



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCCEN

THÈSE LMD

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT

Spécialité : *Chimie Analytique et Environnement*

Par :

M^r DJAB Mohamed

Sur le thème

**Préparation et application des bentonites dans l'adsorption
des colorants textiles et de métaux lourds**

Soutenue publiquement, le 17/04/2019 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr BENGUELLA Belkacem	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr MAKHOUKHI Benamar	Professeur	Université de Tlemcen	Directeur de thèse
Mr BELKHOUCHE Nasr-eddine	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur
Mr BOUSALEM Smain	Professeur	C.U d'Aïn Témouchent	Examineur
Mr MORSLI Amine	MCA	USTO - Oran	Examineur

*Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP)
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

Dédicaces

A MA TRÈS CHÈRE MÈRE : Autant de phrases aussi expressives soient-elles ne sauraient montrer le degré d'amour et d'affection que j'éprouve pour toi. Tu m'as comblé avec ta tendresse et affection tout au long de mon parcours. Tu n'as cessé de me soutenir et de m'encourager durant toutes les années de mes études, tu as toujours été présente à mes côtés pour me consoler quand il fallait. En ce jour mémorable, pour moi ainsi que pour toi, reçoit ce travail en signe de ma vive reconnaissance et ma profonde estime. Puisse le tout puissant te donner santé, bonheur et longue vie afin que je puisse te combler à mon tour.

A MON TRÈS CHER PÈRE : Autant de phrases et d'expressions aussi éloquentes soit-elle ne sauraient exprimer ma gratitude et ma reconnaissance. Tu as su m'inculquer le sens de la responsabilité, de l'optimisme et de la confiance en soi face aux difficultés de la vie. Tes conseils ont toujours guidé mes pas vers la réussite. Ta patience sans fin, ta compréhension et ton encouragement sont pour moi le soutien indispensable que tu as toujours su m'apporter. Je te dois ce que je suis aujourd'hui et ce que je serai demain et je ferai toujours de mon mieux pour rester ta fierté et ne jamais te décevoir. Que Dieu le tout puissant te préserve, t'accorde santé, bonheur, quiétude de l'esprit et te protège de tout mal.

A MES CHERS FRÈRES : Pour toute l'ambiance dont vous m'as entouré, pour toute la spontanéité et vos élan chaleureux, Je vous dédie ce travail.

A MES AMIS : Merci de m'avoir accueilli parmi vous. Puisse ce travail témoigner de ma profonde affection et de ma sincère estime.

Puisse Dieu le tout puissant exhausser tous vos vœux.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier le bon Dieu tout puissant de m'avoir aidé à réaliser ce discret travail

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP) de l'Université d'Abou-bekr Belkaid (Tlemcen), sous la direction de Monsieur DIDI Mohamed Amine, Professeur à l'université de Tlemcen que nous tenant à le remercier de nous avoir accepté au sein de son labo afin de réaliser notre travail.

Je tiens tout d'abord à remercier mon encadreur, Monsieur MAKHOUKHI Benamar, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour tous les efforts qu'il a consentis tout au long de l'élaboration de ce 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 BENGUELLA Belkacem, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury.

J'adresse mes plus vifs remerciements envers Messieurs : BELKHOUCHE Nasreddine, Professeur à l'Université de Tlemcen ; BOUSALEM Smain, Professeur au centre universitaire et MORSLI Amine, Maître de conférences 'A' à l'Université d'Oran (USTO) qui m'ont honoré en acceptant de juger ce travail.

Comme je n'oublie pas tous mes amis du laboratoire en particulier M^{elle} Sefrou Zineb et M^{elle} BENAOUA Waffaâ pour les bons moments passés tout le long de ces années de thèse.

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.

INTRODUCTION GENERALE	1
Références bibliographiques	
	3

Chapitre 1. Généralités sur les Argiles

1. Introduction	
	4
2. Structure des argiles	
	4
3. Classification des argiles	
	5
4. Les propriétés principales des minéraux argileux particuliers	
	9
5. La bentonite.....	11
6. Les argiles pontées	
	17
Références	
	19

bibliographiques

Chapitre 2. Les colorants

1. Introduction	
	22
2. classification des colorants	23
3. Aspects de la transformation et de la durabilité	
	27
4. applications fonctionnelles	
	32
Références	
	37

bibliographiques

Chapitre 3. Généralités sur Cadmium

1. Introduction général	
	42
2. Cadmium	
	42
3. Occurrence environnementale	
	43

4. Effets du cadmium sur les humains	
44	
5. Mécanisme de la toxicité du cadmium	
46	
Références	bibliographiques
.....47	

Chapitre 4. L'adsorption

1. Introduction	
49	
2. Calcul des quantités adsorbées	
49	
3. Cinétique d'adsorption	
49	
4. Classification des isothermes	
50	
5. Modélisation de l'adsorption	
51	
6. L'adsorption par les argiles	
52	
Références	bibliographiques
.....56	

PARTIE EXPERIMENTALE

1. Synthèses des sels de bis imidazolium	
57	
2. Préparation des adsorbants	
58	
3. Adsorption des colorants	
59	
Références	bibliographiques
.....66	

RESULTATS ET DISCUSIONS

I. Synthèses des sels de bisimidazolium

1. Introduction	
67	

2. Mode opératoire général	67
3. Schéma de réaction	67
4. Caractérisations des différents produits de synthèses	67

II. Préparations des bentonites intercalées par les bisimidazolium

1. préparation de l'échantillon	72
2. Préparation des bentonites pontées	76
3. Caractérisation des complexes Organo-bentonite	77

Références

bibliographiques

.....87

III. Application à l'adsorption des colorants textiles

1. Détermination de λ_{max}	88
2. Adsorption des colorants par la bentonite sodique	89
3. Adsorption des colorants par les bentonites modifiées	95
4. Conclusion	101

Références bibliographiques

.....103

IV. Application à l'adsorption des colorants bencides

1. Introduction	104
2. Détermination de λ_{max}	105
3. Vérification de loi de Beer-Lambert	105

4. Adsorption de colorant	
106	
5. Influence de la concentration initiale	
112	
6. Les isothermes d'adsorption	
113	
7. conclusion	117

Références bibliographiques	
118	

V. Application à l'adsorption de Cadmium

1. Introduction	
119	
2. L'effet du pH	
119	
3. Effet de la concentration initiale	
120	
4. Effet des temps de contact	121
5. Effet de la concentration en sel	
121	
6. Isothermes d'adsorption	
122	
7. Modèles de cinétique d'adsorption	
124	
8. Conclusion	
125	

Références bibliographiques	
126	

CONCLUSION GENERALE	
127	

Abréviations et symboles utilisés

Bentonite- Na^+ : bentonite sodique

Mont : montmorillonite

COB : complexe organo-bentonite

TV : tout-venant (bentonite naturelle)

T.D : terre décolorante

DRX : diffraction des rayons X

IRTF : infrarouge à transformée de Fourier

ATG : analyse thermique gravimétrique

MEB : microscope électronique à balayage

BET : Brunauer, Emmett et Teller

RMN : résonance magnétique nucléaire

CMC : carbométhylcellulose

API : American Petroleum Institute

ASTM : American Society for Testing and Material

V.A: viscosité apparente (cp)

V.P: viscosité plastique (cp)

Im. : immédiate

L_{600} (cp) : lecture sur viscosimètre à 600 tr/min

L_{300} (cp) : lecture sur viscosimètre à 300 tr/min

I.G : indice de gonflement

H : humidité (%)

P.F : perte au filtrat

PDL : pouvoir décolorant

Sp : surface spécifique

d_{hkl} : distance interfeuillelet (Å)

CEC : capacité d'échange cationique

PAF : Perte au feu

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

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

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

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

K_c : constante d'équilibre

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

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

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbât

C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbât

Log P : Coefficient de partage octanol/eau

R^2 : coefficient de corrélation

T : température

h : heure

min : minute

L : litre

nm : nanomètre

V : volume

\varnothing : diamètre

ppm : parties par million

ν : nombre d'onde (cm^{-1})

λ : longueur d'onde (nm)

Å : Angström

T (%) : transmittance



INTRODUCTION

INTRODUCTION GENERALE

L'importance de la recherche sur l'environnement commence à prendre en 1992 lors de la conférence des Nations Unies pour l'environnement, qui a permis aux cours des dernières années à une évolution des attitudes et de la réflexion, et les différents débats ont dégagé un consensus sur la nécessité d'intégrer à la croissance économique et la protection de l'environnement, sur la base d'un concept nouveau « le développement durable ».

En Algérie, la situation en matière de dégradation de l'environnement constitue des menaces tangibles contre les ressources naturelles et la santé publique. Depuis l'indépendance, l'Algérie a investi considérablement dans les différents secteurs économiques. Malheureusement, ces derniers ne bénéficient d'aucune stratégie qui permette la création d'un harmonieux équilibre avec la nature. L'essor industriel qui a amélioré le mode de consommation et l'augmentation exponentielle de la population, sont parmi les facteurs qui ont amplifié la crise environnementale. Ceci a contribué d'une part à surexploiter les ressources naturelles et d'autre part à une augmentation substantielle des déchets qui a été estimée à 5,2 millions de tonnes par an [1,2].

Le problème de la pollution de l'environnement reste toujours d'actualité car de nombreuses activités industrielles continuent à générer des polluants divers, notamment les effluents industriels et les polluants résultant de l'utilisation intensive de fertilisants, de pesticides, de produits sanitaires, agricoles, pharmaceutiques constituent les causes majeures de pollution de l'environnement.

Ces polluants possèdent la capacité de se concentrer le long de la chaîne alimentaire et de s'accumuler dans certains organes du corps humain. Il est donc indispensable d'éliminer ces éléments toxiques présents dans les différents effluents industriels ou de réduire leur quantité en dessous des seuils admissibles définis par les normes.

Face à des réglementations de plus en plus restrictives, les industries doivent obligatoirement traiter leurs effluents avant de les réintroduire dans le milieu naturel. De leur côté, les chercheurs scientifiques de différents horizons (chimie, géologie, agronomie, physiologie végétale, médecine...) s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination des éléments polluants impliqués directement dans l'apparition de déséquilibres au niveau des écosystèmes ou à l'origine de troubles graves pouvant conduire à la mort, aussi bien chez les animaux que chez l'homme.

Dans ce but, diverses techniques de purification sont utilisées : Parmi celles-ci, nous trouvons l'extraction par membrane [3], la coagulation-floculation [4], l'électrolyse [5], l'extraction par solvant [6], l'osmose inverse [7] et l'adsorption [8].

Le traitement par la technique d'adsorption est de plus en plus utilisé pour son efficacité dans l'abattement des micropolluants organiques ou minéraux, en mettant en jeu des interactions électrostatiques adsorbant-adsorbat. Plusieurs travaux ont montré que l'adsorption sur le charbon actif donne de bons rendements [9], mais les argiles ont montré également un meilleur pouvoir de dégraissant et de décolorant des eaux polluées par des rejets industriels.

Les argiles sont des nanoparticules particulièrement remarquables de par leur ubiquité et leur réactivité. Leur taille nanométrique et leur structure en feuillets offre une grande surface spécifique vis-à-vis de l'adsorption et leur confère un rôle crucial dans la rétention d'un grand nombre de polluants d'origine industriel [10]. L'intérêt accordé à ces matériaux se justifie par l'importance de leur surface développée, par la présence de charges sur leur surface, leur possibilité d'échanger les cations et une large disponibilité dans la nature (plus de 99% de la composition du sol) [11].

L'argile utilisée dans cette thèse est la bentonite (argile type 2 :1 famille de la montmorillonite) issu du gisement de Roussel dans la wilaya de maghniya-Algérie. Cette matière a été appliquée à l'état brute et pontée par l'ion des sels bis-imidazolium (para -bis-imidazolium (P.MBM), meta -bis-imidazolium (M.MBM) et l'ortho -bis-imidazolium (O.MBM). Le but de ce traitement est d'augmenter les performances d'adsorption de notre matériau pour le piégeage des molécules de grosses tailles.

L'étude présentée dans ce manuscrit a été réalisée au Laboratoire des Technologies de Séparation & de Purification (LTSP) Tlemcen, est consacrée à récupérer ou à éliminer des colorants industriels provenant de la société du textile Soitex-Tlemcen : trois colorants Téton, trois colorants Bemacid et le cadmium comme un métal lourd : par la bentonite sodique et celles modifiées.

REFERENCES

- [1]. Ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement (MATE). Etat de l'environnement et politiques suivies. Alger. Algérie (2003).
- [2]. Y. Kehila, Approche méthodologique pour la mise en place d'outils de conception, de suivi et de contrôle des installations de traitement et d'élimination des déchets solides urbains dans les Pays en Développement (PED) : rôle de la recherche interuniversitaire. Mostaganem. Algérie (2006).
- [3]. B. Sengupta, S. Mathurkumar, A. Bhakhar and R. Sengupta, *Hydrometallurgy*, 89 (3-4), 311-318 (2007).
- [4]. M. Karthik, N. Dafale, P. Pathe, T. Nandy, *Journal of Hazardous Materials*, 154 (1-3), 721-730 (2008).
- [5]. O. Lafont, De l'apprentissage au Prix Nobel : le fabuleux destin d'Henri Moissan ; *Annales Pharmaceutiques Françaises*, 66 (1), 28-33 (2008).
- [6]. F. Testard, L. Berthon and A. Thomas, *Comptes Rendus Chimie*, 10 (10-11), 1034-1041 (2007).
- [7]. A. Thekkedath, W. M. Naceur, K. Kecili, M.D. Sbai, A. Elana, L. Auret, H. Suty, C. Machinal, *Comptes Rendus Chimie*, 10 (9), 803-812 (2007).
- [8]. M.C.P.A. Moura, Utilização de microemulsões como agentes modificadores de superfícies para remoção de íons metálicos, Thèse de Doctorat, PPGEQ, UFRN, Natal (Brasil) (2001).
- [9]. J.F. Elder, *Metal Biogeochemistry in Surface-Water system- A review of Principles and Concepts*. 1013, United States Geological Survey (1988).
- [10]. F. Mourad, Thèse de Magister, Université de Tizi-ouzou (2012).
- [11]. L. Amirouche, Thèse de Magister, Université de Tizi-ouzou (2011).

Chapitre 1. Généralités sur les Argiles

1. Introduction

Le terme « argile » se réfère à un matériau naturel composé principalement de minéraux à grains fins dont le diamètre est inférieur à 2 μm , plastiques après hydratation avec une quantité d'eau appropriée, et qui durcissent au séchage ou chauffage [1]. Cette description convient pratiquement à des sols ou des roches d'origine sédimentaire qui sont à base de silicates, des silices (quartz) et des oxyhydroxydes de Fe et AL.

Une multitude d'applications des argiles a été étudiées par de nombreux laboratoires dans divers domaines tel que : la céramique comme une matière première, adsorbant dans l'épuration des eaux polluées, dans le domaine médical comme calmant pour les muqueuses intestinales. Cette multitude se justifie par les propriétés importantes de l'argile telle que l'hydratation, le gonflement, la plasticité et sa capacité d'échange d'ions [2].

2. Structure des argiles

La structure atomique des minéraux argileux se compose de deux unités de base, une feuille octaédrique et une feuille tétraédrique. La nappe octaédrique est composée d'oxygènes étroitement liés et d'hydroxyles dans lesquels les atomes d'aluminium, de fer et de magnésium sont disposés en coordination octaédrique [3] (figure 1). Lorsque l'aluminium avec une valence positive de trois (ou un autre ion métallique trivalent) est présent dans deux cavités sur trois de la feuille octaédrique la structure est dénommée dioctaédrique. Lorsque le magnésium avec une charge positive de deux (ou un autre ion métallique bivalent) occupe la totalité des cavités octaédriques la structure est dénommée trioctaédrique.

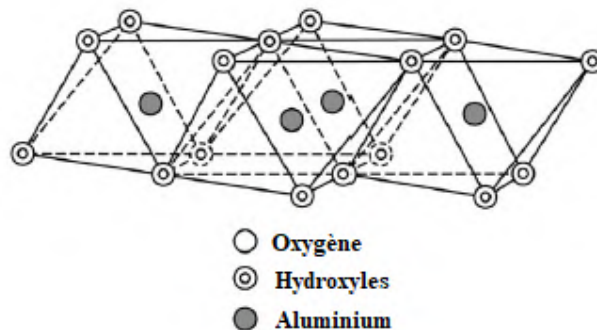


Figure 1 : Présentation schématique de la feuille octaédrique

La deuxième unité structurale est la couche tétraédrique de silice dans laquelle l'atome de silicium est équidistant de quatre oxygènes disposés sur la forme d'un tétraèdre avec l'atome de silice au centre [3].

Ces tétraèdres sont agencés pour former un réseau hexagonal répète à l'infini dans deux directions horizontales pour former ce que l'on appelle la feuille tétraédrique de silice (figure 2).

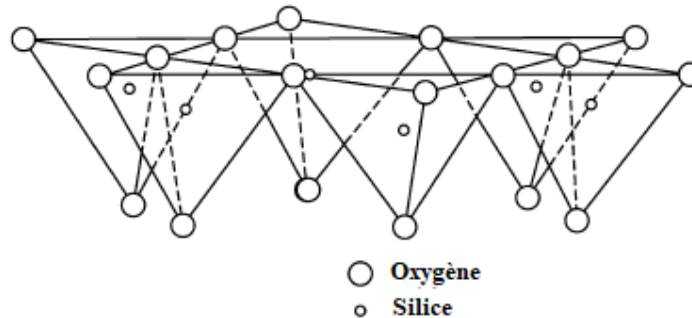


Figure 2 : représentation schématique de la feuille tétraédrique.

La feuille tétraédrique de silice et la feuille octaédrique sont jointes en partageant les oxygènes apicaux ou hydroxyles pour former ce que l'on appelle la couche minérale argileuse 1:1 (par exemple la kaolinite) ou la couche minérale argileuse 2:1 (par exemple l'illite). La structure et la composition des principale argiles industrielles, à savoir les kaolins, les smectites et les illites sont très différents biens qu'ils soient chacun composés de feuilles octaédriques et tétraédriques comme un élément de base. L'arrangement et la composition des feuilles octaédriques et tétraédriques expliquent la plupart des différences dans leurs propriétés physiques et chimiques.

3. Classification des argiles

Pour la classification des argiles, elle est basée sur l'interprétations des courbe thermique, la porosité, le nombres de couche et l'espace entre les couches [4].

Les classifications actuellement retenues est celles adaptées par MILLOT, CAILLÈRE BRINDELEY et BROWN [5-8]. On distingue 4 groupes :

➤ Minéraux à 7 Å de type 1:1

Les minéraux de cette famille sont structurés en feuillet composés d'unités d'une couche de tétraèdre et d'une couche d'octaèdre (T:O) avec une épaisseur de 7 Å, par exemple on trouve la kaolinite (figure 3)

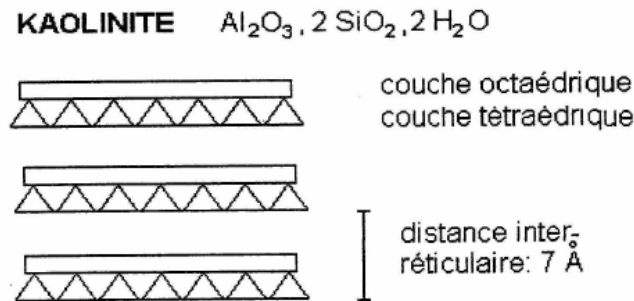


Figure 3 : Exemple de minéral 7 Å

➤ Minéraux à 10 Å de type 2:1

Les minéraux de cette famille sont structurés en feuillet composés d'unités de deux couche de tétraèdre et d'une couche d'octaèdre (T:O:T) avec une épaisseur de 10 Å, parmi ces minéraux il y a les smectites et les illites (figure 4).

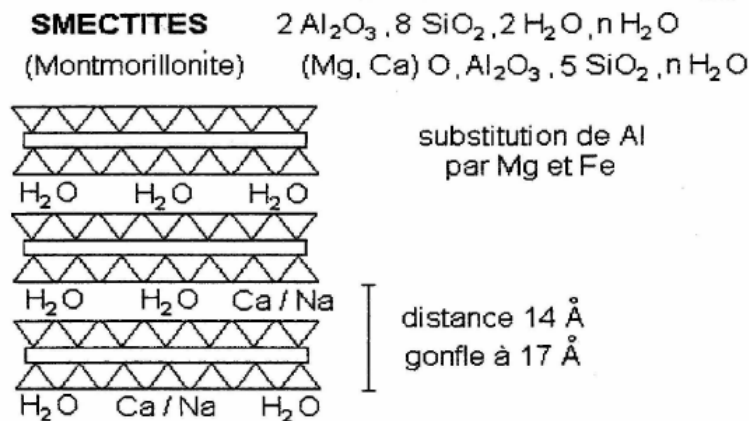


Figure 4 : Exemple de minéral 10 Å.

➤ Minéraux à 14 Å de type 2:1:1

Les minéraux de cette famille sont structurés en feuillet composés d'unités de deux couche de tétraèdre et deux d'une couche d'octaèdre (T:O:T:O) constitué par une feuillet de 2:1 plus une couche d'octaèdre dans l'espace inter foliaire avec une épaisseur de 14 Å, parmi ces minéraux il y a chlorite (figure 5)

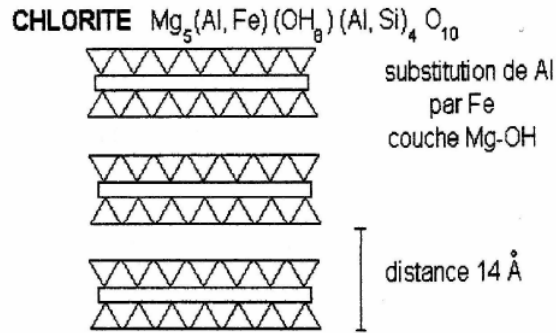


Figure 5 : Exemple de minéral de 14Å.

➤ Les minéraux interstratifiés

Ce type des minéraux se forme par un mélange plus ou moins régulier de feuillets appartenant aux minéraux ci-dessus.

