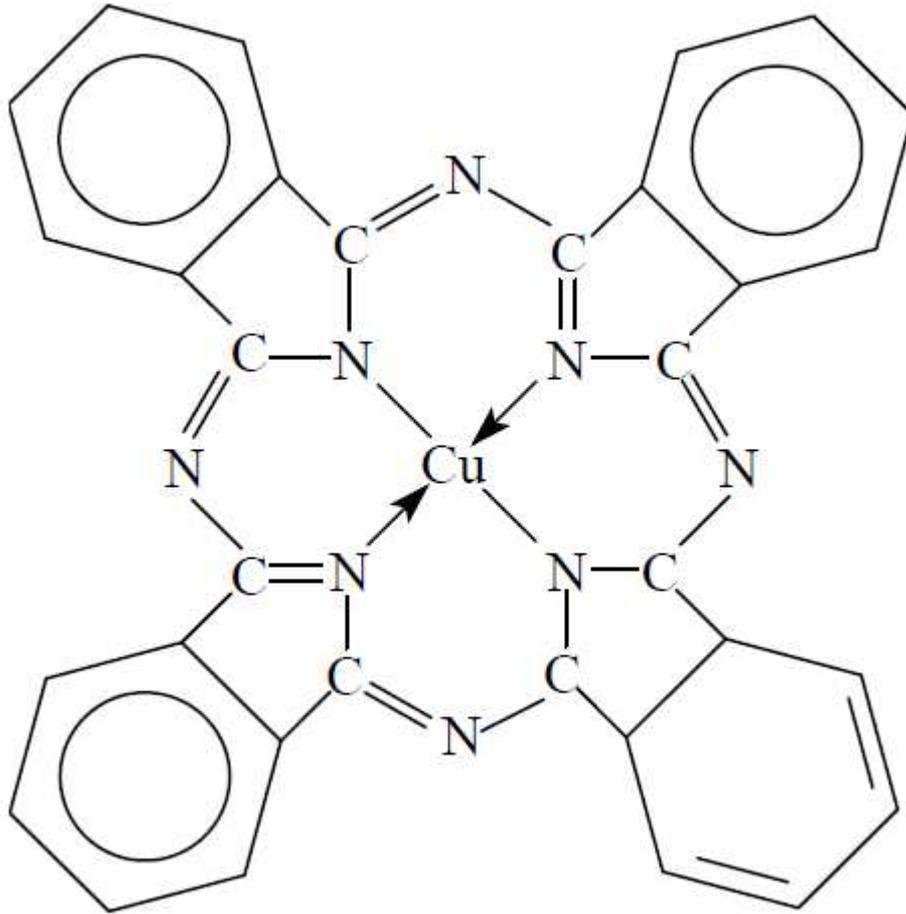


Fig. 18. Pigment synthétique

3. Elimination des colorants textiles par les Argiles

Des volumes très importants d'effluents aqueux colorés sont déchargés dans la nature par plusieurs secteurs industriels, tels que : textile, cuir, lessive, papier, caoutchouc, plastique et peintures, etc. [64]. Le versement de ces eaux colorées directement dans la nature sans traitement cause des dégâts sévères sur la vie aquatique ainsi que sur les humains car les colorants sont dans leurs majorités toxiques et ils libèrent des amines aromatiques cancérigènes [65- 67]. Donc pour le traitement des effluents, plusieurs méthodes physiques, chimiques et biologiques ont été utilisées. Cependant, ces méthodes sont très onéreuses et présentent certains inconvénients comme le coût élevé de l'opération.

Pour cela, plusieurs recherches se sont alors orientées vers des procédés de traitement de faible coût utilisant les matériaux et des déchets agricoles comme adsorbants. L'utilisation de ces adsorbants offre des avantages considérables par rapport aux méthodes traditionnelles du point de vue de l'environnement [68- 74].

Plusieurs argiles ont été donc testées pour l'adsorption des colorants :

- Les sépiolites

Özcan et col. (2006) ont réalisé une étude cinétique et thermodynamique sur l'adsorption d'un colorant acide (Bleu 193) dans une solution aqueuse par une sépiolite naturelle [66], et par une sépiolite modifiée par un sel d'ammonium [67]. Les mêmes chercheurs (2004) ont étudié dans un autre travail, l'adsorption des colorants acides par la sépiolite naturelle [76].

- Les zéolites

Armagan et col. (2003) ont étudié l'adsorption de colorants réactifs par des zéolites naturelles et modifiées [77]. De leurs parts, Armagan et col. (2004) ont établi les équilibres d'adsorption de colorants réactifs sur des zéolites [78].

Dans une autre étude, Benkli et col. (2005) ont préparé une zéolite modifiée par un sel organique pour l'appliquer dans l'adsorption de colorants réactifs [79]. Dans un autre travail, Wang et col. (2006) ont utilisé une zéolite MCM-22 pour l'adsorption d'un colorant basique en solution aqueuse [80].

- Les montmorillonites

Wang et col. (2004) ont étudié l'adsorption de colorants basiques sur la montmorillonite naturelle [81]. De son côté, Wibulswas (2004) a étudié l'adsorption du bleu de méthylène sur une montmorillonite modifiée par un sel d'ammonium [82]. Dans une autre étude, Polubesova et col. (2004) ont étudié l'adsorption de l'alizarinate par une montmorillonite sodique [83].

- Les smectites

Ogawa et col. (1996) ont étudié l'adsorption d'un colorant cyanine cationique par une smectite [84]. De leurs parts, Czimerová et col. (2004) ont étudié l'adsorption du bleu de méthylène sur une smectite [85].

Autres chercheurs ont montré que l'adsorption du violet cristallisé et du vert de malachite sur la Kaolinite est plus importante avec l'augmentation de la température. Par

contre l'adsorption du bleu de Méthylène sur l'illite est pratiquement indépendante de la température [86].

Dans un autre travail, Bikov et col. ont montré que le bleu du méthylène s'adsorbe mieux que le "rouge Congo" sur des argiles Ukraine. Ils ont montré que l'adsorption des deux colorants augmente selon de type de l'argile utilisée : kaolinite, terre décolorante ou bentonite [86].

- Les bentonites

Ozcan et al. (2004, 2005, 2006) ont étudié l'adsorption d'un colorant acide (Bleu 193) dans une solution aqueuse par une bentonite sodifiée [75], et par des bentonites modifiées organiquement par intercalation des sels d'ammonium [80]. De leurs cotés, Baskaralingam et col. (2006) ont étudié l'adsorption de colorants acides sur des bentonites modifiées par des sels d'ammonium [65].

Dans un autre travail, Hu et col. (2006) ont étudié l'adsorption d'un colorant basique (rouge) sur une bentonite naturelle [87]. De leurs cotés, Al-Asheh et col. (2003) ont étudié l'adsorption du bleu de méthylène dans une solution aqueuse par une bentonite naturelle et une bentonite active à l'acide fort [88].

Dans d'autres études, Obretenov et col. ont étudié l'adsorption du jaune chromé, bleu chromé et le rouge chromé sur des bentonites activées par des acides forts à différentes températures. Ils ont montré que la température optimale de l'activation est de 150°C pour avoir les meilleurs rendements d'adsorption. De son coté, Kacha a montré que l'adsorption des colorants suivants : vert Nylomine, jaune Supranol et rouge Foron sur la bentonite de Maghnia est favorisée dans un milieu acide [89].

Dans un autre travail, Zouighir a montré que la bentonite de Maghnia peut éliminer efficacement quelques couleurs comme (le noir de B.T.N.U, le violet Cibacete et le rose sulfacide) des eaux résiduaires issues de l'usine de teinture de l'unité SOITEX de Boufarik [86]. D'autres chercheurs ont montré que l'adsorption du bleu de méthylène diminue avec l'augmentation de valence du cation d'échange de la montmorillonite [90].

Dans une autre étude, Rahal et col. ont mesuré la capacité d'adsorption de la bentonite de Maghnia pour certains colorants : le bleu de méthylène (49,8 mg/g), l'Ecarlate Solophynil (4,8 mg/g), le jaune Kayarus (39,6 mg/g) et le bleu Astrazon (39,6 mg/g) [90].

Dans l'industrie textile, les colorants acides et réactifs sont les plus utilisés. Ces types de colorants sont des composés anioniques (chargés négativement), très solubles dans l'eau et qui

possèdent des groupements réactifs capables de former des liaisons covalentes avec les fibres textiles [91].

Dû au fait que les colorants anioniques sont chargés négativement, la surface des argiles naturelles doit être modifiée par un surfactant cationique pour avoir une bonne adsorption de ces colorants.

Par un simple échange d'ion, les cations inorganiques dans l'espace interfeuille 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 [75, 92, 93].

Partie expérimentale

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 6h.

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:

Tableau 3: Composition chimique de la bentonite naturelle de Maghnia (% en poids)

Composés	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Na ₂ O	As	PAF
% massique	62.4	17.33	1.2	3.56	0.8	0.81	0.2	0.33	0.05	13

PAF: perte au feu à 900 °C.

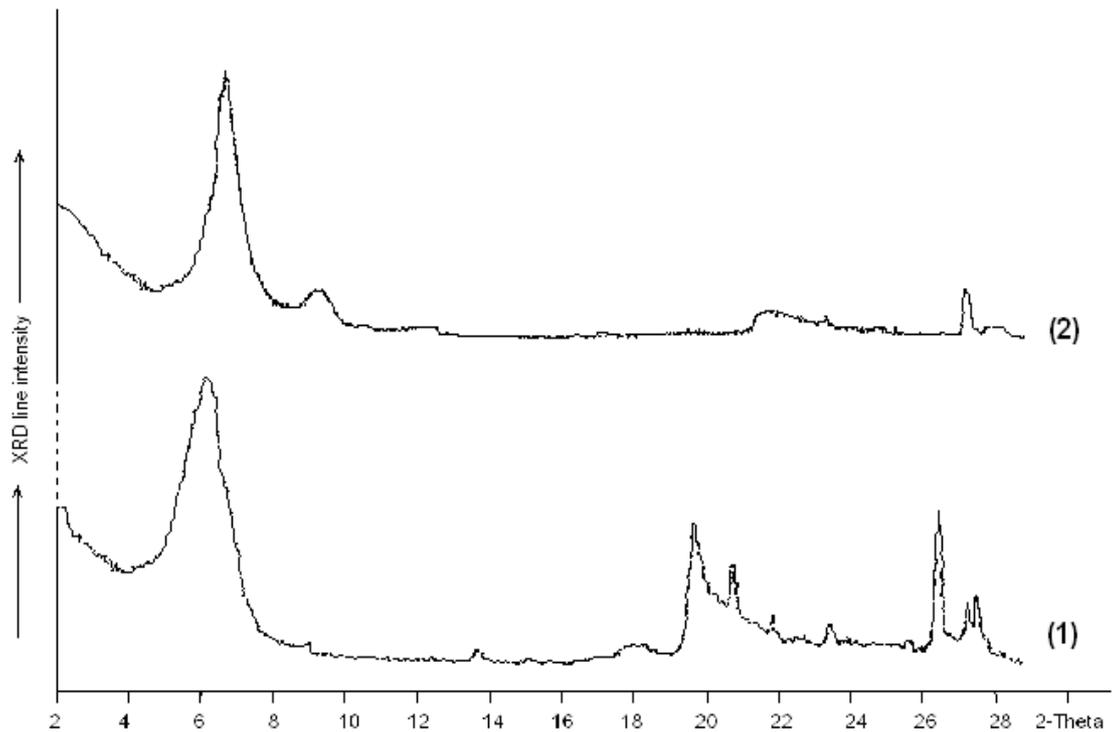
De point de vue minéralogique, l'analyse semi-quantitative par diffraction des rayons X de la bentonite naturelle a montré la présence montmorillonite en grande proportion (85 %). La composition inclut également le quartz (10 %), la cristoballite (4.0 %) et le beidellite (moins de 1 %).

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 a 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 mise sous forme sodique par échange d'ions, par contact répétés avec une solution NaCl (0.5 M). Ainsi, La fraction granulométrique de cette bentonite dont la taille des particules est inférieure à 2 μm est séparée par sédimentation, correspondant à la montmorillonite homo-ionique, sodique.

- Diffraction des rayons X (DRX)

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



**Fig. 19. 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°
- apparition de nouvelles raies masquées initialement par le quartz surtout vers $2\theta = 15^\circ$ et 17° .

Nous remarquons aussi que la distance réticulaire a subi une baisse (elle passe de $14,5 \text{ \AA}$ dans la bentonite naturelle à $12,8 \text{ \AA}$ 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.

BET :

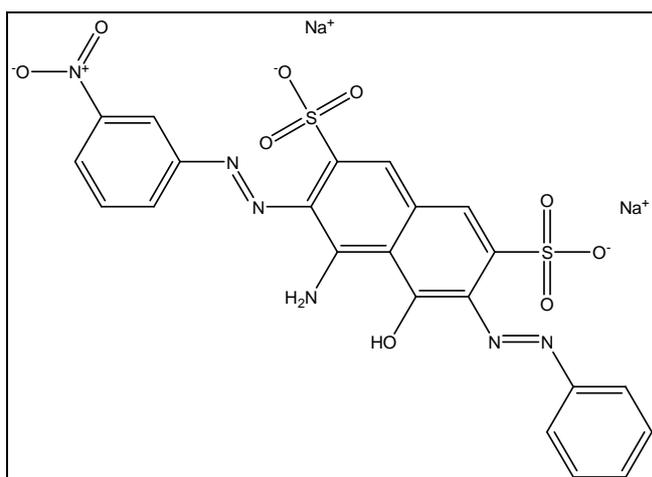
Les analyses texturales des bentonites ont été effectuées grâce à un appareil Micromeritics ASAP 2000.

