

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

UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID-TLEMCCEN

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

## MEMOIRE DE FIN D'ETUDE

*Pour l'obtention du diplôme de :*

*MASTER en Chimie*

*Option : Sciences Séparatives et Environnement*

Présenté par : M<sup>elle</sup> MEHDI fatima

Thème

**Modification de la bentonite par un sel de  
diphosphonim – Applications à l'adsorption des  
colorants textiles (rouge, bleu et jaune Bemacide).**

Soutenu à Tlemcen, le 17 / 06/ 2014 devant le jury composé de :

Président :	Pr DIDI Mohamed Amine	Professeur à l'Université de Tlemcen
Examineurs :	Mr ABDERRAHIM Omar	MCA à l'Université de Tlemcen
	Mr BELKHOUCHE Nasreddine	MCA à l'Université de Tlemcen
Encadreur :	Mr MAKHOUKHI Benamar	MCA à l'Université de Tlemcen

Année universitaire 2013-2014

## **REMERCIEMENTS**

*On remercie dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.*

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

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

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

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

*Je tiens aussi à exprimer ma reconnaissance à tous ceux qui m'ont aidé à réaliser la partie expérimentale en particulier Monsieur DJAB MOHAMED.*

*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*

<b>Introduction Générale .....</b>	<b>1</b>
------------------------------------	----------

### **PARTIE THEORIQUE**

---

#### *Chapitre 1. Les argiles*

1. Introduction.....	2
2. Classification et structure des minéraux argileux.....	2
2-1. Structure de minéraux argileux.....	2
2-2. Classification des argiles.....	3
3. Structure des smectites et composition des feuillets.....	4
4. Les argiles montmorillonitiques (bentonites).....	5
4-1. Aspects, structure et composition.....	5
4-2. Caractéristique physique des Montmorillonites.....	6
4-3. La capacité d'échange cationique CEC.....	7
4-4. Gonflement.....	7

#### *Chapitre 2. Les Colorants*

1. Généralités sur les colorants.....	8
2. Historique des colorants .....	8
3. Classification des colorants.....	9
3-1. Classification chimique des colorants.....	9
3-2. Classification tinctoriale .....	11
4. Méthodes du traitement les effluents textiles.....	14
4-1. Méthodes physiques de traitement.....	14
4-2. Méthodes physico- chimiques de traitement des textiles.....	15
4-3. Méthodes chimiques de traitement des textiles.....	15
4-4. Méthodes biologiques de traitement.....	16
5. Les colorants et l'environnement.....	17
5-1. Pollution engendrée par les colorants.....	17
5-2. Elimination des colorants textiles par les Argiles.....	17

### *Chapitre 3. L'adsorption*

1. Introduction.....	20
2. Types d'adsorption.....	20
2-1. La physisorption.....	20
2-2. La chimisorption.....	20
3. Cinétique d'adsorption.....	21
4. Thermodynamique d'adsorption.....	22
5. Modélisation de l'adsorption.....	22
a) Modèle de Freundlich.....	22
b) Modèle de Langmuir.....	23

### **PARTIE EXPERIMENTALE**

1. Synthèses du sel organique de phosphonium.....	24
1.1. Les réactifs utilisés pour les synthèses.....	24
1.2. Mode opératoire général.....	24
1.3. Technique d'analyse du sel organique.....	24
2. Préparation des adsorbants.....	25
2.1. Composition de la bentonite.....	25
2.2. Préparation de la bentonite.....	25
2.3. Modification des bentonites.....	27
2.4. Caractérisation des Organo-bentonite.....	27
3. Adsorption de colorant.....	28
3. 1. Colorant textile utilisé.....	28
3.2. Réalisation d'adsorption.....	28
3.3. Dosage des solutions.....	29

### **PARTIE PRATIQUE**

#### *I. Synthèses du sel de phosphonium*

1. Introduction.....	30
2. Mode opératoire.....	30
3. Schémas des réactions.....	30
4. Caractérisations du produit de synthèse.....	31

## *II. Préparations de la bentonite intercalée*

1. Prélèvement et préparation de l'échantillon.....	33
2. Caractérisation par (DRX) de l'échantillon préparé.....	33
3. Préparation des bentonites pontées.....	35
2.1. Protocole de modification.....	36
3. Caractérisation des complexes Organo-bentonite.....	37
3.1. Diffraction des rayons (D-RX).....	37
3.2. Caractérisation par Infrarouge :.....	37

## *III. Adsorption des colorants textiles*

1. Introduction.....	41
2. Détermination de $\lambda_{\max}$ .....	41
3. Vérification de la loi de Beer-Lambert.....	42
4. Adsorption de colorant par la bentonite sodique et modifiée.....	43
4-1. Cinétiques d'adsorption de colorant :.....	43
4-2. Détermination de la constante de vitesse.....	45
-Constante de vitesse à partir de l'équation de Lagergen.....	47
5-Effet de Ph.....	48
4-3. Les isothermes d'adsorption.....	49
b- Modèle de Freundlich.....	52
6-Effet de la température.....	54
6-1. Détermination des paramètres thermodynamiques.....	55

**CONCLUSION GENERALE** .....

**Références bibliographiques** .....

## ***Introduction générale***

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

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

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

➤ La première partie concerne la préparation de nouvelle bentonite modifiée par intercalation de sel diphosphonium (p-HpHBM) dans l'espace interfeuille de la bentonite.

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

➤ La deuxième partie du travail concerne l'application des bentonites préparées dans l'adsorption d'un colorant textile acides hydrosolubles (rouge, bleu et jaune Bemacide).

## Chapitre 1. Les argiles

### 1. Introduction

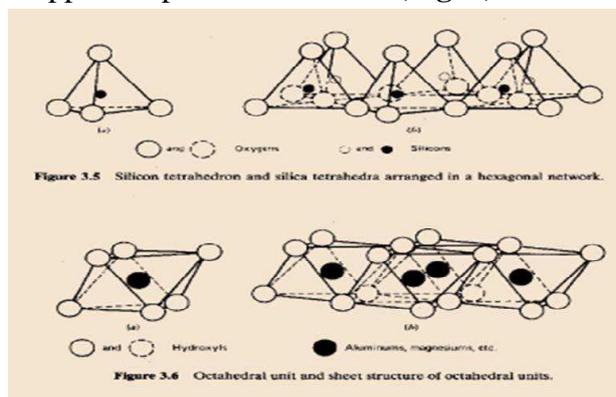
Il existe plusieurs définitions des argiles. Le terme argile désigne un ensemble d'espèces minérales, une famille de roches, une catégorie de sols ou encore une classe granulométrique. Sous cette appellation générique se cache une grande variété de matériaux, dont le point commun est de posséder des minéraux argileux, qui eux sont de nature bien précise : ils sont à base de silicates et leur structure confère à ces matériaux, comparativement à d'autres types de sols ou de roches, des propriétés bien spécifiques quant à leur interaction avec l'eau.

### 2. Classification et structure des minéraux argileux

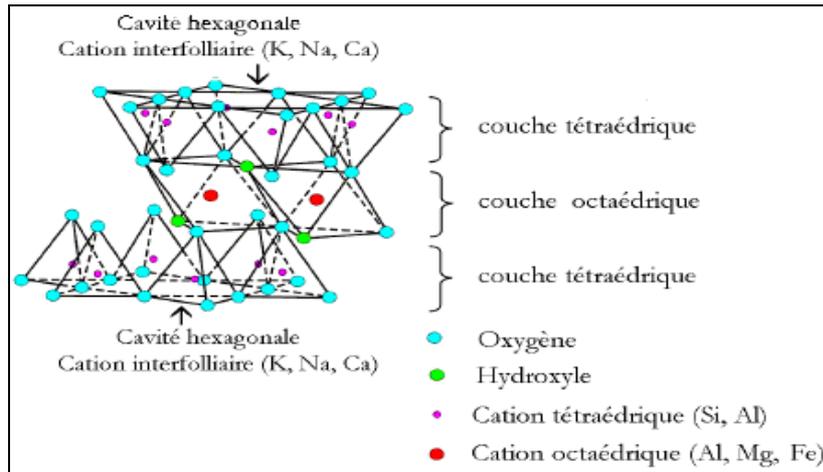
#### 2-1. Structure de minéraux argileux

Les silicates constituent le modèle de base. Ils sont formés par un agencement de tétraèdre de dans lesquels un atome de Si est entouré de quatre atomes d'Oxygènes (**Fig.1**). Les tétraèdres s'agencent en se partageant les oxygènes en maille hexagonale (**fig.1**). Les hexagones s'agencent et forment une double chaîne. Dans les phyllosilicates, les tétraèdres forment des feuillets composés de six tétraèdres. Les Oxygènes non partagés pointent tous dans la même direction. Le feuillet octaédrique est composé d'un cation central et six OH<sup>-</sup>. Il est constitué de deux plans de (OH) ou d'Oxygène (**Fig.1**).

L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions O<sup>-2</sup> et OH<sup>-</sup> [1]. Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (O<sup>-2</sup> et OH<sup>-</sup>) et tétraédrique (O<sup>-2</sup>). Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables (Si<sup>+4</sup>, Al<sup>+3</sup>, Fe<sup>+3</sup>, Fe<sup>+2</sup>, Mg<sup>+2</sup>) en position tétraédrique ou octaédrique. Ces éléments s'organisent suivant un plan pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace inter foliaire (**Fig. 2**).



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



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

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

## 2-2. Classification des argiles

### ❖ 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

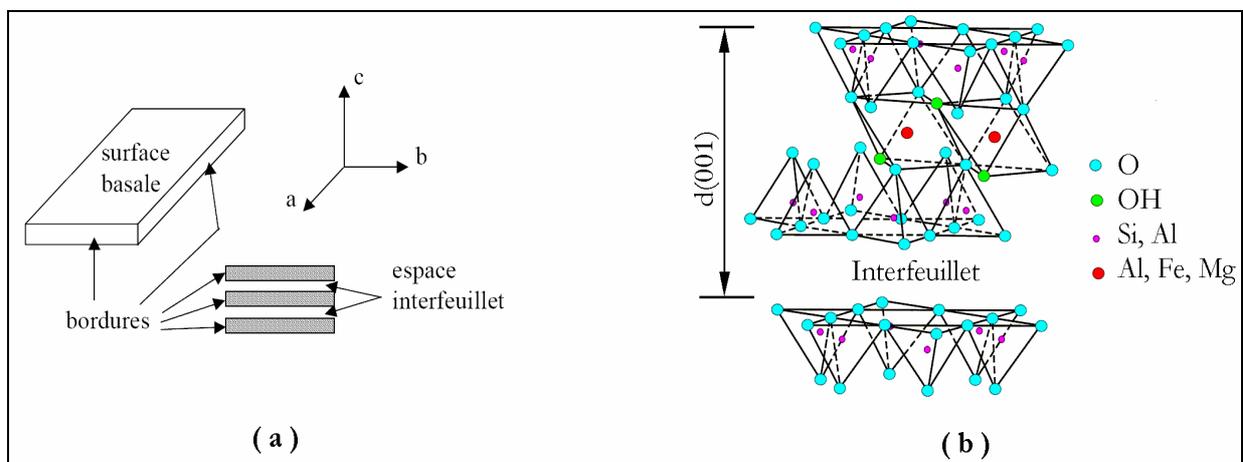
Le feuillet est constitué par l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires. Son épaisseur est d'environ 14 Å.

### ❖ Minéraux Interstratifiés

L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus [2].

### 3. Structure des smectites et composition des feuillets

Les smectites sont des phyllosilicates constituées de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (phyllosilicates 2 :1). Les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite, la beidellite, et la saponite. Ils sont composés 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, donnant la structure présentée dans la figure.3.a, qui montre les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces inter feuillets.



**Figure : 3.** a) Empilement des feuillets d'argile (les surfaces basales, les bordures des particules et les espaces interfeuillets). b) Représentation de l'empilement des feuillets unitaires dans une smectite.

La formule générale d'une demi-maille est  $\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Al}_{(2-x)}\text{R}_x(\text{OH})_2\text{CE}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , où CE symbolise les cations échangeables et R représente le magnésium dans les montmorillonites. (On trouve cependant de nombreuses variétés chimiques où R représente des cations comme  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Mn}^{2+}$ ).

Des substitutions cationiques existent le plus souvent aussi bien dans les couches octaédriques ( $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$  par  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ ), entraînant un déficit de charges dans le feuillet, qui devient négativement chargé. La charge élevée de ces argiles est due essentiellement aux substitutions isomorphiques. Cette charge est donc permanente, négative et dépendante du pH. Des cations compensateurs viennent alors se placer dans l'espace interfoliaire pour combler le déficit de charge ; en se situant aux endroits les moins encombrés et les plus proches des centres déficitaires.

Des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire, dont le degré d'hydratation dépend de la nature du cation hydraté et de l'humidité relative [3]. Cette possibilité de « gonflement des espaces interfoliaires conduit à désigner ces argiles par le terme « argiles gonflantes ». D'un point de vue textural, les smectites sont généralement constituées de feuillets de grande extension latérale, associés les uns aux autres en nombre très variable selon l'humidité et la nature du cation échangeable [3].

#### 4. Les argiles montmorillonitiques (bentonites)

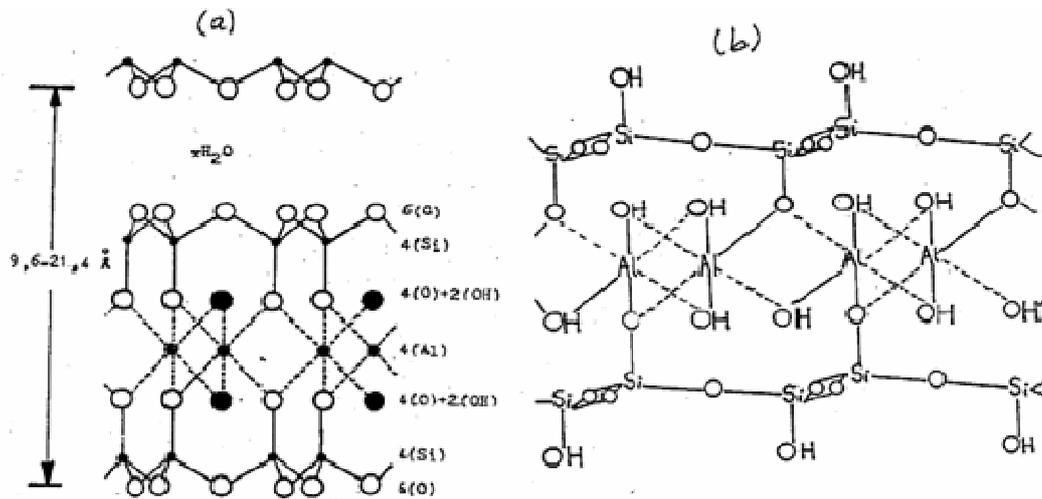
L'utilisation des argiles dans divers domaines de l'industrie fait l'objet de nombreuses études où l'intérêt est orienté vers la détermination et l'amélioration des performances qu'elles peuvent offrir. Parmi ces argiles qui constituaient le substrat de base de plusieurs recherches, c'est celle dénommée bentonite. Cette dernière a été découverte vers la fin du 19<sup>siècle</sup> près de Fort-Benton dans le Wyoming. Elle fait partie des sorbants qui connaissent actuellement un grand essor dans différents domaines d'application telles que l'épuration des eaux, décoloration des huiles et des graisses, comme charge dans l'industrie du papier, l'industrie des savons et détergents et dans l'industrie pétrolière [4].

##### 4-1. Aspects, structure et composition

La bentonite est une roche tendre, friable, très onctueuse au touché, de teinte blanchâtre, grisâtre ou légèrement teintée de bleu. C'est une terre douée d'un pouvoir gonflant au contact de l'eau. Elle est constituée principalement, par un minéral argileux appelé Montmorillonite, dont la structure reste peu connue, c'est pourquoi diverses hypothèses sont admises, notamment celle d'Hoffmann et de Mc Conald.