La structure et la composition des principales argiles industrielles, sont très différents bien qu'elles soient constituées chacune de feuilles octaédrique et tétraédrique comme blocs de construction de base. L'arrangement et la composition des feuilles octaédrique et tétraédriques expliquent la plus part des différences dans leurs propriétés physique et chimique. Les familles les plus importantes sont les kaolinites, les smectites et les illites :

➤ Kaolinite

La structure minérale basique de kaolin comprenant les minéraux kaolinite, dickite, nacrite et halloysite est une couche tétraédrique et une couche octaédrique (figure 6), ils sont combinés pour former un minéral de type 1:1. Le feuillet présente un équilibre de charges, sa formule structural est $Si_4Al_4O_{10}OH_8$ [9], tandis que la forme de la kaolinite est sous forme de hexagonale constituées par des empilements de feuillets [10].

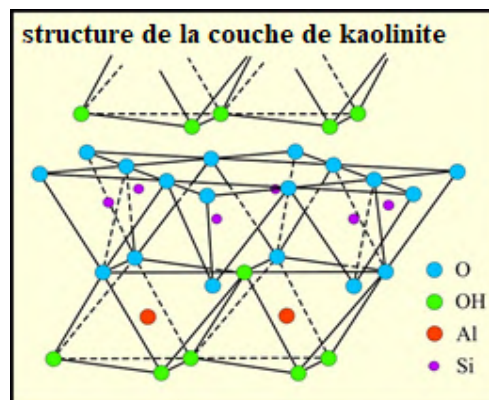


Figure 6 : Structure de la kaolinite

➤ Les smectites

Les principaux minéraux smectites sont la montmorillonite-Na, la montmorillonite-Ca, la saponite (Mg-montmorillonite), la natronite (Fe-montmorillonite), l'hectorite (Li-montmorillonite) et la beidellite (Al-montmorillonite). Les minéraux de smectite sont composés de deux feuilles tétraédriques de silice avec une feuille centrale octaédrique et sont désignées sous forme de couche minérale 2: 1 (figure 7). Les molécules d'eau et les cations occupent l'espace entre les couches 2: 1. La formule théorique est $(\text{OH})_4\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20}\cdot\text{NH}_2\text{O}$ (couche intermédiaire) et la composition théorique sans le matériau de couche intermédiaire est SiO_2 66,7% ; Al_2O_3 28,3% ; et H_2O 5%. Cependant, dans la smectite, il y a une substitution considérable dans la feuille octaédrique et une partie dans la feuille tétraédrique. Dans la feuille tétraédrique, il y a une substitution de l'aluminium pour le silicium jusqu'à 15% et dans la feuille octaédrique, du magnésium et du fer pour l'aluminium. Si les positions octaédriques sont principalement remplies par Al, le minéral smectite est beidellite ; s'il est rempli de Mg, le minéral est la saponite ; et si par Fe, le minéral est Natronite.

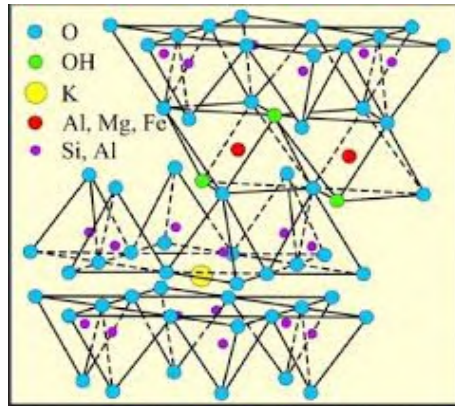


Figure 7 : Structure de la smectite

➤ Les illites

Illite est un minéral argileux composé d'une couche 2: 1 dans laquelle le cation inter couche est le potassium (figure 8). La taille, la charge et le nombre de coordination de K sont tels qu'il s'emboîte parfaitement dans l'anneau hexagonal des oxygènes des feuilles tétraédriques de silice adjacentes. Cela donne à la structure une forte liaison ionique entrecroisée qui maintient les couches individuelles ensemble et empêche les molécules d'eau d'occuper la position de couche intermédiaire comme il le fait dans la smectite. Simplement, il pourrait dire que l'illite est une smectite de potassium. Les smectites se différencient sur les

illites dans les ions compensateurs c'est-à-dire potassium qui sont faiblement échangeables (CEC faible), pas d'hydratation des espaces interfoliaires.

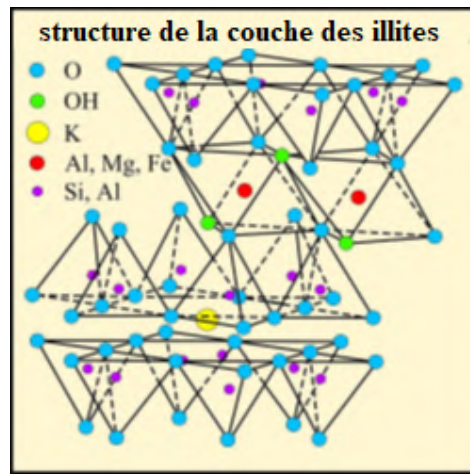


Figure 8 : structure des illites

4. Les propriétés principales des minéraux argileux particuliers

Les propriétés physiques et chimiques de l'argile et des minéraux argileux particuliers dépendent de la structure et de la composition. La structure et la composition des principales argiles industrielles, c'est-à-dire les kaolins, les smectites, l'illite, sont très différentes bien que chacune soit composée de feuilles octaédriques et tétraédriques comme élément de construction de base. Cependant, l'arrangement et la composition des feuilles tétraédriques octaédriques représentent la plupart des différences dans leurs propriétés physiques et chimiques.

Dans la plupart des applications, les argiles sont utilisées en raison des propriétés physiques particulières qui ont contribué au produit final, à savoir le kaolin pour le couchage du papier ou la bentonite dans les boues de forage. Dans certains cas, l'argile est utilisée pour sa composition chimique, c'est-à-dire le kaolin utilisé comme matière première pour fabriquer de la fibre de verre ou des argiles et des schistes dans le mélange pour fabriquer du ciment.

Les caractéristiques physiques et chimiques de la kaolinite, de la smectite (bentonite) et de l'illite sont discutées dans les sections suivantes.

4.1. Kaolinite

La kaolinite, le constituant principal du kaolin, est formée par l'altération des roches. Il est blanc, grisâtre ou légèrement coloré. Il est constitué de minuscules feuilles de cristal triclinique, minces, pseudo hexagonales et flexibles, de 0,2 à 12 μm de diamètre. Il a une densité de 2,1-2,6 g/cm^3 . La capacité d'échange cationique de la kaolinite est considérablement inférieure à celle de la montmorillonite, de l'ordre de 2 à 10 meq / 100 g, selon la taille des particules, mais la vitesse d'échange est rapide, presque instantanée [11]. La kaolinite adsorbe les petites molécules telles que la lécithine, la quinoléine, le paraquat et le diquat, mais aussi les protéines, le poly acrylonitrile, les bactéries et les virus [12-14].

Le matériau adsorbé peut être facilement éliminé les particules car l'adsorption est limitée à la surface des particules contrairement à la montmorillonite où les molécules adsorbées sont également liées entre les couches.

4.2. Smectite

La smectite est grasse et savonneuse au toucher. La bentonite fraîchement exposée est blanche à vert pâle ou bleue, avec l'exposition s'assombrit avec le temps pour devenir jaune, rouge ou brune. Les propriétés spéciales de la smectite sont la capacité de former des gels thixotropes avec de l'eau, une capacité à adsorber de grandes quantités d'eau avec une augmentation concomitante du volume de 12 à 15 fois de sa masse sèche et une capacité élevée d'échange de cations.

Les substitutions de silicium par des cations produisent un excès de charges négatives dans le réseau est équilibré par des cations (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) dans l'espace inter couche. Ces cations sont échangeables en raison de leur liaison lâche avec des liaisons rompues (environ 20% de la capacité d'échange) ; donner à la montmorillonite une capacité d'échange de cations plutôt élevée (environ 100 meq / 100 g), qui est peu affectée par la taille des particules. Cette capacité d'échange cationique permet au minéral de lier non seulement des cations inorganiques tels que le césium mais aussi des cations organiques tels que les herbicides diquat, paraquat et s-triazines [15] et même des bio organiques tels que rhéovirus et protéines [14] qui semblent agir comme des cations. La variation des cations échangeables affecte la quantité maximale d'adsorption d'eau et de gonflement. Ce sont les plus riches en sodium et les moins riches en potassium et en magnésium.

4.3. Les illites

L'illite se présente généralement sous la forme de très petits flocons (0,1-2 μm), mal définis, regroupés en agrégats irréguliers. Des particules d'illite en forme de ruban d'une

longueur allant jusqu'à 30 μm et d'une largeur de 0,1 à 0,3 μm ont également été décrites [16,17], mais leur existence est controversée.

Les propriétés spéciales de l'illite sont les dérivées de sa structure moléculaire. Le cation d'équilibrage est principalement ou entièrement le potassium. Le déficit de charge des substitutions est au moins deux fois supérieur à celui des smectites. Illite réagit à la fois avec des ions inorganiques et organiques avec une capacité d'échange cationique de 10-40 meq / 100 g, valeur intermédiaire entre celles de la montmorillonite et de la kaolinite [11].

5. La bentonite

Selon l'endroit où l'argile est, il existe différents types de bentonite et chaque type de bentonite a des propriétés différentes. Par exemple, aux États-Unis, la bentonite est appelée bentonite du Wyoming, argile Kunigel du Japon, FEBEX d'Espagne ou FoCa7 de France [18, 19]. Bien que différents types de bentonite existent mais la partie la plus importante de ceux-ci est la montmorillonite.

La montmorillonite participe aux propriétés les plus importantes de la bentonite, il est donc conseillé d'en savoir plus sur ce composant. La structure de la montmorillonite peut être décrite sur figure 9 comme une couche unitaire tétraédrique-octaédrique-tétraédrique (T-O-T). Il est constitué d'une feuille d'alumine octaédrique prise en sandwich entre deux feuilles de silice tétraédrique [20]. Les couches TOT ont des dimensions dans les directions « a » et « b » et s'empilent les unes sur les autres dans la direction « c » pour former des particules.

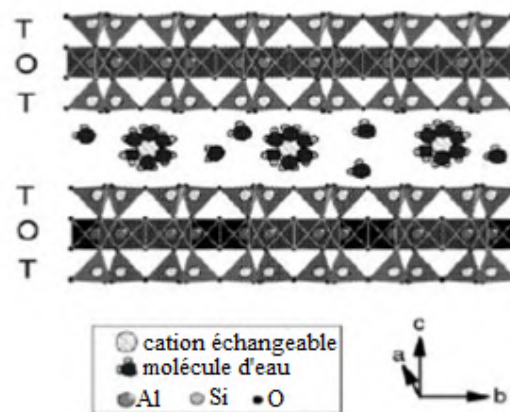


Figure 9 : représentation de structure de la montmorillonite

De plus, la couche unitaire est montrée spécifiquement sur figure 10. D'une part, la feuille octaédrique est composée d'aluminium ou de magnésium avec des atomes d'oxygène ou des groupes hydroxyle. D'autre part, la structure tétraédrique est composée d'une feuille de silice et de trois des quatre atomes d'oxygène dans chaque tétraèdre pour former un réseau hexagonal [2, 8, 9, 12, 18].

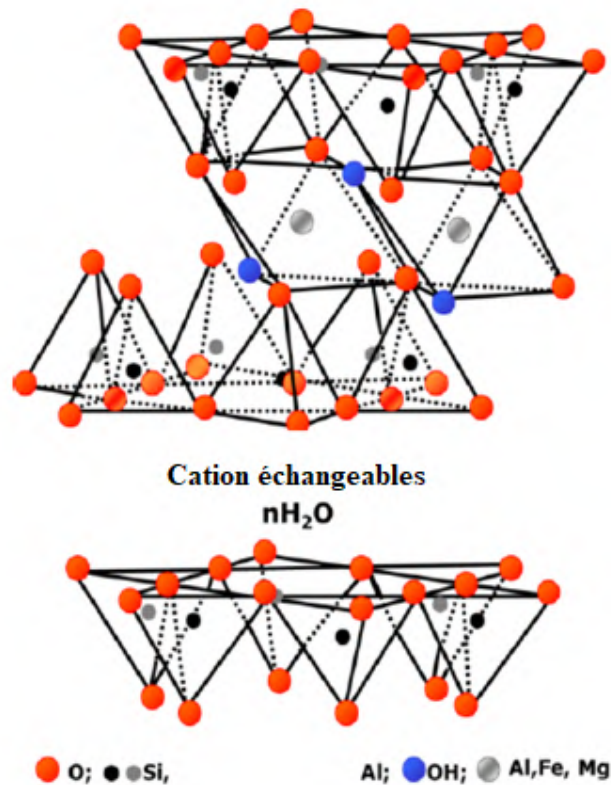


Figure 10 : la structure de la montmorillonite

À l'intérieur des couches de montmorillonite, les forces de répulsions et d'attractions agissent. Ces forces sont responsables des changements de la montmorillonite comme le gonflement et la déformation des minéraux de la montmorillonite [21].

La couche unitaire a une charge négative permanente sur les faces de la feuille octaédrique et tétraédrique à cause des substitutions isomorphes [22]. Cependant, il y a des charges négatives et positives sur le bord. Ainsi, la charge est compensée car les cations sont adsorbés de la couche de bord à la face de la feuille [21-26].

5.1. Domaines d'application de la Bentonite

Traditionnellement utilisées comme matière première par les potiers, les bentonites ont de nombreux débouchés dans l'industrie grâce à leurs caractéristiques chimiques (adsorption

et absorption des molécules, composition) et physiques (taille des particules) [27]. Dans l'industrie chimique, elles amorcent certaines réactions : Alkylation de phénols [28], dimérisation et oligomérisation d'alcènes [29], synthèse d'aldéhydes [30], Formation d'esters [31].

Les Montmorillonites ont des capacités d'adsorption très poussées et sont de ce fait employées pour purifier les eaux souillées, dégraisser les laines par piégeage des impuretés. Elles sont utilisées comme source de silice et d'alumine les Mt forment les minéraux de base de l'industrie des matériaux de construction, des réfractaires, des isolants, notamment les Mt sodiques servent à épaissir un grand nombre de liquides : eau douce, eau salée, solvants aliphatiques, huiles végétales, glycols. La montmorillonite joue un rôle important dans la papeterie et l'industrie du caoutchouc [32].

5.2. Propriétés de la bentonite

5.2.1. gonflement

Le comportement de la pression de gonflement de la bentonite compactée peut être décrit en trois étapes : avant, pendant et après l'absorption d'eau.

Comme il est montré sur la figure 11, avant l'adsorption d'eau, la bentonite est composée d'un mélange de montmorillonite, de vide, d'autres minéraux non gonflants et de particules de sable. Grâce à cette étape, les vides sont occupés par l'air et l'eau libre.

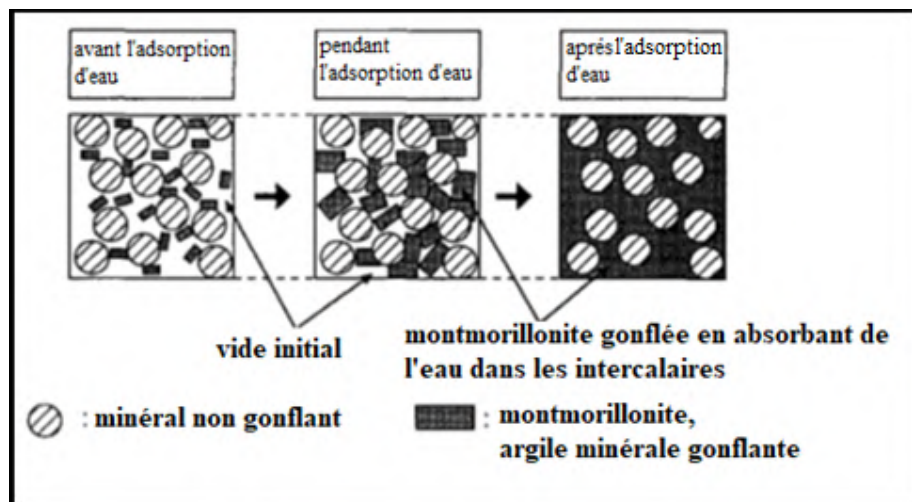


Figure 11 : Mécanisme de gonflement de la bentonite

L'eau adsorbée se loge dans les inters couches et les houles occupant le vide de la bentonite. Par conséquent, le volume de montmorillonite augmente et la pression de

gonflement se produit. Comme nous le verrons dans la section suivante, l'intercalaire et les forces à double couche sont responsables du comportement de gonflement de la bentonite.

Finalement, après l'adsorption d'eau, il n'y a pas de vide à adsorber, donc le volume de montmorillonite ne peut pas augmenter. À ce stade, le gonflement de la bentonite compactée peut être mesurée [33].

➤ Comportement de gonflement

Le comportement de gonflement des mélanges de bentonite est produit par deux mécanismes définis comme le gonflement cristallin et le gonflement osmotique [33]. Ces mécanismes dépendent du degré d'hydratation et du cation dans les inters couches. En outre, ils agissent dans l'espace poreux de l'argile. Les deux mécanismes sont influencés par la dissolution des particules de montmorillonite et par la démixtion des cations [34, 35].

Yong [36] a déclaré que la différence entre le gonflement cristallin et le gonflement dû aux activités osmotiques des cations est due à la structure d'hydratation de l'eau.

➤ Gonflement cristallin

Le gonflement cristallin est le premier mécanisme qui apparaît lorsque la montmorillonite adsorbe l'eau. Ce mécanisme produit un élargissement de la distance entre les couches unitaires de montmorillonite. En conséquence, une augmentation du volume de la montmorillonite est obtenue et par conséquent, la pression de gonflement apparaît.

Plusieurs forces agissent lorsque l'eau entre en contact avec l'argile et ces forces contrôlent le gonflement cristallin. La force dominante est l'hydratation des cations inter couches et de la surface de l'argile. En outre, il existe d'autres forces comme l'attraction van der Waals ou la répulsion de Born. L'hydratation due au gonflement de la couche intermédiaire est attribuée à l'attraction entre les molécules d'eau et les groupes de surface polaires, ainsi qu'aux sites de charge et aux cations échangeables, il convient de souligner que l'interaction de Van der Waals participe à l'énergie d'attraction.

D'une part, à l'état sec, les couches de montmorillonite sont presque en contact, les cations échangeables situés entre les couches peuvent être situés à deux endroits différents à la surface des couches ou dans les trous hexagonaux des feuilles tétraédriques [33]. Les cations inter couches et l'attraction de van der Waals sont responsables de la forte union entre les couches chargées négativement. D'autre part, lorsque l'eau est adsorbée par les cations échangeables, ils s'ordonnent sur un plan à mi-chemin entre les couches d'argile [33]. Ce n'est pas prouvé mais on suppose que d'une part, la surface de l'argile est entièrement couverte par une couche de molécules d'eau. Après cela, la deuxième couche moléculaire sera distribuée (figure 12). En résumé, les molécules d'eau sont réparties couche après couche.

Dans le cas de la montmorillonite de sodium, les molécules d'eau sont réparties de zéro à quatre couches. C'est un processus discret parce que les couches intermédiaires ne peuvent pas avoir un nombre fractionnaire de couches de molécules d'eau [37].

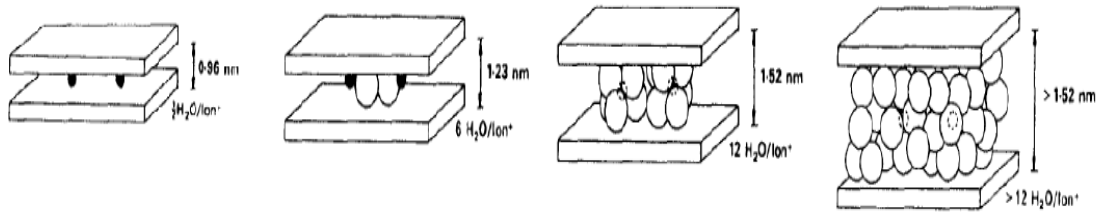


Figure 12 : Processus d'adsorption d'eau de Madsen et Müller-Vonmoos

Comme cela est montré sur la figure 13, pendant l'adsorption d'eau, les dipôles négatifs des molécules d'eau sont disposés vers le cation. Par conséquent, l'interaction électrostatique entre les couches et les cations inter-couches diminue [33].

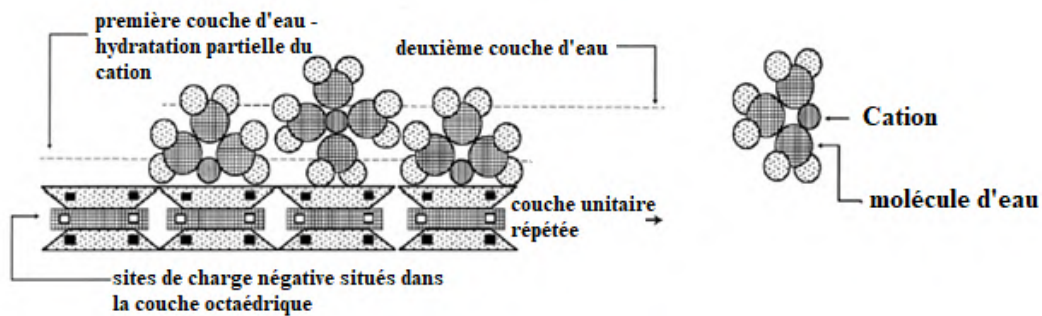


Figure 13 : Disposition de l'eau sur la couche d'argile Yong

Les résultats sont une augmentation de la distance entre les couches, une énergie d'hydratation plus élevée que la liaison entre les couches d'argile et une augmentation du volume de montmorillonite. En conséquence, la pression de gonflement est résultante. Le processus de gonflement peut atteindre complètement la séparation des couches en raison des forces susmentionnées. De plus, s'il y a des composés organiques, la distance entre les couches de montmorillonite peut être réduite car le composé organique rend la surface hydrophobe [33-39]

➤ Gonflement osmotique

Le gonflement osmotique est le deuxième mécanisme qui apparaît lorsque la montmorillonite adsorbe l'eau. Ce mécanisme produit une augmentation de la distance continue entre les couches de montmorillonite.