3. Adsorption des colorants**3.1. Colorant textile utilisé**

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

- Le Bleu Telon (Bleu 29)

Sel disodique 4-Amino-5-Hydroxy-3-((3-Nitrophenyl)AZO)-6-(PhenylAzo)- 2,7-Naphthalene disulfonic Acide.



Formule brute : $C_{22}H_{14}N_6Na_2O_9S_2$

Masse molaire : 616,49 g/mole

Etat physique : poudre bleu

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 100 mg/l (ppm).

a) principe :

Les colorants sont des composés anioniques (chargés négativement), très solubles dans l'eau et qui possèdent des groupements réactifs capables de former des liaisons covalentes avec les fibres textiles [94]. Dû au fait que les colorants anioniques sont chargés

négativement, la surface des argiles naturelles doit être modifiée par un surfactant cationique pour avoir une bonne adsorption de ces colorants.

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 [95, 97].

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 bleu Telon (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 la 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 utilisée 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 d' :

- 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 l'appareil.

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

I. Synthèses des sels de bis-imidazolium

1. Introduction

Les sels de bis-imidazolium sont des produits organiques qui peuvent être utilisés avec succès comme précurseurs des réactifs de Wittig dans les synthèses organiques [98,99] et comme des catalyseurs très stables thermiquement dans les réactions chimiques [100].

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 6h.

- Les chlorures de bis(méthyle imidazolium)phénylenebis(méthylène)

- Mode opératoire :

On mélange (1.64 g; 20 mmol.) de 1-méthyle imidazole avec (1.748 g; 10 mmol.) de dichloro-xylène-bis(chlorométhyl)benzène 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. Schémas des réactions

Le schéma 1 indique la réaction de synthèse des sels de dichlorure phénylène bis-(méthylène) bis (1-méthyl-1H-imidazol-3-ium)

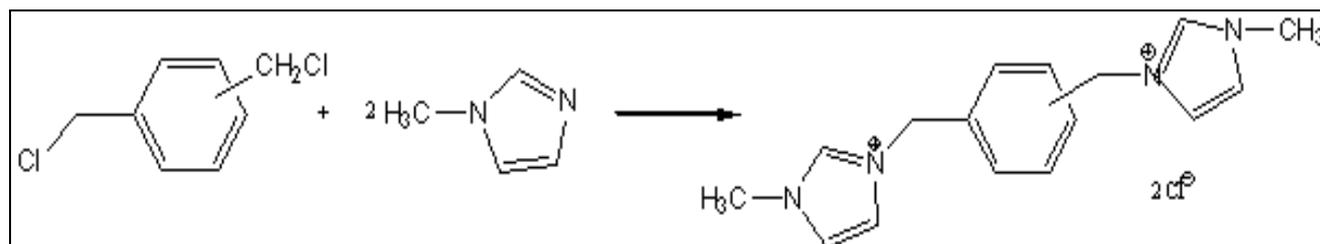
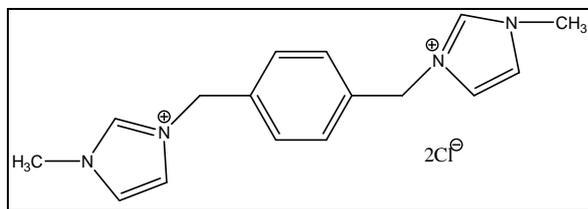


Schéma 1.

4. Caractérisations des différents produits de synthèses

Produits des synthèses:

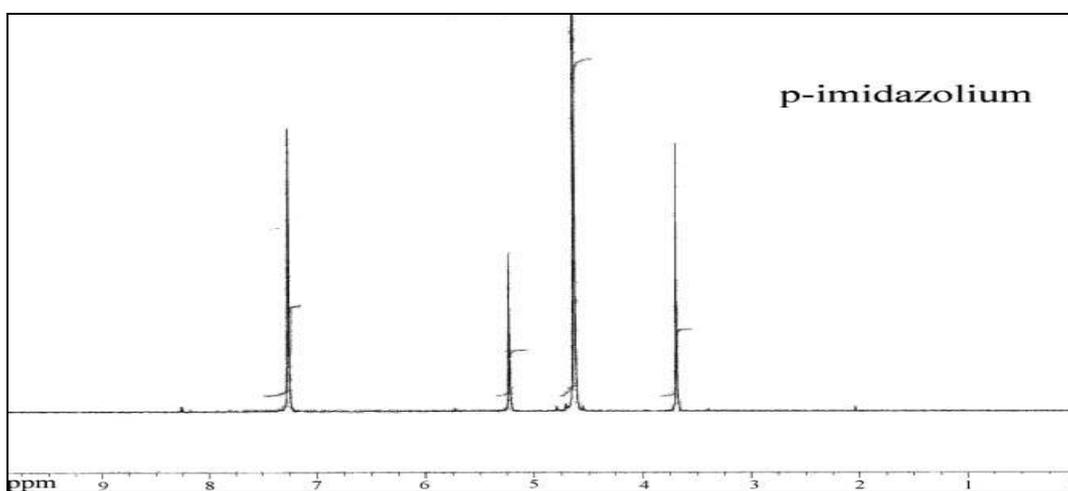
S1 : 3,3'-(1,4-phenylenebis(methylene)bis(1-methyl-1H-imidazol-3-ium))



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

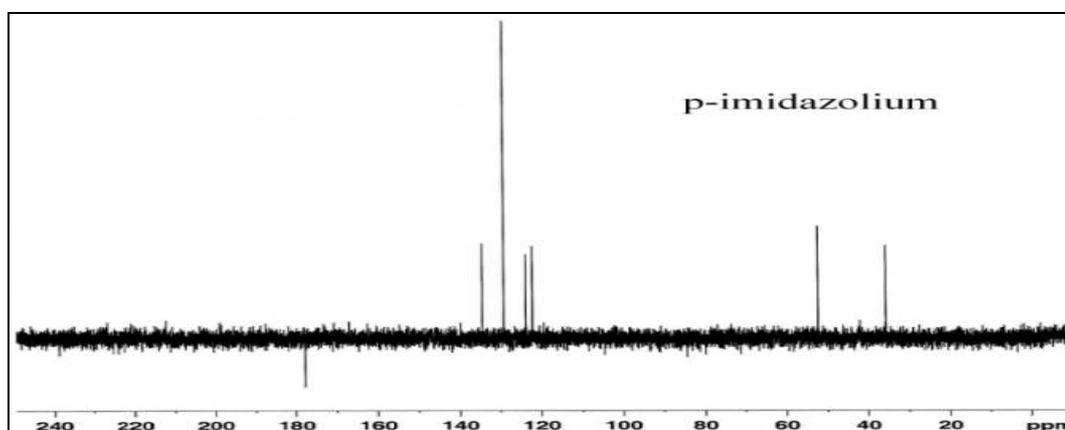
Aspect: poudre blanche, Eb : $> 280^\circ\text{C}$, Rendement : 89 %

RMN ^1H :



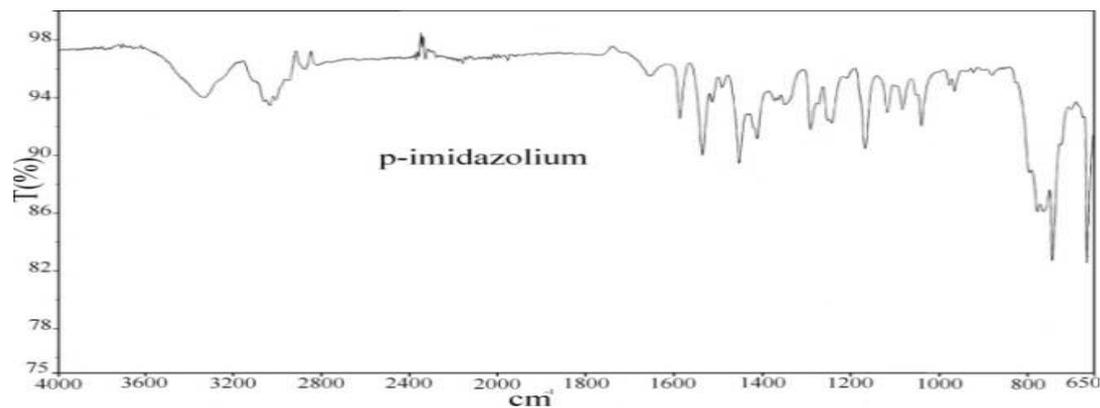
RMN ^1H (D_2O) δ_{H} (ppm): 3.68(CH_3 , 6H, d), 5.22(CH_2 , 4H, d), 7.25 (8H, m).

RMN ^{13}C :



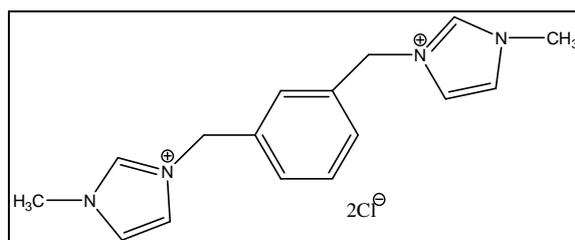
RMN ^{13}C (D_2O) δ_{C} (ppm): $2\text{C}(35.69)$, $2\text{C}(52.25)$, $4\text{C}_{\text{imd}}(122.21)$, $2\text{C}_{\text{arm}}(123.80)$, $4\text{C}_{\text{arm}}(129.23)$, $2\text{C}_{\text{imid}}(134.58)$.

FT-IR:



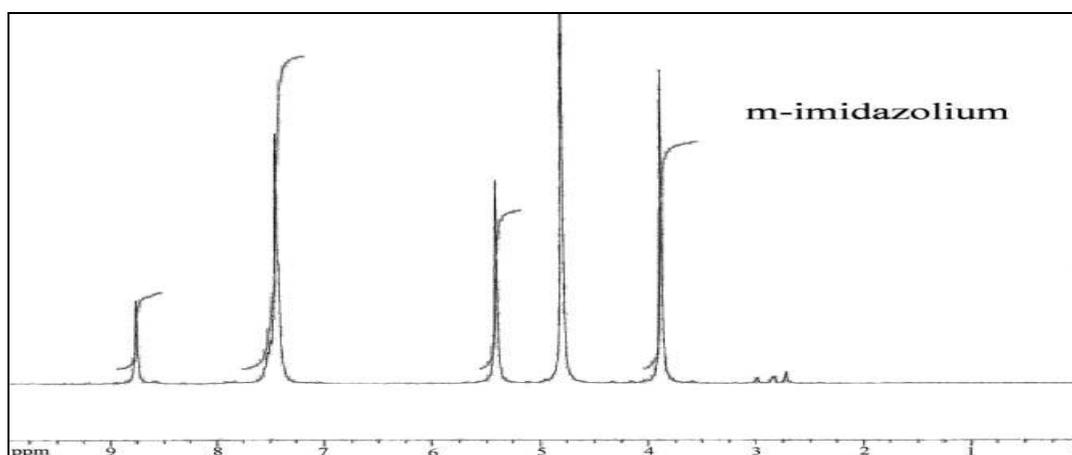
FT-IR ν (cm^{-1}): 731-856 (C-H), 1161 (C-N), 1333 (CH_3), 1450 (C= arm), 1562 (C=N).

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

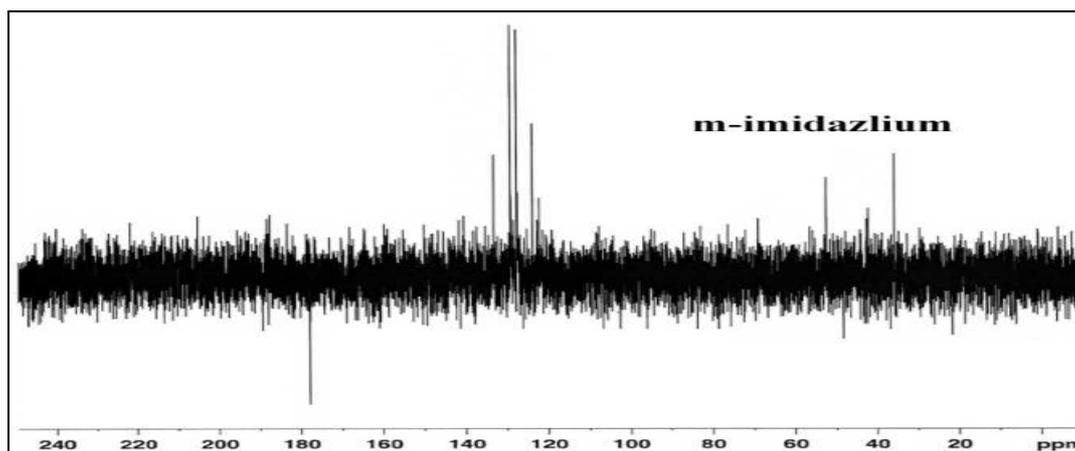


Masse molaire : $339.26 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{Cl}_2$)

Aspect: solide jaune, Eb : $> 280 \text{ }^\circ\text{C}$, Rendement: 70 %

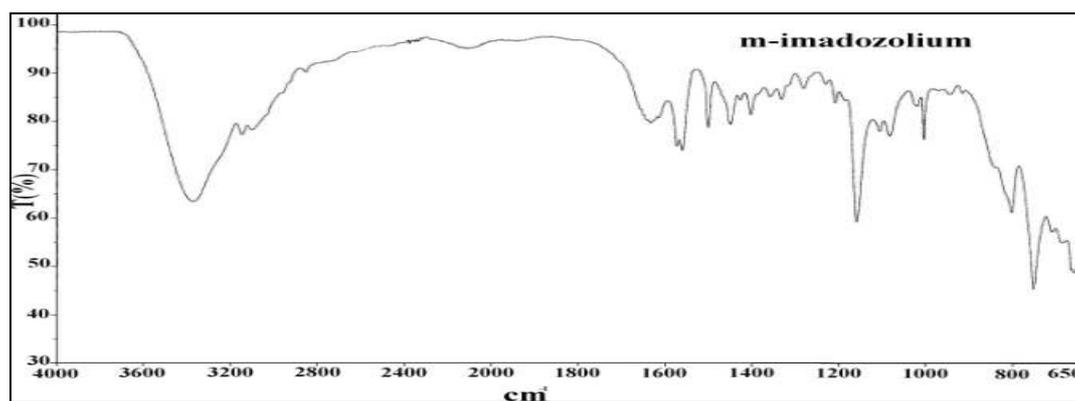
RMN ^1H :

RMN ^1H (D_2O) δ_{H} : 3.87(CH_3 , 6H, d), 5.40(CH_2 , 4H, d), 7.48 (8H, m), 8.57 (2H, s).