##### - Hypothèse d'Hoffman

D'après Hoffman et ces collaborateurs [5], la montmorillonite est un aluminosilicate, composé d'unités structurales dites << feuillets. Celles-ci sont constituées d'une couche octaédrique (alumino-magnésienne) comprise entre deux couches tétraédriques (silice-oxygène). Certains atomes d'oxygènes sont communs aux couches de tétraèdres et d'octaèdres. Ils occupent une partie des groupements hydroxyles OH (**fig.4**).



**Figure 4 :** Structure de la montmorillonite d'après Hoffmann (a)

Structure de la montmorillonite d'après Hoffman (b)

#### - Hypothèse de Mc Conald

Mc Conald [6] a proposé, en s'appuyant sur des recherches basées sur la déshydratation thermique, une structure dans laquelle un nombre d'atomes oxygènes de la couche silice sont remplacés par des groupements OH qui peuvent ou non être groupés en tétraèdres. Le centre de ces derniers demeure vide au lieu d'être occupé par un ion Si ou Al.

#### -Hypothèse d'Edelmann

Edelmann et ses collaborateurs [5] ont proposé un autre schéma de structure de la montmorillonite où des tétraèdres de silicium dans les deux couches sont orientés dans des directions opposées (fig. 4 (b)).

Les mêmes auteurs, mentionnent que dans certains de ces tétraèdres de silicium, des groupements hydroxyles prennent la place des atomes d'oxygènes.

### 4-2. Caractéristique physique des Montmorillonites

Les minéraux argileux se caractérisent par trois propriétés principales :

- Leurs multiples possibilités d'échanges ioniques ;
- Leurs capacités d'adsorption d'eau et de gonflement ;
- Leurs formes et leur surface spécifique.

### **4-3. La capacité d'échange cationique CEC**

Un échangeur d'ions peut posséder plusieurs types de sites réactionnels constituant des groupes homogènes (ou quasi-homogènes). Le nombre de sites est déterminé par unité de masse ou de surface du solide. Cette caractéristique est intrinsèquement liée à la nature de l'échangeur [7]. Elle détermine la quantité maximale d'ions de la solution qui peut être adsorbée (effet de saturation) et régule dans une certaine mesure le phénomène de compétition entre les ions pour la neutralisation des sites.

La CEC correspond au nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge négative. En général, on introduit une montmorillonite naturelle dans une solution contenant un excès de cation, puis on réalise une analyse élémentaire afin d'évaluer la quantité de cations échangés entre l'argile et la solution. Cette mesure se fait généralement avec NH ou Ba. Le dosage par microanalyse élémentaire des ions présents dans l'argile après substitution permet de déterminer.

### **4-4. Gonflement**

Le gonflement consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaire d'équilibre sous une pression donnée. La propriété de gonflement est due au caractère hydrophile de toute sa surface, en raison de la présence de cations hydratés dans les galeries interfoliaires, des molécules d'eau peuvent pénétrer entre les feuillets et les écarter [7].

## Chapitre 2. Les Colorants

### 1. Généralités sur les colorants

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

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

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

### 2. Historique des colorants

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

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais William Henry Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela « mauve » (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et il a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kekulé. En conséquence, au début du 20<sup>ème</sup> siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [8].

### 3. Classification des colorants

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

#### 3-1. Classification chimique des colorants

Le classement des colorants selon les groupes chimiques présents dans leurs molécules [9].

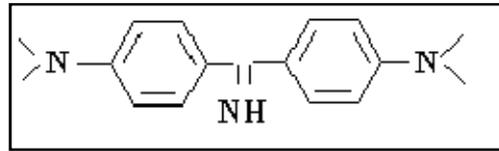
##### a) Les colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque ( $-N=N-$ ) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorants est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'elles représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [10,11]. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories ; les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau.

On estime que 10-15% des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacuées sans traitement préalable dans les effluents [11]. Or ces composés organiques cancérogènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [12].

##### b) Les colorants triphénylméthanes

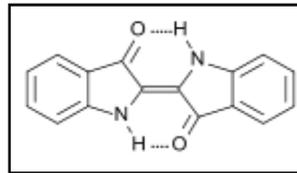
Les colorants triphénylméthanes dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent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



**Figure 5:** Jaune 2 (colorant diphénylamine)

### c) Colorants indigoïdes

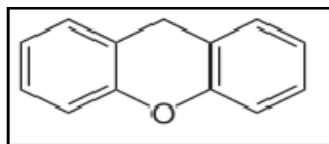
Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorants textiles, comme additifs en produits pharmaceutiques en confiserie, ainsi que dans les diagnostics médecine [13].



**Figure 6:** Structure de l'indigo

### d) Les colorant xanthènes

Ce sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorants alimentaires, cosmétiques, textiles et impression [14,15].



**Figure 7:** Structure moléculaire d'un colorant xanthène

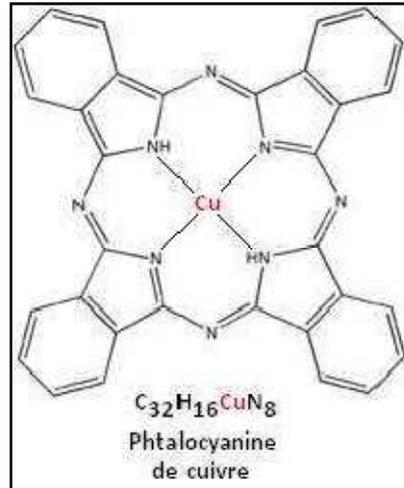
### e) Les colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants, après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des

groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri acétate de cellulose [16].

#### f) Les phthalocyanines

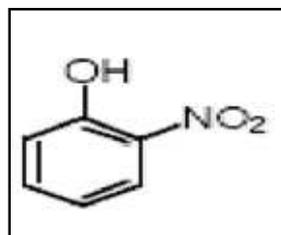
Les phthalocyanines ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [16].



**Figure 8:** Structure de phthalocyanine (exemple : phthalocyanine de cuivre)

#### g) Les colorants nitrés et nitrosés

Ils forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [16].



**Figure 9:** Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé

### 3-2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la

nature de la fixation. Selon la liaison colorant/substrat qui est de type : ionique, hydrogène, Van der Waals ou covalent. On distingue différentes catégories définies cette fois par les auxochromes[16].

#### a. Les colorants acides ou anioniques

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [17].

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

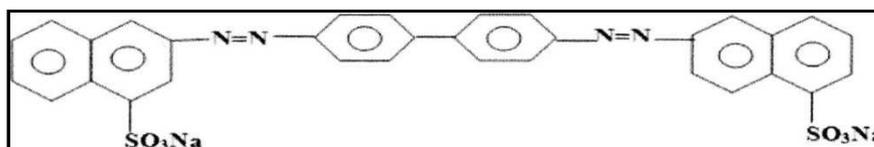


Figure 10: Formule développée du rouge Congo

#### b. Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [17].

#### c. Les colorants développés ou azoïques insolubles

Les colorants développés ou azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphtol. Les précurseurs de la molécule qui sont suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de diazotation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque [17].

#### **d. Les colorants de cuve**

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

Les colorants de cuve appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïdes, leurs qualités de résistance notamment en font un des groupes les plus importants des colorants synthétiques [18]. Quelques colorants de cuve ont trouvé une place parmi les pigments de l'industrie des vernis, en raison de leur grande stabilité à la lumière [19].

#### **e. Les colorants réactifs**

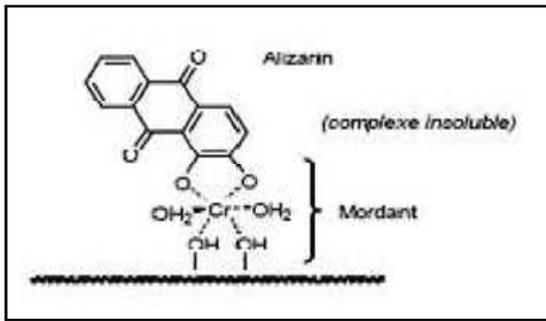
Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triaziniques ou vinylsulfones assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [20].

#### **f. Les colorants directs**

Ce sont des colorants à caractères anioniques ( $\text{R-SO}_3\text{Na}$ ) ; ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres de métaux alcalins (sulfate de sodium, chlorure de sodium, etc. Ceux d'entre eux qui sont les moins stables à la lumière sont utilisés à la teinture des tissus de doublures, des fils de laine, des tapis et pour beaucoup d'articles à bon marché [21].

#### **g. Les colorants à mordant**

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



**Figure 11:** Comportement du colorant direct en présence des fibres

#### a. Les colorants dispersés

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine dispersion dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer [17].

### 4. Méthodes du traitement des effluents textiles

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

Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles [22,23] se divisent en trois types: (physique, chimique et biologique).

#### 4-1. Méthodes physiques de traitement

##### a) Filtration sur membrane

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

les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques, mais l'osmose inverse reste la plus répandue [24].

Ces procédés limités dans leurs applications, nécessitent des investissements importants en capitaux et le retraitement du concentré est jusqu'à six fois plus cher que celui de l'effluent originel [25].

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

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

Par ce procédé, le polluant est transféré de la phase fluide vers la surface du solide. Même avec le charbon actif considéré comme l'adsorbant le plus efficace, ce mode de traitement reste très limité pour l'élimination de tous les colorants. Seuls les cationiques, colorant à mordant, dispersés ou dits de cuve et réactifs sont éliminés par cette technique [26].

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

#### **Coagulation – floculation**

Sous le terme de coagulation-floculation, on entend tous les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Les flocs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et au soufre, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [22,27]. Par ailleurs, la coagulation - floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé : leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires.

#### **4-3. Méthodes chimiques de traitement des textiles**

Dans la littérature, les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées pour le traitement des composés organiques dangereux présents en faibles concentrations, en prétraitement avant des procédés biologiques, le traitement d'eaux usées chargées de

constituants résistant aux méthodes de biodégradation et en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique [28].

Les deux réactifs les plus souvent énumérés pour ce type de traitement sont  $H_2O_2$  et le Chlore. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques sont bien établis [28]. Mais l'oxydation seule par  $H_2O_2$  n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant. On peut traiter les colorants azoïques par l'hypochlorite de sodium mais, même si la molécule initiale est détruite, les halogènes sont susceptibles de former des trihalométhanes cancérigènes pour l'homme avec les sous-produits de dégradation [29].

#### **4-4. Méthodes biologiques de traitement**

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

##### **a) Traitement aérobie**

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

##### **b) Traitement anaérobie**

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

Les méthodes de bio-traitement conventionnelles sont sans effet sur la plupart des colorants synthétiques à cause de leur structure polyaromatique complexe et leur nature réfractaire. Venceslau *et al.* (1994) ont estimé à seulement 10-20 % la réduction de la coloration par les procédés biologiques [25].

## **5. Les colorants et l'environnement**

### **5-1. Pollution engendrée par les colorants**

L'augmentation de la couleur rend l'eau impropre aux usages domestiques ou industriels, ceci limite la croissance des plantes aquatiques, et entraîne des effets nuisibles sur le pouvoir d'auto-épuration, provoquant indirectement des préjudices pour la pisciculture. Cependant, les colorations plus ou moins intenses des eaux, font apparaître la pollution plus importante qu'elle ne l'est en réalité [30].

### **5-2. 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. [31]. 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 [32- 34]. 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 [35-41]. 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 [33], et par une sépiolite modifiée par un sel d'ammonium [34]. Les mêmes chercheurs (2004) ont étudié dans un autre travail, l'adsorption des colorants acides par la sépiolite naturelle [43].

### **- Les zéolites**

Armagan et col. (2003) ont étudié l'adsorption de colorants réactifs par des zéolites naturelles et modifiées [44]. De leurs parts, Armagan et col. (2004) ont établi les équilibres d'adsorption de colorants réactifs sur des zéolites [45]. 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 [46]. Dans un autre travail, Wang et col. (2006) ont utilisé une zéolite MCM-22 pour l'adsorption d'un colorant basique en solution aqueuse [47].

### **- Les montmorillonites**

Wang et col. (2004) ont étudié l'adsorption de colorants basiques sur la montmorillonite naturelle [48]. De son côté, Wibulswas (2004) a étudié l'adsorption du bleu de méthylène sur une montmorillonite modifiée par un sel d'ammonium [49]. Dans une autre étude, Polubesova et col. (2004) ont étudié l'adsorption de l'alizarinate par une montmorillonite sodique [50].

### **- Les smectites**

Ogawa et col. (1996) ont étudié l'adsorption d'un colorant cyanine cationique par une smectite [33]. De leurs parts, Czimerová et col. (2004) ont étudié l'adsorption du bleu de méthylène sur une smectite [52]. 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 [53].

Dans un autre travail, Bikov et col. ont montré que le bleu du méthylène s'adsorbent mieux que le "rouge Congo" sur des argiles Ukraine. Ils ont montré que l'adsorption des deux colorants augmente selon le type de l'argile utilisée : kaolinite, terre décolorante ou bentonite [53].

### **- 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 [42], et par des bentonites modifiées organiquement par intercalation des sels d'ammonium [47]. De leurs côtés, Baskaralingam et col. (2006) ont étudié l'adsorption de colorants acides sur des bentonites modifiées par des sels d'ammonium [32].

Dans un autre travail, Hu et col. (2006) ont étudié l'adsorption d'un colorant basique (rouge) sur une bentonite naturelle [55]. De leurs côtés, 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 [54].

Dans d'autres études, Obretenov et col. ont étudié l'adsorption du jaune chromé, bleuchromé 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 côté, 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 [55].

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 [35]. 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 [57].

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 Solophenyl (4,8 mg/g), le jaune Kayarus (39,6 mg/g) et le bleu Astrazon (39,6 mg/g) [57]. 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 [58].

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 de colorants réactifs [42, 59, 60].

## Chapitre 3. L'adsorption

### 1. Introduction

L'adsorption est le phénomène qui consiste en l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases, à l'origine des forces d'attraction intermoléculaires, et de l'intensité variée, qui sont responsables de la cohésion des phases condensées, liquides ou solides, les molécules ainsi adsorbées constituant l'adsorbat.

Tout atome ou molécules qui s'approche d'une surface subit une attraction dont la force dépend entre autre de la taille des pores, de leurs géométries, du nombre et de la nature des sites actifs à leurs surfaces, peut conduire à la formation d'une liaison par deux possibilités : par adsorption, qui est un phénomène de volume. Tous les solides agissants comme adsorbants sont caractérisés par une structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétal ou animal), soit de nature minérale ; 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<sup>36</sup>.

### 2. Types d'adsorption

Suivant la nature des liaisons entre le substrat et les particules adsorbées, on distingue deux types d'adsorption: physisorption et chimisorption.

#### 2-1. La physisorption

Dans ce type d'adsorption, les forces entre les molécules gaz et solide sont sous forme du type de **VAN DER WAALS**, outre que les liaisons hydrogène sont de nature physique et elles interviennent avec tout type de solide et de molécules [63-71].

#### 2-2. La chimisorption

Dans laquelle le gaz et le substrat forment soit des liaisons covalentes soit des liaisons ioniques et construisent une nouvelle forme chimique en surface [63]. Les dissymétries des atomes de la surface du solide provoquent la physisorption: cette dissymétrie se produit à la face interne de la surface où les atomes sont liés aux autres du solide; elle se produit également à la face externe où les atomes sont au contact du gaz ou du liquide. Les atomes de surface vont attirer des molécules du gaz ou des molécules du liquide pour compenser ce manque d'interaction et minimiser leur énergie. La chimisorption pourra avoir lieu sur certains sites privilégiés de la surface(les sites de chimisorption), lorsque la température augmente

[61]. En effet, la réaction chimique est bonne (d'une véritable réaction), elle pourra cependant se faire uniquement si toutes les conditions sont favorables. Par exemple, l'adsorbant du nickel(Ni) qui adsorbe l'hydrogène moléculaire ou dihydrogène moléculaire, on a d'abord une physisorption de la molécule H<sub>2</sub> à la surface du solide. Puis, si chaque atome d'hydrogène se trouve nettement en face d'un atome de Nickel, la liaison H-H pourra se briser alors la formation de deux liaisons sous forme de Ni-H [62].