Le gonflement osmotique est attribué à la différence de concentration entre les ions proches de la surface des couches de montmorillonite et dans l'eau interstitielle. Ce mécanisme est produit grâce aux interactions des doubles couches diffuses et de l'attraction de van der Waals.

Les couches d'argile sont chargées négativement et conduisent à une force répulsive entre les couches. Cependant, cette charge négative est équilibrée par des cations proches de la surface de la couche. Les cations échangeables ne sont pas trop forts par les surfaces externes. Par conséquent, ils ont tendance à diffuser à partir des régions de forte concentration vers la surface vers des régions de faible concentration dans la solution en vrac.

Le résultat est un amas diffus d'ions autour d'une particule d'argile. Ce système est appelé double couche électrique diffuse, La figure 13 montre la double couche diffuse. Il est défini comme un groupe de grappes de charge négative sur une surface externe d'argile et un nuage d'ions positifs positionnés sur la surface externe.

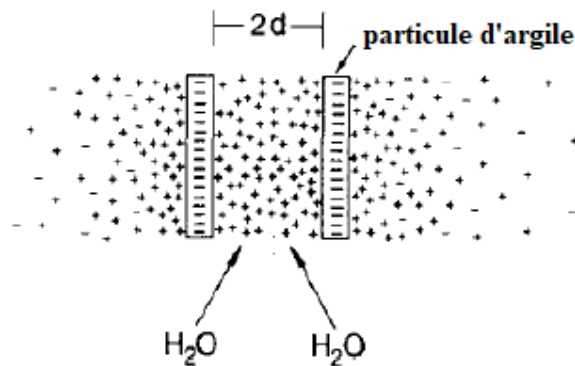


Figure 14 : Double couche diffuse de Madsen et Müller-Vonmoos

Pour former la double couche diffuse, les cations proches de la surface équilibrent la charge négative, puis les cations échangeables ont tendance à diffuser. En conséquence, une force répulsive apparaît entre les doubles couches superposées des particules d'argile. Cette force répulsive varie avec l'équilibre et le rayon des contre-ions dans la double couche et la concentration des électrolytes dans l'eau interstitielle [35].

5.2.2. Capacité d'échange cationique

CEC ou la capacité d'échange cationique calcule la capacité d'une argile à échanger des cations, elle dépend de la charge totale (i.e., charge de surface et structurale), la capacité d'échange cationique mesure la concentration en cations non fixés dans la couche diffuse. La CEC est fonction du pH, elle est généralement donnée pour un pH neutre (7) [40].

5.2.3. Colloïdalité

La Colloïdalité de l'argile vient du fait des charges négatives présentes à la surface des particules sollicitent des forces répulsives entre les grains argileux et les particules n'auront plus tendance à se réunir en agrégats assurant la stabilité de la suspension. Dans le cas de la Mt, la charge négative est formée par un noyau argileux entouré d'ion O^{2-} et OH^- fortement liés, autour du quel gravité un nuage d'ions positifs assurant la neutralisation du système (H^+ et cations échangeables) [41].

Les propriétés colloïdales sont d'une grande importance pour les procédés de purification des argiles, car elles nous permettent d'éliminer des impuretés non argileuses de densité relativement élevées par sédimentation.

6. Les argiles pontées

Le pontage des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations métalliques simples ou mixtes par échange cationique des ions compensateurs dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, thermiquement stable avec un grand espacement interfoliaire et dotés de propriétés acido-basiques et redox particulières dépendant du type et des conditions du pontage. Cette nouvelle classe de tamis moléculaire bidimensionnels a suscité l'intérêt des chercheurs au cours de ces vingt dernières années. Elle a fait l'objet de plusieurs publications et brevets [42].

Elle a trouvé des applications dans la séparation, l'adsorption et notamment la catalyse hétérogène. Actuellement, il est connu que la nature du sel précurseur est primordiale dans le pontage, et les intercalaires sont obtenus généralement par hydrolyse d'un sel métallique par une base forte (ou un acide fort) selon la nature et la concentration du métal choisi ainsi que de sa méthode de synthèse [43]. Après calcination, les polycations intercalés, en se transformant en piliers sous forme de grappes d'oxydes métalliques rigides et résistants, confèrent à ces solides une stabilité thermique élevée, une surface microporeuse développée et une grande acidité [44].

Ce solide ressemble à une zéolithe car il possède une porosité bien définie qui peut engendrer une sélectivité de forme, mais toutefois d'après certains travaux [45, 46], la taille des pores pour ces argiles intercalés est plus grande que celle des zéolithes conventionnelles.

REFERENCES

- [1]. S.W. BAILEY, *Clays Minerals*, 15, 85–93 (1980).
- [2]. S. GUGGENHEIM et R. T. MARTIN, *Clays and Clay Minerals*, 43, 255–256 (1995).
- [3]. S. Caillère, S. Hénin and M. Rautureau, "Minéralogie des argiles" Masson, Tomes 1 et 2, 184p et 189p (1982).
- [5]. A. Bendjama, thèse de magister, Université d'Alger (1981).
- [6]. G. Millot, "Géologie des argiles", ed Masson, Paris (1964).
- [7]. S. Caillère et S.Henin, M.Rautureau, «Minéralogie des argiles », 2^{ème} édition Masson, tome II, Paris (1982).
- [8]. G.W. Brindley, *Monographs - Mineralogical Society of Great Britain & Ireland*, 345, (1951).
- [9]. G. Pédro, "Les minéraux argileux" dans "Pédologie (2 - Constituants et propriétés du sol)". Eds. Duchaufour Ph, Southier B, Masson, Paris 665p, 47-64 (1994).
- [10]. N. Jozja, Thèse de doctorat, Université d'Orléans (2003).
- [11]. R. E. Grim, *Clay Mineralogy*. McGraw-Hill, Inc, New York, 596 p (1968).
- [12]. A.D. McLaren, G.H Peterson, I. Barshad, *Soil Science Society of America Proceedings*, 22, 239–243 (1958)
- [13]. J.L. Mortensen, *Clays and Clay Minerals*, 9, 530–545 (1961)
- [14]. S.M. Lipson, G. Stotzky, *Appl Environ Microbiol*, 46, 673–682 (1983)
- [15]. J.B.Weber, *Residue Reviews*, 32, 93–130 (1970.)
- [16]. P. F. Carr, J.W. Pemberton, E. Nunan, Low-grade metamorphism of mafic lavas, Upper Permian Broughton Formation, Sydney Basin, School of Geosciences, University of Wollongong, NSW 2522, Australia. 1994
- [17]. J. Srodon, D.D. Eberl, *Reviews in Mineralogy*, 13, 495-544 (1984).
- [18]. E. Rautioaho, L. Korkiala-Tanttu, *VTT Working Papers*, 133 (2009).
- [19]. J. Wang, *Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering*, 1, 1-11(2010).
- [20]. H. Van Olphen, *An Introduction to Clay Colloid Chemistry: For Clay Technologists, Geologists, and Soil Scientists*, John Wiley and Sons, New York (1977).
- [21]. A.G. Clem, W.R. Doehler, *Clays and Clay Minerals*, 272-283 (1963)
- [22]. O. Karnland, A. Muurinen, F. Karlsson, Bentonite swelling pressure in NaCl solutions – Experimentally determined data and model calculations, In: Alonso, E., Ledesma, A. (eds), *Advances in Understanding Engineered Clay Barriers*, Taylor & Francis Group, London, 241–256 (2005).

- [23]. O. Karnland, S. Olsson, U. Nilsson, Mineralogy and sealing properties of various bentonites and smectite-rich clay materials, SKB Technical Report TR-06-30, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., Stockholm, Sweden (2006).
- [24]. H. Komine, N. Ogata, *Canadian Geotechnical Journal*, 33, 11–22 (1996).
- [25]. L.C. Liu, Hydraulic properties of unsaturated bentonite, Department of Chemical Engineering and Technology, Royal Institute of Technology (2012).
- [26]. A. Philips, S. Tripathy, Swelling pressures of some initially saturated and compacted saturated bentonites, *International Journal of Advanced Technology in Civil Engineering*, 1 (1), 64-69 (2011)
- [27]. J. M. Adams, A. Bylina, S. H. Graham, *Clay Minerals*, 16, 315 (1981).
- [28]. J.A. Ballantine, J.H. Purnell, J. M. Thomas, *European Patent Appl. EP0*, 0031, 252 (1981).
- [29]. R. Gregory, D. J. H. Smith, D. J. Westlake, *Clay Minerals*, 18, 431 (1983).
- [30]. K.L. Konan, thèse doctorat, université de Limoges, (2006).
- [31]. M. Carretero, *Applied clay science*, 21, 155-163 (2002).
- [32]. G. Nagendrappa, *Resonance*, 7, 64-77 (2002).
- [33]. F.T. Madsen, M. Müller-Vonmoos, *Applied Clay Science*, 4, 143–156 (1989).
- [34]. L. Liu, I. Neretnieks, Interaction between colloidal particles, SKB Technical Report TR-10-26, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., Stockholm, Sweden, 2010.
- [35]. L.C. Liu, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 434, 303-318 (2013).
- [36]. R.N. Yong, *Engineering Geology*, 54, 83–91 (1999).
- [37]. R.N. Yong, *Engineering Geology*, 54, 3–13 (1999).
- [38]. D.A. Laird, *Applied Clay Science*, 34, 74-87 (2006).
- [40]. H. Van Olphen, *An Introduction to Clay Colloid Chemistry: For Clay Technologists, Geologists, and Soil Scientists*, John Wiley and Sons, New York (1977).
- [41]. R. Issaadi, F. Garin, C. Chitour, G. Maire, *Applied Catalysis A: General*, 207, 323–332 (2001).
- [42]. F. Figueras, *Reviews: Science and Engineering*, 30, 457 (1988).
- [43] J. M. Thomas, W. J. Thomas, VCH Publishers Inc., New York (1997).
- [44]. R. Schoonheydt, T. Pinnavaia, G. Lagaly, N. Gangas, *Pure and Applied Chemistry*, 71, 2367 (1999).
- [45]. G. Johanson, *Acta Chemica Scandinavica*, 143, 771 (1960).
- [46]. J. Aveston, *Journal of the American Chemical Society*, 4438 (1965).



Chapitre 2. Les colorants

1. Introduction

La nature a toujours dominé sur synthétique ou artificiel, depuis le début de ce monde comme la nature était alors la seule option pour l'être humain. La couleur a toujours joué un rôle important dans la formation des différentes cultures de l'être humain partout dans le monde. Il affecte chaque moment de notre vie, influençant fortement les vêtements que nous portons, les meubles dans nos maisons. Dans le passé, les peintres utilisaient des colorants naturels extraits de plantes, d'insectes, de mollusques et de minéraux pour leurs peintures. Le caractère unique de leurs œuvres est le résultat de l'utilisation de différents mélanges de colorants et de mordants, comme vernis et laques responsables de la cohésion des pigments et de la protection des couches détruites par les effets environnementaux. Les colorants naturels ont également été utilisés dans l'habillement, ainsi que dans l'industrie cosmétique (Henna), l'industrie pharmaceutique (Safran, Rhubarbe) et dans l'industrie alimentaire (Roucou, Curcumine) [1, 2].

Au cours des dernières décennies, des préoccupations écologiques liées à l'utilisation de la plupart des colorants synthétiques ont incité les chercheurs du monde entier à explorer de nouveaux substituts écologiques pour minimiser leurs impacts négatifs sur l'environnement et divers aspects des applications bio-colorantes (Figure 15). Par conséquent, des recherches qualitatives et quantitatives ont été entreprises dans le monde entier sur les colorants dérivés de bioressources plus propres ayant des impacts écologiques négatifs minimales [3-7]. Par conséquent, de nombreuses législations environnementales et écologiques ont été imposées par de nombreux pays, notamment l'Allemagne, l'Union européenne, les États-Unis et l'Inde [8]. En conséquence, les bio-colorants naturels non toxiques respectueux de l'environnement sont de plus en plus réapparus en tant qu'alternative par le biais d'approches de chimie verte largement applicables à la coloration des textiles et à d'autres aspects biomédicaux [9].

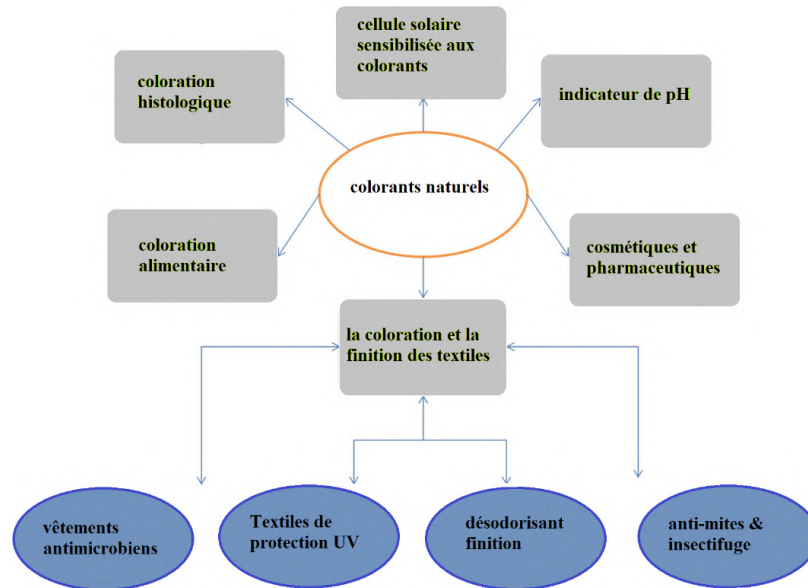


Figure 15 : Applications des colorants naturels

2. classification des colorants

2.1. Classification des colorants naturels

Les colorants naturels ont été classés de plusieurs façons (figure 16). Les principales sources de classification des colorants naturels sont leurs sources de production, leurs méthodes d'application sur les textiles et leur structure chimique.

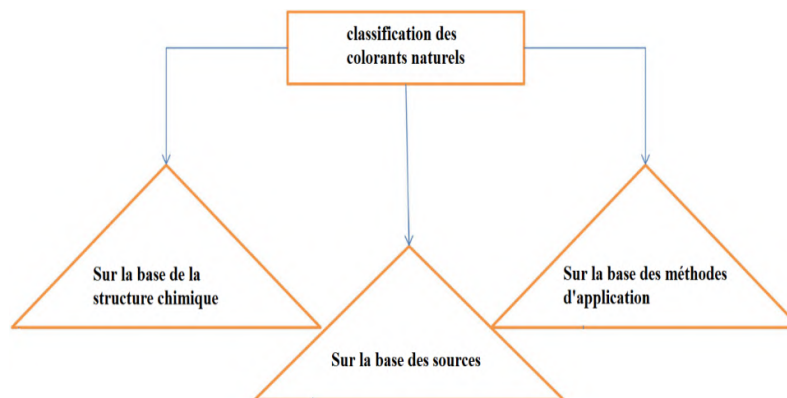


Figure 16 : Classification pour les colorants naturels

2.1.1. Basé sur la structure chimique

La classification des colorants naturels sur la base de la structure chimique est le système de classification le plus approprié et le plus largement accepté, car il permet

d'identifier facilement les colorants appartenant à un groupe chimique particulier qui possède certaines propriétés caractéristiques.

2.1.1.1. Indigoïdes : [10-13] Les indigoïdes (indigo et tyrien) sont peut-être le groupe le plus important de colorants naturels et les plus vieux colorants utilisés par les civilisations humaines. L'indigo naturel est un colorant ayant une couleur bleue distinctive avec une longue histoire, il est considéré comme l'un des plus importants et précieux de toutes les matières colorantes. De nos jours, un grand pourcentage d'indigo (plusieurs milliers de tonnes par an) est synthétique.

2.1.1.2. Colorants à base de pyridine : La berbérine (jaune naturel), un alcaloïde isoquinoléique de couleur jaune vif est le seul colorant naturel appartenant à cette classe [14]. Certaines plantes tinctoriales produisant de la berbérine sont *Berberis aristata*, *Berberis vulgaris* [15], *Phellodendron amurense* [16] et *Rhizoma coptidis* [17].

2.1.1.3. Caroténoïdes : [18, 19] Les caroténoïdes, aussi appelés tétraterpénoïdes sont des pigments organiques naturels de couleurs vives que l'on trouve dans le chloroplaste et le chromoplaste presque dans toutes les familles de plantes et dans certains autres organismes photosynthétiques. Seules les plantes, les champignons et les procaryotes sont capables de synthétiser les caroténoïdes [20]. La couleur des caroténoïdes est due à la présence de longues liaisons doubles conjuguées. Ils absorbent la lumière dans la région 400-500 nm du spectre et cela donne une couleur jaune, orange et rouge [21].

2.1.1.4. Quinoïdes : [22, 23] Les quinoïdes sont largement distribués et sont présents en grand nombre dans la nature, allant du jaune au rouge. Les structures chimiques des quinones naturelles sont plus diverses que tout autre groupe de pigments végétaux. Sur la base de la structure chimique, ces colorants sont classés en outre sous le nom de benzoquinones, naphthoquinones et anthraquinones.

2.1.1.5. Les flavonoïdes : [24] Les flavonoïdes fournissent le plus grand groupe de colorants végétaux allant du jaune pâle (isoflavones) au jaune foncé (chalcones, flavones, flavonols et aurones), orange (aurones) aux rouges et bleus (anthocyanes).

2.1.1.6. Colorants à base de dihydropyran : Ces pigments comprennent la braziline du bois de Brésil (*Caesalpinia sappan*) et l'hématoxyline du bois de campêche (*Haematoxylon campechianum*).

2.1.1.7. Bétalaïnes : Les bétalaïnes sont une classe de pigments végétaux contenant de l'azote solubles dans l'eau, de l'ordre des Caryophyllales, qui se comparent aux bétaxanthines jaunes et aux bétacyanines violettes, *Opuntia lasiacantha* [25] et *Beta vulgaris* (Betterave rouge) sont des sources naturelles communes pour la classe de colorants des bétalaïnes.

2.1.1.8. Tanins : Les tanins sont des produits végétaux astringents présents dans la majeure partie du règne végétal. Les tanins sont obtenus à partir des diverses parties des plantes telles que les fruits, les gousses, les galles des plantes, les feuilles, l'écorce, le bois et les racines. Les tanins sont définis comme des composés phénoliques solubles dans l'eau ayant des poids moléculaires compris entre 500 et 3000. Les tanins sont habituellement classés en deux groupes : les tanins hydrolysables (pyrogallol) et les tanins condensés (proanthocyanidines). Les tanins hydrolysables sont des polyesters d'une fraction de sucre et d'acides organiques, groupés sous forme de gallotannis et d'ellagitannines qui, par hydrolyse, donnent respectivement de l'acide gallique et de l'acide ellagique [26, 27].

Les tanins sont principalement utilisés dans la préservation du cuir. Les tanins sont utilisés dans les colles, les encres, les taches et les mordants. Les tanins sont également utilisés pour l'élimination des métaux lourds dans le traitement des eaux de surface. Les tanins jouent un rôle très important dans la coloration des colorants naturels en améliorant l'affinité des fibres vis-à-vis des différents colorants. En mélangeant avec différents colorants naturels, il donne différentes nuances comme le jaune, le brun, le gris et le noir.

2.1.2. D'après les sources de production :

Sur la base de l'origine, les colorants naturels peuvent être classés en trois classes [28, 29] :

2.1.2.1. Origine végétale : La plupart des colorants naturels appartiennent à cette catégorie. Les colorants dérivés de diverses parties de plantes telles que les fleurs, les fruits, les graines, les feuilles, les écorces, les troncs, les racines, etc. entrent dans cette catégorie.

2.1.2.2. Insectes / Origine animale : Colorants animaux rouges obtenus par exsudation de corps séchés d'insectes, à savoir, cochenille, Kermès, l'acide laccaïque (Colorant lac) et Pourpre de Tyr appartiennent à cette catégorie. Ils sont bien connus pour la teinture des anciens temps.

2.1.2.3. Origine minérale : Divers pigments issus des sels métalliques inorganiques et des oxydes métalliques appartiennent à cette catégorie de colorants naturels. Les pigments minéraux les plus importants sont les pigments rouges, pigments jaunes, pigments verts, les pigments bleus, pigments blancs, les pigments noirs.

2.1.3. Basé sur les méthodes d'application

Basé sur la méthode d'application, les colorants naturels ont été classés dans les classes suivantes :

2.1.3.1. Les colorants mordants : Sont ceux qui peuvent être liés à un matériau pour lequel ils n'ont pas ou peu d'affinité par l'addition d'un mordant qu'est un produit chimique qui augmente l'interaction entre le colorant et la fibre. Cette définition classique des colorants mordants a été étendue à tous les colorants capables de former des complexes avec le mordant métallique. La plupart de ces colorants donnent des nuances ou des couleurs différentes avec des mordants différents avec une teinte et un ton différent.

2.1.3.2. Teintes en cuve : Sont insolubles dans leur forme colorée, mais peuvent subir une réduction en une forme soluble incolore (leuco) qui a une affinité pour la fibre ou le textile à teindre. La réoxydation des colorants de cuve les convertit de nouveau en « forme insoluble » avec rétention de la couleur d'origine.

2.1.3.3. Colorants directs : Les colorants directs sont des molécules organiques solubles dans l'eau qui peuvent être appliquées telles quelles aux fibres cellulosiques telles que le coton, car elles ont une affinité et sont absorbées directement. Les colorants directs sont facilement appliqués et donnent des couleurs vives. Cependant, en raison de la nature de l'interaction chimique, leur résistance au lavage est médiocre, bien que cela puisse être amélioré par un post-traitement spécial. Le curcuma, le rocou, le harda, la grenade et le carthame sont quelques exemples frappants de colorants naturels directs.

2.1.3.4 Colorants acides : Les colorants acides sont également un autre type de colorants directs pour les fibres de polyamide comme la laine, la soie et le nylon. Ces colorants sont appliqués en milieu acide et ils ont soit des groupes acides sulfonique ou acide carboxylique dans les molécules de colorant. Le safran a été classé comme colorant acide. Ce colorant a deux groupes d'acide carboxylique.