RMN ^{13}C :

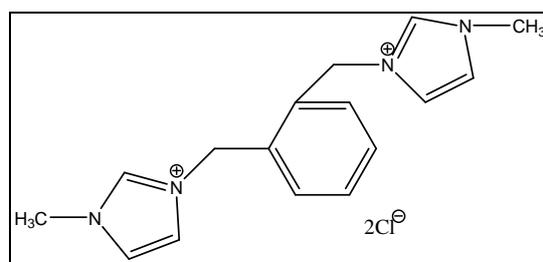
RMN ^{13}C (D_2O) δ_{C} : $2\text{C}(35.66)$, $2\text{C}(52.34)$, $4\text{C}_{\text{imd}}(122.12)$, $4\text{C}_{\text{arm}}(127.67)$, $2\text{C}_{\text{imid}}(129.15)$, $2\text{C}_{\text{arm}}(133.18)$.

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).

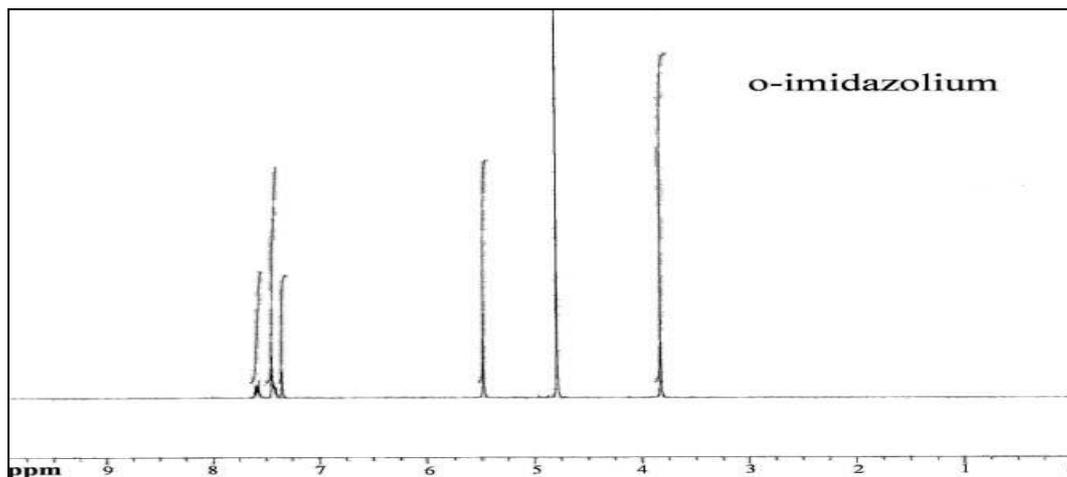
S3: 3,3'-(1,2-phenylenebis(methylene)bis(1-methyl-1H-imidazol-3-ium))



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

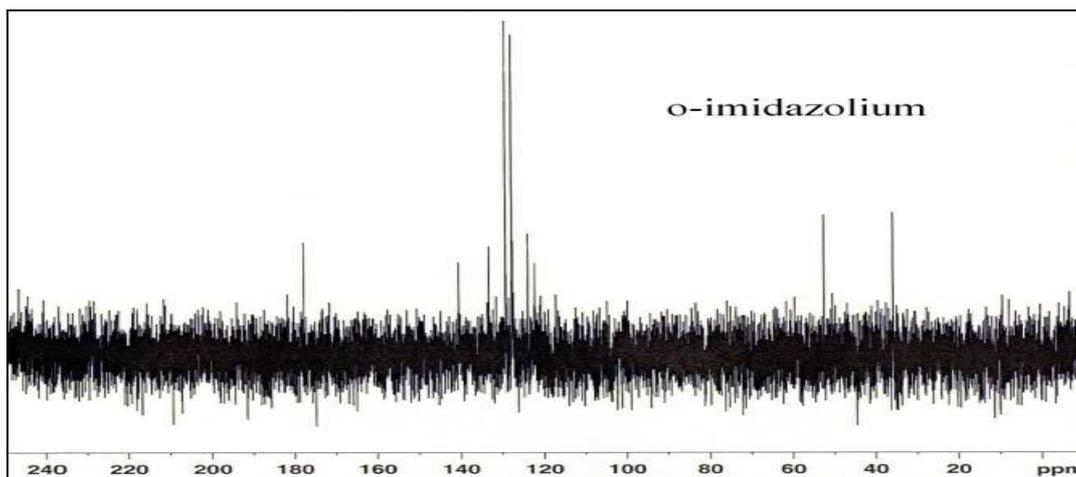
Aspect: poudre blanche, Eb : $> 280^\circ\text{C}$, Rendement: 95 %

RMN ^1H :



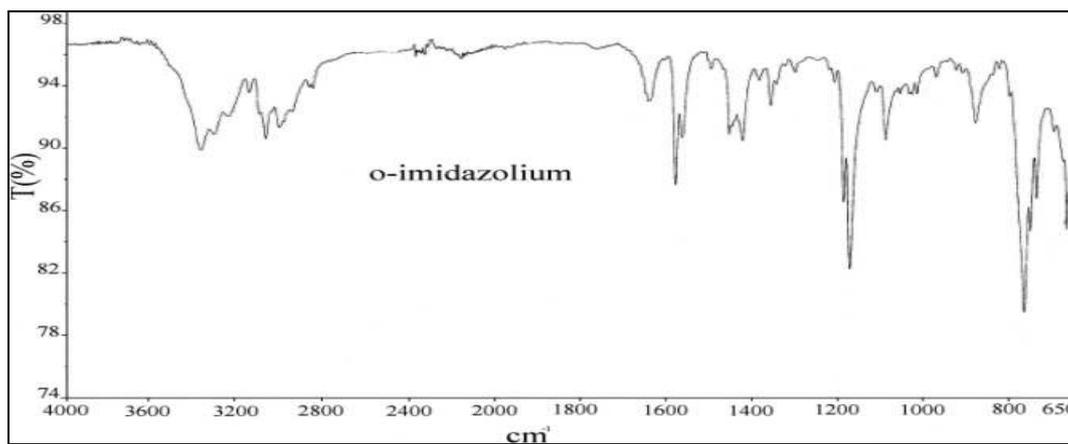
RMN ^1H (D_2O) δ_{H} : 3.82(CH_3 , 6H, d), 5.47(CH_2 , 4H, d), 7.40 (2H, d), 7.45(4H, m), 7.57(2H, m).

RMN ^{13}C :



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

FT-IR:



FT-IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 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 bis-imidazolium

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 de traitement et d'analyses. Les analyses et le traitement ont été réalisés sur un échantillon composite homogénéisé constitué de tous ces échantillons prélevés de la carrière de Roussel.

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 Fig. 20.

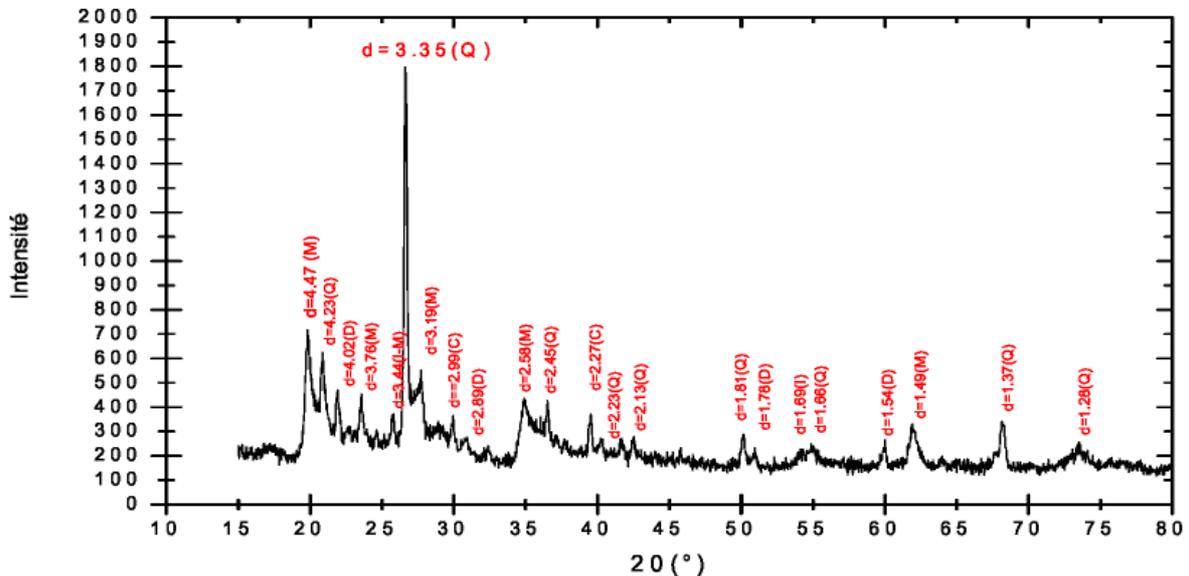


Fig. 20. Spectre de diffraction des rayons X des phases de la bentonite brute

- 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 de la bentonite.

		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
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» [101].

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

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

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 Fig. 21. 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 pores	37,32	65,72
	Surface spécifique cumulée par désorption BJH des pores	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 pores	0,088548	0,141826
	Volume des pores cumulé par désorption BJH des pores	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 $5,52 \cdot 10^{-3}$ 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.

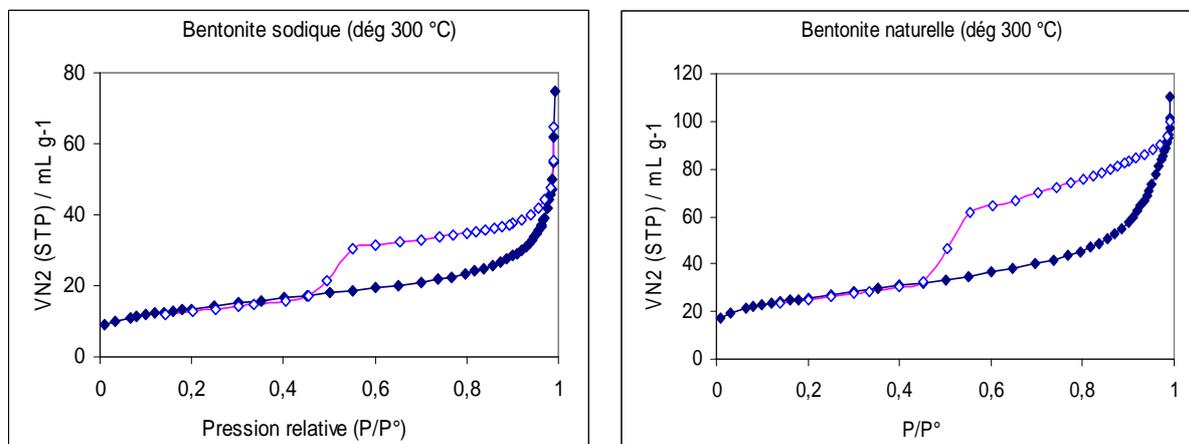


Fig. 21. Isothermes d'adsorption-désorption de la bentonite avant et après purification

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 bis-imidazolium.

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 de 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 [102–107]. Dans les travaux de Le Pluart [103], 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'espace 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 alkylammonium 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 alkylammonium 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).