L'adsorption se définit, de temps en temps, comme la tendance qu'ont les solides à recouvrir d'une couche de molécules du liquide ou du gaz avec laquelle ils sont en contact. Vu que les forces d'attraction mises en jeu sont le plus souvent faibles, les phénomènes de surfacesont en générale réversibles (il se forme rarement de véritables liaisons chimiques). Il faut distinguer l'adsorption comme phénomène superficiel de l'adsorption où l'attraction a lieu entre les molécules du corps absorbé et l'ensemble de la phase à l'intérieur de laquelle la substance se dilue (phénomène de profondeur) [62].

### 3. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption dépend de l'interaction adsorbant-adsorbé et de la condition du système. Deux éléments essentiels d'évaluation pour une unité d'opération de processus sont : le mécanisme, et le taux de rétention dont il détermine le temps de séjour exigé pour accomplir la réaction d'adsorption.

Pour l'étude de la cinétique d'adsorption de l'adsorbé, on détermine la capacité de fixation  $q_t$  en fonction du temps, qui peut être énumérée à partir de l'analyse cinétique. L'équilibre de fixation est pratiquement atteint après un certain temps de contact adsorbant-adsorbé. La constante de vitesse est déduite à partir des modèles mathématiques[72].

\*Pour une adsorption de premier ordre, la constante de vitesse d'adsorption  $K_v$  est donnée par la relation suivante :

$$\boxed{\log(q_e - q_t)/q_e = -K_v \cdot t/2,3} \quad (1)$$

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

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

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 ( $\text{min}^{-1}$ )

$K'$  : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo deuxième ordre ( $\text{g}^3 \cdot \text{min}/\text{mg}^3$ )

$t$  : temps de contact ( $\text{min}^{-1}$ )

#### 4. Thermodynamique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est toujours suivi par un processus thermique [73], qui peut être exothermique ou endothermique ; dont la mesure de la chaleur d'adsorption  $\Delta H$  est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. La chaleur d'adsorption est donnée par la relation de Van T'hoff:

$$\log K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (3)$$

$$\text{Avec : } K_c = C_e / (C_0 - C_e)$$

$K_c$  : Constante d'équilibre

$\Delta H$  : l'Enthalpie (cal/mole),

$\Delta S$  : variation de l'Entropie (cal/mole  $\text{K}^{-1}$ )

$C_0$  : concentration initiale de l'adsorbât

$C_e$  : concentration à l'équilibre de l'adsorbât

$T$  : température absolue (K).

#### 5. Modélisation de l'adsorption

##### a) Modèle de Freundlich

Il s'agit d'une équation qui est souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface d'un adsorbant [74]. Elle se présente sous

la forme : 
$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (4)$$

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

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \log C_e \quad (5)$$

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

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

### b) Modèle de Langmuir

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

- l'espèce adsorbée est située sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée).
- chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée [74].
- l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées).

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

$$q_e = q_m \times \left[ \frac{K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \right] \quad (6)$$

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

$$q_e = q_m \cdot K \cdot C_e \quad (7)$$

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

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

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K} \left( \frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_m} \quad (8)$$

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  $K$ .

## Partie expérimentale

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

### 1. Synthèse du sel de diphosponium

#### 1.1. Les réactifs utilisés pour la synthèse

1) 4-4' - bis(chlorométhyle)-1-1' biphenyl ( $C_{14}H_{12}Cl_2$ )

Point de fusion : 126°C; Masse molaire : 251,15 g/mole

2) triphenylphosphine ( $C_{18}H_{15}P$ ), Point de fusion : 79 à 81°C; Masse molaire : 262,29g/mole

3) 1,4-dioxane ( $C_4H_8O_2$ ), P.f : 100-102°C; d= 1,034 g/ml; Masse molaire : 88,11 g/mole

#### 1.2. Mode opératoire général

La procédure générale pour la synthèse des différents sels de diphosponium consiste à réagir sous reflux le bis-(chlorométhyle) biphenyl avec tri-phenyl phosphine dans le dioxane 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 du sel organique

##### -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:

**Tableau1:** Composition chimique de la bentonite naturelle de Maghnia (% en poids)

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

PAF: perte au feu à 900 °C.

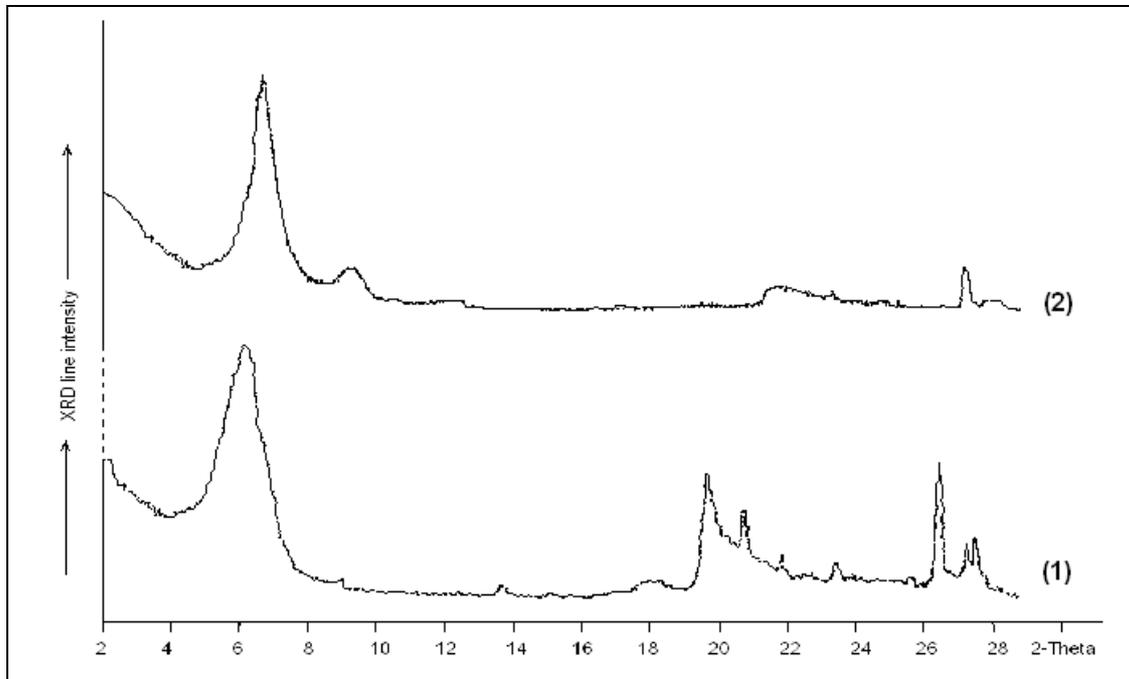
De point de vue minéralogique, l'analyse semi-quantitative par diffraction des rayons X de la bentonite naturelle à montré la présence montmorillonite en grande proportion (85 %). La composition inclut également le quartz (10 %), la cristoballite (4.0 %) et le beidellite (moins de 1 %).

### 2.2. Préparation de la bentonite

Le traitement préliminaire de la bentonite naturelle par homo ionisation sodique consiste, non seulement, à la débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite, ... ), mais aussi à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium tous identiques, dont le procédé de purification à consisté un broyage des particules de la bentonite à un diamètre 10 µm, ensuite une dispersion d'une masse donnée de l'échantillon de bentonite brute naturelle dans un certain volume d'une solution tampon au citrate de sodium afin de dissoudre le fer (oxyde) qui forme des agrégats avec les particules de bentonite, dont Les sulfures de fer, hydroxydes et oxydes d'aluminium déposés sont éliminés par lavage à HCl ; à la fin une oxydation par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> permettant une réduction de la matière organique ; La bentonite ainsi obtenue est mis sous forme sodique par échange d'ions, par contact répétés avec une solution NaCl (0.5 M).Ainsi La fraction granulométriques de cette bentonite dont la taille des particules est inférieure à 2 µm est séparée par sédimentation, correspondant à la montmorillonite homo-ionique, sodique.

### - Diffraction des rayons X (DRX)

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



**Figure 12** : 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  $29^\circ$
- apparition de nouvelles raies masquées initialement par le quartz surtout vers  $2\theta = 15^\circ$  et  $17^\circ$ .

Nous remarquons aussi que la distance réticulaire a subi une baisse (elle passe de 14.5 Å dans la bentonite naturelle à 13.2 Å dans la bentonite purifiée). Cette baisse est due au départ des cations  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  et  $\text{K}^+$ , remplacés par  $\text{Na}^+$  de rayon atomique plus petit.

### 2.3. Modification des bentonites

Pour la modification des bentonites par le phosphonium, 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 phosphonium 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.

#### **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<sup>-1</sup>).

### 3. Adsorption de colorant

#### 3.1. Colorant textile utilisé

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

Les colorants utilisés sont :

- Rouge BEMACIDE (E.T.L)
- Bleu BEMACIDE (E.T.L)
- Jaune BEMACIDE (E.T.L)

#### 3.2. Réalisation d'adsorption

Pour réalisé les différentes expériences d'adsorption des colorants sur les bentonites, nous avons préparé une solution mère de concentration de 50 mg/l (ppm) pour chaque colorants.

##### a- principe :

Le colorant est un composé anionique (chargé négativement), très soluble dans l'eau et qui possède des groupements réactifs capables de former des liaisons covalentes avec les fibres textiles [75]. Dû au fait que le colorant anionique est chargé négativement, la surface des argiles naturelles doit être modifiée par un surfactant cationique pour avoir une bonne adsorption de ce colorant.

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

L'introduction du cation organique change la surface de l'argile et lui donne un caractère hydrophobe et organophile. En conséquence, la capacité d'adsorption de l'argile modifiée augmente considérablement, ce qui permet son utilisation dans l'adsorption des colorants réactifs [76, 77, 78].

##### b- La cinétique d'adsorption :

Cette étude a été menée de manière à déterminer les quantités fixées de colorant sur la bentonite- $\text{Na}^+$  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

Les solutions mères des trois colorants (1000 mg/L) ont été préparées par dissolution de 0.01g de colorant dans 200 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 Erlenmeyers de 50 ml à une température ambiante. Une masse de 0.2g de la bentonite est ajoutée à la solution contenant le colorant (100 mg/L) et de volume 20 ml. Les mélanges obtenus, sont agités avec une vitesse de 700 tour/min.

Ces expériences sont réalisées avec des intervalles de temps allant de 30 min jusqu'à 2 heures, à la fin de chaque intervalle les phases liquide et solide sont séparées par centrifugation pendant 05 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 réagir 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 périphériques des atomes et des molécules sont portés de leur état le plus stable (état fondamental) vers un état énergétique plus élevé (état excité). Le passage de l'électron entre ces deux états se fait en absorbant de l'énergie électromagnétique.

#### - Appareillage :

Le spectrophotomètre d'adsorption est en général constitué de :

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

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

## I. Synthèse du sel de diphosphonium

### 1. Introduction

Les sels de phosphonium sont des produits organiques qui peuvent être utilisés avec succès comme précurseurs des réactifs de Wittig dans les synthèses organiques, comme des catalyseurs très stables thermiquement dans les réactions chimiques, comme réactifs ou comme liquides ioniques. Ces sels de phosphonium peuvent être obtenus par quaternisation d'une phosphine avec un halogène organique [79].

Dans l'intention de préparer de nouveaux matériaux hybrides (organique-inorganiques), nous nous sommes intéressés à la synthèse d'un cation de sel de diphosphonium.

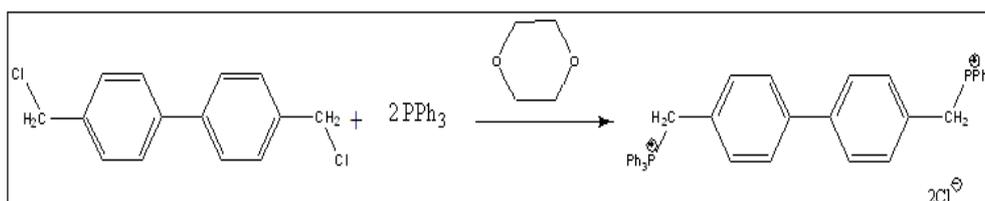
### 2. Mode opératoire

Chlorure de ([1,1'-biphenyl]-4,4'-diylbis(méthylène))bis(triphenylphosphonium) [**p. HPhBM**]

On mélange (5.24 g; 20 mmol.) de triphenyl phosphine avec (2.51 g; 10 mmol.) de bis(chlorométhyl) biphenyl dans un reflux de dioxane (50 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 est lavé avec l'éther sec (100 ml). Enfin, le solide est séché sous vide (20°C) pendant 1 heure.

### 3. Schémas des réactions

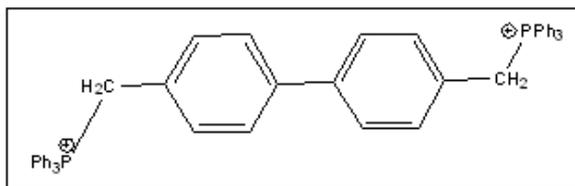
La figure 13 indique la réaction de synthèse du sel de ([1,1'-biphenyl]-4,4'-diylbis(méthylène))bis(triphenylphosphonium) .



**Figure 13:** la réaction de synthèse du sel de ([1,1'-biphenyl]-4,4'-diylbis(méthylène))bis(triphenylphosphonium)

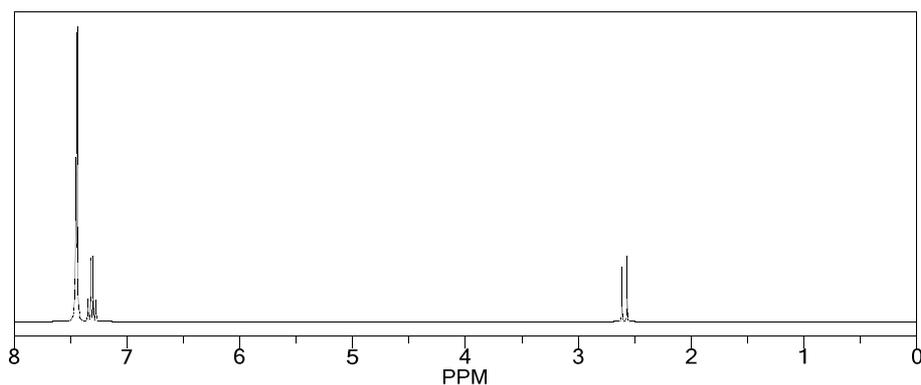
#### 4. Caractérisations du produit de synthèse

([1,1'-biphenyl]-4,4'-diylbis(méthylène))bis(triphenylphosphonium)



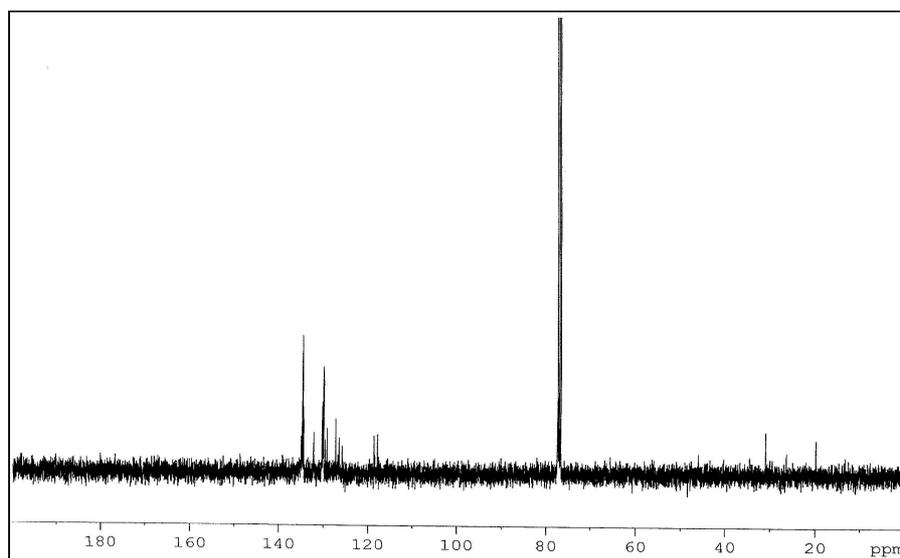
Masse molaire : 704.28 g.mol<sup>-1</sup> (C<sub>50</sub>H<sub>42</sub>P<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  
Aspect: poudre blanche, Rendement : 89 %

#### RMN <sup>1</sup>H:



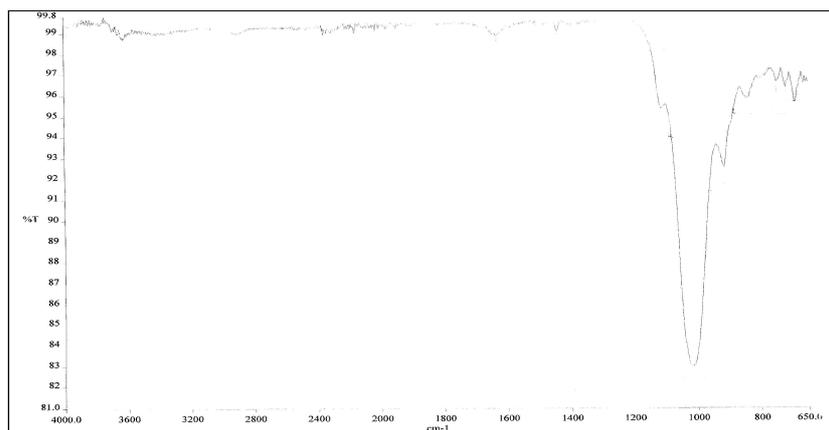
RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): δ<sub>H</sub>(ppm): 7,82-7,65 (30H, m); 7,29 (4H, s); 4,63 (4H, d, J = 14,9 Hz).