2.1.3.5. Colorants basiques : Les colorants basiques sont également connus sous le nom de colorants cationiques. Ces colorants lors de l'ionisation donnent des cations colorés qui forment une liaison électrovalence avec le groupe carboxyle des fibres de laine et de soie. Ces colorants sont appliqués de neutre à doux acide. La berbérine a été classée comme colorant basique. Structurellement, ce colorant porte une charge positive non localisée qui résonne dans la structure du colorant, entraînant une faible solidité à la lumière.

2.1.3.6. Colorants dispersés : Les colorants dispersés sont des colorants insolubles dans l'eau qui colorent les fibres de polyester et d'acétate. Le principe de la teinture dispersée est récent par rapport à l'âge de la teinture naturelle. Cependant, compte tenu de leurs caractéristiques de ressemblance structurale et de solubilité.

3. Aspects de la transformation et de la durabilité

3.1. Extraction

Les colorants naturels classés dans la section précédente doivent être extraits de leurs sources pour être appliqués sur les textiles. Diverses techniques, solvants et paramètres ont été utilisés pour l'extraction dans la littérature de coloration naturelle. La figure 17 représente la représentation schématique pour l'extraction de colorants naturels et le profil de mordant et de teinture, respectivement.

La première étape de l'extraction est la préparation du matériel végétal prêt à être extrait tel que la collecte des matières végétales, le séchage et le broyage pour faire un mélange homogène et pour augmenter la surface pour un contact maximum au solvant utilisé. L'étape la plus importante est la sélection du solvant, en fonction de la nature des composés à isoler ou à extraire.

Pour extraire des composés hydrophiles, on peut utiliser des solvants polaires tels que le méthanol, l'éthanol ou l'acétate d'éthyle et pour l'extraction de composés lipophiles, on peut utiliser du dichlorométhane ou un mélange de dichlorométhane / méthanol dans un rapport de 1:1. Diverses méthodes, y compris le chauffage au reflux, l'extraction au Soxhlet et d'autres couramment utilisés en fonction de la polarité et de la stabilité thermique du composé cible.

Certaines méthodes modernes sont également utilisées pour l'extraction comme la micro-extraction en phase solide, l'extraction par fluide supercritique, l'extraction sous pression liquide, l'extraction assistée par micro-ondes, l'extraction en phase solide et les techniques à surfactant en raison de leurs avantages en termes de rendement collection d'extraits.

L'extraction obtenue est généralement constituée de mélange des composés qui doivent encore être séparés par des techniques de séparation, dont certains sont la chromatographie d'adsorption, la Chromatographie en couche mince (CCM) et la Chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP). Les composés doivent ensuite être caractérisés par des techniques spectroscopiques telles que la spectroscopie ultraviolette (UV), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), etc. [30, 31].

Bien que beaucoup de recherches aient été explorées dans le passé avec l'extraction de colorants à partir de sources végétales. Un procédé qui utilise du dioxyde de soufre pour l'extraction a été utilisé [32]. L'extrait est passé à travers une colonne échangeuse d'ions pour absorber le matériau anthocyanique et le matériau adsorbé est élué au moyen d'acétone, d'alcali ou de diméthylformamide (DMF). De plus, un procédé d'extraction de colorants

caroténoïdes à partir de matières premières naturelles préséchées est décrit dans un brevet en 1998 utilisant des gaz comprimés tels que le propane et / ou le butane dans lesquels des agents d'entraînement organiques peuvent être ajoutés pour faciliter processus d'extraction. A l'aide de ce procédé, des colorants caroténoïdes hautement concentrés sont obtenus avec un rendement élevé [33]. Mantell et al. ont étudié l'extraction des pigments anthocyaniques du marc de raisin avec du dioxyde de carbone, ainsi que d'autres solvants, soit le méthanol ou l'eau à haute pression, divers paramètres d'extraction tels que température, pression, débit de solvant, pourcentage de co-solvant le type et le temps d'extraction ont été étudiés pour des résultats optimisés et la quantification a été effectuée par méthode colorimétrique. 20 mol% de méthanol, pression de 100 bars, température de 60 ° C et débit de 22 mmol / min ont été trouvés paramètres optimisés pour un rendement maximum [34]. Bechtold et al., ont extrait les pigments anthocyaniques du marc rouge pour la teinture des textiles dans de l'eau distillée 1: 20 du rapport matière à liqueur (M: L) à 95 ° C pendant 60 min [35]. Le colorant brut provenant de la peau de grenade pour la teinture a été extrait avec un rapport matière / solvant de 1: 5 (eau éthanol) pendant 60 minutes à 60 ° C de température. Le filtrat obtenu a été distillé pendant 3 h à une température de 70 ° C dans un appareil Soxhlet et un colorant concentré a été obtenu pour la teinture [3]. Un colorant (mélange d'acide gallique, d'acide ellagique, de quercétine et de composés de rutine) a été extrait de feuilles fraîches d'eucalyptus, séché au soleil pendant 1 mois et émietté en utilisant un mélangeur, par la technique de reflux ; 70 g de feuilles d'eucalyptus émiettées ont été mélangés dans un litre d'eau distillée et chauffés à reflux pendant 1 h. Le filtrat obtenu par filtration a été évaporé sous pression réduite et séché et utilisé pour la teinture de la soie et de la laine [36]. On a préparé une extraction aqueuse de colorants de tanin du thé en ajoutant 2 et 5 g de poudre de thé disponible dans le commerce à 100 ml d'eau distillée et on a agité, chauffé, maintenu à ébullition pendant 30 minutes, on a laissé reposer pendant 15 minutes puis filtrer et utilisé pour la teinture du coton [37]. Les colorants anthraquinoniques ont été extraits de la graine de Cassia Tora L. En utilisant diverses solutions tampons de pH (pH 2-11) pendant 3 jours à température ambiante dans un rapport matériau-bain de 1 :10 [38]. Les boues de café ont également été utilisées pour extraire le colorant jaune d'eux. De l'eau a été utilisée comme agent d'extraction à 90 ° C pendant 90 minutes dans un rapport matière-liqueur de 1 :10. La solution de colorant obtenue a été utilisée pour la teinture du coton, de la laine et de la soie, et les propriétés colorimétriques, de solidité et de désodorisation ont été évaluées [39].

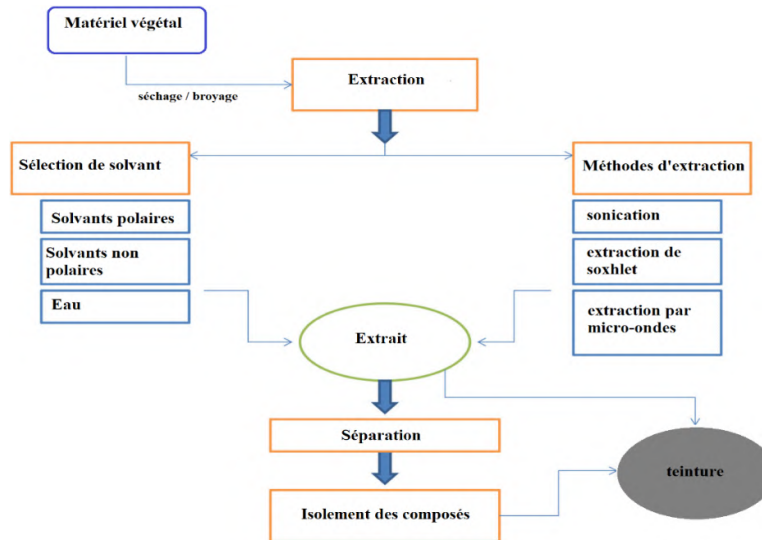


Figure 17 : Représentation schématique pour l'extraction de colorants naturels.

3.2. Mordant et teinture

Aujourd'hui, un grand nombre de chercheurs dans le monde travaillent sur les progrès des colorants naturels. Après le traitement d'extraction, l'étape suivante consiste à appliquer des colorants naturels sur des textiles avec ou sans l'aide de mordants. Depuis le début de leur utilisation pour la teinture textile par des méthodes conventionnelles jusqu'à des méthodes innovantes et avancées tendances ces derniers temps, les colorants naturels gagnent leur place dans la coloration et la fonctionnalisation des textiles.

3.2.1. Méthodes de mordant

Pour obtenir le plus haut niveau d'effets des colorants naturels vis-à-vis des textiles, certains sels métalliques ou autres produits chimiques ou composés, appelés mordants, sont utilisés avec des colorants. Le mordant est classé en fonction du temps d'application des mordants pré-, méta- et post-mordant.

3.2.1.1. Pré-mordantage : Le traitement des matières textiles avec des mordants avant la teinture est appelé pré-mordantage, ce qui donne un temps et des sites exclusifs et suffisants sur les matières textiles pour se lier aux mordants. Une bonne stratification du colorant, du mordant et de la matière textile s'est formée dans ce type de traitement des colorants naturels sur les textiles. La complexation des métaux avec des sites de surface textiles d'un côté et de la teinture de l'autre rend la couleur solide à la lumière, au lavage et au frottement. La complexation chélatante de ce traitement rend la dissipation d'énergie

appropriée aux photons de lumière dans le complexe et fournit une meilleure résistance à la lumière.

3.2.1.2. Méta-mordant / Mordant simultané : Les deux mordants et les colorants sont dissous dans le bain de teinture simultanément pour la teinture. Ce type de traitement entraîne un gaspillage important des ressources à la fois colorant et mordant, par complexation entre eux. Certains sites des matériaux textiles sont occupés avec des mordants et certains directement avec les composés colorants qui provoque une coloration inégale. Trois types de complexation se produisent entre les textiles et les mordants, les textiles et les colorants, et entre les colorants et les mordants conduit à la surcharge des effluents de colorant dans l'écosystème, une menace pour les questions de durabilité.

3.2.1.3. Post-mordant : Dans cette méthode, on applique d'abord le matériau de teinture ou les colorants sur la matière textile nue, puis on procède au mordantage. Ce traitement est principalement appliqué pour élargir la gamme de nuances avec complexation de mordant et des molécules de colorant sur la surface des matériaux textiles. Cette méthode peut ne pas être appropriée pour fixer la solidité de la couleur.

D'une manière générale, les mordants métalliques peuvent être catégorisés comme, (a) des mordants conventionnels qui sont utilisés depuis les premiers temps et (b) de nouveaux mordants qui sont utilisés après les mordants conventionnels.

3.2.2. Méthodes de coloration

3.2.2.1. Système de teinture conventionnel : La teinture des textiles a commencé dans le passé de manière conventionnelle. Les textiles ont été traités directement avec le bain de teinture à haute température. De nombreux développements dans le contexte de la teinture sont observés au cours des dernières décennies, tels que l'évaluation de mordants efficaces, les techniques d'impression et les procédures de coloration [40-42]. Plusieurs brevets décrivent la teinture des textiles avec un colorant indigo, le premier pré-traitement des matières textiles avec des mordants respectueux de l'environnement puis avec un colorant indigo réduit en atmosphère inerte puis l'oxydation par inondation d'eau froide sur la surface [43]. Les matières textiles cellulosiques peuvent être colorées avec des colorants dispersés à partir de CO₂ supercritique en traitant les matières textiles avec un auxiliaire qui favorise l'absorption de colorant, typiquement le polyéthylène glycol [44]. La méthode de coloration pour les textiles utilisant des gels chimiquement formés avec une liberté considérable pour réaliser des dessins en couleurs et des motifs précis, et qui peut être utilisée avec un équipement conventionnel de teinture et d'impression a été développée [45]. Avec le temps, la teinture a également mûri avec le développement de l'optimisation des paramètres de teinture et ces

derniers temps les technologies avancées ont évolué comme le traitement au plasma et le traitement enzymatique etc.

3.2.2.2. Systèmes de teinture perfectionnés : Les techniques ou méthodes de pointe ont tendance à se colorer ces derniers temps en raison de leurs résultats améliorés par rapport à la teinture conventionnelle. Les méthodes de traitement par plasma et de coloration par ultrasons sont des méthodes modernes, avancées et compatibles avec la durabilité, utilisées dans l'industrie textile technologiquement évoluée. Le plasma également connu sous le quatrième état de la matière et les ondes ultrasonores a une énergie suffisante pour affecter l'énergie des composants du bain de teinture. Des résultats améliorés en coloration assistée par ultrasons sont généralement attribués aux phénomènes de cavitation et d'autres effets mécaniques sont produits comme la dispersion (fragmentation des agrégats à masse moléculaire relative élevée), le dégazage (expulsion de l'air dissous ou emprisonné dans les capillaires), la diffusion (accélération dans le taux de diffusion du colorant à l'intérieur de la fibre) et l'agitation intense du liquide. L'accélération des taux de coloration observée par de nombreux travailleurs pourrait être l'effet cumulatif de tous ces facteurs [46].

3.3. Durabilité

En 1856, William Henry Perkin en expérimentant le goudron de houille dans l'espoir de trouver une quinine artificielle pour guérir le paludisme découvrit le premier colorant synthétique violet qu'il appela Mauve. Après l'avènement des colorants synthétiques et leur acceptabilité immédiate à travers le monde, l'utilisation de colorants naturels dans les industries de la coloration textile est lentement devenue une chose du passé [47, 48]. L'extraction du colorant à partir de la biomasse dépend de la technique d'extraction utilisée, on peut noter que la gamme complète de couleurs pourrait ne pas être encore disponible pour une application ultérieure. Les résidus discernables très faibles associés à l'utilisation de bio-colorants sont : la reproductibilité, le rapport coût-efficacité, le degré de fixation inadéquat et les faibles propriétés de solidité des couleurs [49-51].

Ces inconvénients des colorants naturels peuvent être surmontés avec l'utilisation de mordants appropriés qui sont autorisés jusqu'à certains niveaux pour la teinture des textiles [52, 53]. En outre, l'amélioration des capacités de solidité de la couleur aux matériaux textiles peut être faite en utilisant des sels métalliques dans des limites écologiques. Par exemple, l'alun le mordant de fer ont été acceptés pour leurs propriétés de solidité améliorées et l'élargissement de la gamme de couleurs. Actuellement, les études sur les extraits de plantes comme alternative aux mordants conventionnels ont prouvé plus de durabilité dans le système

de teinture naturelle. Bien que les mordants métalliques soient utilisés pour améliorer l'affinité des colorants naturels aux fibres textiles, ils génèrent des eaux usées contenant des ions métalliques toxiques résiduels qui ont des impacts négatifs sur l'environnement et provoquent de graves problèmes de santé et des réactions allergiques [54, 55]. Par conséquent, les chercheurs ont cherché des substituts plus propres et plus verts à partir des biomes et des solutions vertes ayant des teneurs élevées en tanin [56-58].

REFERENCES

- [1]. M. Shahid, F. Mohammad, *Journal of Cleaner Production*, 53, 310–331 (2013)
- [2]. M.J. Melo, History of natural dyes in the ancient Mediterranean world, in *Handbook of Natural Colorants*, ed. by T. Bechtold, R. Mussak (Wiley, Chichester), 1–18 (2009)
- [3]. S.S. Kulkarni, A.V. Gokhale, U.M. Bodake, G.R. Pathade, *Universal Journal of Environmental Research and Technology*, 1(2), 135–139 (2011)
- [4]. F. Luan, X. Xu, H. Liu, M.N. Cordeiro, *Coloration Technology*, 129(3), 173–186 (2013)
- [5]. V.N. Swamy, K.N. Gowda, R. Sudhakar, *Indian Journal of Traditional Knowledge*, 15(2), 278–284 (2016)
- [6]. H. Wang, Z. Tang, W. Zhou, *Coloration Technology*, 132(3), 222–231 (2016)
- [7]. M. Yusuf, A. Ahmad, M. Shahid, M.I. Khan, S.A. Khan, N. Manzoor et al., *Journal of Cleaner Production*, 27, 42–50 (2012)
- [8]. German Legislation on Azo Dyes, <http://www.greenrivertech.com.tw/stand-method-pdf/rohs/azo.pdf>. Accessed 22 Feb 2016
- [9]. M. Shahid-ul-Islam, F.M. Shahid, *Journal of Cleaner Production*, 57, 2–18 (2013)
- [10]. A.G. Perkin, A.E. Everest, *The Natural Organic Colouring matters* (Longmans Green and Co., London, 1918)
- [11]. M.L. Gulrajani, D. Gupta (eds.), *Natural Dyes and Their Application to Textiles* (IIT New Delhi, New Delhi), 19–45 (1992).
- [12]. P. John, L.G. Angelini, Indigo-agricultural, in *Handbook of Natural Colorants*, ed. by T. Bechtold, R. Mussak (Wiley, Chichester), 75–103 (2009).
- [13]. P. John, Indigo-extraction, in *Handbook of Natural Colorants*, ed. by T. Bechtold, R. Mussak (Wiley, Chichester), 105–133 (2009)
- [14]. S. Dharmananda, New Uses of Berberine, A Valuable Alkaloid from Herbs for “Damp-Heat” Syndromes (2005). <http://www.itmonline.org/arts/berberine.htm>. Accessed 4 Aug 2016.
- [15]. M. Leona, J.R. Lombardi, *Journal of Raman Spectroscopy*, 38(7), 853–858 (2007)
- [16]. C. Ahn, X. Zeng, S.K. Obendorf, *Textile Research Journal*, 82(16), 1645–1658 (2012)
- [17]. G. Ke, W. Yu, W. Xu, *Journal of Applied Polymer Science*, 101(5), 3376–3380 (2006)
- [18]. U.G. Chandrika, Carotenoid dyes-properties, in *Handbook of Natural Colorants*, ed. by T. Bechtold, R. Mussak (Wiley, Chichester), 221–236 (2009).
- [19]. M.L. Gulrajani, D. Gupta (eds.), *Natural Dyes and Their Application to Textiles* (IIT New Delhi, New Delhi), 59–79 (1992).

- [20]. A.R. Moise, J. von Lintig, K. Palczewski, *Trends in Plant Science*, 10(4), 178–186 (2005)
- [21]. D.M. Niedzwiedzki, D.J. Sandberg, H. Cong, M.N. Sandberg, G.N. Gibson, R.R. Birge et al., *Chemical Physics*, 357(1), 4–16 (2009)
- [22]. R.H. Thomson, in *Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments*, ed. by T.W. Goodwin (Academic Press, New York), 527–559 (1976)
- [23]. T. Bechtold, R. Mussak, Natural colorants—quinoid, naphthoquinoid and anthraquinoid dyes, in *Handbook of Natural Colorants*, ed. by T. Bechtold, R. Mussak (Wiley, Chichester), 151–182 (2009).
- [24]. K. Markham, *Techniques of Flavonoid Identification* (Academic Press, London, 1982)
- [25]. N.F. Ali, R.S. El-Mohamedy, *Journal of Saudi Chemical Society*, 15(3), 257–261 (2011)
- [26]. M. Shahid, A. Ahmad, M. Yusuf, M.I. Khan, S.A. Khan, N. Manzoor et al., *Dyes and Pigments*, 95(1), 53–61 (2012)
- [27]. M. Shabbir, S.U. Islam, M.N. Bukhari, L.J. Rather, M.A. Khan, F. Mohammad, *Textiles and Clothing Sustainability*, 2(1), 1–9 (2016)
- [28]. N. Bhattacharyya, *Natural Dyes for Textiles and Their Ecofriendly Applications* (IAFL Publications, New Delhi, 2010)
- [29]. A.K. Samanta, A. Konar, Dyeing of textiles with natural dyes, in *Natural Dyes*, ed. by E.P.A. Kumbasar (InTech Open Access Publisher, Rijeka Croatia), 29–52 (2011)
- [30]. H.J. Bart, S. Pilz (eds.), *Industrial Scale Natural Products Extraction* (Wiley-VCH Verlag & Co., Weinheim, 2011)
- [31]. S. Sasidharan, Y. Chen, D. Saravanan, K.M. Sundram, L.Y. Latha, *African Journal of Traditional, Complementary and Alternative Medicines*, 8(1), 1–10 (2011)
- [32]. A.J. Shrikhande, Extraction and intensification of anthocyanins from grape pomace and other material. U.S. Patent No. US4,452,822 A (Jun 5, 1984)
- [33]. J. Heidlas, J. Cully, J. Wiesmuller, H. Vollbrecht, Process for the extraction of natural carotenoid dyes. U.S. Patent No. US5789647 A (Aug 4 1998)
- [34]. C. Mantell, M. Rodríguez, E. Martínez de la Ossa, *Engineering in Life Sciences*, 3(1), 38–42 (2003)
- [35]. T. Bechtold, A. Mahmud-Ali, R. Mussak, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 87(14), 2589–2595 (2007)
- [36]. R. Mongkhlorattanasit, J. Krys̄tu°fek, J. Wiener, *Fibers and Polymers*, 11(3), 346–350 (2010)
- [37]. H.T. Deo, B.K. Desai, *Coloration Technology*, 115(7–8), 224–227 (1999)

- [38]. Y.H. Lee, H.D. Kim, *Fibers and Polymers*, 5(4), 303–308 (2004)
- [39]. Y.H. Lee, *Journal of Applied Polymer Science*, 103(1), 251–257 (2007)
- [40]. M. Yusuf, M. Shahid, M.I. Khan, S.A. Khan, M.A. Khan, F. Mohammad, *Journal of Saudi Chemical Society*, 19(1), 64–72 (2015)
- [41]. The-Bible-According-to-Karnak, <http://www.biblearchaeology.org/post/2009/08/13/The-Bible-According-to-karnak.aspx#Article>. Accessed 10 April 2016
- [42]. M.M. Alam, M.L. Rahman, M.Z. Haque, *Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research*, 42(2), 217–222 (2007)
- [43]. S. Gurley, Indigo dye process. U.S. Patent No. US5,378,246 A (Jan 3, 1995)
- [44]. W. Schlenker, P. Liechti, D. Werthemann, A.D. Casa. Process for dyeing cellulosic textile material with disperse dyes. U.S. Patent No. US5,298,032 A (Mar 29, 1994)
- [45]. W.J. Bohrn, W.A. Moggio. Coloration method for textiles. U.S. Patent No. US4,222,740 A (Sep 16, 1980)
- [46]. S. Vajnhandl, A.M. Le Marechal, *Dyes and Pigments*, 65(2), 89–101 (2005)
- [47]. T.L. Dawson, *Coloration Technology*, 122(2), 61–73 (2006)
- [48]. I. Holme, *Coloration Technology*, 122(5), 235–251 (2006)
- [49]. E. Tsatsaroni, M. Liakopoulou-Kyriakides, *Journal of Cleaner Production*, 15(15), 1441–1450 (2007)
- [50]. D.J. Hill, *Review of Progress in Coloration and Related Topics*, 27(1), 18–25 (1997)
- [51]. M. Shabbir, L.J. Rather, M.N. Bukhari, M. Shahid, M.A. Khan, F. Mohammad, *Journal of Advanced Research*, 7(3), 473–482 (2016)
- [52]. S.M. Burkinshaw, N. Kumar, *Dyes and Pigments*, 80(1), 53–60 (2009)
- [53]. M. Yusuf, A. Ahmad, M. Shahid, M.I. Khan, S.A. Khan, N. Manzoor et al., *Journal of Cleaner Production*, 27, 42–50 (2012)
- [54]. G.H. Zheng, H.B. Fu, G.P. Liu, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 28(11), 2148–2155 (2011)
- [55]. Y.V. Li, N. Malensek, A.K. Sarkar, C. Xiang, *Cloth. Textile Research Journal*, (2016). Doi :10.1177/ 0887302X16647124
- [56]. H. Oda, *Coloration Technology*, 128(2), 108–113 (2012)
- [57]. H.F. Mansour, S. Heffernan, *Clean Technologies and Environmental Policy*, 13(1), 207–213 (2011)
- [58]. K.Y. Foo, B.H. Hameed, *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2–10 (2010)

Chapitre 3. Généralités sur Cadmium

1. Introduction général

Les métaux lourds sont une classe de polluants non biodégradables dans l'environnement qui peuvent entrer dans le corps humain par différentes voies, telles que la consommation alimentaire (qui est la principale voie d'exposition aux métaux lourds [1-3]), puis être accumulé dans le corps [4]. Beaucoup de ces métaux sont des micronutriments essentiels (tels que Fe, Cu, Zn, Cr et As), mais ils peuvent devenir toxique à des concentrations supérieures à la quantité normalement requise [5], alors que certains micronutriments non essentiels (tels que Cd, Hg et Pb) qui ont des rôles inconnus dans les organismes vivants sont toxiques même à de très faibles concentrations [6,7], ce qui finit par poser un grave risque pour la santé de l'homme et de l'écosystème [8,9]. Par exemple, l'intoxication chronique au cadmium peut provoquer une dysfonction tubulaire rénale, de l'anémie et des dommages au squelette [10,11]. L'exposition à long terme au plomb peut causer des dommages aux reins et au foie et avoir un effet négatif sur les systèmes nerveux central et périphérique, le système hématopoïétique et le système cardiovasculaire [12]. Par conséquent, il est important de surveiller les niveaux de métaux lourds, qui sont très importants pour évaluer les risques potentiels pour la santé des métaux pour les humains [13].