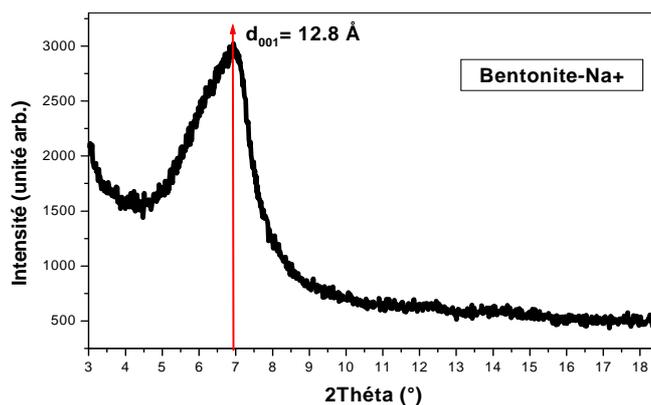


Fig. 22. DRX de la bentonite sodique

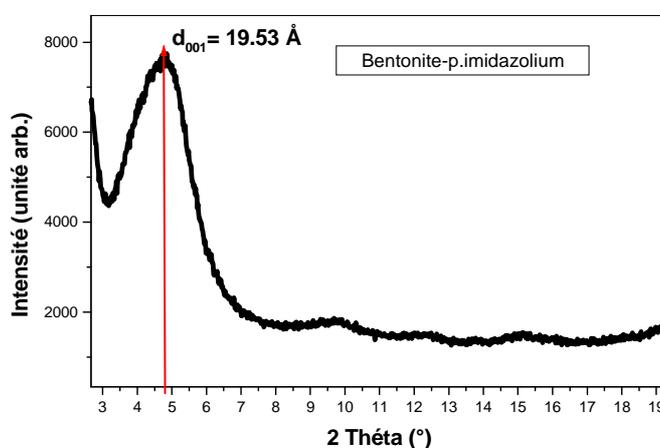


Fig. 22. DRX de la bentonite modifiée par le para-imidazolium

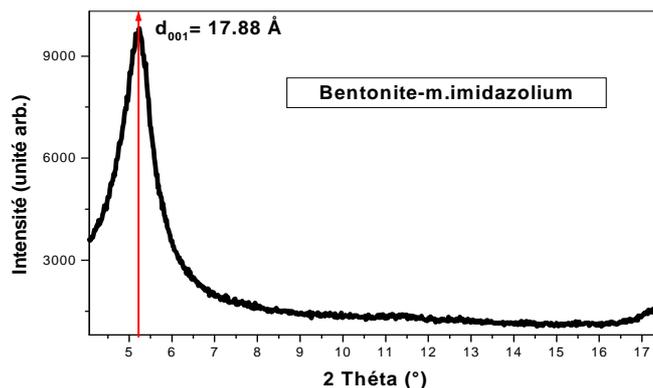


Fig. 22. DRX de la bentonite modifiée par le méta-imidazolium

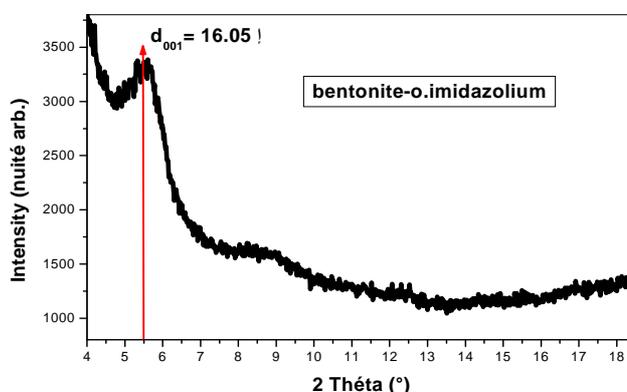


Fig. 22. DRX de la bentonite modifiée par l'ortho-imidazolium

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 bis-imidazolium est plus importante par rapport à celles obtenues par les molécules de méta bis-imidazolium et de l'ortho bis-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 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 Fig. 23. Présente le spectre infrarouge de la bentonite étudiée. On remarque la présence des bandes d'absorption de la phase argileuse et des impuretés cristallines.

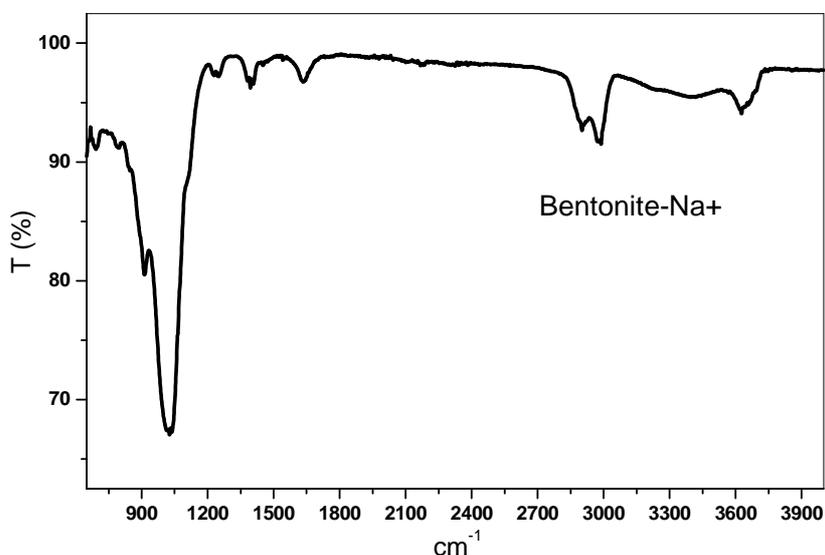


Fig. 23. Spectre IRTF de la bentonite sodique.

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 de 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, correspondents 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 (Al³⁺) 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 [108].

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

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 $815-915\text{ cm}^{-1}$, 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) ce qui montre la Fig. 24.

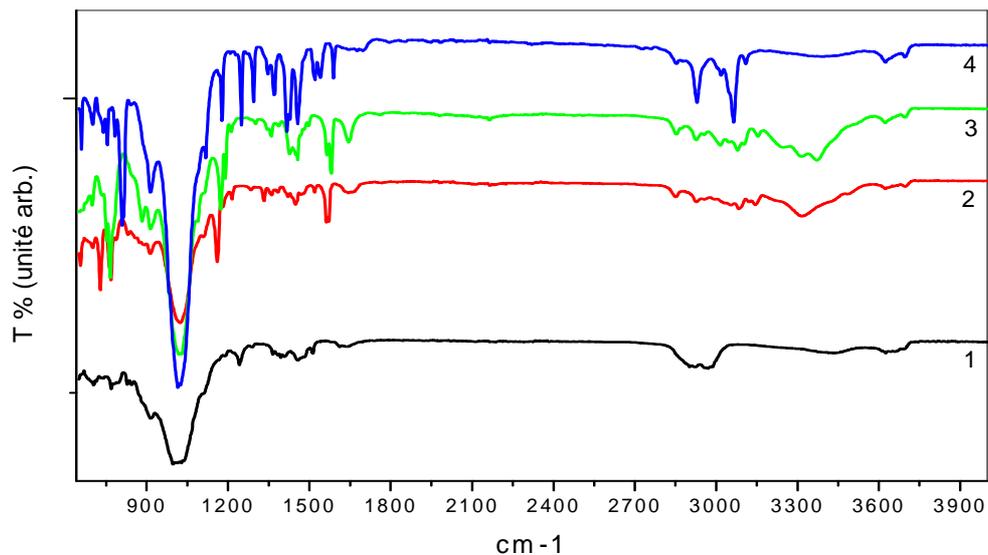


Fig. 24. 1) bentonite, 2) bent-o.MBIM, 3) bent-m.MBIM, 4) bent-p.MBIM

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 [109].

Sur la Fig. 24, 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 bis-imidazolium 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 bis-imidazolium, les pertes en poids due à la présence du produit dans la bentonite sont clairement notés. Les (Fig. 25, 26 et 27) montrent les résultats d'analyse TG de la bentonite et les bentonites modifiées.

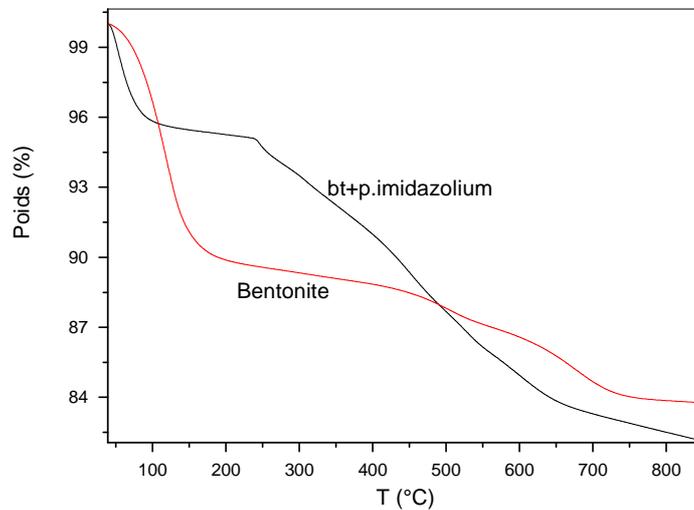


Fig. 25. ATG de la bentonite et de la bentonite modifiée par le p.MBIM

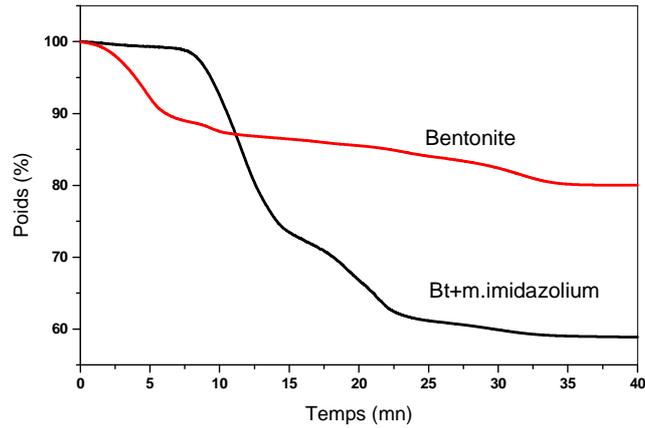


Fig. 26. ATG de la bentonite et de la bentonite modifiée par le m.MBIM

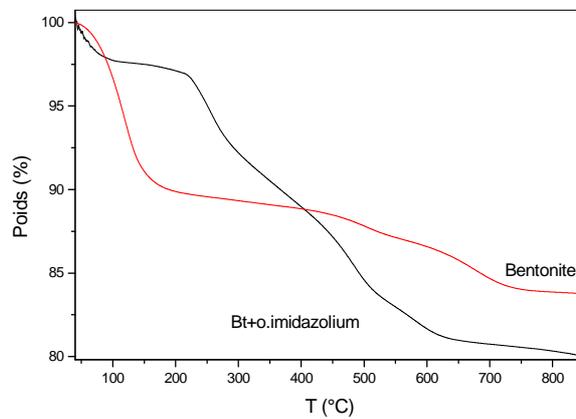


Fig. 27. ATG de la bentonite et de la bentonite modifiée par le o.MBIM

La Fig. 28, montre les résultats d'analyse TG des sels de bis-imidazolium (le para et l'ortho méthyle bis-imidazolium).

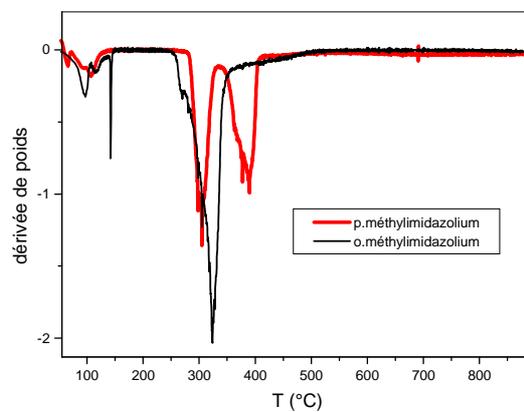


Fig. 28. ATD des sels de bis-imidazolium

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 bis-imidazolium, 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 l'o.MBIM-bentonite est plus grande par rapport à celle obtenue avec le m.MBIM, elle est aussi plus importante que la perte observée avec le p.MBIM-bentonite. Cette observation suggère que la quantité d'o. MBIM intercalée dans les couches de la bentonite est plus importante que la quantité de m. MBIM et de p. MBIM intercalée. Les calculs sont basés sur la différence entre les pertes en poids de la bentonite et de la bentonite modifiée [105, 128].

Sur la Fig. 29, 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.

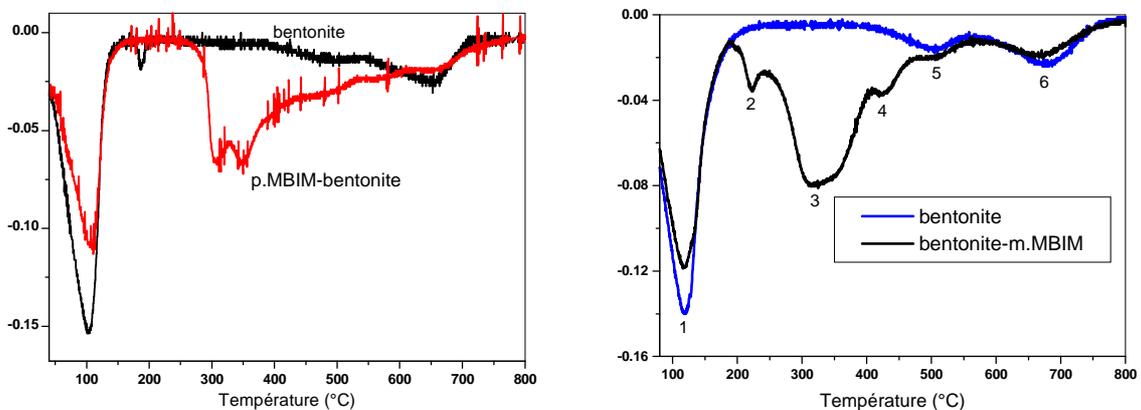


Fig. 29. ATD des bentonites modifiées par le para et le méta bis-imidazolium

Sur la Fig.29, 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 du Bleu Telon

Dans cette partie de travail, nous nous sommes intéressés à l'adsorption du Bleu Telon (colorant anionique très soluble dans l'eau) par les bentonites suivantes :

- bentonite sodique
- bentonites modifiées par les sels de bis-imidazolium : (para, méta et ortho) Bt-MBIM.

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

1. Détermination de λ_{\max}

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

Les mesures de l'absorbance en fonction des longueurs d'onde de (220–800 nm) nous a permis de déduire λ_{\max} du colorant.