#### RMN <sup>13</sup>C:



RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): δ<sub>C</sub>(ppm): 34 (2C); 118 (6C); 128 (22C); 129 (2C); 134 (12C).

**FT-IR:**



FTIR:  $\nu(\text{cm}^{-1})$ : 748 (C-H); 1016 (C-P); 1112 ( $\text{CH}_2$ ); 1439 (C=arm); 1632 (C-C); 2951 (C-H).

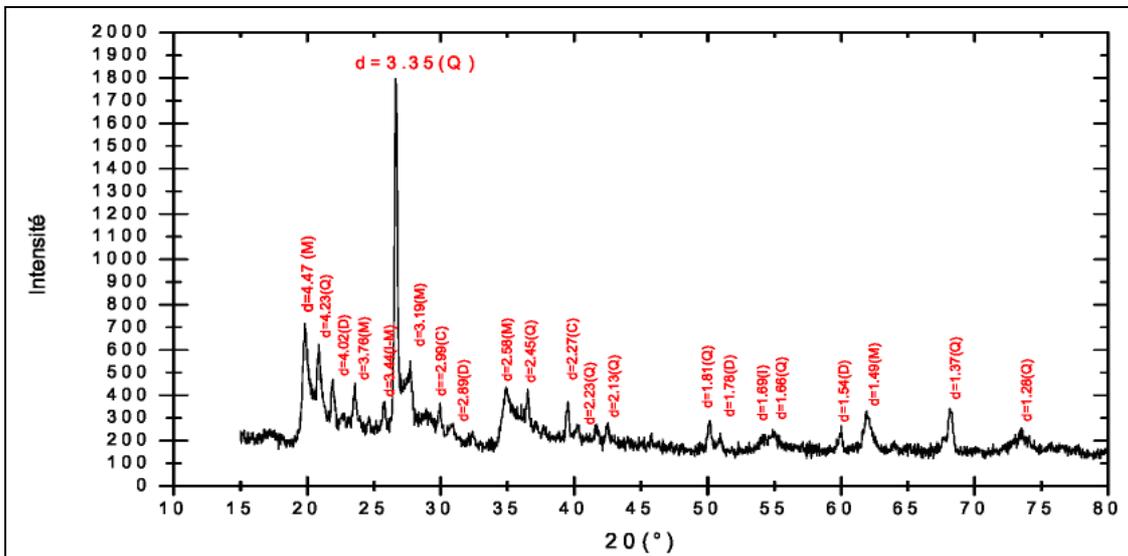
## II. Préparations de la bentonite intercalée

### 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  $\mu\text{m}$ , 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.

### 2. Caractérisation par (DRX) de l'échantillon préparé

La diffraction des rayons X (DRX) nous a permis de caractériser les phases minéralogiques présentes dans la bentonite brute et de préciser la nature des minéraux argileux. Le spectre de diffraction des rayons X des phases de l'échantillon de la bentonite brute de Roussel est montré sur **la figure 14**.



**Figure 14:** 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  $2\theta$ . 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 2** montre les angles de diffraction et les distances inter réticulaires des différentes phases minéralogiques présentes dans la bentonite brute.

**Tableau 2:** Angles de diffraction et distances inter réticulaires des phases argileuses et des impuretés de la bentonite brute.

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

L'identification de notre bentonite a été faite par comparaison avec 5 minéraux de référence de type montmorillonite donnés dans le tableau ci-dessous, selon la méthode de «HANAWALT» [80].

**Tableau 3:** 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 :  $\text{Na}_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

### 3. 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 phosphonium.

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 [81–83]. Dans les travaux de Le Pluart [82], il a vérifié l'influence des paramètres qui conditionnent le procédé d'échange cationique d'une montmorillonite sodique avec des ions octadécyl ammonium et a montré que :

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

➤ Une quantité d'amine introduite égale à deux fois la valeur de la capacité d'échange cationique est nécessaire pour compléter la couche d'ions 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
- 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 diphosphonium 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.

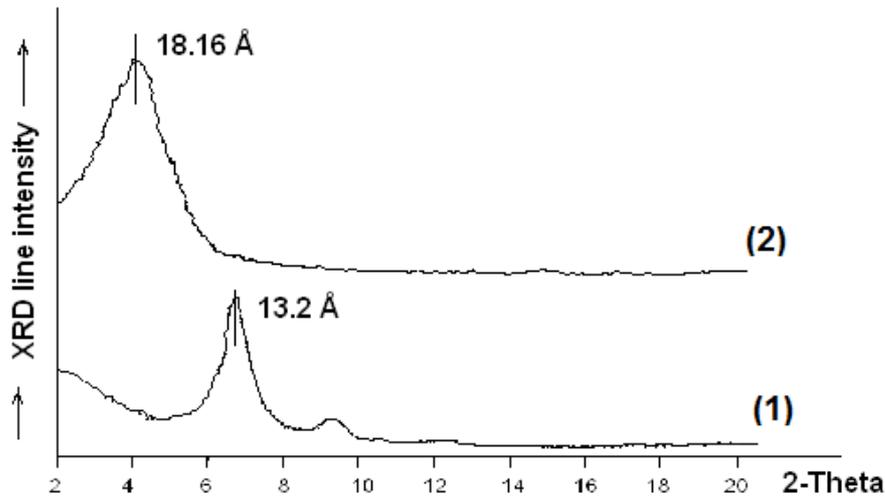
➤ Après lavage, la bentonite est séchée à 60 °C pendant 24 heures et puis elle est broyée.

### 3. Caractérisation du complexe Organo-bentonite

La diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infra-rouge (IR) ont été utilisées pour caractériser les bentonites modifiées.

#### 3.1. Diffraction des rayons (D-RX)

Le diffractogramme DRX de la bentonite modifiée permet de suivre l'évolution de la distance interfoliaire. La bentonite- $\text{Na}^+$  présente une distance interfoliaire ( $d_{001} = 13.2 \text{ \AA}$ ) qui caractérise la distance de répétition du motif cristalllographique dans la direction (001).



**Figure 15:** DRX des bentonites avant et après modification

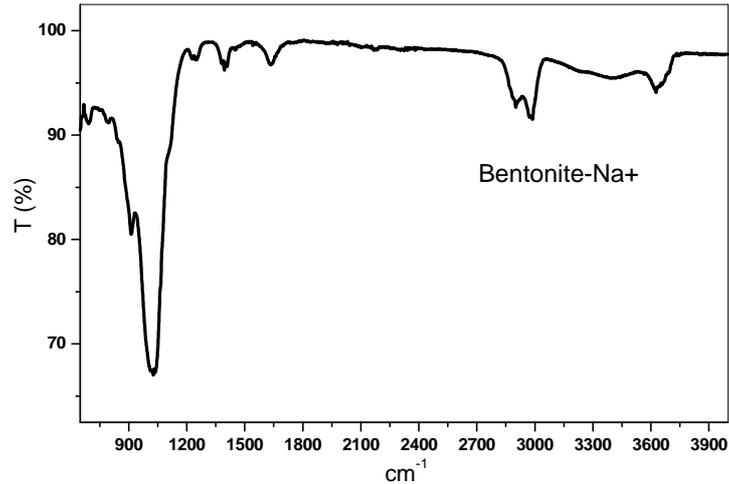
1) bentonite; (2) p.HPhBM–bentonite

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'intercalation de la bentonite par le p-HPhBM est importante, la distance réticulaire passe de  $13,2 \text{ \AA}$  ( $2\theta = 6,07^\circ$ ) dans la bentonite sodique à  $18,16 \text{ \AA}$  ( $2\theta = 4,86^\circ$ ) dans le p.HPhBM–bentonite.

#### 3.2. Caractérisation par Infrarouge :

##### ➤ La bentonite

La figure 16 présente le spectre infrarouge de la bentonite étudiée. On remarque la présence des bandes d'absorption de la phase argileuse et des impuretés cristallines.



**Figure 16:** Spectre IRTF de la bentonite sodique

L'examen de ce spectre fait apparaître des bandes d'absorption présentées dans le **tableau 4**.

**Tableau 4:** Les fréquences de vibrations IR des liaisons de la bentonite brute.

	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ): OH	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ): Si-O	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ): Si-O-Al <sup>VI</sup>	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ): Al <sup>VI</sup> -OH
Bentonite-Na <sup>+</sup>	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  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de valence (allongement) de la liaison O-H de l'eau de constitution et aux vibrations de déformation des liaisons des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets.

La bande située dans l'intervalle 3200-3800  $\text{cm}^{-1}$ , avec des pics intenses à 3620-3640  $\text{cm}^{-1}$ , est très caractéristique des montmorillonites. Entre 3620-3640  $\text{cm}^{-1}$ , le pic correspond aux vibrations d'allongement de la liaison des groupements O-H de la couche octaédrique coordonnés soit à un atome d'aluminium et un atome de magnésium (3640  $\text{cm}^{-1}$ ) soit à deux atomes d'aluminium (3620  $\text{cm}^{-1}$ ). Dans le cas de notre échantillon, ce pic apparaît plutôt aux environs de 3626  $\text{cm}^{-1}$  et révèle ainsi la présence du magnésium dans la structure des bentonites analysées. Les pics à 2901 et 2988  $\text{cm}^{-1}$ , correspondent aux vibrations de déformation des liaisons des molécules d'eau.

### - Liaisons Si–O

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

### - Liaisons Si–O– $\text{M}^{\text{VI}}$

La notation  $\text{M}^{\text{VI}}$  désigne les métaux Al, Mg, et Fe situés en position octaédrique. Les bandes de vibration de ces liaisons apparaissent dans l'intervalle 400-550  $\text{cm}^{-1}$  [84].

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

Dans les montmorillonites, les vibrations  $\text{Al}^{\text{VI}}$ –OH se manifestent à 920  $\text{cm}^{-1}$ . 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  $\text{cm}^{-1}$ . Cela confirme particulièrement la présence du fer dans la structure des bentonites analysées.

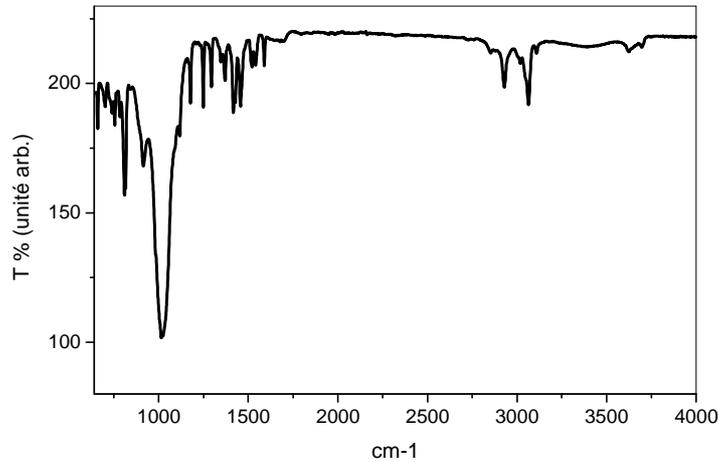
#### **b) Bandes d'absorption caractéristiques des impuretés cristallines**

Les bandes caractéristiques d'impuretés apparaissent à 1034, 915, 798 et 694  $\text{cm}^{-1}$ . 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  $\text{cm}^{-1}$ , cette bande est difficilement mise en évidence, puisqu'elle est masquée par la bande des liaisons Si–O (vers 1027  $\text{cm}^{-1}$ ), 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  $\text{cm}^{-1}$  caractérisant la calcite ( $\text{CaCO}_3$ ).

### ➤ La bentonite modifiée

Le spectre IRTF de la bentonite modifiée par le sel diphosphonium.



**Figure 17:** Spectre IRTF de la p.HPhBM-bentonite

➤ Les spectres montrent deux bandes d'absorption situées entre 3200–3800  $\text{cm}^{-1}$  et entre 1600-1700  $\text{cm}^{-1}$ . La bande à 1634  $\text{cm}^{-1}$  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  $\text{cm}^{-1}$ , avec un pic intense et des épaulements à 3625 et 3440  $\text{cm}^{-1}$ , 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 H<sub>2</sub>O.

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

➤ les bandes de vibrations des Al–OH sont observées entre 910 et 913  $\text{cm}^{-1}$  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 [85].

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.

### III. Adsorption des colorants textiles

#### 1. Introduction

Dans cette partie de travail, nous nous sommes intéressés à l'adsorption de colorant rouge, bleu et jaune Bemacide (E.T.L) par la bentonite sodique et par la bentonite modifiée.

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

#### 2. Détermination de $\lambda_{\max}$

Les mesures ont été faites sur des solutions préparées par dilution à partir de solution-mères de colorant à 1000 mg/L. Nous avons choisi la concentration de 50mg/L.

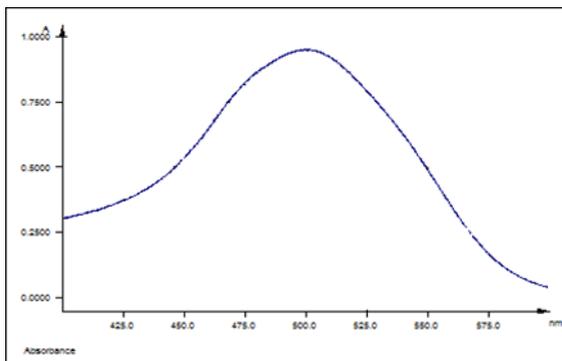


Figure 17: Détermination de  $\lambda_{\max}$ (rouge)

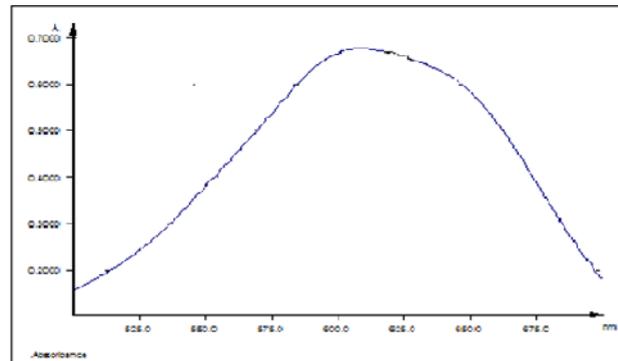


Figure 18: Détermination de  $\lambda_{\max}$ (bleu)

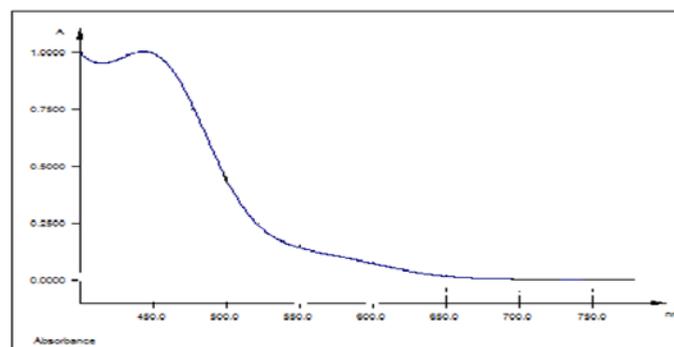


Figure 19: Détermination de  $\lambda_{\max}$ (jaune)

D'après les résultats donnés par notre spectrophotomètre, la longueur d'onde maximale de colorant rouge est ( $\lambda_{\max} = 500 \text{ nm}$ ), bleu ( $\lambda_{\max} = 609 \text{ nm}$ ) et jaune ( $\lambda_{\max} = 443.5 \text{ nm}$ ).