2. Cadmium

Le cadmium est le septième métal lourd le plus toxique selon le classement de l'ATSDR. C'est un sous-produit de la production de zinc auquel les humains ou les animaux peuvent être exposés au travail ou dans l'environnement. Une fois que ce métal est absorbé par les humains, il s'accumule dans le corps tout au long de la vie. Ce métal a été utilisé pour la première fois dans la Première Guerre mondiale comme un substitut de l'étain et dans les industries de la peinture comme un pigment. Dans le scénario d'aujourd'hui, il est également utilisé dans des batteries rechargeables, pour la production d'alliages spéciaux et également présents dans la fumée de tabac. Environ les trois quarts du cadmium sont utilisés dans les piles alcalines comme composant d'électrode, la partie restante est utilisée dans les revêtements, les pigments et les placages et comme stabilisateur de plastique. Les humains

peuvent être exposés à ce métal principalement par inhalation et ingestion et peuvent souffrir d'intoxications aiguës et chroniques.

Le cadmium distribué dans l'environnement restera dans les sols et les sédiments pendant plusieurs décennies. Les plantes absorbent progressivement ces métaux qui s'y accumulent et se concentrent le long de la chaîne alimentaire, atteignant finalement le corps humain. Aux États-Unis, plus de 500 000 travailleurs sont exposés au cadmium toxique chaque année, selon l'Agence pour les substances toxiques et le registre des maladies [14]. Des recherches ont montré qu'en Chine, la superficie totale polluée par le cadmium est supérieure à 11 000 hectares et que sa quantité annuelle de déchets industriels rejetés dans l'environnement est estimée à plus de 680 tonnes. Au Japon et en Chine, l'exposition environnementale au cadmium est comparativement plus élevée que dans tout autre pays [15]. Le cadmium est principalement présent dans les fruits et les légumes en raison de son taux élevé de transfert de sol à plante [16]. Le cadmium est un métal lourd non toxique hautement toxique qui est reconnu pour son influence néfaste sur les systèmes enzymatiques des cellules, le stress oxydatif et pour induire une carence nutritionnelle chez les plantes [17].

3. Occurrence environnementale

Le cadmium est un métal lourd d'un intérêt environnemental et professionnel considérable. Il est largement distribué dans la croûte terrestre à une concentration moyenne d'environ 0,1 mg / kg. Le plus haut niveau de composés de cadmium dans l'environnement est accumulé dans les roches sédimentaires, et les phosphates marins contiennent environ 15 mg de cadmium / kg [18].

Le cadmium est fréquemment utilisé dans diverses activités industrielles. Les principales applications industrielles du cadmium comprennent la production d'alliages, de pigments et de batteries [19]. Bien que l'utilisation du cadmium dans les piles ait connu une croissance considérable ces dernières années, son utilisation commerciale a diminué dans les pays développés en réponse à des préoccupations environnementales. Aux États-Unis, par exemple, l'apport quotidien en cadmium est d'environ 0,4 µg / kg / jour, soit moins de la moitié de la dose de référence orale de l'EPA des États-Unis [20]. Cette baisse a été liée à l'introduction de limites strictes d'effluents provenant des travaux de placage, plus récemment, à l'introduction de restrictions générales sur la consommation de cadmium dans certains pays.

3. Effets du cadmium sur les humains

Le cadmium est un métal du 20^{ème} siècle. C'est un sous-produit de la production de zinc. Les sols et les roches y compris le charbon et les engrais minéraux contiennent une certaine quantité de cadmium. Le cadmium a de nombreuses applications par ex dans les batteries, les pigments, les plastiques et les revêtements métalliques et est largement utilisé dans la galvanoplastie [21]. La figure 18 présente une contribution relative de différentes sources à l'exposition au cadmium humain [22]. Le cadmium et ses composés sont classés comme cancérigènes du groupe 1 pour l'homme par le Centre international de recherche sur le cancer [23].

Le cadmium est libéré dans l'environnement par des activités naturelles telles que les éruptions volcaniques, les intempéries, le transport fluvial et certaines activités humaines telles que l'exploitation minière, la fusion, le tabagisme, l'incinération des déchets municipaux et la fabrication d'engrais. Bien que les émissions de cadmium aient été sensiblement réduites dans la plupart des pays industrialisés, elles restent une source de crainte pour les travailleurs et les personnes vivant dans les zones polluées. Le cadmium peut provoquer des intoxications aiguës et chroniques [24]. Le cadmium est hautement toxique pour les reins et s'accumule dans les cellules tubulaires proximales à des concentrations plus élevées.

Le cadmium peut provoquer une minéralisation osseuse soit par des dommages osseux, soit par un dysfonctionnement rénal. Des études sur les humains et les animaux ont révélé que l'ostéoporose (lésions squelettiques) est un effet critique de l'exposition au cadmium ainsi que des perturbations du métabolisme du calcium, de la formation de calculs rénaux et de l'hypercalciurie. L'inhalation de niveaux plus élevés de cadmium peut causer de graves dommages aux poumons. Si le cadmium est ingéré en plus grande quantité, il peut provoquer une irritation de l'estomac et entraîner des vomissements et de la diarrhée. En cas de temps d'exposition très long à des concentrations plus faibles, il peut se déposer dans les reins et conduire finalement à une maladie rénale, à des os fragiles et à des lésions pulmonaires [25].

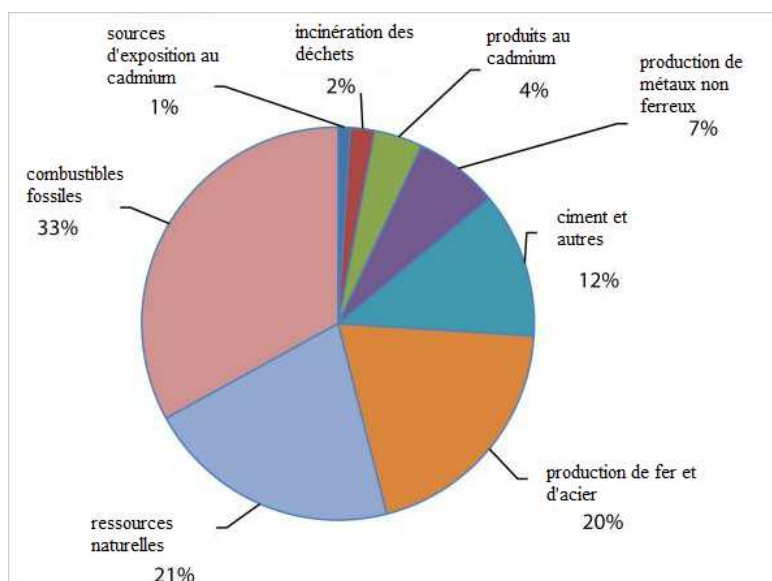


Figure 18 : Contribution relative de différentes sources à l'exposition au cadmium humain [25].

Le cadmium et ses composés sont hautement solubles dans l'eau par rapport aux autres métaux. Leur biodisponibilité est très élevée et par conséquent tend à se bioaccumuler. L'exposition à long terme au cadmium peut entraîner des changements morpho pathologiques dans les reins. Les fumeurs sont plus sensibles à l'intoxication au cadmium que les non-fumeurs. Le tabac est la principale source d'absorption de cadmium chez les fumeurs, car les plants de tabac comme d'autres plantes peuvent accumuler du cadmium dans le sol. Les non-fumeurs sont exposés au cadmium par la nourriture et d'autres voies. Cependant, l'assimilation du cadmium par d'autres voies est beaucoup plus faible [26]. La figure 19 montre les valeurs de la toxicité du cadmium [27]. Le cadmium interagit avec les nutriments essentiels à travers lesquels il provoque ses effets de toxicité. L'analyse expérimentale chez les animaux a montré que 50% du cadmium est absorbé dans les poumons et moins dans le tractus gastro-intestinal. La naissance prématurée et la réduction du poids à la naissance sont les problèmes qui se posent lorsque l'exposition au cadmium est élevée pendant la grossesse [23].

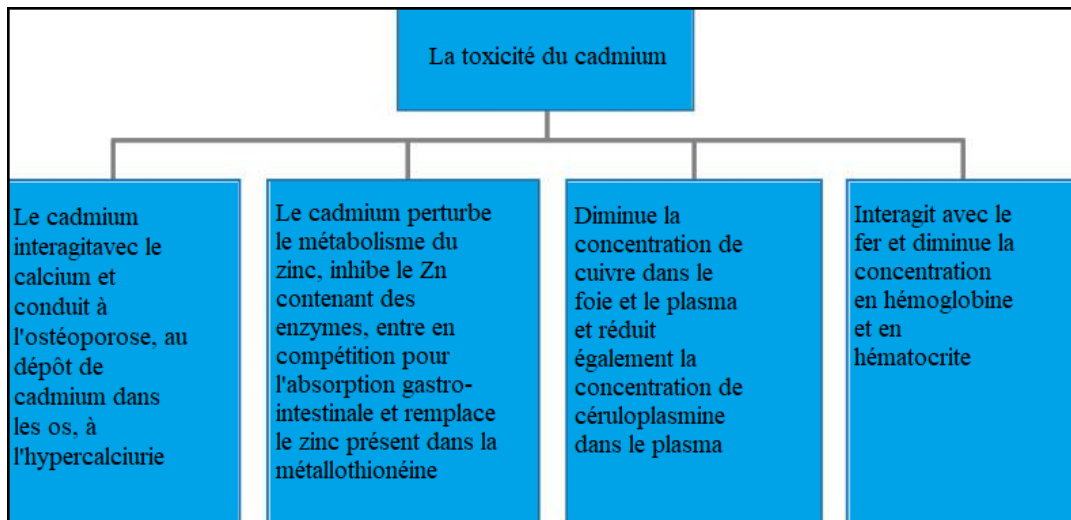


Figure 19 : Valeurs de toxicité du cadmium [23].

5. Mécanisme de la toxicité du cadmium

Le mécanisme de toxicité au cadmium n'est pas clairement compris mais ses effets sur les cellules sont connus [28]. La concentration en cadmium augmente de 3 000 fois lorsqu'il se lie à une protéine riche en cystéine telle que la métallothionéine. Dans le foie, le complexe cystéine-métallothionéine provoque une hépatotoxicité, puis circule dans le rein et s'accumule dans le tissu rénal provoquant une néphrotoxicité. Le cadmium a la capacité de se lier aux ligands de la cystéine, du glutamate, de l'histidine et de l'aspartate et peut entraîner une carence en fer [29]. Le cadmium et le zinc ont les mêmes états d'oxydation par conséquent, le cadmium peut remplacer le zinc présent dans la métallothionéine, l'empêchant ainsi d'agir comme un piègeur de radicaux libres dans la cellule.

REFERENCES

- [1]. M.J. Gonzalez-Munoz, A. Pena, I. Meseguer, *Food and Chemical Toxicology*, 46, 3048–3052 (2008)
- [2]. B. Song, G. Zeng, J. Gong, J. Liang, P. Xu, Z. Liu, Y. Zhang, C. Zhang, M. Cheng, Y. Liu, *Environment International*, 105, 43–55 (2017)
- [3]. B. Song, G. Zeng, J. Gong, P. Zhang, J. Deng, C. Deng, J. Yan, P. Xu, C. Lai, C. Zhang, *Chemosphere*, 172, 449–458 (2017).
- [4]. G. Liu, L. Tao, X. Liu, J. Hou, A. Wang, R. Li, *Geochemical mapping in China*, 132, 156–163 (2013).
- [5]. P. Apostoli, *Journal of Chromatography B*, 778, 63–97 (2002).
- [6]. P. Kaewsarn, Q.M. Yu, *Environmental Pollution*, 112, 209–213 (2001).
- [7]. D.H. Nies, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 51, 730–750 (1999).
- [8]. S.M. Chan, W.X. Wang, I.H. Ni, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 44, 298–306 (2003)
- [9]. Y. Gao, Z.M. Shi, Z. Long, P. Wu, C.B. Zheng, X.D. Hou, *Microchemical Journal*, 103, 1–14 (2012)
- [10]. L. Järup, *British Medical Bulletin*, 68, 167–182 (2003)
- [11]. H. Horiguchi, H. Teranishi, K. Niiya, K. Aoshima, T. Katoh, N. Sakuragawa, M. Kasuya, *Archives of Toxicology*, 68, 632–636 (1994)
- [12]. G. Liu, Y. Yu, J. Hou, W. Xue, X. Liu, Y. Liu, W. Wang, A. Alsaedi, T. Hayat, Z. Liu, *Ecological Indicators*, 47, 210–218 (2014)
- [13]. P. Zhuang, M.B. McBride, H. Xia, N. Li, Z. Li, *Science of the Total Environment*, 407, 1551–1561 (2009).
- [14]. A. Mutlu, B.K. Lee, G.H. Park, B.G. Yu, C.H. Lee, *Atmospheric Environment*, 47, 164–173 (2012)
- [15]. J.X. Han, Q. Shang, Y. Du, *Experimental biology and medicine (Maywood)*, 229(5), 383–392 (2009).
- [16]. S. Satarug, S.H. Garrett, M.A. Sens, D.A. Sens, *Ciência & Saúde Coletiva*, 16(5), 2587–2602 (2011).
- [17]. M. Irfan, S. Hayat, A. Ahmad, M.N. Alyemeni, *Saudi Journal of Biological Sciences*, 20(1), 1–10 (2013).

- [18]. Gesamp. IMO/FAO/UNESCO/WMO/WHO/IAEA/UN/UNEP Groupe de travail mixte sur les aspects scientifiques de la pollution marine : Rapport de la dix-septième session. Genève, Suisse : Organisation mondiale de la santé (1987).
- [19]. D.N. Wilson, Association Cadmium. Cadmium - tendances et influences du marché ; Londres. Cadmium 87 Actes de la 6ème Conférence internationale sur le cadmium, 9-16 (1988).
- [20]. U.S. Environmental Protection Agency (EPA), Cadmium Compounds (2006).
- [21]. S. Martin, W. Griswold, Environmental Science and Technology Briefs for Citizens, 15, 1–6 (2009).
- [22]. L. Regoli, Presentation for the UNECE Long-Range-Trans-boundary Air Pollutants – Task Force on Heavy Metals 16–18 March (2005).
- [23]. M.C. Henson, P.J. Chedrese. *Experimental biology and medicine* (Maywood), 229(5), 383–392 (2004).
- [24]. S. Chakraborty, A.R. Dutta, S. Sural, D. Gupta, S. Sen, *Annals of Clinical Biochemistry*, 50(5), 492–495 (2013).
- [25]. A. Bernard, *Indian Journal of Medical Research*, 128(4), 557–64 (2008).
- [26]. V. Mudgal, N. Madaan, A. Mudgal, R.B. Singh, S. Mishra, *The Open Nutraceuticals Journal*, 3, 94–99 (2010).
- [27]. S.J.S. Flora, M. Mittal, A. Mehta, *Indian Journal of Medical Research*, 128, 501–523 (2008).
- [28]. L. Patrick, *Alternative Medicine Review*, 8(2), 106–128 (2003).
- [29]. J.M. Castagnetto, S.W. Hennessy, V.A. Roberts, E.D. Getzoff, J.A. Tainer, M.E. Pique, *Nucleic Acids Research*, 30(1), 379–382 (2002).

Chapitre 4. L'adsorption

1. Introduction

Tous les solides agissants comme adsorbant sont caractérisés par une structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétal ou animal), soit de nature minérale, et ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité. Les adsorbants les plus utilisés dans les applications de traitements des eaux sont les suivants : argile, charbon actif, gel de silice, alumine et tamis moléculaire [1].

2. Calcul des quantités adsorbées

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

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

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

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

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

V : volume de l'adsorbat (L)

m : masse de l'adsorbant (g)

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

3. Cinétique d'adsorption

Pour étudier la cinétique d'adsorption, on détermine la capacité de fixation (q_t) en fonction du temps. L'équilibre d'adsorption est pratiquement atteint après un certain temps de contact adsorbant-adsorbat. La constante de vitesse est déduite à partir du modèle établi par Lagergen [2]. Ce modèle mathématique a été choisi d'une part pour sa simplicité et d'autre

part par son application dans le domaine d'adsorption des composés organiques sur différents adsorbants. Pour le premier ordre, la constante de vitesse d'adsorption (K_V) est donnée par la relation suivante :

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

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

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

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

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

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

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

t : temps de contact (min)

4. Classification des isothermes

Les isothermes d'adsorption des corps peu solubles sont classées par Giles et collaborateurs [3] en quatre types principaux (S, L, H et C), chaque type est subdivisé en quatre groupes (1, 2, 3 et 4) (figure 20).

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

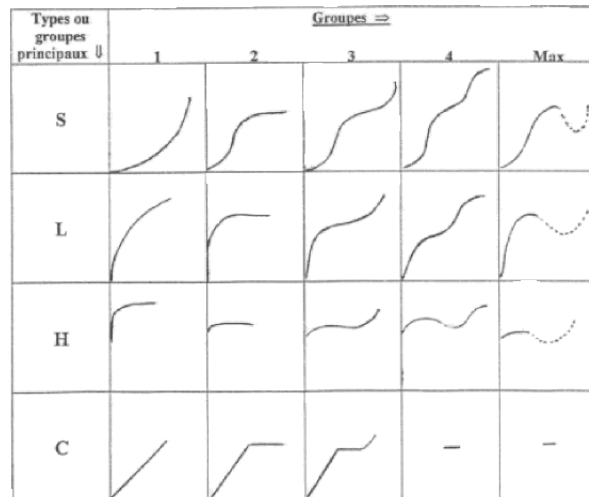


Figure 20 : Principaux types d'adsorption.

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

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

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

5. Modélisation de l'adsorption

5.1. 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 [4]. Elle se présente sous la forme :

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n}$$

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

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

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.

5.2. 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 [4].
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées).

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

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

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

$$q_e = q_m \cdot K \cdot C_e$$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbé, 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 :

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

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

6. L'adsorption par les argiles

6.1. Les différents mécanismes d'adsorption

L'environnement moléculaire perturbé de la surface argileuse, dû à la réduction du degré de coordination des ions par rapport à la structure interne des feuillets, donne lieu à une réactivité de surface avec les solutés présents dans la solution aqueuse. Cette réactivité produit une accumulation de matière à l'interface liquide-solide. Si aucune structure moléculaire tridimensionnelle (précipité de surface) ne se développe, ce processus d'accumulation est noté adsorption. Trois principaux mécanismes d'adsorption ont pu être clairement identifiés. Tout d'abord il peut se former des complexes de sphère interne, qui mettent alors en jeu la cavité hexagonale des argiles. Ensuite, les cations adsorbés peuvent apparaître sous forme de complexes de sphère externe, qui incluent la sphère de solvatation des cations [3].

Enfin, si l'ion solvaté ne forme pas de complexe avec un groupement fonctionnel chargé de la surface, mais interagit avec la surface seulement de façon délocalisée, il se trouve alors dans ce qu'on appelle une couche diffuse. Ce dernier mécanisme d'adsorption met en jeu des ions qui demeurent totalement dissociés de la surface et sont libres de se déplacer dans la solution aqueuse environnante. La formation d'une couche diffuse, comme celle de complexe de sphère externe, fait essentiellement intervenir des liaisons de type électrostatique, et ces deux mécanismes peuvent être décrits comme de l'adsorption non spécifique. Ces espèces solvatées sont couramment appelées ions échangeables. En revanche, la complexation en sphère interne, qui fait intervenir des liaisons ioniques ou covalentes, peut être décrite comme une adsorption spécifique. Elle peut intervenir même si l'ion de la surface est de même signe ; et il est possible que la quantité d'ions adsorbés excède la charge de surface du minéral, conduisant alors à une inversion de la charge [5].