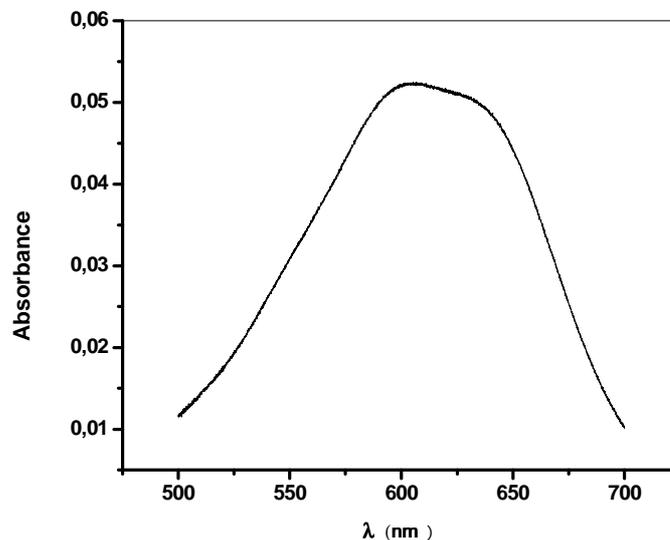


Fig. 30. Détermination de λ_{\max}

A l'aide d'un spectrophotomètre on obtient une valeur de longueur d'onde maximale ($\lambda_{\max} = 608.3$ nm). Sur la base de ce 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).

2. 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 1000 mg/l.

Tableau 11: Etalonnage du Bleu Telon.

C (mg/L)	20	30	40	50	60	70	80
Absorbance	0.0165	0.0475	0.0681	0.0523	0.1233	0.1538	0.1734

Le traçage de la courbe d'étalonnage permet de déterminé les valeurs suivantes :

$$A = -0.03583 \cdot C + 0.00265$$

$$R^2 = 0.99799$$

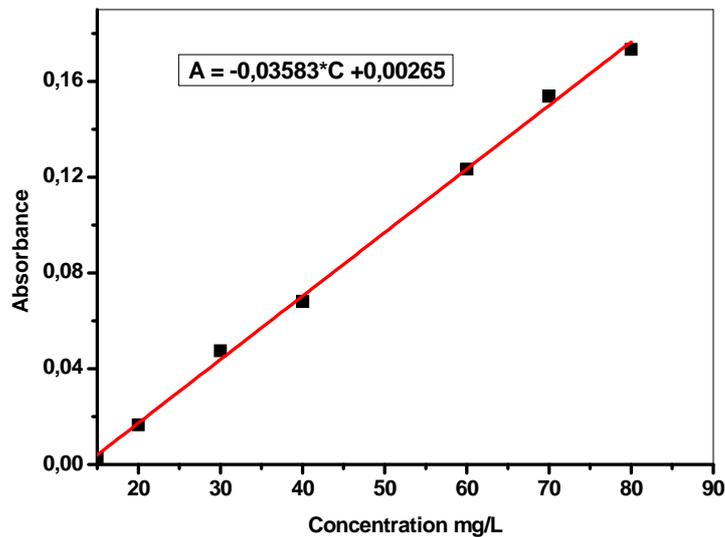


Fig. 31. Courbe d'étalonnage du Bleu Telon

3. Adsorption de colorant par la bentonite sodique

3. 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 du Bleu Telon de concentration initiale de 40mg/l en contact avec une masse de 0.1g de bentonite sodique.

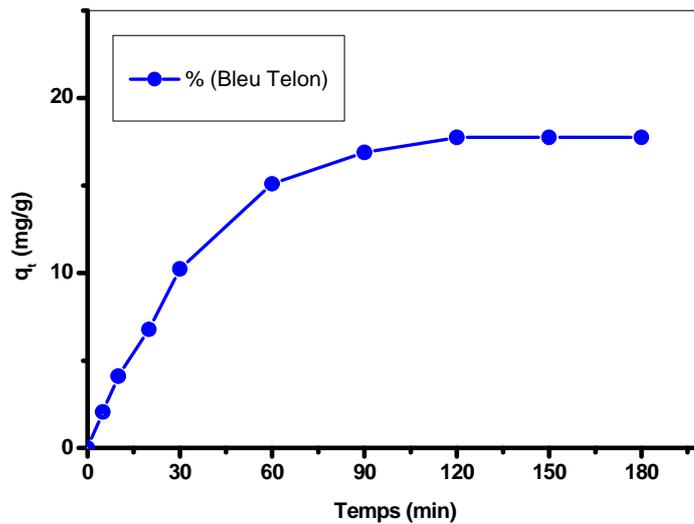


Fig. 32. Cinétique d'adsorption de colorant sur la bentonite

La cinétique d'adsorption du colorant sur la bentonite sodique présente une allure caractérisée par une forte adsorption de colorant dès les premières minutes de contact, suivie d'une lente augmentation jusqu'à atteindre l'équilibre.

Le temps nécessaire pour atteindre cet équilibre est de 150 minutes pour le couple (Bleu Telon – bentonite).

3. 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 Fig. 33 et 34 ainsi que le tableau 12, présentent les valeurs des constantes de vitesse dans le cas de l'adsorption du colorant par la bentonite sodique.

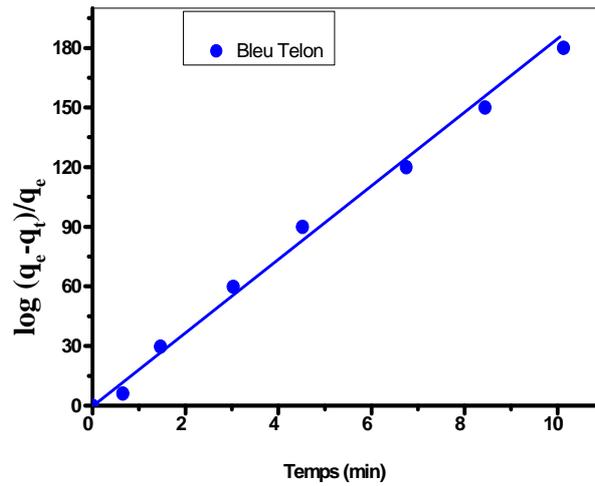


Fig. 33. Constante de vitesse pour le 1^{er} ordre (Adsorption par la bentonite–Na⁺)

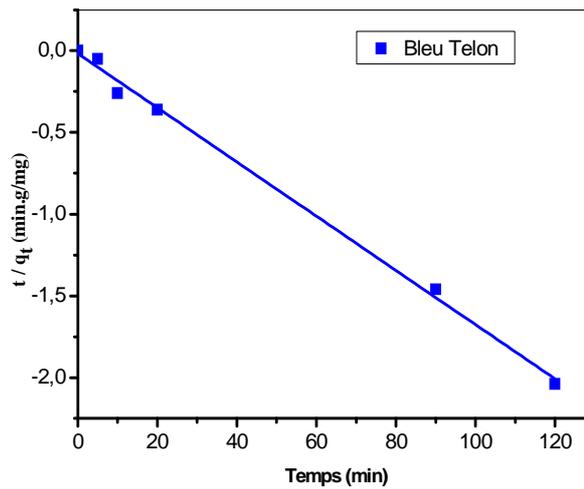


Fig. 34. Constante de vitesse pseudo 2^{eme} ordre (Adsorption par la bentonite–Na⁺)

Tableau 12. 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
Bleu Telon	7,59	0,997	4,2	0,97

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

3. 3. Constantes de vitesse à partir de l'équation de Lagergen

Les constantes de vitesse d'adsorption du colorant sur la bentonite sodique ont été également déterminées en utilisant l'équation (2) de Lagergen :

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

La Fig. 35 montre l'allure de $\log(q_e - q_t)$ en fonction du temps, avec K (Bleu Telon–bentonite) = $0,0067 \text{ min}^{-1}$

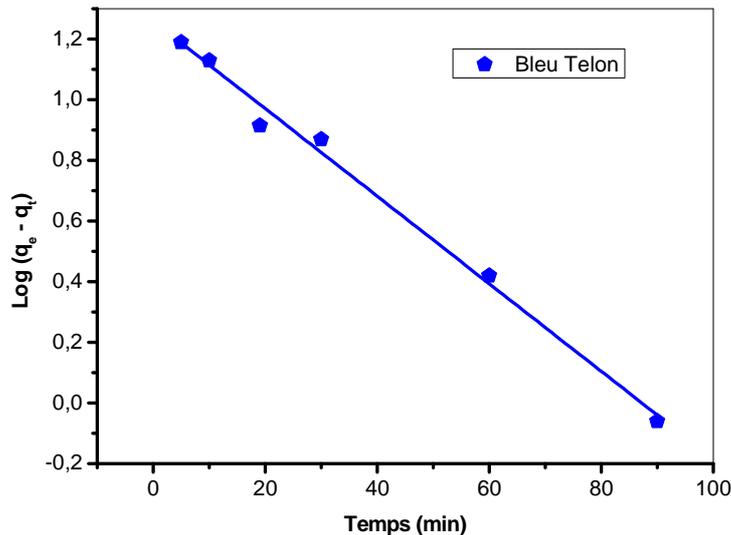


Fig. 35. Modèle de Lagergen pour l'adsorption du colorant par la bentonite–Na⁺

3. 4. Les isothermes d'adsorption

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, et les isothermes d'adsorption sont représentées en portant la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration à une température constante.

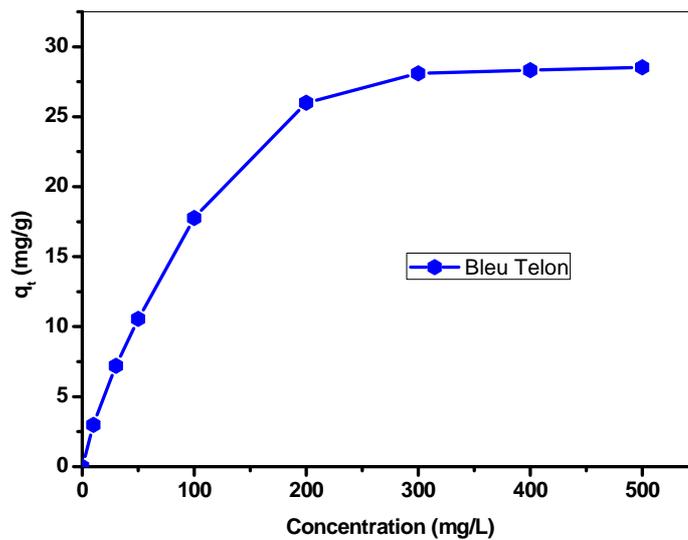


Fig. 36. Isotherme d'adsorption du Bleu Telon par la bentonite sodique (T=21°C)

Selon la structure et les propriétés chimiques du colorant, on peut dire que la rétention se fait par formation de liaisons hydrogène avec les molécules d'eau de la couche intercalaire. Nous observons que l'isotherme d'adsorption du colorant a la même allure, 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. L'isotherme obtenu est de type I selon la classification de BET.

Pour la modélisation de l'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 : $C_e/q_e = f(C_e)$

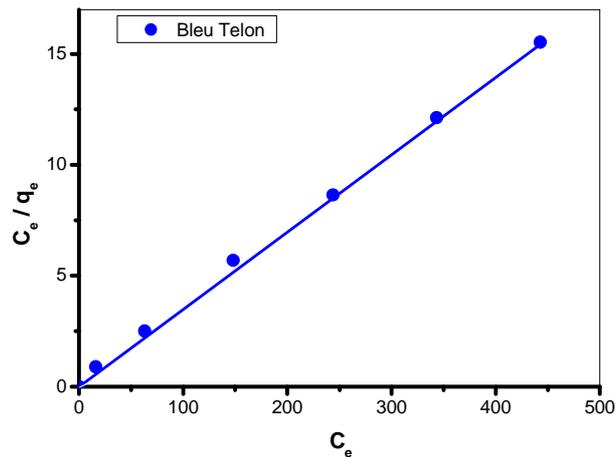


Fig. 37. Modèle de Langmuir des isothermes d'adsorption du colorant

La linéarisation des isothermes d'adsorption du colorant par la bentonite sodique est satisfaisante avec de bons coefficients de corrélation. Les valeurs de q_m confirment l'affinité d'adsorption du colorant sur la bentonite sodique.

Tableau 13. Les paramètres du modèle de Langmuir

Colorant	q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2
Bleu Telon	32,25	0,025	0,99

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 : $\mathbf{Ln}(q_e) = \mathbf{f}(\mathbf{Ln} C_e)$

Les résultats de l'essai de modélisation de l'isotherme d'adsorption par la bentonite sodique selon le modèle de Freundlich sont montrés sur le tableau 14 et la Fig. 38.

Tableau 14. Calculs des paramètres de Freundlich

Colorant	n	K	R^2
Bleu Telon	0,553	1,352	0,982

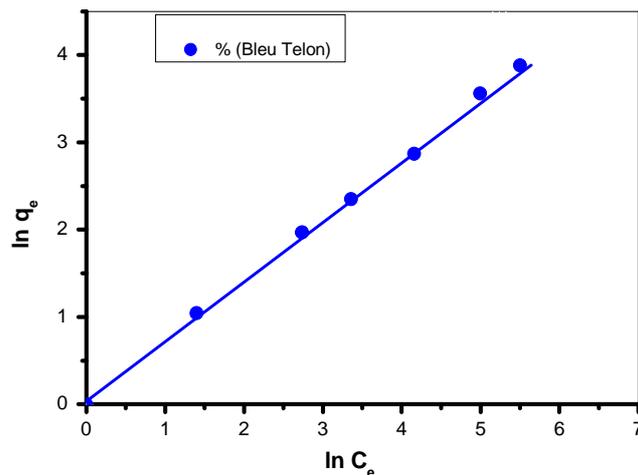


Fig. 38. Modélisation des isothermes d'adsorption du colorant selon le modèle de Freundlich

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

Conclusion

Dû au fait que notre colorant anionique et la surface de notre bentonite sodique sont chargés négativement, les rendements d'adsorption obtenus sont faibles. L'adsorption dans ce cas est une adsorption physique qui met en jeu de 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 du colorant sur la surface des bentonites n'est pas possible et la rétention du 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 du colorant.