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

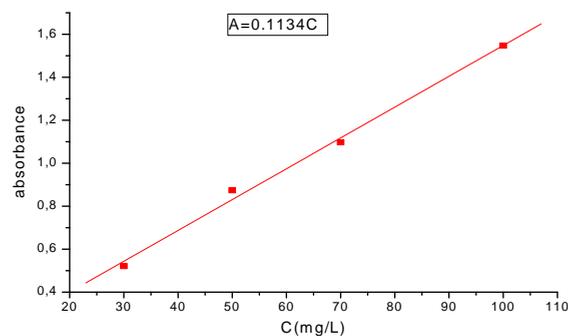
### 3. Vérification de a loi de Beer-Lambert

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

**Tableau 5:** Etalonnage de rouge, bleu et jaune Bemacide (E.T.L).

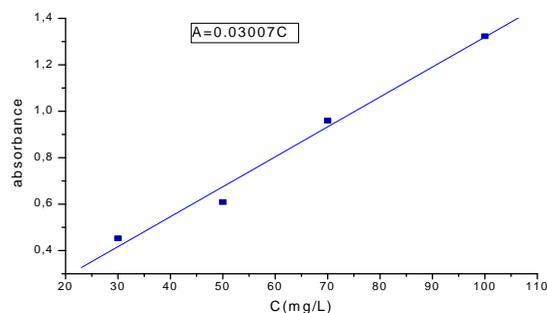
C (mg/L)	30	50	70	100
<b>Ab. rouge</b>	0.5214	0.9740	1.0947	1.547
<b>Ab. bleu</b>	0.4524	0.609	0.9597	1.323
<b>Ab. jaune</b>	0.7381	0.990	1.602	2.1369

La courbe d'étalonnage :  $A=0.1134C$  ;  $R^2=0.997$



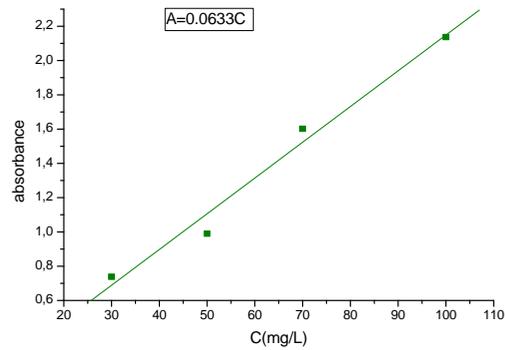
**Figure 20:** Courbe d'étalonnage de rouge

La courbe d'étalonnage :  $A=0.03007C$  ;  $R^2=0.992$



**Figure 21:** Courbe d'étalonnage de bleu

La courbe d'étalonnage :  $A=0.0633C$  ;  $R^2=0.9905$



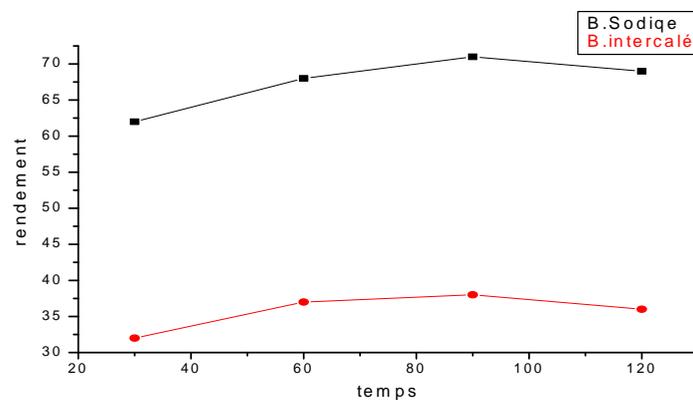
**Figure 22:** Courbe d'étalonnage de jaune

#### 4. Adsorption de colorant par la bentonite sodique et modifiée

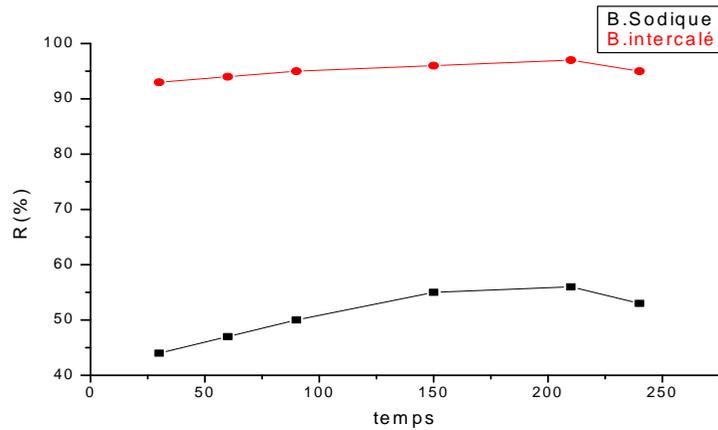
##### 4-1. Cinétiques d'adsorption de colorant :

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

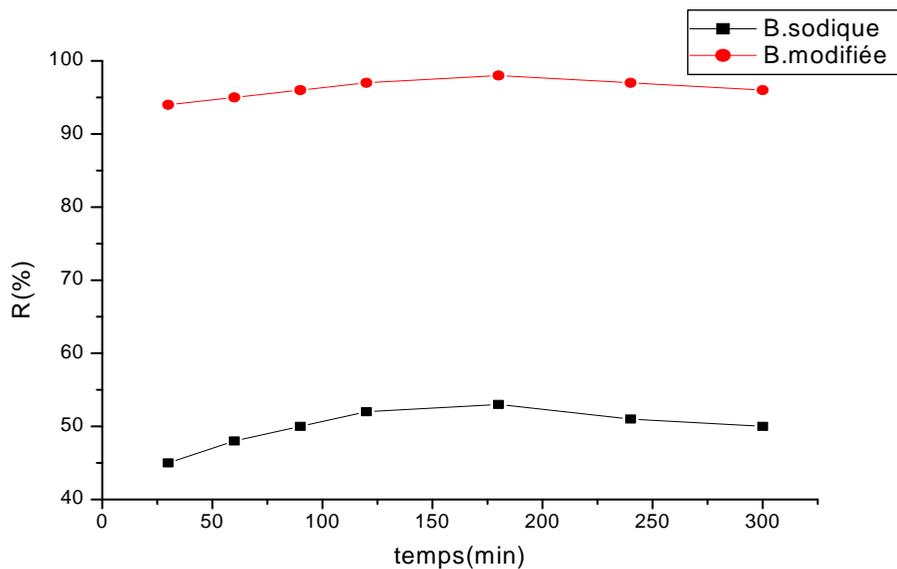
Pour cela, nous avons suivi la cinétique d'adsorption de rouge, bleu et jaune Bemacide (E.T.L) de concentration initiale de 50 mg/L en contact avec une masse de 0.2g de bentonite (sodique et modifiée).



**Figure 23:** Cinétique d'adsorption de colorant rouge sur la bentonite sodique et modifiée



**Figure 24:** Cinétique d'adsorption de colorant bleu sur la bentonite sodique et modifiée



**Figure 25:** Cinétique d'adsorption de colorant jaune sur la bentonite sodique et modifiée

D'après la figure 23, 24 et 25, la cinétique d'adsorption de colorant sur la bentonite (sodique et modifiée) présente une allure caractérisée par une forte adsorption de colorant sur la bentonite dès les premières minutes de contact colorant - bentonite, suivie d'une augmentation lente jusqu'à atteindre un état d'équilibre, mais les quantités de colorant adsorbées par les bentonites modifiées est deux fois meilleures que le bentonite sodique.

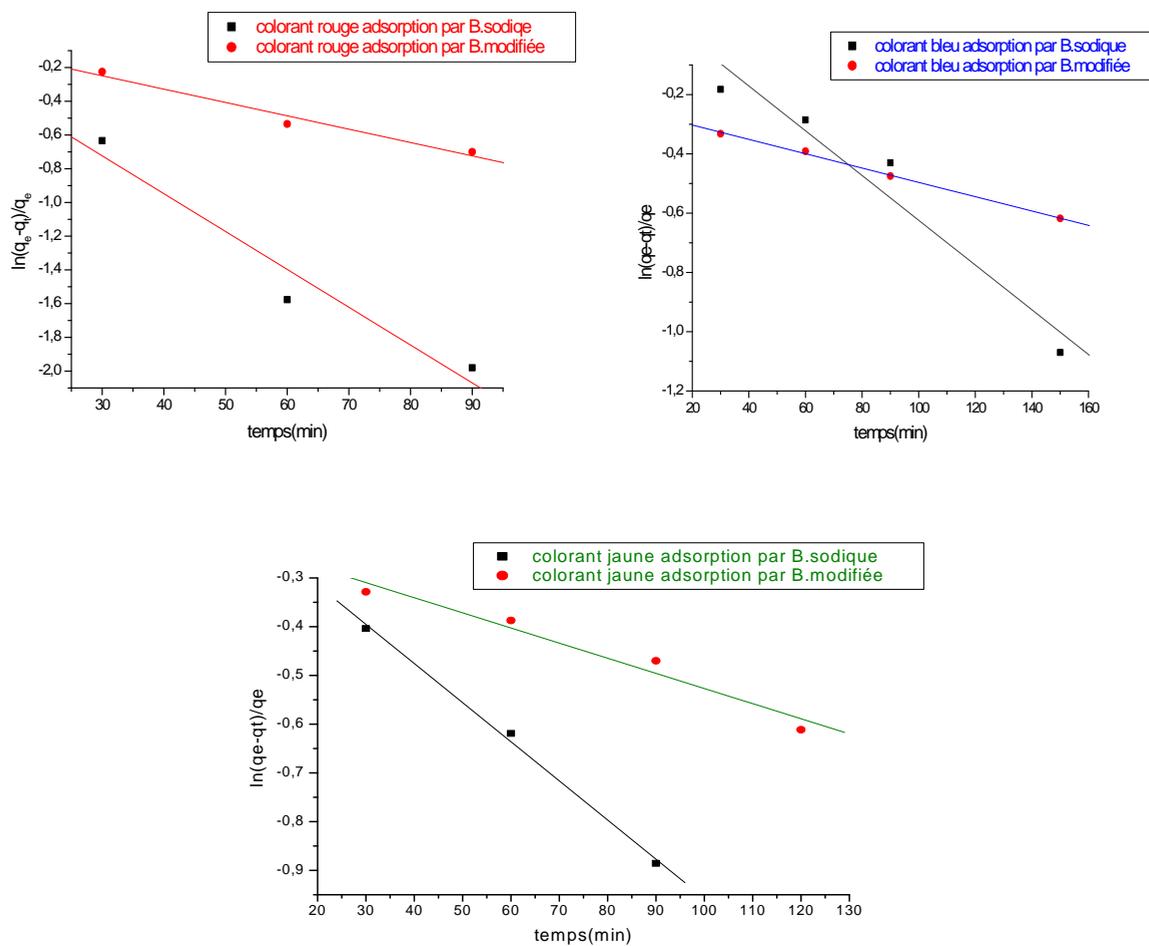
Le temps nécessaire pour atteindre cet équilibre est de 90 minutes pour le couple (rouge – bentonite sodique et modifiée), 210 minutes pour le couple (bleu – bentonite sodique et modifiée) 180 minutes pour le couple (jaune – bentonite sodique et modifiée).

#### 4-2. Détermination de la constante de vitesse

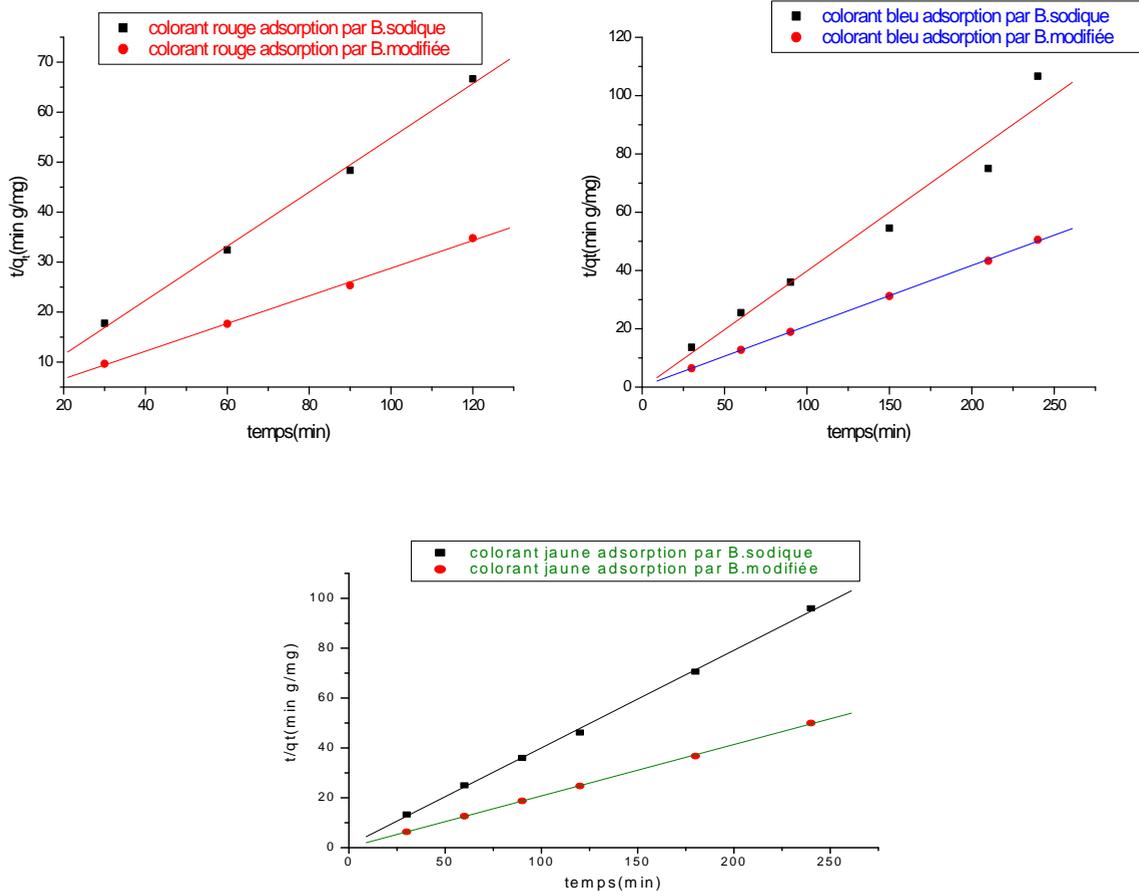
Plusieurs formalismes sont donnés dans la littérature pour décrire la cinétique d'adsorption. Nous avons utilisé dans cette étude, les lois cinétiques du premier et du deuxième ordre.