6.2. Sélectivité de l'adsorption

Dans un échange non sélectif, la proportion relative des cations (typiquement ceux possédant une énergie d'hydratation élevée, comme le Lithium, le Sodium ou le calcium)

adsorbés par l'argile est égale à leur proportion relative en solution. Au contraire dans le cas d'une adsorption sélective, certains cations (typiquement ceux qui ont des petites sphères d'hydratation comme le césium ou le potassium) sont préférentiellement adsorbés par la fixation des cations (spécificité) et la sélectivité de l'échange sont déterminées par l'interaction de deux forces : la force d'attraction du cation pour sa sphère d'hydratation, et l'attraction électrostatique entre le cation et l'argile [6].

6.3. Théorie des échangeurs d'ions

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

- La phase solide (constituant l'échangeur d'ions) imprégnée de liquide, développe à sa surface des charges positives ou négatives qui sont alors exactement compensées par des charges de signe opposé apportées par les ions de la solution.
- Les charges portées par le solide sont soit localisées au niveau de groupements fonctionnels ionisés (par exemple les groupes silanol ou aluminol en bordure des feuillets d'argile), soit délocalisées (par exemple la charge permanente résultant de substitutions isomorphiques au sein du cristal argileux) [7].

6.3.1. Capacité d'échange

Un échangeur d'ions peut posséder plusieurs types de sites réactionnels constituant des groupes homogènes (ou quasi-homogène). Le nombre de site par unité de masse ou de surface de solide est limité pour chacun des différents types. Cette caractéristique est intrinsèquement liée à la nature de l'échangeur. Elle détermine la quantité maximale d'ions de la solution pouvant être adsorbé (effet de saturation) et régule dans une certaine mesure le phénomène de compétition entre les ions pour la neutralisation des sites [8].

6.3.2. Interaction des cations avec l'argile

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

6.3.2.1. Réactions cations – sites acides en bordure des feuillets : Aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'hydrolysent et il y a apparition de groupes silanol

(Si–OH) ou aluminol (Al–OH) qui en fonction du pH peuvent capter ou libérer des protons. Ces derniers peuvent être échangés avec d'autres cations [8].

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

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

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

Par ailleurs les protons peuvent également jouer le rôle de cations compensateurs lorsque le milieu est suffisamment acide. Ils interviennent donc dans la capacité d'échange cationique. Lorsque le pH augmente, les autres cations susceptibles de compenser la charge de surface peuvent alors remplacer les protons et saturer progressivement les différents sites de fixation [8].

REFERENCES

- [1]. K. Dae Jung, K. Namgoo, G.S. Wang, H.K. Seung, *Chemical Engineering Journal*, 137, 244–250 (2008).
- [2]. Y.C. Sharma, C.H. Weng, *Journal of Hazardous Materials*, 142, 449–454 (2007).
- [3]. C.E. Chitour, *Physico-chimie des Surfaces : l'adsorption gaz-solide et liquide-solide*. Tome 2, 2^{ème} édition, OPU, Alger (2004).
- [4]. O.A. Kayode, E.I. Unuabonah, B.I. Olu-Owolabi, *Chemical Engineering Journal* 136, 99–107 (2008).
- [5]. H. Lata, V.K. Garg, R.K. Gupta, *Desalination*, 219, 250–261 (2008).
- [6]. S.J. Kim, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 250 (1), 55–62 (2001)
- [7]. S. Arfaoui, N. Frini-Srasra, E. Srasra, *Desalination* 222, 474–481(2008).
- [8]. L-V Teresa, M.P Juan, G. Roberto, *Comptes Rendus Chimie*, 9, 806–816 (2006).



RESULTATS
ET
DISCUSSIONS

PARTIE EXPERIMENTALE

Ce chapitre est dédié à l'explication de l'ensembles des expériences effectuées.

1. Synthèses des sels de bis imidazolium

1.1. Les réactifs utilisés pour les synthèses.

1) a-a'-dichloro-p-xylène ($C_8H_8Cl_2$) (ACROS-Organics. 98%)

Point de fusion = 100°C / Point d'ébullition = 254°C / Masse molaire = 175.06 g/mole

2) a-a'-dichloro-m-xylène ($C_8H_8Cl_2$) (Aldrich. 97%).

Point de fusion = 112°C / Point d'ébullition = 255°C / $d= 1.202$ / Masse molaire = 175.06 g/mole

3) a-a'-dichloro-o-xylène ($C_8H_8Cl_2$) (ACROS-Organics. 98%).

Point de fusion= 107°C / Point d'ébullition = 240°C / $d= 1.202$ / Masse molaire = 175.06 g/mole

4) n-méthyl imidazole.

Point d'ébullition =198°C / Masse molaire = 82.11 g/mole / $d = 1.030$

1.2. Mode opératoire

Le mode opératoire général pour notre synthèse de divers sels de bis-imidazolium nécessite une réaction des sel d'imidazoles avec le bis-(chlorométhyle) benzène sous reflux dans le solvant qu'est le diméthyleformamide. Le rapport molaire est 1 :2 respectivement, le mélange préparé est placé sous agitation durant 6 h dans une température (T) constante 120°C.

1.3. Technique d'analyse des sels organiques

1.3.1. RMN 1H et 13C

Les spectres de RMN 1H et 13C ont été obtenues à l'aide d'un appareil Bruker PDX 250les analyse ont été faite dans D_2O ou le $CDCl_3$ et le tétraméthylsilane ($Si(CH_3)_4$) comme une référence interne, les résultats sont donnés par ppm.

1.3.2. IRTF

Les résultats d'IRTF ont été obtenues par le spectrophotomètre Perkin Elmer Spectrum one outillé d'ATR accessoire. Les résultats des spectres sont donnés par (cm^{-1}).

2. Préparation des adsorbants

2.1. Composition de la bentonite.

Argile extraite de champ du Roussel (Maghnia, Algérie) est une montmorillonite qu'est la base de notre étude. Le tableau 1 nous montre la composition chimique de l'échantillon naturelle.

Tableau 1 : La diffraction des rayons X de la bentonite naturelle.

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

Minéralogiquement, les analyses de la bentonite du Roussel obtenus par la diffraction des rayons X nous a donné une proportion de 85% de la montmorillonite suivie d'une proportion de quartz 10 %. La composition montre la présence de 4.0 % de cristobalite et moins de 1 % la beidellite.

2.2. Préparation de la bentonite

Le premier traitement pour préparer la bentonite nécessite une élimination de phase cristalline. Pour cela le procédure suivant a été prise en considération [1] :

On mélange une quantité de bentonite (100g) dans l'eau distillé (1.25L) sous agitation durant demi-heure. L'ajout de la solution tampon (NaCl, NaHCO₃, Na₃C₆H₅O₇) a été suivie jusqu'à l'arrivée à un pH de 8.1, avec une agitation et un chauffage à température 75°C durant 20 min. Sous agitation de 15 min. on ajoute Thiosulfate de sodium aux mélanges doucement. La même étape a été refait pour une deuxième fois. On laisse le mélange repose puis le centrifuge à 4000 tour/min pendant 15 mn.

On lave les culots obtenus avec 1.25 L de HCl (1M) durant 4 heures sous agitation. Après centrifugation on disperse à nouveau la bentonite dans d'eau oxygéné (2.5 L) durant 1 nuit à l'aide d'une agitation mécanique. Puis on chauffe à 700C pendant 30mn (afin d'éliminer les matières organiques).

Dans une température ambiante et une agitation mécanique durant 4heures la bentonite obtenue (purifiée) est redistribué dans NaCl (1.5 L). Suivie d'une décantation de mélange. Le

culot a été centrifugé et lavé en utilisant l'eau distillée durant 3heurs (élimination du Cl- gênants) on centrifuge le culot puis on lave avec de l'eau distillée pendant 3h (afin d'éliminer les Cl- gênants). Les échantillants obtenus sont recueillis avec une sédimentation au bout d'une nuit. Puis le mélange a été centrifugé. Enfin, la bentonite sodique (Bentonite- Na^+) recueillie est séchée à 60°C dans une étuve pendant 2 jours, puis broyée en fine poudre et stockée.

2.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

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

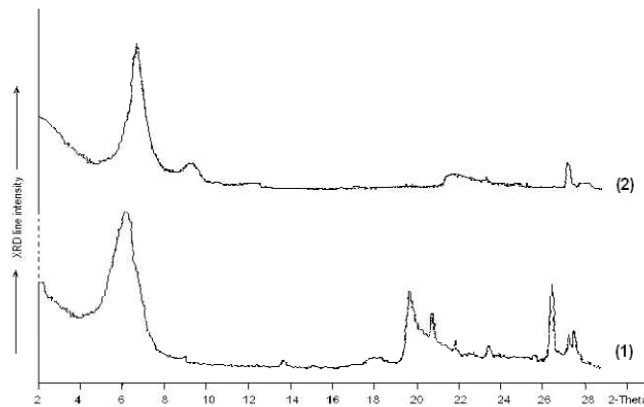


Figure 18 : DRX pour différentes bentonites.

(1) bentonite naturelle/ (2) bentonite sodique.

Les résultats des bentonites nous montrent une bonne purification des bentonites avec :

- La disparition des quelques lignes distinctes de phase cristalline sous la forme des impuretés en particulier le quartz trouvé dans $2\theta = 26.8^\circ$.
- Intensifier certains rayons trouvés dans $2\theta = 5.7^\circ$.
- Nous notons également que la distance du réseau a diminué (de 14.5 \AA pour la bentonite naturelle jusqu'à 12.8 \AA dans la bentonite purifiée). Cette diminution est causée d'une substitution de Ca^{+2} , Mg^{+2} et K^+ par Na^+ qui a un rayon petit.

2.3. Modification des bentonites

Pour modifier la bentonite par les sels d'imidazolium, le protocole suivant a été respecté :

- Mélanger la bentonite sodique (4g) avec d'eau distillée (40 ml) dans erlen de 100 ml. Jusqu'à ce que la suspension soit obtenue (boue).
- La quantité nécessaire de sel de bisimidazolium qui assure la stœchiométrie surfactant/argile égale à 2 CEC est ajoutée. Notre bentonite a une CEC égale 91 meq/100 g.
- Laisser le mélange 24 heures à température égale 24 °C.
- Après le pontage, la bentonite est restaurée par filtration sous vide suivie d'un lavage en deux phases :
 - 6 fois avec l'eau distillée.
 - 6 fois avec eau éthanol (50 50 volumes).
 - L'ion chlorure est examiné avec une solution de nitrate d'argent.
 - La bentonite obtenue a été lavée, séchée à une température de 60°C durant 24 heures suivie d'un broyage.

2.4. Caractérisation des Organo-bentonite

Des différentes techniques ont été appliquées pour une bonne caractérisation des bentonites.

2.4.1. X (DRX)

Pour la détermination de la composition chimique et minéralogique. Les analyses par fluorescence des rayons X ont été effectuées par le diffractomètre (PHILIPS PW 3710).

2.4.2. IR (Infrarouge)

Les spectres d'absorption IR ont été effectuées par le spectrophotomètre Perkin Elmer Spectrum one avec ATR comme accessoire. Les bandes d'absorption sont données par cm^{-1} .

2.4.3. ATG

Les spectres d'ATG sont données à l'aide de Perkin Elmer TGA-7 thermogravimetric analyze, sous un intervalle de température varie entre 40°C jusqu'à 800°C avec une vitesse de 15°C/mn sous reflux 20ml/mn (azote).

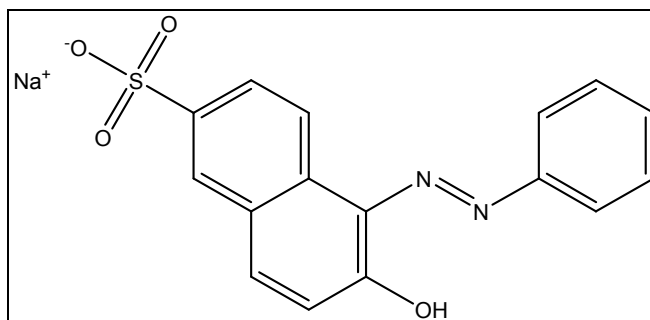
3. Adsorption des colorants

3. 1. Colorant textile utilisé

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

- Orange Têlon (Brilliant Orange)

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



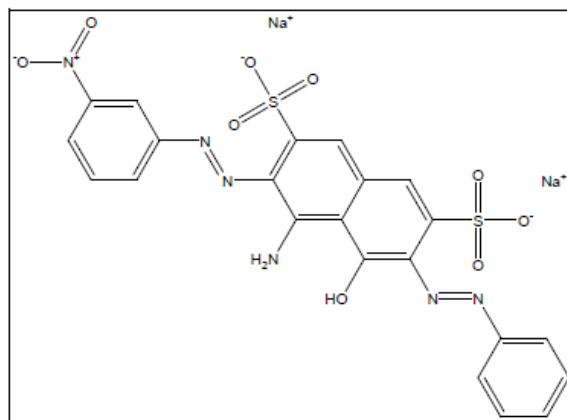
Formule brute : $C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$

Masse molaire : 350.32 g/mole

Etat physique : poudre orange

-Le Bleu Telson (Bleu 29)

Sel disodique 4-Amino-5-Hydroxy-3-((3-Nitrophenyl)AZO)-6-(PhenylAzo)- 2.7- Naphthalene disulfonic Acide.



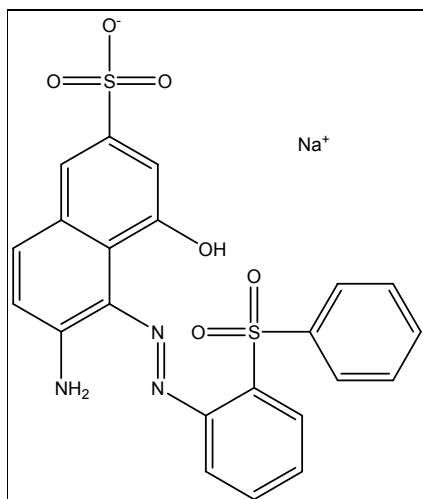
Formule brute : $C_{22}H_{14}N_6Na_2O_9S_2$

Masse molaire : 616.49 g/mole

Etat physique : poudre bleue

-Le Rouge Telson

Sel Monosodique 6-Amino-4-Hydroxy-5 ((2(Phenylsulfonyl)Phenyl)A zo), 2-Naphthalene Sulfonique acide.



Formule brute : $C_{22}H_{16}N_3NaO_6S_2$

Masse molaire : 505,5 g/mole

Etat physique : poudre rouge

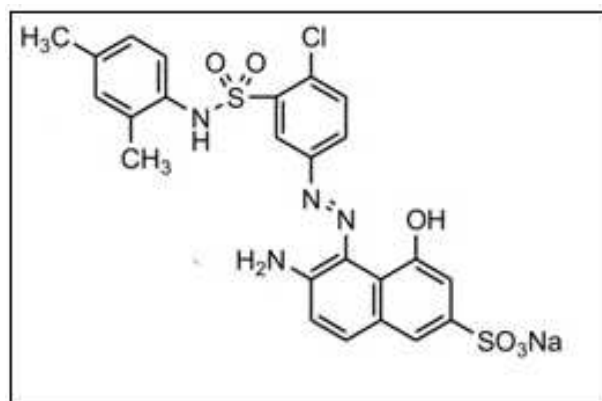
Solubilité dans l'eau : 20 g/L à 20°C

Température de décomposition : 130°C.

3. 2. Colorants bemacid

-Rouge bemacid

Sodium/5-[2-[4-chloro-3-[(2,4-dimethylphenyl) sulfamoyl] phenyl] hydrazinyl]-6-imino-4-oxonaphthalene-2-sulfonate.



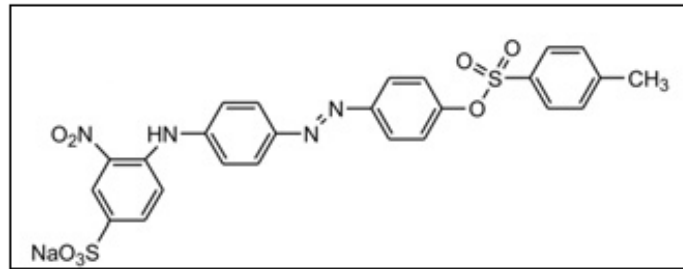
Formule brute : $C_{24}H_{20}ClN_4NaO_6S_2$.

Masse molaire : 583.006 g/mol.

Etat physique : poudre rouge.

-Jaune bemacide :

sodium/4-[3-[[2-methyl-4-(4-methylphenyl) sulfonyloxyphenyl] diazenyl] anilino]-3-nitrobenzenesulfonate



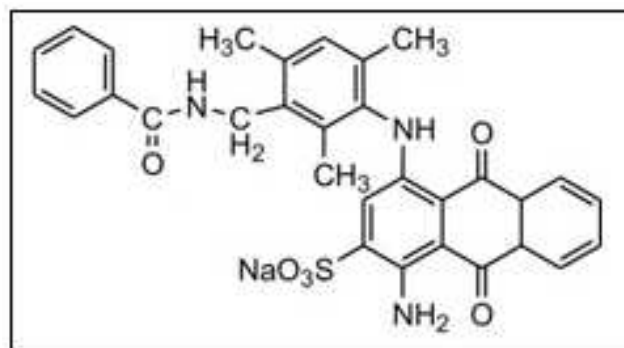
Formule brute : $C_{26}H_{21}N_4NaO_8S_2$

Masse molaire : 604.584 g/mol.

Etat physique : poudre jaune.

-Blue bemacide

sodium/1-amino-4-[3-(benzamidomethyl)-2.4.6-trimethylanilino]-9.10-dioxoanthracene-2-sulfonate



Formule brute : $C_{31}H_{26}N_3NaO_6S$

Masse molaire : 591.144 g/mol.

Etat physique : poudre bleue

3.3. Préparation pour l'adsorption

Une préparation des solution mère avec une concentration de 1 g/l a été réalisé des expériences d'adsorption sur les différentes bentonites.

3.3.1. Principe

Les colorants dans nos études sont des composés anioniques chargés négativement, solubles dans l'eau et qui ont des groupes réactifs peuvent constituer des liaisons covalentes avec la fibre textile [2]. En raison du fait que les colorants sont chargées négativement, la surface des bentonites naturelles est modifiée par des surfactants cationiques pour avoir des bonnes adsorptions de colorants.

Les cation organiques (surfactant) peuvent être échangés tout simplement avec les cations inorganiques situés dans l'espace inter-foliaire de la bentonite. Ce changement donne

un caractère hydrophobe organophile aux bentonites modifiées avec une augmentation dans la capacité d'adsorption [3-5].

3.3.2. Cinétique d'adsorption

Le but de la cinétique est la détermination des quantités adsorbées de l'adsorbat sur les différentes bentonites en fonction du temps de contact et de déterminer le temps d'équilibre.

3.4. Dosage des colorants

Les solutions mères (1 g/L) ont été préparées par le dissoudre 0.1g dans 100 ml d'eau distillée. Les solutions qui peuvent être analysés sont les solution filles. On les obtient par dilutions jusqu'aux on atteint les concentrations désirables.

Dans un erlen des 50 ml on mélange 0.1g de bentonites avec un volume de 25 ml des solution filles préparées avec une agitation de 700 tour/min sous une température ambiante et un intervalle de temps varie entre 5 mn et 3h. Les mélanges obtenus ont été centrifugé avec une vitesse de 3000 tour/mn pendant 15 min. les échantillons obtenus sont analysées par spectrométrie UV-Visible.

3.5. Dosage de cadmium

Les solutions filles de cadmium sont préparés à partir d'une dilution de la solution mère de 0.1 M en dissolvant 3.66 g de Cadmium iodide (CdI_2) dans un 100 ml d'eau distillée. On a mélangé pour chaque expérience 0.1 g des bentonites avec 25 ml de solution du métal sous agitation de 700 tour/min pendant 3 heures à la température ambiante. Les mélanges obtenus sont centrifugés avec une vitesse de 3000 tour/mn pendant 15 min. les solutions obtenues sont analysées par spectrométrie UV-Visible.

La technique de spectrophotomètre d'adsorption dans le visible ou l'ultraviolet (UV-Visible) est une spectroscopie très utilisée. Les substances analysées sont des solutions minéraux et organiques. La spectroscopie ultraviolet-visible mesure l'absorbance d'une solution qui a réagie avec le réactif. Sous l'effet des radiations UV (200-400 nm) ou le visible (400-800 nm). Les électrons périphériques sont amenés des atomes et des molécules de l'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 :

La spectroscopie ultraviolet-visible est constituée généralement :

- Source lumineuse.
- 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 1 cm de trajet optique.

REFERENCE

- [1] B. Makhoukhi, thèse de doctorat, Université de Tlemcen, (2008).
- [2]. T.C. Dantas, L.T. Beltrame, A.A. Neto, C.P. Moura, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 79, 645–650 (2004).
- [3]. A.S. Özcan, B. Erdem, A. Ozcan, *Journal of Colloid and Interface Science*, 280, 44–54 (2004).
- [4]. Y.H. Shen, *Chemosphere*, 44, 989–995 (2001).
- [5]. G. Sheng, S. Xu, S.A. Boyd, *Water Research*, 30, 1483–1489 (1996).

I. Synthèses des sels de bisimidazolium

1. Introduction

Les sels des bismidazoliums sont des sels organiques facile à les synthétisés stable à l'air et stables thermiquement peut être utilisés comme des catalyseurs et sont peu sensibles à l'hydrolyse et envers les oxydants / comme réactifs ou comme liquide ionique [1]. Dans l'intention de préparer des matériaux hybrides (organique -inorganiques), nous sommes intéressés à la synthèse de nouveaux cations de sels de bismidazolium.

2. Mode opératoire général

Pour synthétisée les sels de bisimidazolium un mode opératoire a été adapté : dans un solvant (DMF), on mélange le bis(chlorométhyle)benzène avec les sels imidazoles sous reflux (le rapport molaire est 1 :2 respectivement) avec une agitation mécanique et sous chauffage (120°C) pendant 6heurs.