IV. Adsorption des colorants par les bentonites modifiées

Nous nous sommes intéressés à l'adsorption d'un colorant anionique par les bentonites modifiées organiquement par les sels de bis-imidazolium.

Le caractère hydrophobe et organophile de ces bentonites modifiées nous permettra de favoriser l'adsorption du colorant sur la surface des bentonites.

1. Cinétique d'adsorption

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

Ainsi l'adsorption par les bentonites modifiées est réalisée dans les mêmes conditions de temps et de température que par la bentonite sodique.

2. Les isothermes d'adsorption

L'étude des équilibres d'adsorption du Bleu Telon par les 3 types de bentonites modifiées par les sels de bis-imidazolium (ortho, méta et para) consiste à établir les isothermes d'adsorption.

L'établissement des isothermes d'adsorption du 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.

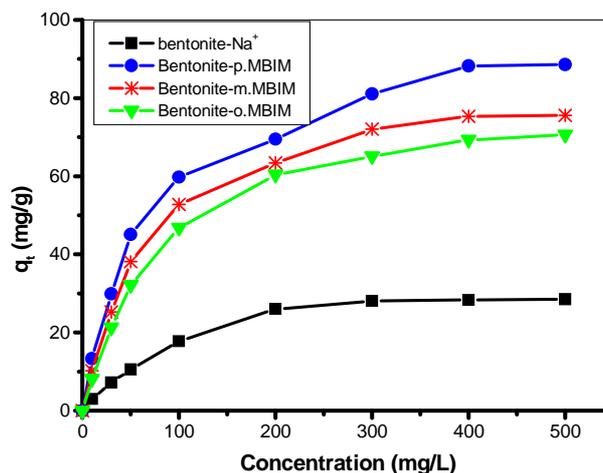


Fig. 39. Isotherme d'adsorption du Bleu Telon sur les différentes bentonites

Par rapport à la bentonite sodique, les rendements d'adsorption du colorant par les bentonites modifiées sont deux fois meilleurs, cela revient au caractère hydrophobe et

organophile des bentonites modifiées. Le tableau 15 montre une comparaison entre les capacités d'adsorption du colorant par les bentonites modifiées.

Tableau 15. Adsorption maximale du colorant par les bentonites

	Bt-p.MBIM	Bt-m.MBIM	Bt-o.MBIM
Colorant : Bleu Telon (q_t (mg /g))	88.6	75.6	70.6

D'après les résultats, on observe que les isothermes d'adsorption du colorant (Bleu Telon) 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 bis-imidazolium dans l'adsorption du colorant anionique est largement plus favorable par rapport à la bentonite sodique.

L'échange des espèces dans les couches interfoliaires par les cations de bis-imidazolium 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 bis-imidazolium 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 obtenue avec la bentonite modifiée par le para-bis-imidazolium ($d= 19,53 \text{ \AA}$) 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.bis-imidazolium ($d= 16,05 \text{ \AA}$).

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 (Fig. 40) confirment les résultats obtenus par DRX. L'intercalation des couches de la bentonite est en fonction des tailles des différentes molécules (para, méta et ortho).

Les calculs géométriques des différentes molécules, montrent que l'intercalation des bentonites par les bis-imidazolium 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).

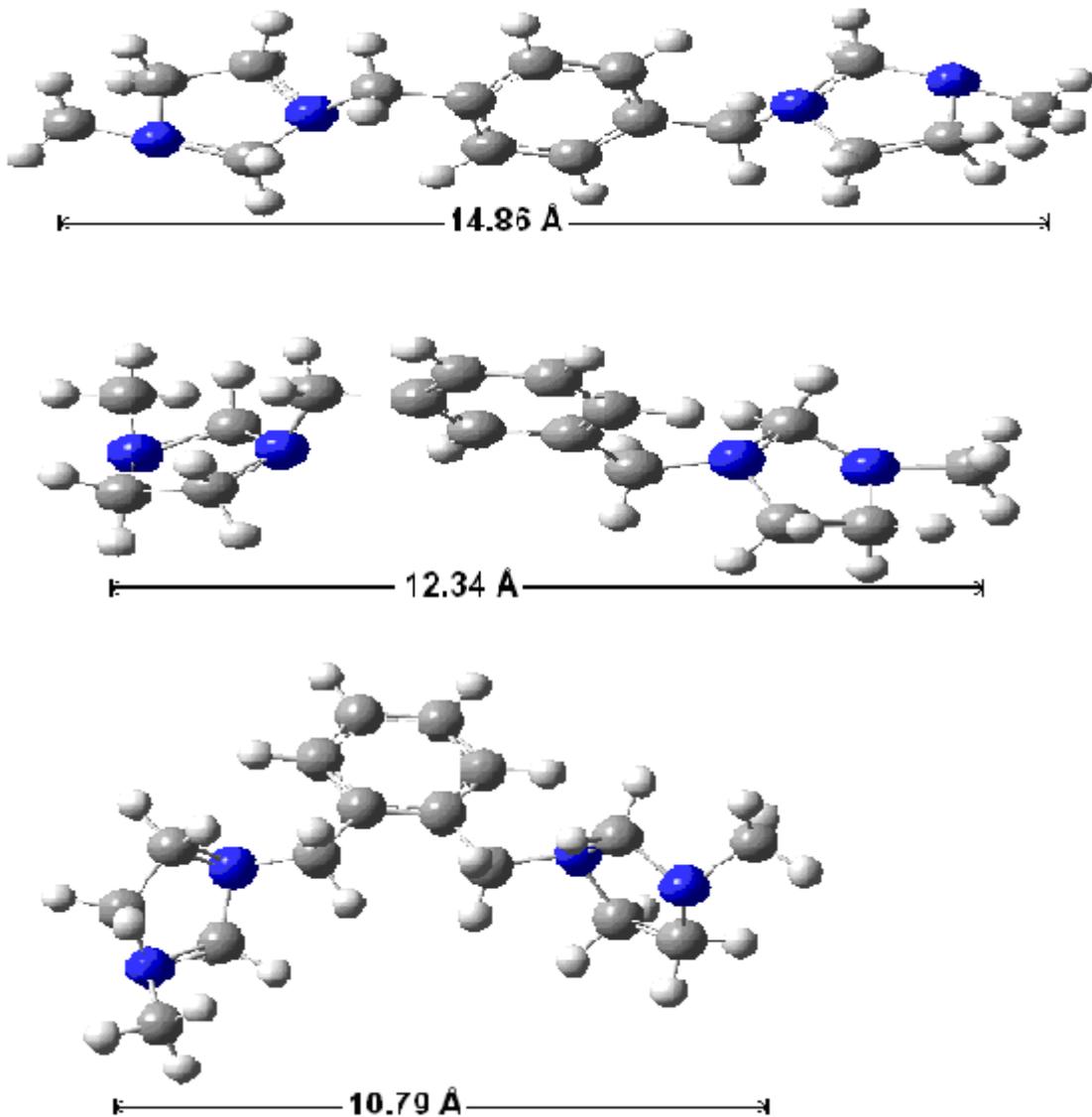


Fig. 40. Calculs géométriques des molécules des bis-imidazoliums

Le caractère hydrophobe des bentonites modifiées permet une meilleure fixation de colorant anionique, les sels de bis-imidazolium 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 ($C_{\text{LogP}} = - 8,54$).

L'estimation du caractère hydrophobe est effectuée par une mesure de la solubilité différentielle de 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.

$$\boxed{\text{Log}P = \text{Log}\left(\frac{C_{\text{oct}}}{C_{\text{eau}}}\right)} \quad (12)$$

Cette valeur permet d'appréhender le caractère hydrophile ou hydrophobe (lipophile) d'une molécule. En effet, si 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 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 du colorant par l'utilisation des bentonites modifiées par les bis-imidazolium n'est pas due au caractère hydrophobe mais surtout à l'importance des espacements de feuillets.

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 du colorant étudié sur les bentonites modifiées par les sels de bis-imidazolium par le modèle de Langmuir a été réalisée suivant la forme linéaire $C_e/q_e = f(C_e)$.

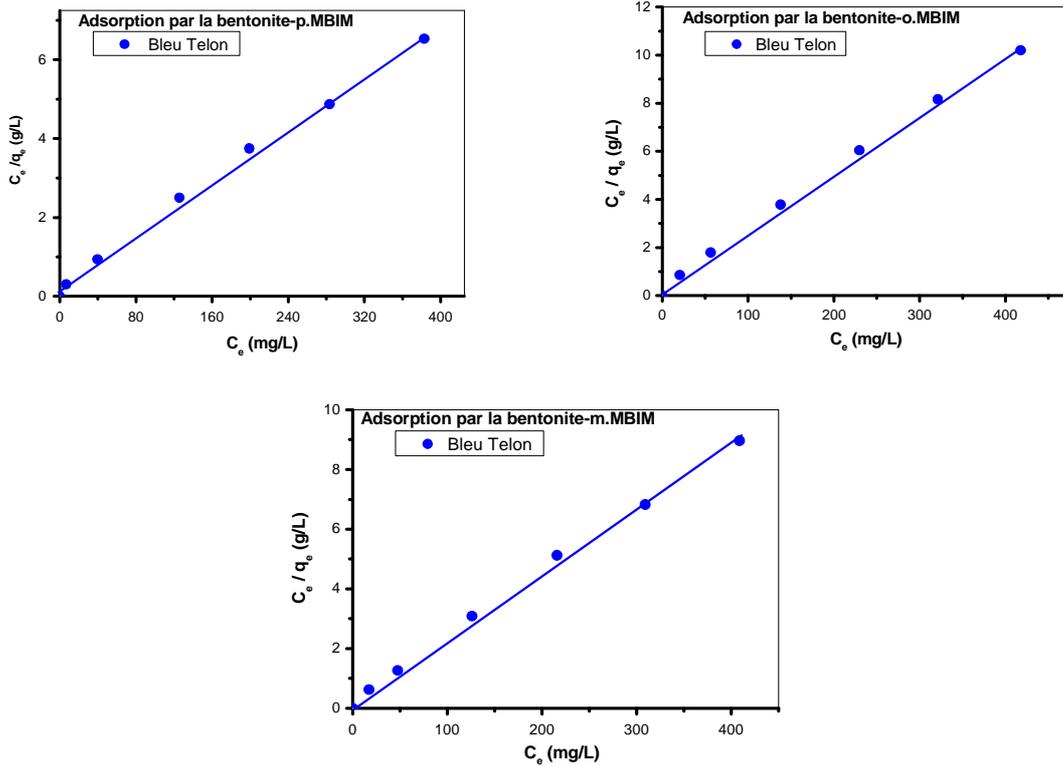


Fig. 41. Modélisation des isothermes d'adsorption du Bleu Telon par les bentonites modifiées

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

Colorant	Bentonite-p.MBIM			Bentonite-o.MBIM			Bentonite-m.MBIM		
	Qm (mg/g)	b (L/g)	R ²	Qm (mg/g)	b (L/g)	R ²	Qm (mg/g)	b (L/mg)	R ²
Bleu Telon	71,42	0,014	0,97	45,45	0,018	0,98	52,63	0,02	0,98

Nous remarquons que la linéarisation des isothermes d'adsorption du 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 du colorant sur les bentonites modifiées selon le modèle de Freundlich sont représentés sur la Fig. 42. Les constantes de Freundlich pour l'adsorption sont données dans le tableau 17.

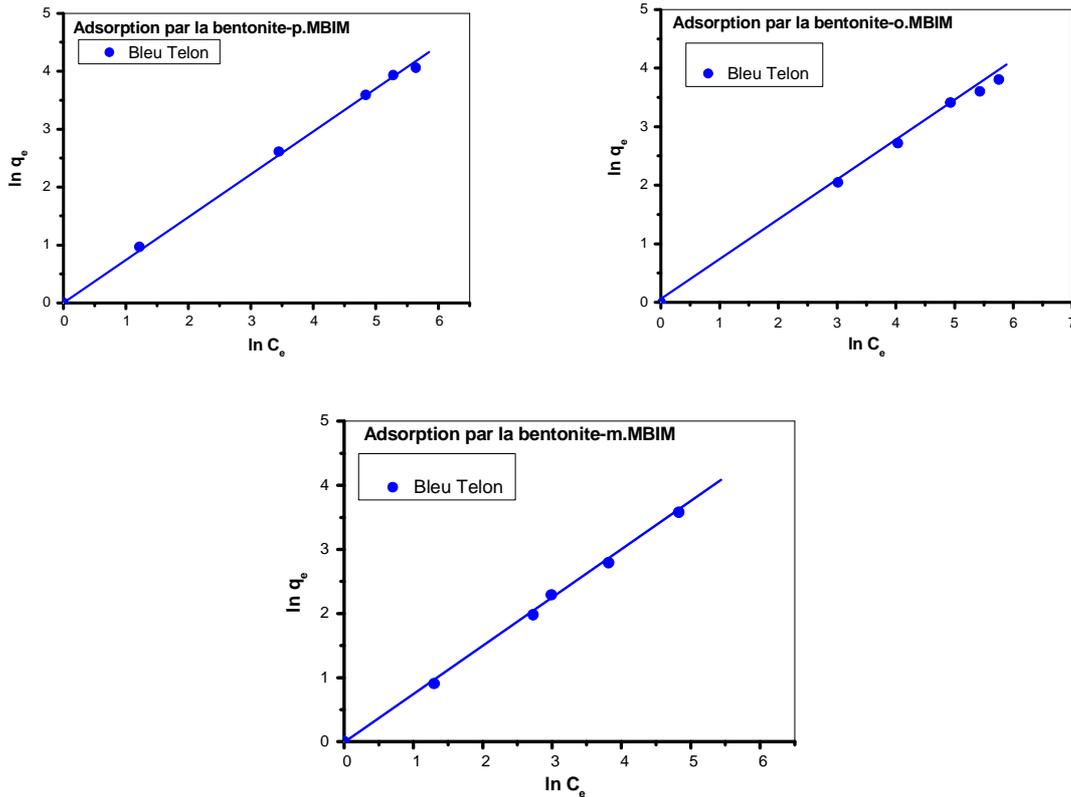


Fig. 42. Model de Freundlich des isothermes d'adsorption par les bentonites modifiées

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

Colorant	Bentonite-p.MBIM			Bentonite-o.MBIM			Bentonite-m.MBIM		
	n	K	R ²	n	K	R ²	n	K	R ²
Bleu Telon	0,672	1,471	0,799	0,6005	1,449	0,96	0,777	1,102	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 du colorant sur les bentonites modifiées dans le domaine des concentrations étudié.