- $\ln(q_e - q_t)/q_e$  en fonction du temps pour la détermination de  $K_v$  (cas du 1<sup>er</sup> ordre).
- $t/q_e$  en fonction du temps pour la détermination de  $K'$  (cas du pseudo second ordre).

Les figures 26 et 27 ainsi que le tableau 6, présentent les valeurs des constantes de vitesse dans le cas de l'adsorption de colorant par la bentonite sodique et modifiée.



**Figure 26:** Constante de vitesse pour le 1<sup>er</sup> ordre (Adsorption par la bentonite–Na<sup>+</sup> et modifiée)



**Figure 27:** Constante de vitesse pour le pseudo 2<sup>eme</sup> ordre  
(Adsorption par la bentonite-Na<sup>+</sup> et modifiée)

**Tableau 6:** Les constantes de vitesse du premier ordre et du pseudo second ordre

Colorant	Premier ordre		Pseudo second ordre	
	$K_v(\text{min}^{-1})$	$R^2$	$K'(g/mg.min)$	$R^2$
Rouge /B. sodique	0.6328	0.97	-0.05	0.998
Rouge / B. modifiée	1.1096	0.98	-0.011	0.998
Bleu /B. sodique	0.13	0.97	-0.372	0.98
Bleu / B. modifiée	-0.25	0.998	0.214	0.999
Jaune /B. sodique	-0.15	0.998	0.883	0.999
Jaune / B. modifiée	-0.216	0.98	0.13	0.999

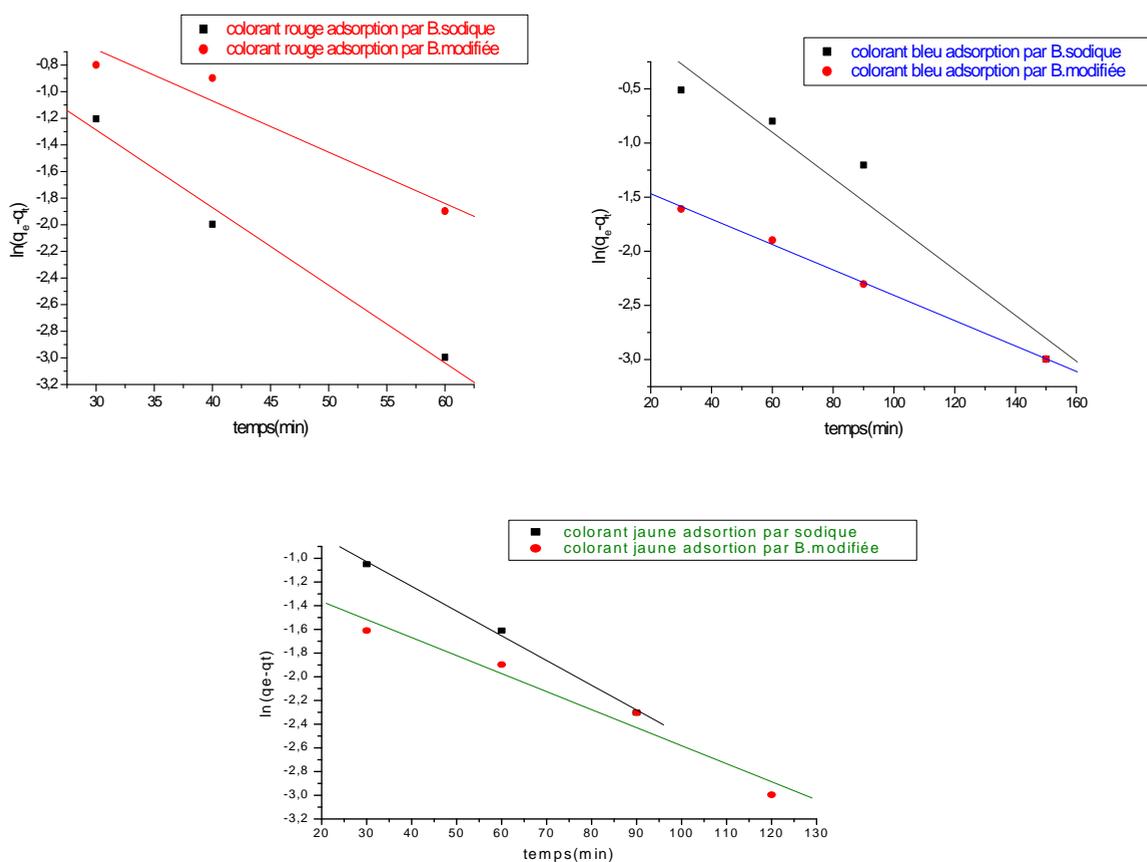
D'après les valeurs de coefficient de corrélation, il s'avère que le modèle du 2<sup>er</sup> ordre est le plus fiable. Donc, on peut dire que la cinétique d'adsorption de colorant par la bentonite sodique et modifiée est du pseudo second ordre.

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

La constante de vitesse d'adsorption des trois colorants (rouge, bleu et jaune) sur la bentonite sodique et modifiée a été également déterminée en utilisant l'équation de Lagergen :

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

La figure 28 montre l'allure de Log (q<sub>e</sub> - q<sub>t</sub>) en fonction du temps :

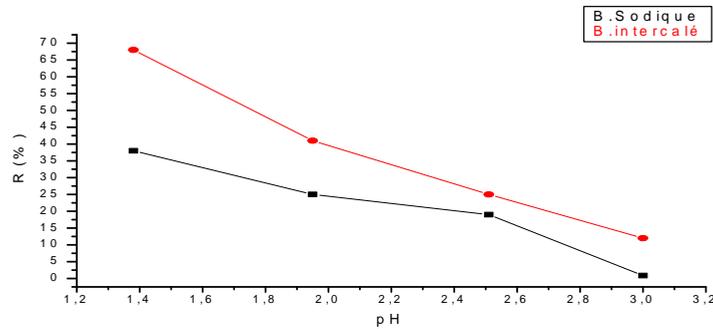


**Figure 28:** Modèle de Lagergen pour l'adsorption de colorant par la bentonite-Na<sup>+</sup> et modifiée

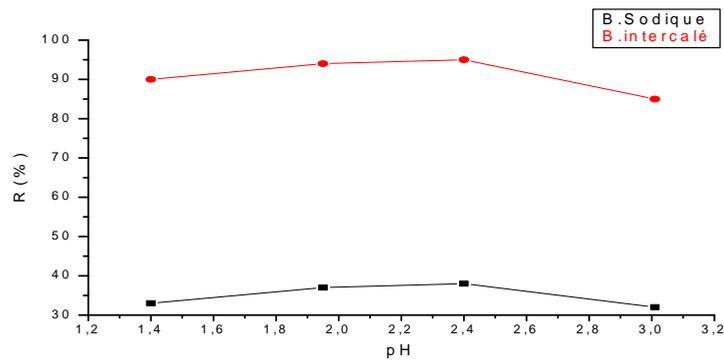
D'après le résultat obtenu, l'équation de Lagergen est vérifiée.

### 5-Effet de Ph

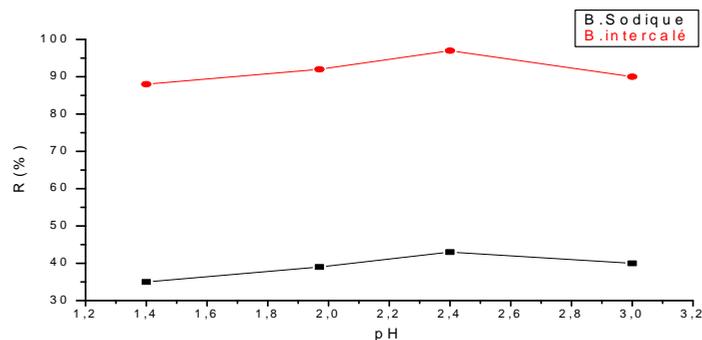
Pour étudier l'influence du pH sur d'adsorption des colorants (rouge, bleu et jaune) par les argiles étudiées, nous avons choisi les pH suivants : 1.38, 1.95, 2.51, 3.



**Figure 29:** pH d'adsorption de colorant rouge sur la bentonite sodique et modifiée



**Figure 30:** pH d'adsorption de colorant bleu sur la bentonite sodique et modifiée



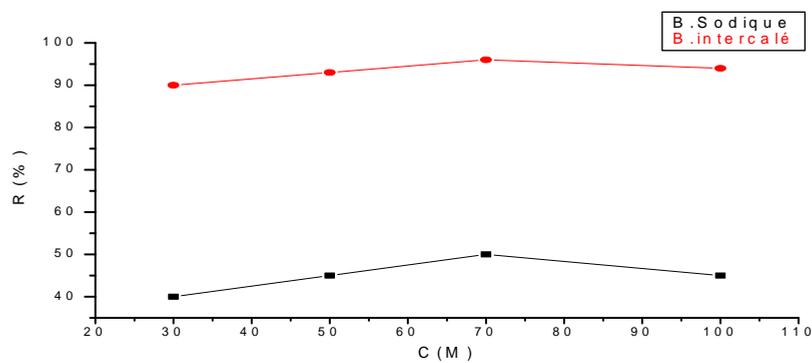
**Figure 31:** pH d'adsorption de colorant jaune sur la bentonite sodique et modifiée

D'après ces résultats, il ressort que l'adsorption des colorants Bemacide sur la bentonite sodique et modifiée dépend fortement du pH.

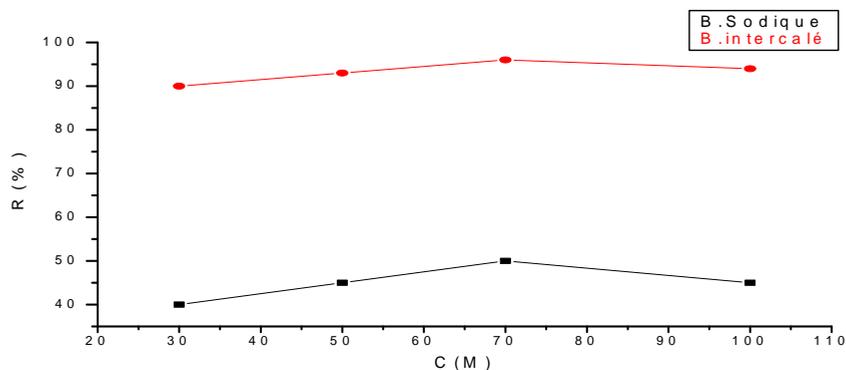
### 4-3. Les isothermes d'adsorption

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

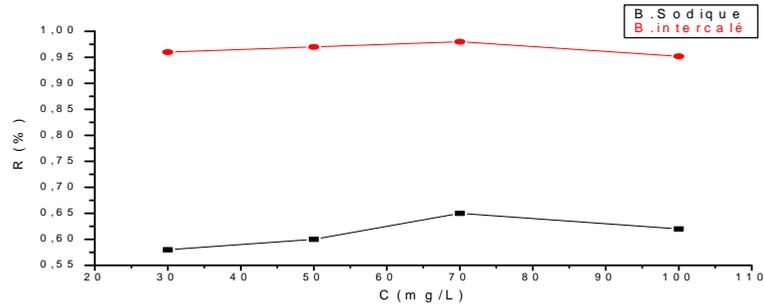
Les phénomènes d'adsorption se décrivent au moyen des isothermes d'échange reliant la concentration de la substance en solution (mg/L) et la quantité adsorbée sur la phase solide (mg/g). Pour un couple adsorbant-adsorbât, la quantité adsorbée dépend de la température et de la concentration. L'isotherme d'adsorption est représentée en portant la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration à une température constante.



**Figure 32:** Isotherme d'adsorption de colorant rouge par la bentonite sodique et modifiée (T=19°C)



**Figure 33:** Isotherme d'adsorption de colorant bleu par la bentonite sodique et modifiée (T=21°C)



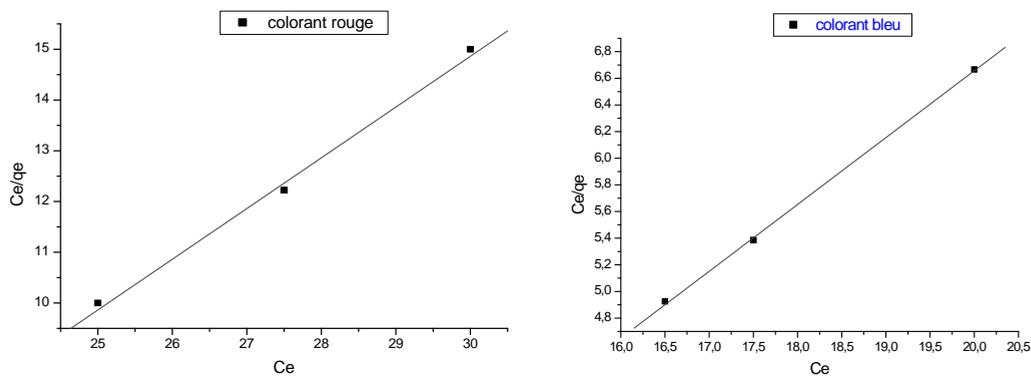
**Figure 34:** Isotherme d'adsorption de colorant par la bentonite sodique et modifiée (T=21°C)

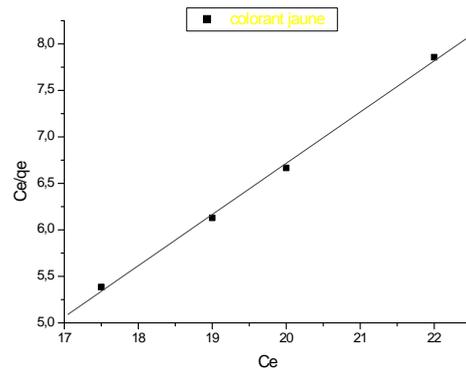
Nous observons la quantité du colorant augmente plus au moins rapidement pour de faibles concentrations, puis s'atténue pour atteindre un plateau correspondant à une saturation des sites d'adsorption et traduisant une adsorption en monocouche. Pour la modélisation d'isotherme d'adsorption obtenue, nous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