2.1. Les chlorures de bis (methylimidazolium)phenylenebis(methylene)

2.1.1. Mode opératoire

La mode opératoire consiste à réagir sous reflux de DMF (40 ml) 1.64g de 1-méthyleimidazole (20 mmol) avec 1.748 g de dichloroxylylenebis(chloromethyl)benzene (10 mmol), pendant 6 heures avec un chauffage de 120°C. Une filtration sous vide pour le mélange, le sel obtenus a été lavé par 100 ml d'éther. Finalement un séchage sous vide est appliqué à notre sel récupérée pendant 1h.

3. Schéma de réaction

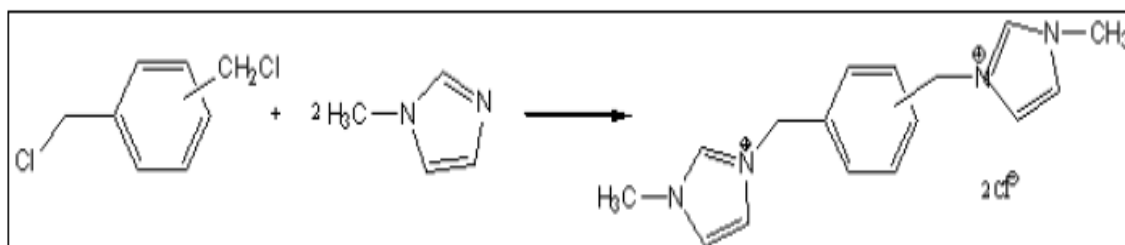
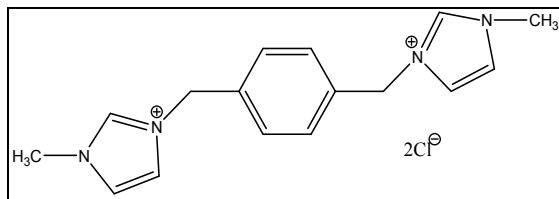


Figure 21 : Synthèse des sels bisimidazolium

4. Caractérisations des différents produits de synthèses

-Produits des synthèses :

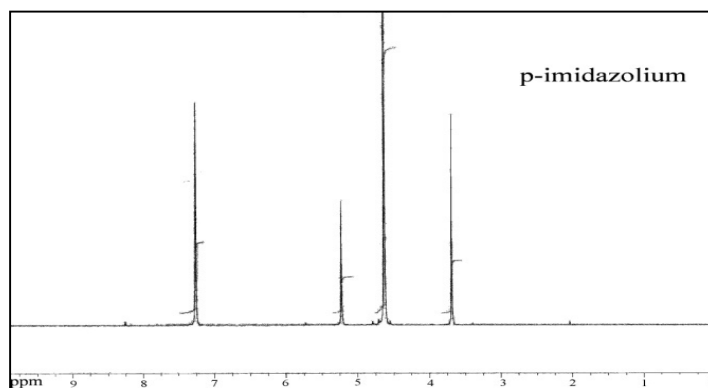
S1: 3,3'-(1,4-phenylenebis(méthylène))bis(1-méthyl-1H-imidazol-3-ium) [P.MBM-Bt].



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

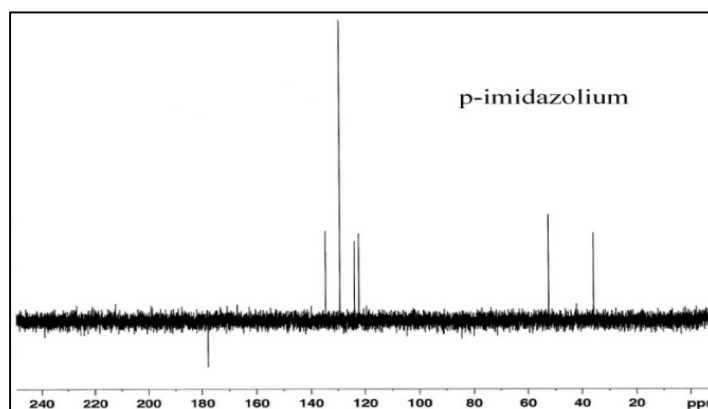
Aspect: poudre blanche, Eb : >280°C, Rendement : 89 %

RMN 1H:



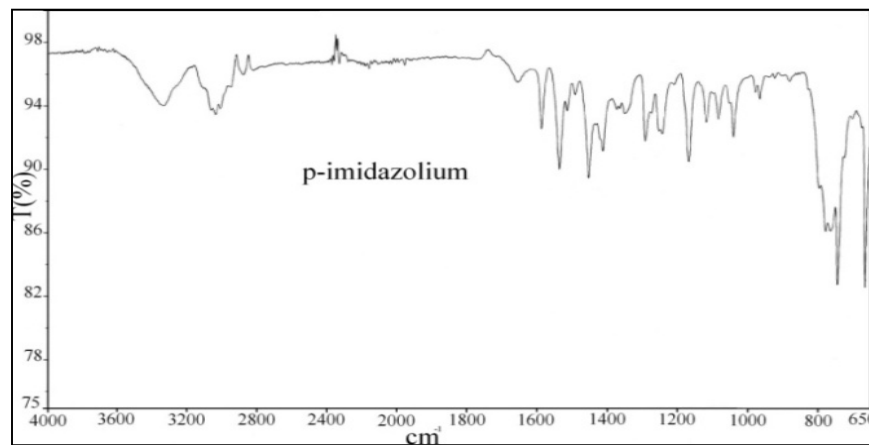
RMN 1H (D₂O) δ_H (ppm): 3.68(CH₃, 6H, s), 5.22(CH₂, 4H, d), 7.25 (10H, m).

RMN 13C:



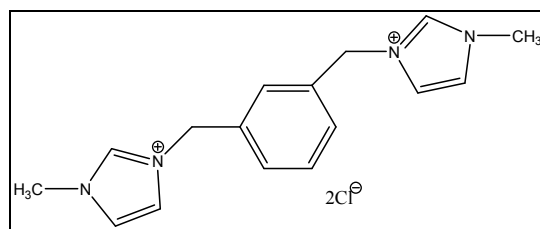
RMN 13C(D₂O) δ_C (ppm): 2C(35.69), 2C(52.25), 4Cimid(122.21), 2Carm(123.80), 4Carm(129.23), 2Cimid(134.58).

FT-IR:



FT-IR ν (cm⁻¹): 731-856 (C-H), 1161 (C-N), 1333 (CH₃), 1450 (C=C_{arom}), 1562 (C=N).

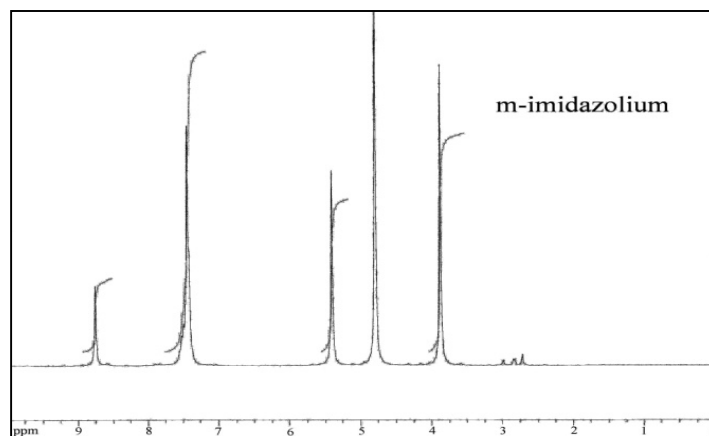
S2: 3,3'-(1,3-phenylenebis(methylene))bis(1-methyl-1H-imidazol-3-ium)



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

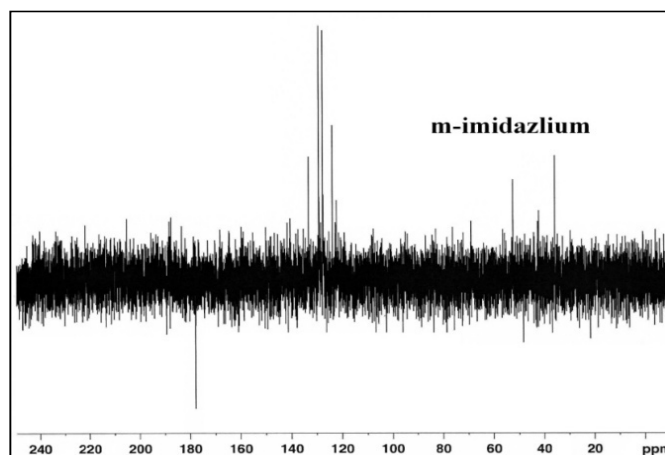
Aspect: solide jaune, Eb : >280 °C, Rendement: 70 %

RMN 1H:



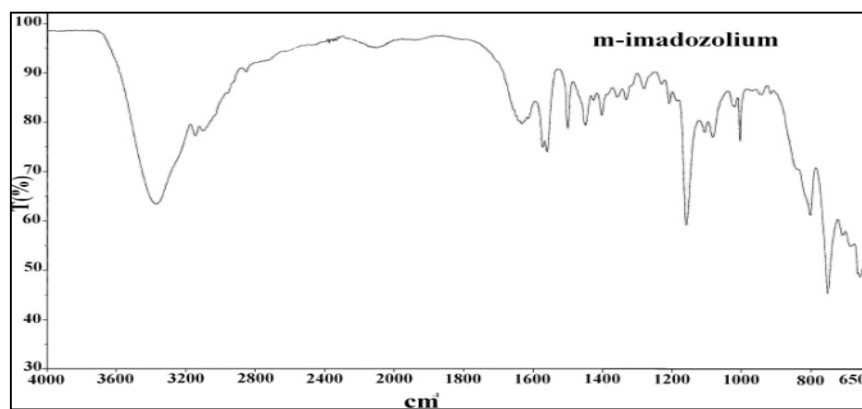
RMN 1H (D₂O) δ_H : 3.87(CH₃, 6H, s), 5.40(CH₂, 4H, s), 7.48 (8H, m), 8.57 (2H, s).

RMN 13C:



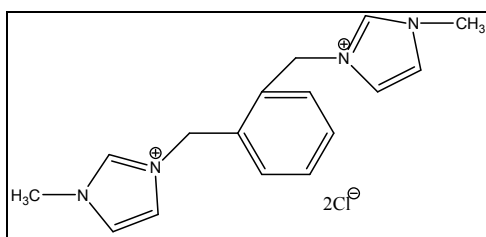
RMN 13C (D₂O) δ C: 2C(35.66), 2C(52.34), 4Cimd(122.12), 4Carm(127.67), 2Cimid(129.15), 2Carm(133.18).

FT-IR:



FT-IR ν (cm⁻¹): 752-803 (C-H), 1159 (C-N), 1359 (CH₃), 1451 (C=Carm), 1573 (C-C), 1634 (C=N).

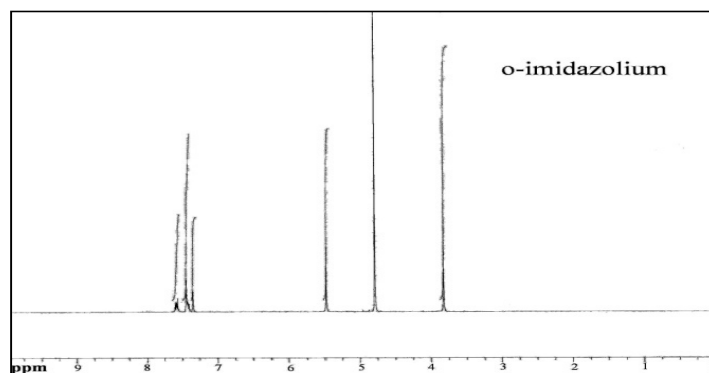
S3: 3,3'-(1,2-phenylenebis(methylene))bis(1-methyl-1H-imidazol-3-ium)



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

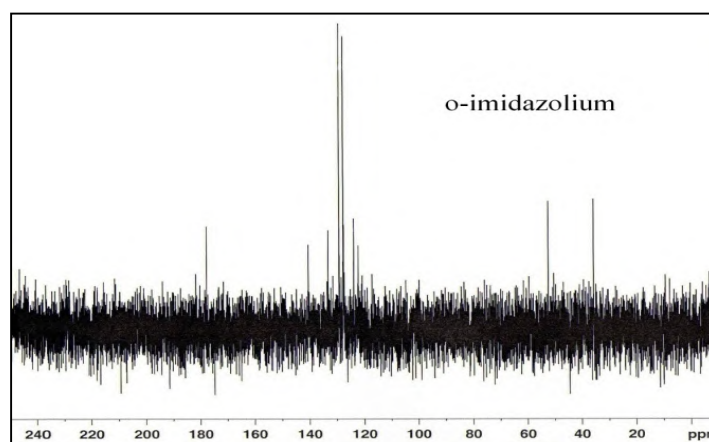
Aspect: poudre blanche, Eb : >280°C, Rendement: 95 %

RMN 1H :



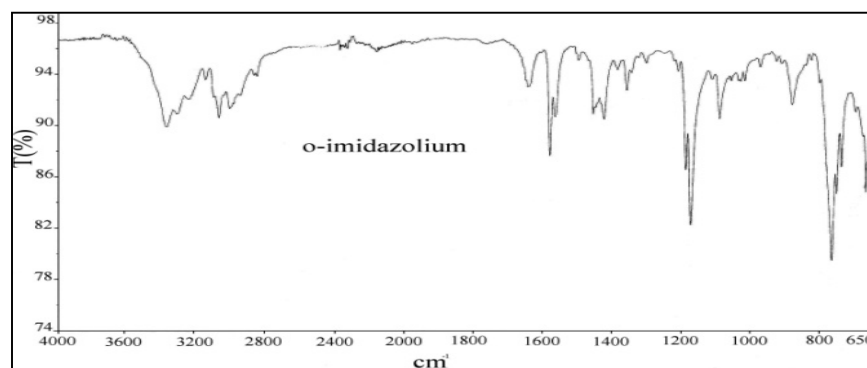
RMN 1H (D₂O) δ H: 3.82(CH₃, 6H, s), 5.47(CH₂, 4H, s), 7.40 (2H, s), 7.45(4H, m), 7.57(2H, m).

RMN 13C:



RMN 13C (D₂O) δ C: 2C(35.66), 2C(52.36), 4Cimd(123.77), 2Carm(127.50), 2Carm (129.15), 2Cimid(133.18), 2Carm(140.43).

FT-IR:



FT-IRv(cm-1): 765-882 (C-H), 1173 (C-N), 1359 (CH₃), 1424 (C=Carm), 1580 (C-C), 1644 (C=N).

II. Préparations des bentonites intercalées par les bisimidazolium

1. préparation de l'échantillon

L'échantillon de la carrière Roussel prélevé a subi séparément les opérations de concassage, broyage et tamisage par voie sèche en vue d'obtenir la fraction inférieure à 74 μm . tranche granulométrique retenue pour les tests des traitements et des analyses.

1.1. Caractérisation des échantillons par DRX.

La DRX nous a permis de caractériser les phases minéralogiques présentes dans la bentonite brute et de bien définir la nature de minéraux argileux. **La figure 20** montre le spectre de DRX des phases de l'échantillon de notre bentonite.

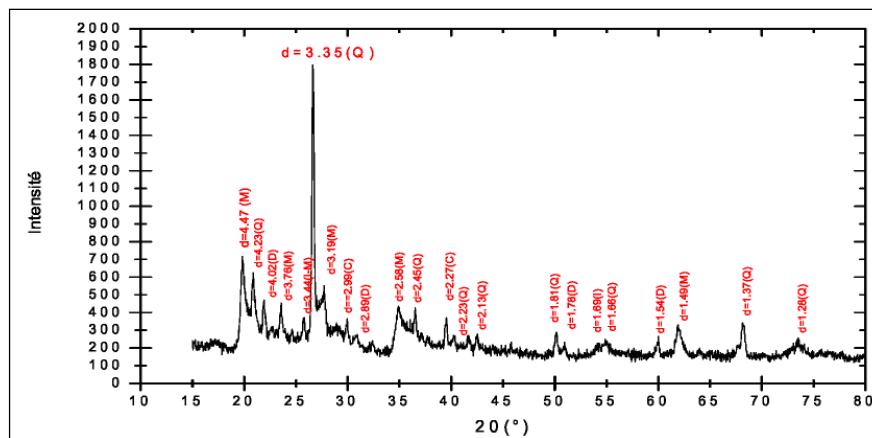


Figure 22 : Spectre DRX des phases de l'échantillon (bentonite brute)

Le spectre de la diffraction de l'énergie est obtenu en fonction de l'angle 2θ (angle de diffraction). Les valeurs angulaires peuvent être converties en espace de base d (Å) en utilisant la loi de Bragg et en appliquant la longueur d'onde $K\alpha$ de l'anode qui est appliqué pour créer le rayonnement X l'incident. L'examen initial du DRX de l'échantillons brute a révélé la présence de minéraux suivants : Montmorillonite, Illite, Quartz, Dolomite et Calcite.

Les valeurs des distances réticulaires mesurées $d_{(hkl)}$ peuvent être imputées aux différentes espèces de minéraux argileux le premier stade l'interprétation qualitative des schémas XRD nous aides à l'identification des différentes espèces minérales par rapport aux données de la littérature. D'après les résultats de la DRX, les minéraux suivants sont les principales phases cristallines dans la bentonite brute : la montmorillonite, le quartz et l'illite. Les minéraux non argileux (impuretés

crystallines) sont principalement constitués de quartz, de calcite et de dolomite. L'examen du diffractogramme d'un échantillon de l'échantillon, nous donne la présence du pic qui correspondre à la montmorillonite particulièrement à ($d= 4.47 \text{ \AA}$. $2\theta= 19.84^\circ$) et les minéraux non argileux (quartz). Ceci nous a aidé de confirmer que l'identité d'échantillon brute comme étant de la bentonite. D'autre parts des pics de ($d= 2.58 \text{ \AA}$. $2\theta= 34.66^\circ$) et ($d= 1.69 \text{ \AA}$. $2\theta= 54.08^\circ$) nous montre l'existence des illites. Il y a des pics qui sont identifiés comme des impuretés. Le Quartz se présente dans des pics de ($d= 3.35 \text{ \AA}$. $2\theta= 26.53^\circ$) et de ($d= 4.23 \text{ \AA}$. $2\theta= 20.89^\circ$) comme impureté principale dans la bentonite brute. Pour la calcite des pics à ($d= 2.99 \text{ \AA}$. $2\theta= 29.97^\circ$) et ($d= 2.27 \text{ \AA}$. $2\theta= 39.58^\circ$) avec des très faibles quantités sur la bentonite. 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 suivant nous montrons les angles de diffraction et les distances inter-foliaires des différentes phases minéralogiques présentes dans la bentonite brute.

Tableau 2 : Les angles de diffraction et les distances inter-foliaires dans la bentonite brute.

		2θ (°)		d (Å)		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

Pour identifier notre bentonite on a fait une comparaison entre 5 minéraux de type montmorillonite. Selon la méthode de « HANAWALT » [2]. Le tableau 3 se représente le résultat de la comparaison :

Tableau 3 : comparaison entre les minéraux de type montmorillonite

Type de	Formule chimique	Distances réticulaires
Montmorillonite		
Montmorillonite 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
Montmorillonite 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
Montmorillonite 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
Montmorillonite 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
Montmorillonite 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

Le référence de la bentonite utilisée est une montmorillonite du type 14Å. La formule de note montmorillonite sodique est : $\text{Na}_{0.3}(\text{Al.Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

1.2. Caractérisation des échantillons par BET

Les surfaces spécifiques des bentonites sont conclues via le modèle BET. Cette méthode nécessite la détermination d'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux dans une température proche du point d'ébullition (-195°C). Les mesures de notre adsorption ont besoin d'une surface dégazée. Il est particulièrement nécessaire d'éliminer l'eau adsorbée pour que la surface soie accessible aux molécules d'azote.

Les échantillons (approximativement 0.1 g) sont fournis à l'avance pour une désorption en basse pression ($< 10^{-4}$ Torr). À une température égale à 300°C pendant 12h sous un vide poussé. Les résultats obtenus sont déterminés à une température de l'azote liquide (-195°C).

Le volume des micropores, la surface spécifique des micropores et la surface externe principalement la surface mésoporeuse ont été déterminés via la technique t-plot.

L'isothermes d'adsorption/désorption d'azote des échantillons des bentonites (avant /après purification) sont montrés dans la figure 23. Le tableau résume les propriétés texturales dérivées de ces isothermes.

Tableau 4 : Adsorption d'azote sur la bentonite naturelle et la bentonite purifiée.

Caractéristiques	Grandeurs	Bentonite	Bentonite
		Naturelle	purifiée
Surface (m ² /g)	Surface spécifique à P/P ₀ = 0.2496	46.55	88.17
	Surface spécifique BET	47.20	88.88
	Surface spécifique externe	34.88	59.87
	Surface des micropores	12.32	29
	Surface spécifique cumulée par adsorption BJH des	37.32	65.72
	Surface spécifique cumulée par désorption BJH des	49.12	109.86
Volume (mL/g)	Volume total des pores (>103 nm à P/P° = 0.9803)	0.064668	0.137761
	Volume des micropores par t-plot	0.005528	0.013482
	Volume de pore cumulé par adsorption BJH des pores	0.088548	0.141826
	Volume des pores cumulé par désorption BJH des	0.099828	0.159125
Taille des pores (nm)	Diamètre moyen des pores	5.4801	4.2795
	Diamètre moyen des pores par adsorption BJH	9.4894	8.6309
	Diamètre moyen des pores par désorption BJH	8.1282	5.7934

Ces différences caractérisant les propriétés microstructurales de la bentonite brute montrent que ce matériau est méso poreux/ avec une surface spécifique égale à 47.20 m²/g et un volume micro-poreux de 5.52.10⁻³ ml/g. On conclut que les propriétés ne sont pas suffisantes pour utiliser cette bentonite comme un matériau adsorbant.

Ces différences valeurs des surfaces spécifiques BET et Langmuir observés sont expliquées à travers les hypothèses présentées pour chaque modèle. Le modèle de Langmuir est basé sur les hypothèses suivantes :

- Localisation de l'adsorption et la formation d'une mono couche
- L'uniforme de surface et les sites sont égaux
- Les molécules adsorbées ne réagissent pas entre eux.