Conclusion

La bentonite s'est avérée être un matériau promoteur pour l'adsorption du colorant textile présents dans les solutions aqueuses.

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

Par rapport à la bentonite sodique, l'amélioration importante des capacités d'adsorption du colorant sur les bentonites modifiées par les sels de bis-imidazolium est due à l'écartement

des feuillets de la bentonite, le volume microporeux et la surface spécifique importante et l'acidité de la surface des bentonites modifiées.

Une différence est remarquée entre les capacités d'adsorption du colorant par les trois bentonites modifiées aux sels de bis-imidazolium (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 bis-imidazolium 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.

CONCLUSION GENERALE

Cette présente étude avait pour objectif principal le mode de préparation et l'application des bentonites pontées dans l'adsorption d'un colorant textile hydrosoluble (Bleu Telon). Elle nous a permis de dégager quelques conclusions quant à l'importance du mode de préparation des bentonites pontées stables thermiquement et de montrer un domaine où ces dernières peuvent s'appliquer et d'indiquer leurs développements possibles.

- Nous avons réussi à préparer des bentonites pontées avec de grands espacements basaux variant entre 17 à 20 Å. L'analyse par DRX nous a permis de confirmer réellement l'intercalation des couches de la bentonite.
- Nous avons constaté que l'intercalation obtenue par l'utilisation du para bis-imidazolium est plus importante par rapport à celles obtenues par les molécules de méta et de l'ortho.bis-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 influent directement sur la distance des feuilletts 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.
- La stabilité thermique des bentonites modifiées est confirmée, elle aussi, grâce à l'analyse thermique (ATG) même pour des températures très élevées allant jusqu'à 900 °C.

L'étude du comportement de cette nouvelle génération de matériaux dans l'adsorption nous a permis de tirer un certain nombre de renseignements.

- Les rendements d'adsorption obtenus avec la bentonite sodique sont faibles ; cela est dû au fait que le colorant est anionique et la surface de la bentonite est chargée négativement. Donc, la fixation du colorant sur la surface des bentonites n'est pas possible et la rétention du 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.
- L'utilisation des bentonites modifiées par les sels de bis-imidazolium dans l'adsorption du colorant anionique est largement plus favorable par rapport à la bentonite sodique. L'échange des espèces dans les couches interfoliaires par les cations de bis-imidazolium provoque un très fort espacement interfeuilletts, 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.

➤ La capacité d'adsorption obtenue avec la bentonite modifiée par le para-bis-imidazolium est meilleure à celles obtenues avec les bentonites modifiées par le méta et l'ortho-bis-imidazolium. Les différentes orientations des cations de bis-imidazolium ainsi que leurs degrés de liberté à l'intérieur des couches intercalaires ont une influence sur la capacité d'adsorption du colorant.

➤ Le caractère hydrophobe des bentonites modifiées permet une meilleure fixation du colorant anionique, les sels de bis-imidazolium 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. On peut dire que l'amélioration des capacités d'adsorption du colorant par l'utilisation des bentonites modifiées par les bis-imidazolium n'est pas due au caractère hydrophobe mais surtout à l'importance des espacements de feuillets.

Enfin, cette étude se voulait être une source importante d'informations sur les argiles 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.

➤ Des essais d'adsorption supplémentaires (sur batch et colonne) sur des effluents résiduels industriels variés s'avèrent aussi nécessaires afin d'envisager quelques applications.

Références bibliographiques

- [1] A.Chauvel, G.Monnier, 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] C. PLUMELLE, B6 Chapitre1 (version 8/10/02) CNAM Paris -GEOTECHIQUE
- [3] Messersmith P.B., Giannelis E.P., Synthesis and barrier properties of poly (ε-caprolactone) -layered silicate nanocomposites. J. Polym. Sci., Part A, 33, 1047–1057 (1995).
- [4] GRIM R.E. Clay mineralogy, Édité par R.R. Shrock (McGrawHill series in Geology, Londres), et références incluses (1953).
- [5] GUVEN N., Smectites, Rev. Mineral. , 19, 497559 (1988).
- [6] VIALLISTERRISSE H., Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles, (2000).
- [7] SPOSITO G. Surface reactions in natural aqueous colloidal systems, Chimia, 43, 169176 (1989).
- [8] GRIM R.E., Clay mineralogy, Édité par R.R. Shrock (McGrawHill series in Geology, Londres), et références incluses. (1953).
- [9] Abdelouahab C., Ait Amar H., Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques dans les eaux résiduelles, Revue. Int. Sci de l'Eau, 1987, vol 3, 33-40.
- [10] B Nabile., Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, (2007).
- [11] Nouzha B., Elimination du 2-MERCAPTOBENZOTHAZOLE par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, (2007).
- [12] Marchal R., Barret J, Maujean A., Relation entre les caractéristiques physico-chimiques d'une bentonite et son pouvoir d'adsorption, Journal. Int. Sci. Vigne et du Vin, 1995, 29,1, 27-40.
- [13] Samajová E., Kraus I., Lajčáková., Smectite Clays properties. A. Geol. Carpath. Ser. Clays, 42, p. 21 (1992).
- [14] Tkáč I., Komadel P., Müle D., Infrared study of octahedral site in clay minerals. Clay Miner, 29, p. 11 (1994).
- [15] Lee J.Y., Lee H.K., Characterization of organobentonite used for polymer nanocomposites. Materials Chemistry and Physics, 85, 410–415 (2004).
- [16] Boukerroui A., Ouali M.S., Edible oil bleaching with a bentonite activated by micro wave irradiation. Annales Chimie–Science des Matériaux, 27, 73–81 (2002).
- [17] Park E.Y., Mori M., Kinetic study of esterification of rapeseed oil contained in waste activated bleaching earth using *Candida rugosa* lipase in organic solvent system. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 37, 95–100 (2005).
- [18] Lara A.V., Park E.Y., Potential application of waste activated bleaching earth on the production of fatty acid alkyl esters using *Candida cylindracea* lipase in organic solvent system. Enzyme Microb. Technol., 34, 270–277 (2004).

- [19] Du D., Sato M., Mori M., Park E.Y., Repeated production of fatty acid methyl ester with activated bleaching earth in solvent-free system. *Process Biochemistry*, 41, 1849–1853 (2006).
- [20] Chegrouche S., Bensmaili A., Removal of Ga (III) from aqueous solution by adsorption on activated bentonite using a factorial design. *Water Research*, 36, 2898–2904 (2002).
- [21] Gannouni A., Bellagi A., Bagane M., Préparation d'argile activée pour la décoloration de l'huile d'olive. *Annales Chimie–Science des Matériaux*, 24, 407–416 (1999).
- [22] Nistor D., Dron P.I., Surpateanu G.G., Siminiceanu I., Miron N.D., Azzouz A., Optimized procedure for clay pillaring with aluminum species used in depollution. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 84, 527–530 (2006).
- [23] Bodo R., Ahmanache K., Hausler R., Azzouz A., Optimized extraction of total proteic mass from water hyacinth dry leaves. *J. Environ. Eng. & Sci.*, 3, 529–536 (2004).
- [24] Azzouz A., Zvolinschi A., Rotar D., Elisei R., Optimization of whey separation process. *Science & Technologie, Constantine (ISSN-1111-5041)*, 19, 88–91 (2003).
- [25] Azzouz A., Concepte de modelare și elemente de strategie in design industrial. Editions Tehnica-Info. Chișinău, Moldova. ISBN (2001).
- [26] Pradyмна K., Nail L.B.S., Das S.C., Aqueous SO₂ leaching studies on nishikhal manganese ore through factorial experiment. *Hydrometallurgy*, 54, 217–228 (2000).
- [27] Şayan E., Bayramog lu, M., Statistical modeling and optimization of ultrasound assisted sulfuric acid leaching of TiO₂ from red mud. *Hydrometallurgy*, 71, 397–401 (2004).
- [28] Duckworth W.E., Méthodes statistiques de la recherche technologique. Dunod. Edition française, p. 37–100, Paris (1973).
- [29] Sado G., Sado M.C., Les Plans d'expérience de l'expérimentation à l'assurance Qualité. Nouvelle Edition. Afnor, p. 103, 134 et 238, Paris (2000).
- [30] *European Journal of Lipid Science and Technology (Official Journal of the European Federation for the Science and technology of Lipids). Practice of Bleaching. Cooperative work of the German Society for Fat Science (DGF)*, 103 (8): 499–558 (2001).
- [31] Official and Tentative Methods of the American Oil Chemists' Society (AOCS), Official Method Cc 8b-52. Bleaching Test. Revised (1979).
- [32] Zhansheng W., Chun L., Xifang S., Xiaolin X., Bin D., Jin'e L., Hongsheng Z., Characterization, Acid Activation and Bleaching Performance of Bentonite from Xinjiang. *Chin. J. Chem. Eng.*, 14 (2), 253–258 (2006).
- [33] Gúlşah K.E., Laçin O., Statistical modelling of acid activation on cotton oil bleaching by Turkish bentonite. *J. Food Eng.*, 75, 137–141 (2006).
- [34] Bergouzini J.C., Duby C., Analyse et planification des expériences – les dispositifs en blocs. Masson, Paris, France (1995).
- [35] Madejová J., Bednàniková E., Komadel P., Cícel B., in Proc. 11th Conf. Chem. Miner. Petrol. Ceske Budějovica (1990); J. Konta, Ed.; Charles University: Prague, p. 267 (1993).
- [36] Onali M. et al., Isolation and Characterization of a Smectite as a Micro-Mesoporous Material from a Bentonite. *Turk. J. Chem.*, 27, 683–693 (2003).

- [37] Temuujin J. et al., Characterisation of acid activated montmorillonite clay from Tuulant (Mongolia). *Ceramics International*, 30, 251–255 (2004).
- [38] Didi M.A., Makhoukhi B., Azzouz A., Villemin D., Colza oil bleaching through optimized acid activation of bentonite, a comparative study. *Applied Clay Science*, (2008), doi:10.1016/j.clay.2008.03.014.
- [39] Christidis G.E., Scott P.W., Dunham A.C., Acid activation and bleaching capacity of bentonites from the islands of Milos and Chios, Aegean, Greece. *Applied Clay Science*, 12, 329–347 (1997).
- [40] Alemdaroğlu T., Akkuş G., Önal M., Sarıkaya Y., Investigation of the Surface Acidity of a Bentonite Modified by Acid Activation and Thermal Treatment. *Turk. J. Chem.*, 27, 675–681 (2003).
- [41] Corma A., Misfud A., Sanz E., Influence of the chemical composition and textural characteristics of palygorskite on the acid leaching of octahedral cations. *Clay Miner*, 22, 225–232 (1987).
- [42] Vikas M., Sharma V.P., Rheological study of a water based oil well drilling fluid. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 45, 123–128 (2004).
- [43] Benchabane A., Bekkour K., Effects of anionic additives on the rheological behavior of aqueous calcium montmorillonite suspensions. *Rheol. Acta*, 45, 425–434 (2006).
- [44] Mpofu P., Addai-Mensah J., Ralston J., Flocculation and dewatering behaviour of smectite dispersions: effect of polymer structure type. *Minerals Engineering* 17, 411–423 (2004).
- [45] Renaud M., Belgacem M.N., Rinaudo M., Rheological behaviour of polysaccharide aqueous solutions. *Polymer*, 46, 12348–12358 (2005).
- [46] Atia A.A., Farag F.M., Youssef A.E.-F.M., Studies on the adsorption of dodecylbenzenesulfonate and cetylpyridinium bromide at liquid/air and bentonite/liquid interfaces. *Colloids Surf., A* 278, 74–80 (2006).
- [47] Alemdar A., Güngör N., Ece O.I., Atici O., The rheological properties and characterization of bentonite dispersions in the presence of non-ionic polymer PEG. *J. Mater. Sci.*, 40, 171–177 (2005).
- [48] Alemdar A., Oztekin N., Gungor N., Ece O.I., Erim F.B., Effects of polyethyleneimine adsorption on the rheological properties of purified bentonite suspensions. *Colloids Surf., A* 252, 95–98 (2005).
- [49] Feret B., Interactions dans les systèmes montmorillonite/Carboxyméthylcellulose: application aux fluides de forage. Thèse de doctorat, de l'Université Pierre et Marie Curie (1992).
- [50] Desjardins., 1990 ; El Azzouzi., 1999 ; Arias *et coll.* 2002.
- [51] 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).
- [52] 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).
- [53] 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).
- [54] C.H. Giles, D. Smith, *J. Colloid Interf. Sci.* 47 (1974) 755–765.
- [55] M. Belmouden, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences d'Agadir, 2000.
- [56] 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.