#### a- Modèle de Langmuir

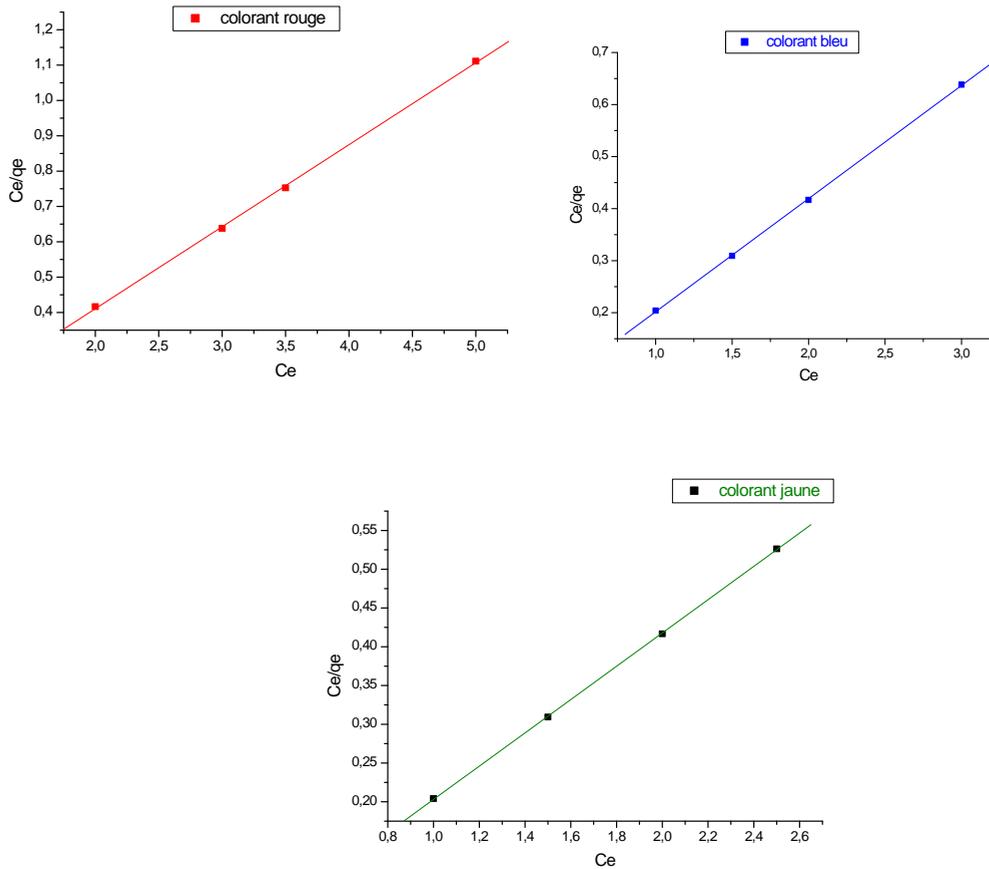
Le modèle de Langmuir repose sur l'hypothèse que l'adsorption a lieu aux emplacements homogènes spécifiques dans l'adsorbant. L'équation linéaire de Langmuir est :

$$C_e/q_e = f(C_e)$$





**Figure 35:** Modèle de Langmuir d'isotherme d'adsorption de colorant par B. sodique



**Figure 36:** Modèle de Langmuir d'isotherme d'adsorption de colorant par B. modifiée

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

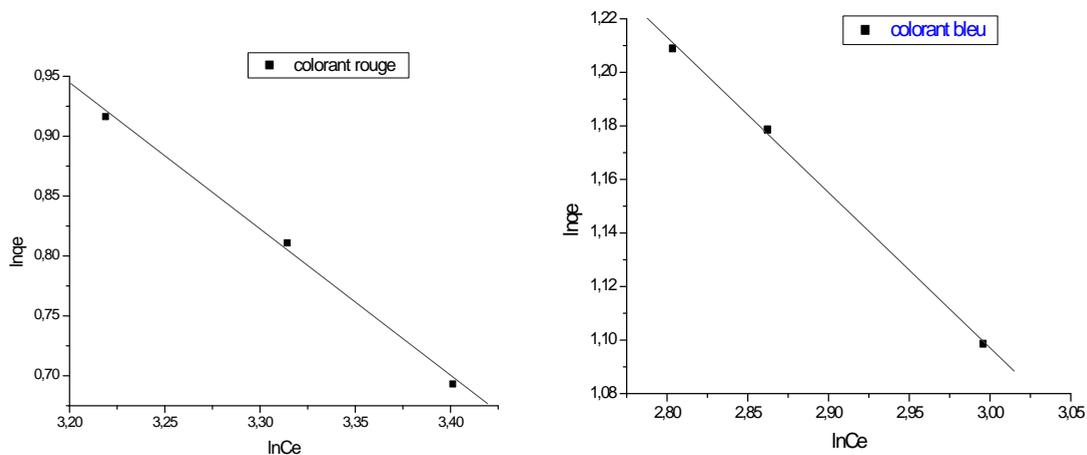
**Tableau 7:** Les paramètres du modèle de Langmuir

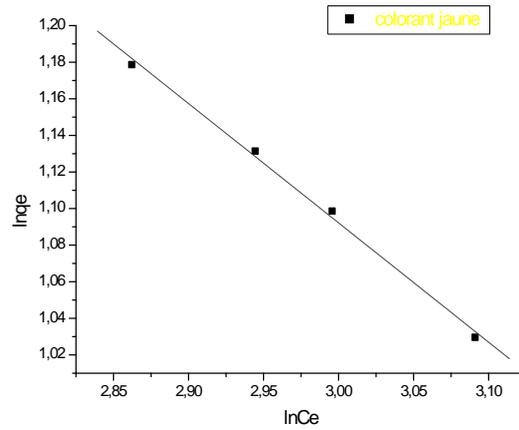
Colorant	$q_m$ (mg/g)	$b$ (L/mg)	$R^2$
Rouge/B. sodique	2.04	1	0.996
Rouge/B. modifiée	290	0.23	0.999
Bleu/B. sodique	6.52	0.5	0.999
Bleu/B. modifiée	200	0.21	0.999
Jaune/B. sodique	6.62	0.55	0.998
Jaune/B. modifiée	181	-0.25	0.999

### b- Modèle de Freundlich

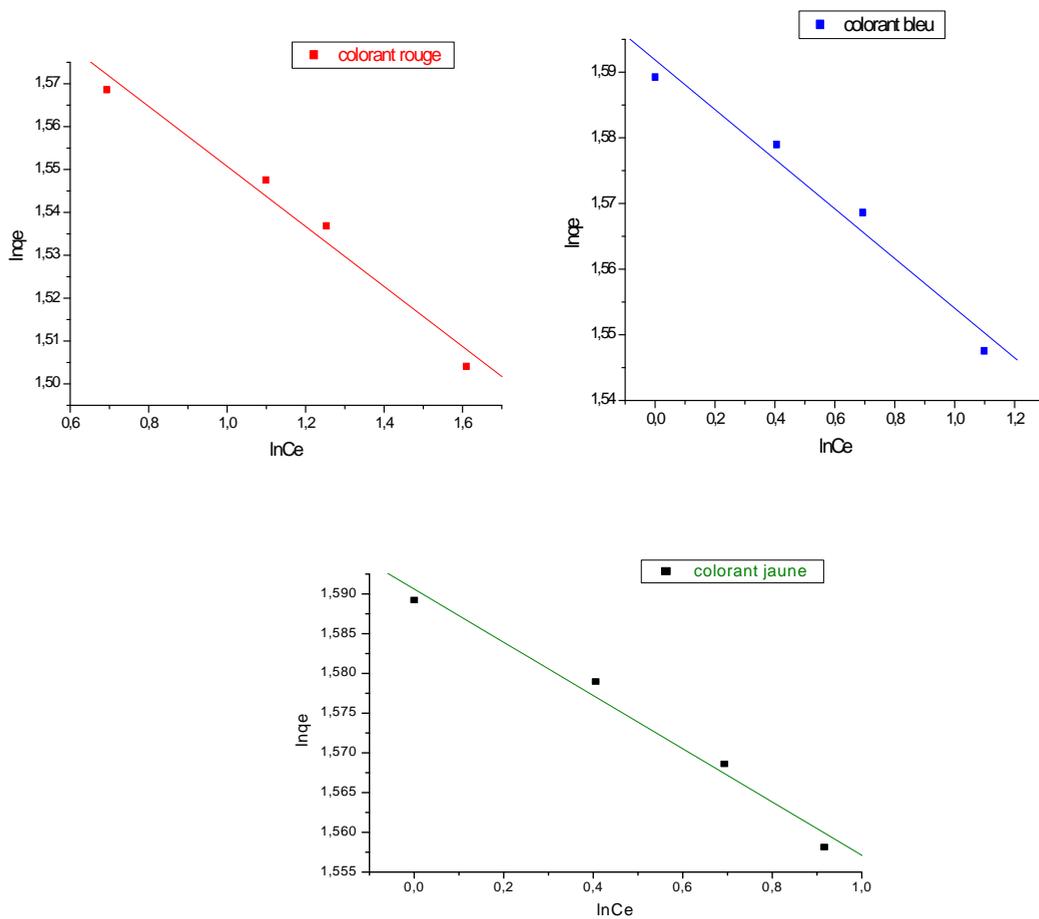
Le modèle de Freundlich est une équation empirique utilisée pour décrire les systèmes hétérogènes. La forme linéaire de l'équation est :  $\ln(q_e) = f(\ln C_e)$

Les résultats de l'essai de modélisation d'isotherme d'adsorption de colorant par la bentonite sodique selon le modèle de Freundlich sont montrés sur **la figure 37, 38 et le tableau 8.**





**Figure 37:** Modélisation d'isotherme d'adsorption de colorant par B. sodique selon le modèle de Freundlich



**Figure 38:** Modélisation d'isotherme d'adsorption de colorant par B. modifiée selon le modèle de Freundlich

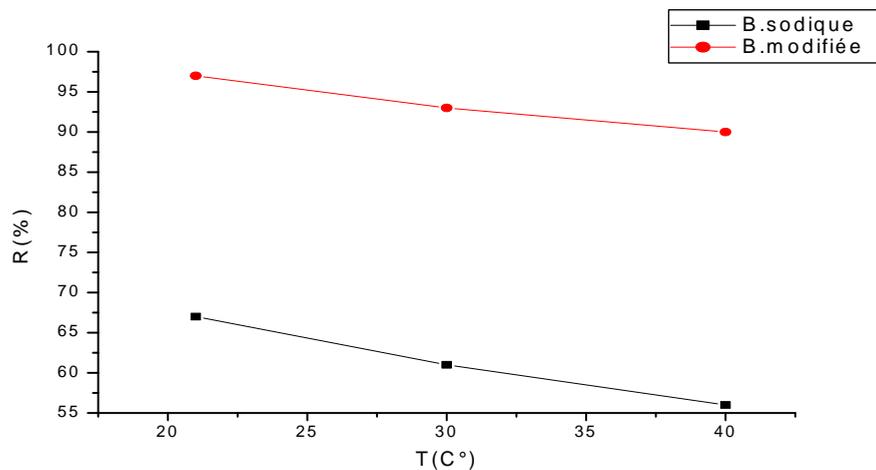
**Tableau 8:** Calculs des paramètres de Freundlich

Colorant	n	K	R <sup>2</sup>
Rouge/B. sodique	0.20	3.38	0.997
Rouge/B. modifiée	0.61	1.06	0.98
Bleu/B. sodique	0.35	0.55	0.999
Bleu/B. modifiée	0.62	0.96	0.98
Jaune/B. sodique	0.32	0.52	0.99
Jaune/B. modifiée	0.66	0.96	0.99

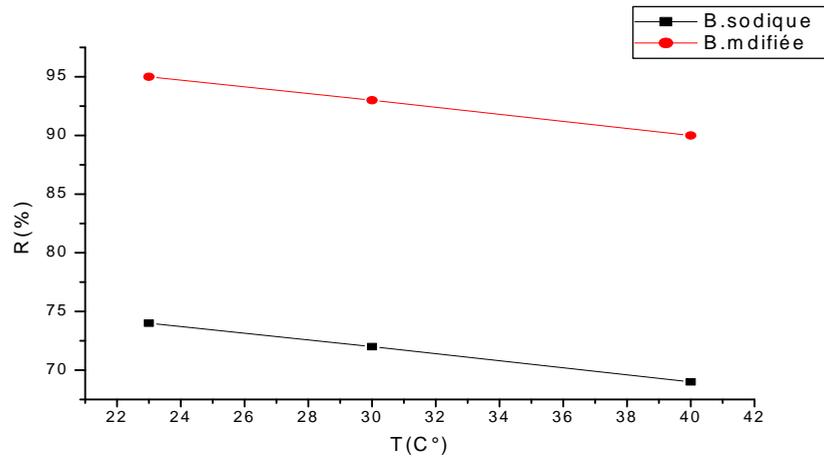
D'après les coefficients de corrélation, on peut dire que le modèle de Freundlich est aussi adéquat pour modéliser l'isotherme de colorant dans ce domaine de concentration.

### 6-Effet de la température

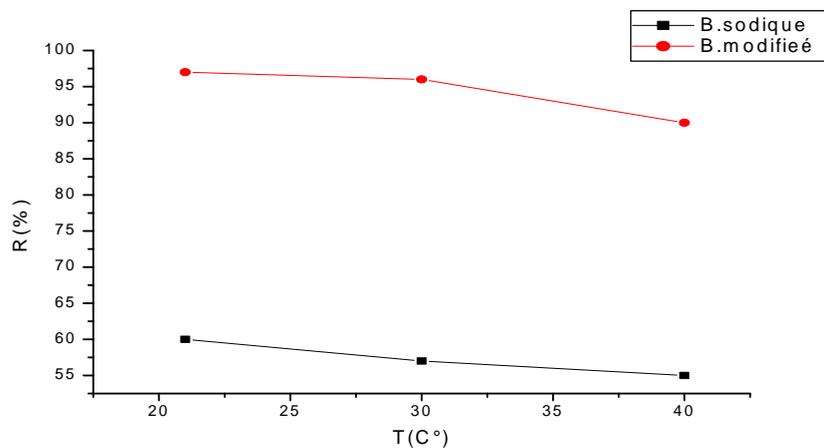
Bien que l'influence de la température sur l'adsorption à été étudiée soigneusement, pour étudier l'effet de la température sur d'adsorption des colorants par les bentonites étudiées, nous avons choisi les températures suivantes : 21, 30, 40.



**Figure 39 :** Effet de la T d'adsorption de colorant rouge par B. sodique et modifiée



**Figure 40 :** Effet de la T d'adsorption de colorant bleu par B. sodique et modifiée

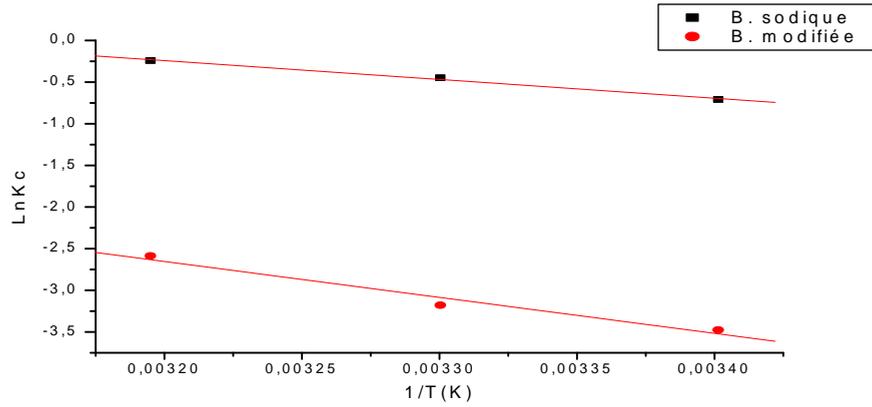


**Figure 41 :** Effet de la T d'adsorption de colorant Jaune par B. sodique et modifiée

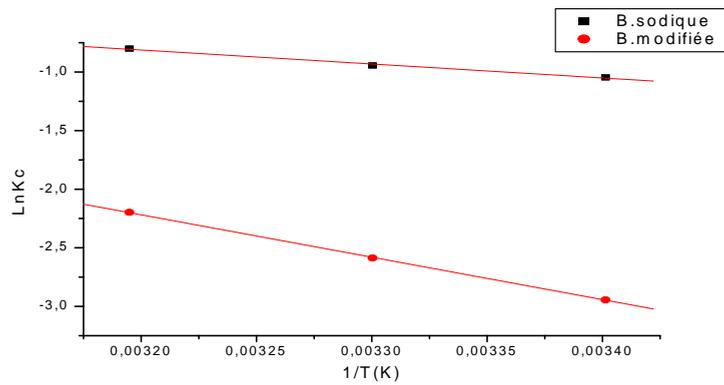
Les résultats obtenus sont présentés sur les figures 39, 40 et 41 respectivement pour colorant rouge, bleu et jaune par B. sodique et modifiée, indiquent qu'une augmentation de la température provoque une diminution dans la capacité d'adsorption des colorants.

### 6-1. Détermination des paramètres thermodynamiques

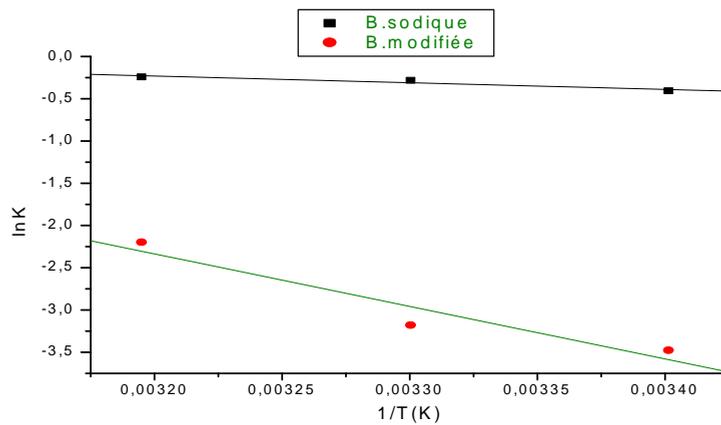
Les chaleurs d'adsorption des colorants sur la bentonite sodique et modifiée déterminées graphiquement en portant  $\ln K_c$  en fonction de l'inverse de température du milieu en degré keivin.  $H$  représente la pente et  $S$  est déterminé à partir de l'ordonnée à l'origine.