- [57] Arfaoui S., Frini-Srasra N., Srasra E., Modelling of the adsorption of the chromium ion by modified clays. *Desalination* 222, 474–481(2008).
- [58] 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).
- [59] Bouras O., Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: Synthèse et caractérisation. Thèse de doctorat de l'Université de Limoges–France (2003).
- [60] Marjorie C., *Chimie organique moderne*. Editions Inter, Paris, (1977).
- [61] Karl W., *Chimie organique*. Edition Eyrolles, (1981).
- [62]- Recueil des normes françaises de textiles. Code de solidité de teinture et impression. Tome 4ème édition AFNOR (1985).
- [63]- Jean Lederer. *Encyclopédie de l'hygiène alimentaire* Tome IV Edition Nauwelaerts. Malone S.A. Edition (1986).
- [64] Lee V.K.C., Porter J.F., McKay G., Fixed-bed modeling for acid dye adsorption onto activated carbon, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 78, 1281–1289 (2003).
- [65] Baskaralingam P., Pulikesi M., Elango D., Ramamurthi V., Sivanesan S., Adsorption of acid dye onto organobentonite. *J. Hazard. Mater.* 128, 138–144 (2006).
- [66] Özcan A., Öncü E.M., Özcan A.S., Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 277, 90–97 (2006).
- [67] Özcan A., Öncü E.M., Özcan A.S., Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto DEDMA-sepiolite. *J. Hazard. Mater.* 129, 244–252 (2006).
- [68] Ravikumar K., Deebika B., Balu K., Decolourization of aqueous dye solutions by a novel adsorbent: application of statistical designs and surface plots for the optimization and regression analysis. *J. Hazard. Mater.* 122, 75–83 (2005).
- [69] Ravikumar K., Pakshirajan K., Swaminathan T., Balu K., Optimization of batch process parameters using response surface methodology for dye removal by a novel adsorbent. *Chem. Eng. J.* 105, 131–138 (2005).
- [70] Gupta V.K., Ali I., Mohan D., Equilibrium uptake and sorption dynamics for the removal of a basic dye (basic red) using low-cost adsorbents. *J. Colloid Interf. Sci.* 265, 257–264 (2003).
- [71] Gupta V.K., Mittal A., Krishnan L., Gajbe V., Adsorption kinetics and column operations for the removal and recovery of malachite green from wastewater using bottom ash. *Sep. Purif. Technol.* 40, 87–96 (2004).
- [72] Mittal A., Kurup Krishnan L., Gupta V.K., Use of waste materials-bottom ash and de-oiled soya, as potential adsorbents for the removal of amaranth from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* 117, 171–178 (2005).
- [73] Mittal A., Use of hen feathers as potential adsorbent for the removal of a hazardous dye, Brilliant Blue FCF, from wastewater. *J. Hazard. Mater.* 128, 233–239 (2006).
- [74] Bhattacharyya K.G., Sharma A., Azadirachta indica leaf powder as an effective adsorbent for dyes: a case study with aqueous Congo Red solutions. *J. Environ. Manage.* 71, 217–229 (2004).
- [75] 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).

- [76] Özcan A.S., Tetik S., Ozcan A., Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto sepiolite. *Sep. Sci. Technol.* 39, 301–320 (2004).
- [77] Armagan B., Ozdemir O., Turan M., Celik M.S., The removal of reactive azodyes by natural and modified zeolites. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 78, 725–732 (2003).
- [78] Armagan B., Turan M., Celik M.S., Equilibrium studies on the adsorption of reactive azodyes into zeolite. *Desalination* 170, 33–39 (2004).
- [79] Benkli Y.E., Can M.F., Turan M., Celik M.S., Modification of organozeolite surface for the removal of reactive azodyes in fixed-bed reactors. *Water Res.* 39, 487–493 (2005).
- [80] Wang S., Li H., Xu L., Application of zeolite MCM-22 for basic dye removal from wastewater. *J. Colloid Interf. Sci.* 295, 71–78 (2006).
- [81] Wang C.-C., Juang L.-C., Hsu T.-C., Lee C.-K., Lee J.-F., Huang F.-C., Adsorption of basic dyes onto montmorillonite. *J. Colloid Interf. Sci.* 273, 80–86 (2004).
- [82] Wibulswas R., Batch and fixed bed sorption of methylene blue on precursor and QACs modified montmorillonite. *Sep. Purif. Technol.* 39, 3–12 (2004).
- [83] Polubesova T., Epstein M., Yariv S., Lapides I., Nir S., Adsorption of alizarinate-micelle complexes on Na-montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* 24, 177–183 (2004).
- [84] Ogawa M., Kawai R., Kuroda K., Adsorption and aggregation of a cationic cyanine dye on smectites. *J. Phys. Chem. (US)* 100, 16218–16221 (1996).
- [85] Czimerová A., Bujdák J., Gáplovský A., The aggregation of thionine and methylene blue dye in smectite dispersion. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 243, 89–96 (2004).
- [86] Zouighir H., Bouras O., Khalaf H., Impact des colorants anionique du rejet de l'unité de textile Soitex–Boufarik sur l'eau et l'environnement. 2^{ème} colloque national Climat Environnement, 24–25 Décembre, Oran, Algérie, (1995).
- [87] Hu Q.H., Qiao S.Z., Haghseresht F., Wilson M.A., Lu G.Q., Adsorption study for removal of basic red dye using bentonite. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 733–738 (2006).
- [88] Al-Asheh S., Banat F., Abu-Aitah L., The removal of methylene blue dye from aqueous solutions using activated and non-activated bentonites. *Ads. Sci. Technol.* 21, 451–462 (2003).
- [89] Kacha S., Valorisation des bentonites Algérienne : Application au traitement des eaux résiduaires de l'industrie textile. Thèse de magister, Université de Tlemcen-Algérie (1994).
- [90] Rahal F., purification des eaux résiduaires contenant le bleu Méthylène, l'Ecarlate Solphynil, le jaune Koyarus, le bleu Astrazon à l'aide de la bentonite Roussel de Maghnia. Thèse de Magister de l'Université des Sciences de la Technologie d'Alger, (1983).
- [91] 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).
- [92] Shen Y.H., Preparation of organobentonite using non-ionic surfactants. *Chemosphere* 44, 989–995 (2001).
- [93] Sheng G., Xu S., Boyd S.A., Cosorption of organic contaminants from water by hexadecyltrimethylammonium-exchanged clays. *Water Res.* 30, 1483–1489 (1996).

- [94] 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).
- [95] 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).
- [96] Shen Y.H., Preparation of organobentonite using non-ionic surfactants. *Chemosphere* 44, 989–995 (2001).
- [97] Sheng G., Xu S., Boyd S.A., Cosorption of organic contaminants from water by hexadecyltrimethylammonium-exchanged clays. *Water Res.* 30, 1483–1489 (1996).
- [98] Tewari A., Hein M., Zapf A., Beller M., Efficient palladium catalysts for the amination of aryl chlorides: a comparative study on the use of phosphonium salts as precursors to bulky, electron-rich phosphines. *Tetrahedron*, 61 (41), 9705–9709 (2005).
- [99] Nozdryn T., Clemenceau D., Cousseau J., Morisson V., Orduna G.J., Uriel S., Garin J., Selective reduction of the ester group in the 1,3-dithiol-2-(thio)one and tetrathiafulvalene series. Access to the related phosphonium salts and their Wittig reactions. *Synthetic Metals*, 56 (1) 1768–1771 (1993).
- [100] Moore C.M., Hackman S., Brennan T., Shelley D., Minter S.D., Effect of mixture casting phosphonium salts with Nafion on the proton exchange capacity and mass transport through the membranes. *Journal of Membrane Science*, 254 (1–2) 63–70 (2005).
- [101] Powder diffraction files (JCPDS) Inorganic phases, Inter. Cent. for diffraction data, USA (1987).
- [102] Hoffmann B., Dietricha C., Thomann R., Morphology and rheology of polystyrene nanocomposites based upon organoclay. *Macromol. Rapid Commun.*, 21, 57–61 (2000).
- [103] 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).
- [104] Messersmith P.B., Giannelis E.P., Synthesis and barrier properties of poly(*ε*-caprolactone) -layered silicate nanocomposites. *J. Polym. Sci., Part A*, 33, 1047–1057 (1995).
- [105] Lepluard L., Duchet J., Sautereau H. et al., Surface modification of montmorillonite for tailored interfaces in nanocomposites. *J. Adhes.*, 78, 645–662 (2002).
- [106] Okada A., Usiki A., The chemistry of polymer-clay hybrids. *Mater. Sci. Eng.*, 3, 3, 109–115 (1995).
- [107] Vaia R.A., Teukolsky R.K., Giannelis E.P., Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates. *Chem. Mater.*, 6, 1017–1022 (1994).
- [108] Bouras O., thèse de doctorat, Propriétés Adsorbantes d'argiles Pontées Organophiles: Synthèse et Caractérisation, Université de Limoges, Janvier (2003).
- [109] Farmer V.C., The infrared spectra of minerals, Mineralogical Society. Monograph 4, London, p.539 (1974).
- [110] Salerno P., Asenjo M.B., Mendioroz S., Influence of preparation method on thermal stability and acidity of Al-PILCs. *Thermochimica Acta*, 379, 101–109 (2001).
- [111] Keller L., Synthèse de nanocomposites à matrice polymère et charges lamellaires par photo polymérisation. Thèse de chimie. Université de Haute Alsace, p.198 (2004).
- [112] Yoon J.T., Jo W.H., Lee M.S. et al., effects of comonomers and shear on the melt intercalation of styrenics/clay nanocomposites. *Polymer*, 42, 329–336 (2001).

- [113] Chitour C.E., Physico-chimie des Surfaces: l'adsorption gaz–solide et liquide–solide. Tome 2, 2^{ème} édition, OPU, Alger (2004).
- [114] Pall Webb A., Clyde O., Analytical Methods in Fine Particle Technology. Micromeritics Instrument Corporation, Nocrass, GA–USA.
- [115] Madejova J. et al., Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite. *Spectrochimica Acta, Part A54*, 1397–1406 (1998).
- [116] Tewari A., Hein M., Zapf A., Beller M., Efficient palladium catalysts for the amination of aryl chlorides: a comparative study on the use of phosphonium salts as precursors to bulky, electron-rich phosphines. *Tetrahedron*, 61 (41), 9705–9709 (2005).
- [117] Nozdryn T., Clemenceau D., Cousseau J., Morisson V., Orduna G.J., Uriel S., Garin J., Selective reduction of the ester group in the 1,3-dithiol-2-(thio)one and tetrathiafulvalene series. Access to the related phosphonium salts and their Wittig reactions. *Synthetic Metals*, 56 (1) 1768–1771 (1993).
- [118] Moore C.M., Hackman S., Brennan T., Shelley D., Minter S.D., Effect of mixture casting phosphonium salts with Nafion on the proton exchange capacity and mass transport through the membranes. *Journal of Membrane Science*, 254 (1–2) 63–70 (2005).
- [119] Sugimoto O., Mori M., Moriya K., Tanji K.I., Application of phosphonium salts to the reactions of various kinds of amides. *Helvetica Chimica Acta*, 84 (5), 1112–1118 (2001).
- [120] McNulty J., Cheekoori S., Nair J.N., Larichev V., Capretta A., Robertson A.J., A mild esterification process in phosphonium salt ionic liquid. *Tetrahedron Lett.*, 46 (21), 3641–3644 (2005).
- [121] Villemin D., Didi M.A., Makhoukhi B., Selective synthesis of mono or diphosphonium salts– Solvent effect. *Letters in Organic Chemistry*, 4 (7), 509–511 (2007).
- [122] Naidja A., Action Catalytique des argiles du type smectite dans les réactions biochimiques. Thèse de chimie, Université de Haute Alsace, p. 37 (1988).
- [123] Makhoukhi B., Didi M.A., Villemin D., Modification of bentonite with diphosphonium salts: Synthesis and characterization. *Materials letters*, 62, 2493–2496 (2008).
- [124] Breen C., Madejová J., Komadel P., High-pH alteration of argillaceous rocks: An experimental and modeling study. *J. Mater. Chem.*, 5 (3), 496–474 (1995).
- [125] Komarneni S., Fyfe C.A., Kennedy G.J., Strobl H., Application of Compositionally Diphasic Xerogels for Enhanced Densification of the System Al_2O_3 - SiO_2 . *J. Am. Ceram. Soc.*, 69, p. 645 (1986).
- [126] Samajová E., Kraus I., Lajčáková., Smectite Clays properties. *A. Geol. Carpath. Ser. Clays*, 42, p. 21 (1992).
- [127] Tkáč I., Komadel P., Müle D., Infrared study of octahedral site in clay minerals. *Clay Miner*, 29, p. 11 (1994).
- [128] Lee J.Y., Lee H.K., Characterization of organobentonite used for polymer nanocomposites. *Materials Chemistry and Physics*, 85, 410–415 (2004).