**Figure 42 :** Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption de colorant rouge par B. sodique et modifiée



**Figure 43 :** Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption de colorant bleu par B. sodique et modifiée



**Figure 44 :** Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption de colorant jaune par B. sodique et modifiée

Nous avons obtenu sur les figures 42, 43 et 44 des droites avec un coefficient de corrélation ce qui nous permet de calculer les  $H$  d'adsorption des colorants par les bentonites étudiées.

**Tableau 9:** Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des colorants par bentonites

Colorant	B. sodique			B. modifiée		
	H	S	$R^2$	H	S	$R^2$
Rouge	58.14	-19.08	0.99	92.85	-35.918	0.98
Bleu	24.97	-99.17	0.99	77.90	-30.113	0.999
Jaune	19.17	-65.95	0.95	146.0	-51.721	0.95

---

## Conclusion Générale

Dans cette étude, nous avons montré qu'il était possible de préparer, à partir d'une bentonite sodique, une matrice adsorbante hydrophobe et organophile.

➤ L'intercalation de la bentonite sodique par un sel de diphosphonium, nous a permis de préparer une bentonite pontée avec un espace interfeuillelet égal à 18,16 Å.

➤ L'étude du comportement de cette bentonites modifiée dans l'adsorption de colorants textiles (rouge, bleu et jaune Bemacide), nous a permis de tirer un certain nombre de renseignements.

- Par rapport à la bentonite sodique, l'amélioration importante des capacités d'adsorption de colorants sur la bentonite modifiée est due à l'écartement des feuillets de la bentonite.
- Les cinétiques d'adsorption des colorants par les bentonites (sodique et modifiée) sont rapides et de même ordre (pseudo seconde ordre).
- L'adsorption des colorants bemacides sur les bentonites (sodique et modifiée) dépend fortement du pH.
- L'augmentation de la température provoque une diminution dans la capacité d'adsorption des colorants.

---

## Références

- [1] Caillère S., Hénin S., Rautureau M., *Minéralogie des argiles*. Edition Masson, Tome 1 et 2, p. 184 (1982).
- [2] 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)..
- [3] S. Caillere, S. Henin. *Minéralogie des argiles*, Masson, Paris, 1963.
- [4] M. Deribere, A. Esme, *La bentonite/ Les argiles colloïdales et leurs emplois* Ed. Dunod, 25, 175, 198, 1941.
- [5] G. Eddelmann, J.C. Favejee ; On the cristal structure of montmorillonite and hallosite, Ed. Kriste, 102, 417, 1940.
- [6] A. Benedjama, thèse de Magister « Etude des bentonites Algériennes » ENP, Alger. 1982.
- [7] Ceyda Bilgic, « Investigation of the factors affecting organic cation adsorption on some silicate mineral », *Journal of colloid and Interface Science* ; 281, 33-38, 2005.
- [8] Encyclopédie UNIVERSALIS. Les colorants (2003).
- [9] Shore J., Historical Development and classification of colorants & Dye structure and application properties (Chapters 1 & 3), in *Colorants and auxiliaries: Organic chemistry and application properties*. Vol.1: Colorants, Shore J., Ed., Society of Dyers and Colourists: Bradford (1990).
- [10] DEPA (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azodyes (2000).
- [11] Bauer C., Jacques P., Kalt A., *Photochem. Photobiol. A: chem.* 140, 87-92 (2001).
- [12] Capon M., Courilleu V., Valette C., *Chimie des couleurs et des odeurs*, Nantes, Culture et technique (1999).
- [13] Moncada S., Palmer R.M., Higgs E.A., *Pharmacol. Rev.* 43, 109–142 (1991).
- [14] Colin A., *Chimie organique*. Tome 2 éditions Paris (1970).
- [15] Nestmann E.R., Douglas G.R., Matula T.I., Grant C.E., Kowbel D.J., *Cancer Res.* 39, 4412-4417 (1979)
- [16] Weber W.J., Vanvliet B.M., In: *Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase*, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire I.
- [17] Tragneg U.K., Suiclan M.T., *Water Res.* 23, 267-273 (1989).
- [18] Perrin R., Scharef J.P., *Chimie industrielle*. Tome 2. Edition Masson Paris (1995).
- [19] Wallace T.R., *Biological Treatment of a Synthetic Dye Water and an Industrial Textile Wastewater Containing Azo Dye Compounds*. Thèse MASTER de génie des sciences de l'environnement, Faculté de Virginie, Institut Polytechnique Juin (2001).

- 
- [20] Lemonnier M.L et Viguier M., Les textiles et leurs entretiens. Edition Jaques Lanore(1978).
- [21] Stolte M., Vieth M., *ActaEndosc.* 31 (2), 125–130(2001).
- [22] Barclay S., Buckley C., Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, For the south African. Water Research Commission, 1 (2000).
- [23] Kurbus T., Slokar Y.M., Le Marechal A.M., *Dyes Pigments* P 67-78(2002).
- [24] Taylor et Jacobs (1996).
- [25] Zawlotzki Guivarch E., Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée, électro-fenton, application à la minéralisation des colorants synthétiques, thèse de Doctorat, Université de Marne- La- Vallée (2004).
- [26] Venceslau M.C., Tom S., Simon J.J., *Environ. Technol.* 15, 917-929(1994).
- [27] Vendevivere P. C., Bianchi R., Verstraete W., *Chem J., Technol. Biotechnol.* 72, 289-302 (1998).
- [28] Neyens E., Baeyens J., Weemaes M., De Heyder B., Hazard J., *Mat.* 98, 91-106 (2003).
- [29] Hamada K., Nishizawa M., Yoshida D., Mitsuishi M., *Dyes Pigments* 36, 313-322(1998).
- [30] M. MAES. Les résidus industriels. Edition EMETED, Paris. (1999).
- [31] 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).
- [32] Baskaralingam P., Pulikesi M., Elango D., Ramamurthi V., Sivanesan S., Adsorption of acid dye onto organobentonite. *J. Hazard. Mater.* 128, 138–144 (2006).
- [33] Ozcan A., Oncu E.M., Ozcan 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).
- [34] Ozcan A., Oncu E.M., Ozcan A.S., Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto DEDMA sepiolite. *J. Hazard. Mater.* 129, 244–252 (2006).
- [35] 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).
- [36] 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).
- [37] 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).

- [38] 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).
- [39] 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).
- [40] 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).
- [41] Bhattacharyya K.G., Sharma A., Azadirachtaindicaleaf powder as an effective adsorbent for dyes: a case study with aqueous Congo Red solutions. *J. Environ. Manage.* 71, 217–229 (2004).
- [42] Ozcan 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).
- [43] Ozcan A.S., Tetik S., Ozcan A., Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto sepiolite. *Sep. Sci. Technol.* 39, 301–320 (2004).
- [44] Armagan B., Ozdemir O., Turan M., Celik M.S., The removal of reactive azo dyes by natural and modified zeolites. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 78, 725–732 (2003).
- [45] Armagan B., Turan M., Celik M.S., Equilibrium studies on the adsorption of reactive azo dyes into zeolite. *Desalination* 170, 33–39 (2004).
- [46] Benkli Y.E., Can M.F., Turan M., Celik M.S., Modification of organo-zeolite surface for the removal of reactive azo dyes in fixed-bed reactors. *Water Res.* 39, 487–493 (2005).
- [47] 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).
- [48] 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).
- [49] Wibulswas R., Batch and fixed bed sorption of methylene blue on precursor and QACs modified montmorillonite. *Sep. Purif. Technol.* 39, 3–12 (2004).
- [50] Polubesova T., Epstein M., Yariv S., Lapidis I., Nir S., Adsorption of alizarinate-micelle complexes on Na montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* 24, 177–183 (2004).
- [51] Ogawa M., Kawai R., Kuroda K., Adsorption and aggregation of a cationic cyanine dye on smectites. *J. Phys. Chem. (US)* 100, 16218–16221 (1996).
- [52] Czimerova A., Bujdak J., Gaplovsky A., The aggregation of thionine and methylene blue dye in smectite dispersion. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 243, 89–96 (2004).
- [53] 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. 2eme colloque national Climat Environnement, 24–25 Decembre, Oran, Algerie, (1995).
- [54] 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).

- [55] Al-Asheh S., Banat F., Abu-Aitah L., The removal of methylenebluedyefromaqueous solutions usingactivated and non-activated bentonites. *Ads. Sci. Technol.* 21, 451–462(2003).
- [56] Kacha S., Valorisation des bentonites Algerienne : Application au traitement des eaux residuaire de l'industrie textile. These de magister, Universite de Tlemcen-Algerie (1994).
- [57] Rahal F., purification des eaux residuaire contenant le bleue Methylene, l'Ecarlate Solphynil, le jaune Koyarus, le bleu Astrazon a l'aide de la bentonite Roussel de Maghnia. These de Magister de l'Universite des Sciences de la Technologie d'Alger, (1983).
- [58] 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).
- [59] Shen Y.H., Preparation of organobentonite using non-ionic surfactants. *Chemosphere* 44, 989–995 (2001).
- [60] Sheng G., Xu S., Boyd S.A., Cosorption of organic contaminants from water byHexadecyltrimethylammonium exchanged clays. *Water Res.* 30, 1483–1489 (1996).
- [61] Minna. K, Manu .L, Jussi .V, Preparation and characterization of new lowmelting ammonium basedionicliquids with therfunctionality. *Journal of Molecular Structure* 922(2009) 64–76
- [62] F.Edeline l'épuration physico-chimiques des eaux, théorie et technologie.editionCEBEDOC. Sprl,liege Belgique(1989).
- [63] Lata H., Garg V.K., Gupta R.K., Adsorptive removal of basic dye by chemically activated Parthenium biomass: equilibrium and kinetic modelling. *Desalination*, 219, 250–261 (2008).
- [64] Memento, Techniques de l'eau. Tome 1, dégrément, 2ddition du cinquanteaire, 9<sup>ème</sup>ED.France(1989).
- [65] Chems Eddine CHITOUR, physico-chimie des surfaces d'adsrption gaz-sol et liq-sol 2<sup>ème</sup> tome, 2ème édition 2004.
- [66] Jimmy.Humphry, George.E.KellerII.procéde de séparation, technique selectiondimensionnement, Donod(2001)
- [67] B. Stephen Inbaraj, C.P. Chiu, B.H. Chen, Effects of temperature and pH on adsorptionof basic brown 1 by the bacterial biopolymer poly(c-glutamic acid). *Bioresource Technology*99 (2008) 1026–1035
- [68] J. Niu, B. Conway, Development of techniques for purification of waste waters:removal of pyridine from aqueous solution by adsorption at high-area C-cloth electrodesusing in situ optical spectrometry. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 521 (2002) 16–28
- [69] Q. Jiuhui, Research progress of novel adsorption processes in water purification: Areview. *Journal of Environmental Sciences* 20(2008) 1–13
- [70] B. Makhoukhi, M. A. Didi, H. Moulessehoul, A. Azzouz, D. Villemin (2010). Diphosphonium ion-exchanged montmorillonite for Telon dye removal from aqueous media. *Applied Clay Science* 50, 354–361.

- [71] 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.
- [72] 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).
- [73] 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).
- [74] Lata H., Garg V.K., Gupta R.K., Adsorptive removal of basic dye by chemically activated Parthenium biomass: equilibrium and kinetic modelling. *Desalination*, 219, 250–261 (2008).
- [75] 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).
- [76] 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).
- [77] Shen Y.H., Preparation of organobentonite using non-ionic surfactants. *Chemosphere* 44, 989–995 (2001).
- [78] Sheng G., Xu S., Boyd S.A., Cosorption of organic contaminants from water by hexadecyltrimethylammonium-exchanged clays. *Water Res.* 30, 1483–1489 (1996).
- [79] D. Villemin, M.A. Didi, B. Makhoukhi (2007). Selective synthesis of mono or diphosphonium salts- Solvent effect. *Letters in Organic Chemistry* 4 (7), 509–511.
- [80] Powder diffraction files (JCPDS) Inorganic phases, Inter. Cent. for diffraction data, USA (1987).
- [81] Hoffmann B., Dietrich C., Thomann R., Morphology and rheology of polystyrene nanocomposites based upon organoclay. *Macromol. Rapid Commun.*, 21, 57–61 (2000).
- [82] Leplaud 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).
- [83] Vaia R.A., Teukolsky R.K., Giannelis E.P., Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates. *Chem. Mater.*, 6, 1017–1022 (1994).
- [84] Bouras O., thèse de doctorat, Propriétés Adsorbantes d'argiles Pontées Organophiles: Synthèse et Caractérisation, Université de Limoges, Janvier (2003).
- [85] Farmer V.C., The infrared spectra of minerals, Mineralogical Society. Monograph 4, London, p.539 (1974).

## Résumé

L'objectif de notre étude est d'améliorer les propriétés de sorption de la bentonite vis-à-vis les colorants qui sont classés parmi les produits les plus toxiques et comparaison entre bentonite sodique et modifiée. La première partie du travail concerne la préparation et la caractérisation des bentonites modifiées avec un sel de diphosphonium (p-HpHBM). Les bentonites modifiées sont obtenues par échange cationique entre les cations inorganiques qui se trouvent dans les feuillets de la bentonite et les cations du sel de diphosphonium. Cet échange cationique, influe sur la surface de la bentonite et rend hydrophobe et organophile. Pour fixation des différents colorants (Rouge, Bleu et jaune Bemacide) sur la bentonite sodique et modifiée, nous avons étudiées l'influence de quelques paramètres. Les résultats obtenus montrent que les capacités d'adsorption des colorants sur bentonite modifiée est meilleure que la bentonite sodique.

## Abstract

The objective of our study is of improved the properties of sorption of the bentonite face to face the colouring agents which are classified among the most toxic products in the word and comparison of sodium bentonite and modified. The first part of the work concerns the synthesis of the bentonite modified with diphosphonium salt (p-HpHBM). The modified bentonite is obtained by the substitution of the inorganic cations of the sodium which are in the sites of exchanges between the layers of the clay by the cations of the cationic salt diphosphonium with quantities which do not exceed the cationic exchange capacity. This reaction of replacement on the solid surface product of the clays materials characterized by a reduced coefficient of hydration and the sites of hydrophobic adsorption in the space interfoliaire. For fixation of the various colouring agents (Red, Blue and yellow Bemacide) on the modified bentonite and sodique form, we have determined the physico-chemical parameters. The experimental results of this study showed that the adsorption of the dyes on the modified bentonite is better from the sodium bentonite.

الهدف من دراستنا هو تحسين د نسبة للاصبغة التي تمثل نوع من بين المواد الأكثر تسما والمقارنة بين هذا العمل تمثل في تحضير صلصال منشط بمركبات الفوسفونيوم الثنائية. الصلصال المنشط ثم تحضيره بتبديل المركبات اللاعضوية ذات نسب لا تفوق الشحنة الموجبة المتواجدة بين طبقات الصلصال بمركبات الفوسفونيوم الثنائية قدرة التغير الخاصة بالصلصال. ان هذه العملية تؤدي الى تغيير خاصية المساحة السطحية للصلصال وذلك بتخفيض قدرة الاماهة وجع الامتصاص هايديروفوب بين الطبقات. من اجل تحسين عملية امتصاص الانواع الثلاث من اصبغة النسيج ( , ازرق و اصفر بيماسيد) . النتائج التجريبية قامت بتثبيت ان قدرة امتصاص اصبغة النسيج على الصلصال المعدل افضل من قدرة امتصاصها من الصلصال العا .