L'hypothèse BET est basée sur une configuration multicouche. Les molécules se posent les unes sur les autres pour donner une zone interactive pouvant contenir plusieurs épaisseurs de molécules adsorbées. Les réactions gaz-gaz et gaz-solide dans ce modèle sont prises en compte et chaque molécule adsorbée dans une couche est site d'adsorption sur la couche suivante.

La différence des volumes et des diamètres des pores s'explique aussi par le fait que l'isotherme de désorption dans la détermination de la distribution de la taille des pores est

influencée par la forme des pores (bouteille d'encre. ...); quand la pression est réduite, Le liquide s'évaporera des larges pores, mais les pores ayant des canaux étroits restent remplis, ce qui donne des valeurs différentes de la taille des pores par les deux branches d'adsorption. La bentonite purifiée et sodifiée a une surface spécifique ($88.88 \text{ m}^2/\text{g}$) plus grande que la bentonite brute ($47.2 \text{ m}^2/\text{g}$). Cette différence a été observée après la sodification dû à l'échange de cations et à l'élimination des impuretés.

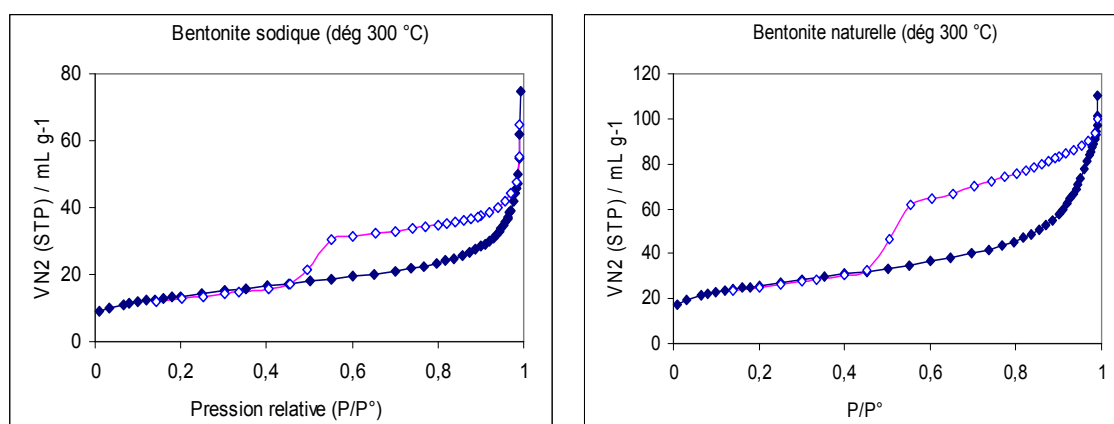


Figure 23 : L'isothermes d'adsorption-désorption de la bentonite avant et après purification

2. Préparation des bentonites pontées

On peut préparer le complexe organo-bentonite suivant par différents procédés. Un traitement organique obligatoire pour la surface pour confirmer la compatibilité entre la molécule organique hydrophobe et la bentonite hydrophile. Ce traitement change la nature de la surface inorganique et hydrophile en surface organique et hydrophobe qui permet à la molécule et à la surface modifiée une interaction superficielle pour la formation des complexes organo-bentonites. On général le traitement organique le plus pratiqué dans la modification est l'échange ionique (cationique) avec des sels organiques. Autrement on a choisi trois sel bisimidazolium pour la modification de notre bentonite, au but de la préparation des nouveaux matrices adsorbante à la fois hydrophobe et organophile.

2.1. Mode opératoire de la modification

Pour le protocole de modification, il existe plusieurs modes opératoires dans la littérature pour l'échange cationique des bentonites avec les surfactants [3–4]. Les travaux de Le Pluart [5] ont vérifiés l'influence des conditions des procédés d'échange cationique d'une montmorillonite sodique avec des ions octadécyl ammonium et a conclue :

➤ Une high température utilisée nous donne une structure des chaînes plus structurée en espèces interraciales. La quantité d'ions alkylammonium incorporés par l'interaction ionique aux surfaces des feuillets d'argile n'est pas influencée par la température.

➤ Pour compléter la couche d'ions alkyl ammonium incorporés par l'interaction ionique aux surfaces des feuillets d'argile nécessite une quantité additive d'amine est 2 fois la valeur la capacité d'échange cationique. Cela conduit à l'intensification des galeries inter-feuillet par les espèces organiques.

➤ Le lavage successif par le mélange (eau. Éthanol) élimine les ions alkylammonium physisorbés sur les feuillets d'argile.

➤ D'après la littérature et les résultats des expériences, le mode opératoire suivante a été choisis pour la modification des bentonites par les sels organiques

- Une masse de bentonite sodifiée : 100 g/L
- Une concentration de $2 \cdot 10^{-2}$ M pour le tensioactif.
- Temps d'agitation pendant 24h.
- Une température ambiante.
- Sel de bisimidazolium comme un tensioactif.
- Filtration sous vide suivie d'une centrifugation.

Le protocole a été adapté pour modification des bentonites est suivant :

➤ On mélange la bentonite sodique (4g) avec 40 ml d'eau distillée jusqu'à l'obtention d'une suspension (boue).

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

➤ On agite le mélange avec agitation mécanique durant 24 heures sous température ambiante.

➤ Filtrer sous vide les échantillons récupérées.

➤ Lavée les bentonites modifiées : 6 fois avec l'eau distillée et 6 fois avec eau/éthanol (50/50 en volume).

➤ Un test par une solution de nitrate d'argent pour vérifier la présence d'ion chlorure.

➤ Finalement un séchage de la bentonite pendant 24 heures à 60 °C suivie d'un broyage.

3. Caractérisation des complexes Organo-bentonite

Différentes techniques d'analyses ont été appliquées pour la caractérisation des bentonites modifiées telle que la diffraction des rayons X, l'infra-rouge et l'analyse thermogravimétrique.

3.1. DRX

Les résultats de la DRX des diverses bentonites modifiées nous permettront de suivre le changement de la distance inter-foliaire. La bentonite- Na^+ a une distance inter-foliaire égale à 12.8 Å, qui représente la distance répétitive du motif des cristaux dans la direction (001).

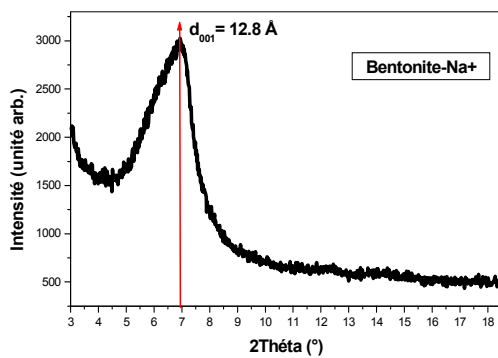


Figure 24 : DRX de la bentonite- Na^+

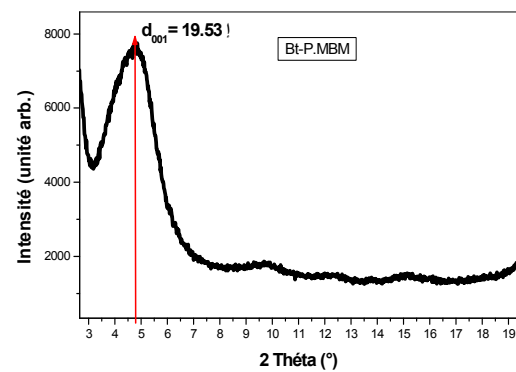


Figure 25 : DRX de la Bt-P.MBM

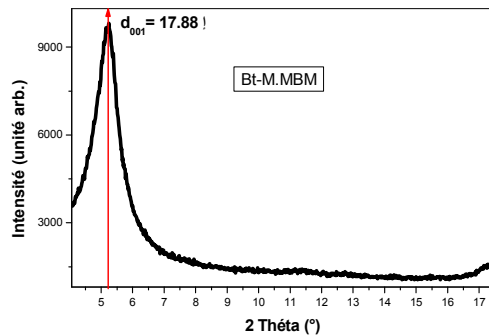


Figure 26 : DRX de la Bt-M.MBM

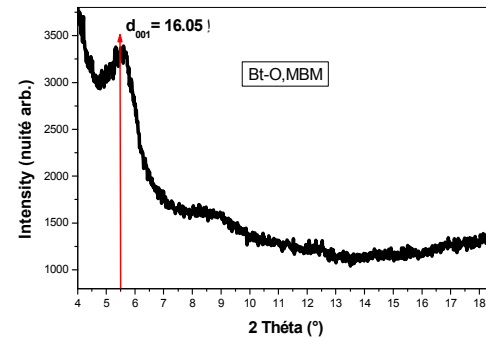


Figure 27 : DRX de la Bt-O.MBM

Tableau 5 : Distance inter-foliaire des bentonites.

	2θ (°)	d_{001} (Å)
Bentonite- Na^+	6.92	12.8

Bt-P.MBM	4.86	19.53
Bt-M.MBM	5.23	17.88
Bt-O.MBM	5.48	16.05

D'après l'augmentation de la distance réticulaire d_{001} on peut dire que l'intercalation des sels est principalement vérifiée.

Les résultats obtenus montrent que l'intercalation par P-MBM plus importante par rapport aux autres bentonites. La distance inter-foliaire augmente de 12.8 Å ($2\theta = 6.92^\circ$) dans la bentonite- Na^+ à 19.53 Å ($2\theta = 4.86^\circ$) dans le Bt-P.MBM. La distance réticulaire est égale à 17.88 Å et 16.05 Å pour Bt-M.MBM et Bt-O.MBM, respectivement.

Il a été observé une augmentation dans les distances réticulaires des différents bentonites Estimé à 4 - 7Å, cette différence a confirmé la bonne intercalation des sel d'imidazolium dans notre bentonite.

Les distances réticulaires obtenues par l'intercalation des molécules de para bis-imidazolium sont plus importantes en comparaison avec celles intercalante par les molécules méta bis-imidazolium et par l'ortho bis-imidazolium. Cette différence peut s'expliquer par la taille des particules et la manière dont elles sont disposées dans les galeries de bentonite. La géométrie et la tailles des molécules affectent d'une façon directe sur l'espace inter-foliaire de la bentonite. Si le diamètre des molécules augment, l'intercalation va grandir et la diffusion des produits dans la couche intercalaire est profonde

3.2. Caractérisation par Infrarouge :

3.2.1. La bentonite sodique

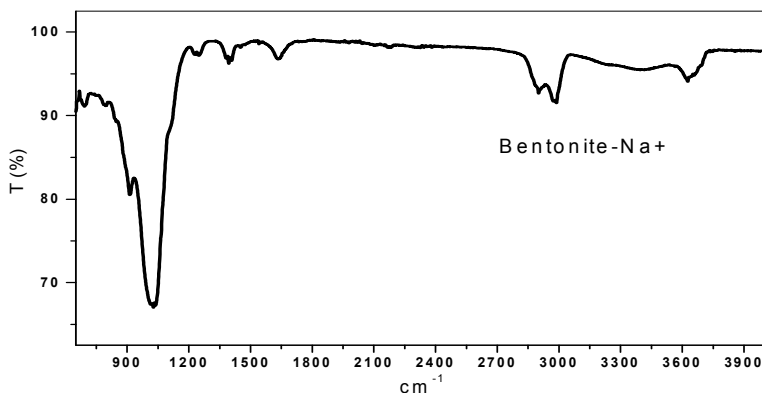


Figure 28 : Spectre IR de la bentonite- Na^+

La figure 28 montre le spectre IR de la bentonite- Na^+ . Le test spectral montre les bandes d'absorption montrées dans le tableau 6.

Tableau 6 : les bandes d'absorption IR des liaisons de la bentonite- Na^+ .

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

3.2.1.1 Bandes d'absorption caractéristiques de la phase argileuse : Les bandes caractérisées correspondent à des liaisons Si-O. Si-O-M. M-O-H où (M= Al, Fe et Mg) sont présents entre les anions et les cations situés dans les sites octaédriques ou tétraédriques, en plus des grands nombres des groupes O-H

➤ **Liaisons O-H**

La gamme moyenne qui se situe entre $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ est due aux vibrations de valence (allongement) des liaisons O-H d'eau dans la constitution et aux vibrations de déformation des liaisons des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets.

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

➤ **Liaisons Si-O**

Le spectre enregistré de la bentonite brute présente une bande d'absorption intense entre $900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$. Cette bande est centrée vers 1027.42 cm^{-1} , elle caractérise les vibrations d'allongement de la liaison Si-O. Habituellement, dans les montmorillonites, cette bande apparaît à 1100 cm^{-1} . Ce léger déplacement vers les basses fréquences serait dû à la présence en sites tétraédriques d'ions trivalents (Al^{3+}) substitués au silicium et aux ions ferriques en sites octaédriques.

Liaisons Si-O- M^{VI}

La notation M^{VI} désigne les métaux Al, Mg et Fe situés en position octaédrique. Les bandes de vibration de ces liaisons apparaissent dans l'intervalle $400\text{-}550\text{ cm}^{-1}$ [6].

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

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

3.2.1.2. Bandes d'absorption caractéristiques des impuretés cristallines : Les bandes d'impuretés sont apparues aux $1033, 916, 797$ et 693 cm^{-1} . Elles se reflètent par les épaulements qui appartiennent à la présence du quartz.

La bande distinctive de silice cristalline libre (quartz) se trouve à 1010 cm^{-1} . Cette bande est difficile à montrer, car elle est masquée par la bande de liaisons Si-O (environ 1027 cm^{-1}), beaucoup plus importante que les feuilles de silice que la silice libre. Dans le spectre infrarouge, on observe un faible pic de vibration à 1394 cm^{-1} caractérisé la calcite ($CaCO_3$).

3.2.2. Les bentonites modifiées

Les figures montrent les différents spectres IR des bentonites modifiées.

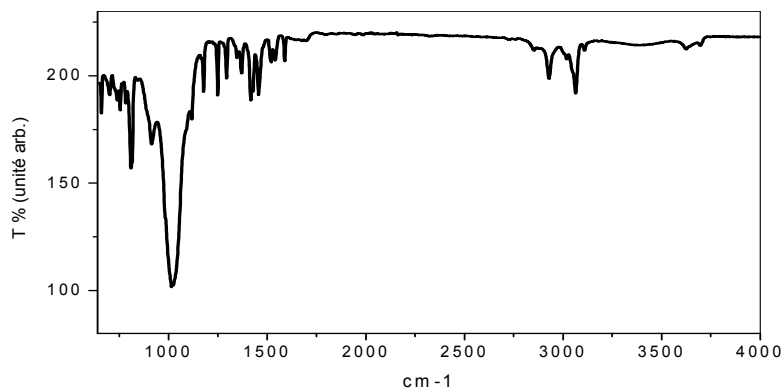


Figure 29 : Spectre IRTF de Bt-P.MBM

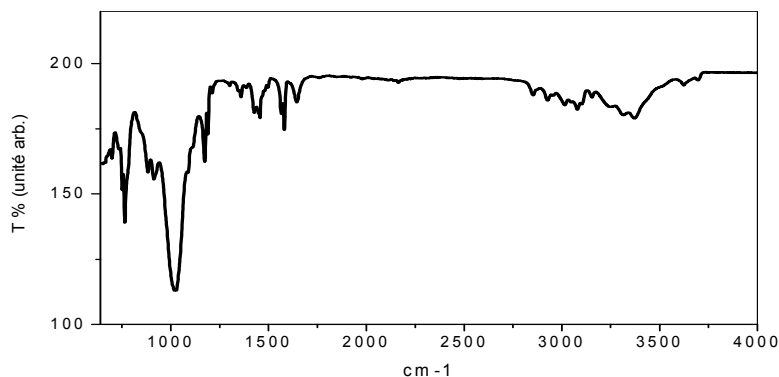
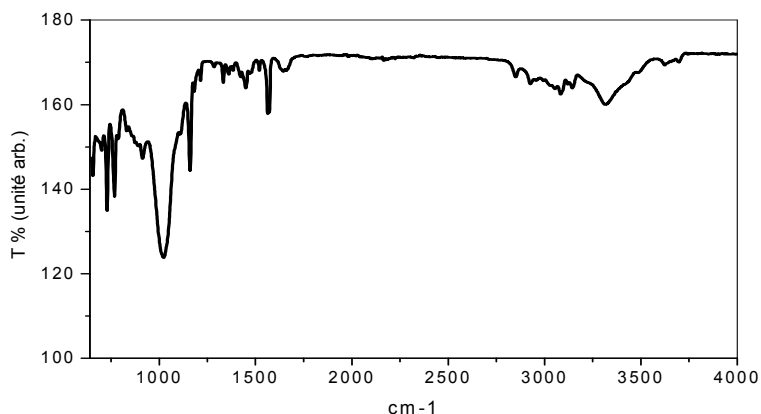


Figure 30 : Spectre IRTF de Bt-M.MBM

Figure 31 : Spectre IRTF de Bt-O.MBM

Le tableau 7 nous montre les résultats d'analyse IR et les bandes d'absorption liées aux différentes bentonites.

Tableau 7 : Les bandes IR des différentes bentonites.

	Les bandes IR liées aux différentes bentonites (cm ⁻¹)	
	Liées aux sels d'imidazoliums	Liées à la bentonite
Bt-P.MBM	728.1160. 1218. 1330. 1562	768. 910. 1023. 1448. 1646. 3314
Bt-M.MBM	765. 1173. 1352. 1451. 1580	910. 1018. 1456. 1644. 3371
Bt-O.MBM	1177. 1359. 1456. 1520	809. 913. 1014. 1370. 1589

➤ Les spectres nous donnent deux bandes d'absorption installés à 3200 jusqu'à 3800 cm⁻¹ et à 1600 jusqu'à 1700 cm⁻¹. La bande située à 1633 cm⁻¹ représente les vibrations de valence des groupements O-H d'eau de la constitution avec les vibrations de liaison de l'eau adsorbée. La gamme qui se trouve à l'intervalle 3400 jusqu'à 3700 cm⁻¹, le pic intense représente les vibrations d'élongation de groupement O-H de la couche octaédrique, et les épaulements à 3625 cm⁻¹ et 3440 cm⁻¹ correspondent aux vibrations de déformation de molécules H₂O.

➤ La bande qui se trouve dans l'intervalle 1000–1100 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations de valence des liaisons Si–O. Elle se trouve à 1027 cm⁻¹ pour la bentonite.

➤ La bande de vibrations de la liaison Al-OH est remarquée vers 910 et 913 cm⁻¹ pour les bentonites modifiées. Le déplacement de la gamme est causé de partage des groupements O-H entre l'atome Fe et celle d'Al dans la position octaédrique [7].

➤ Nous notons également l'émergence de nouvelles bandes d'absorption pour les molécules organiques dans les échantillons de bentonite modifiés, confirmant le fait que les particules de sel organique sont introduites dans la bentonite. Elles sont attribuées aux vibrations de valence et de déformation des différents groupements de ces molécules.

3.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les analyses thermogravimétriques des produits ont été effectuées à l'aide d'analyseur thermogravimétrique Perkin Elmer TGA-7. La vitesse de chauffage égale à 15 °C/mn, et les intervalles de température se varient entre 40 jusqu'à 800°C sous une atmosphère d'azote (le débit égale à 20 ml/mn). À l'aide de la courbe ATG, La quantité de sel intercalée dans les couches peut être conclue. Le tableau 8 compare la perte de poids entre la bentonite et les bentonites modifiées., avec le pourcentage de produits intercalé dans les feuilles.

Tableau 8 : Perte de poids pour différentes bentonites

	Perte de masse (%)					(% de produit intercalé)
	T < 200°C	T= 200-350°C	T= 350-500°C	T= 500-700°C	T= 700-800°C	
Bentonite-Na⁺	9.5	0.62	1.25	3.10	0.4	-
Bt-P.MBM	4.53	2.06	4.12	5.44	0.9	6.65
Bt-M.MBM	6.6	7.25	3.8	5.1	0.6	11.18
Bt-O.MBM	2.8	7.12	6	4	0.4	12.15

Les résultats des analyses TG des différentes bentonites sont montrées dans Les figures (32-34)

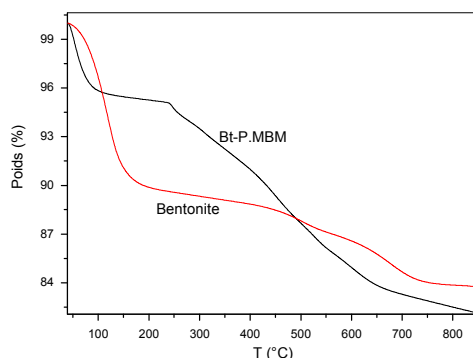


Figure 32 : ATG des Bt-P.MBM et la bentonite

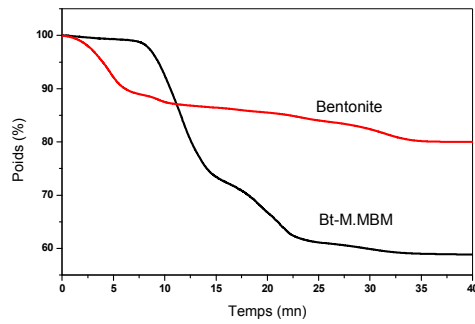


Figure 33 : ATG des Bt-M.MBM et la bentonite

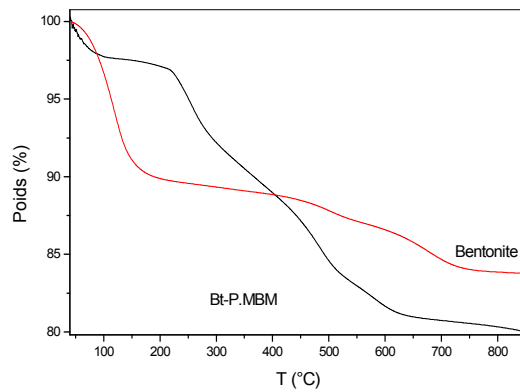


Figure 34 : ATG des Bt-O.MBM et la bentonite

Le résultat d'analyse TG des sels d'imidazoliums sont montrées dans La figure 35

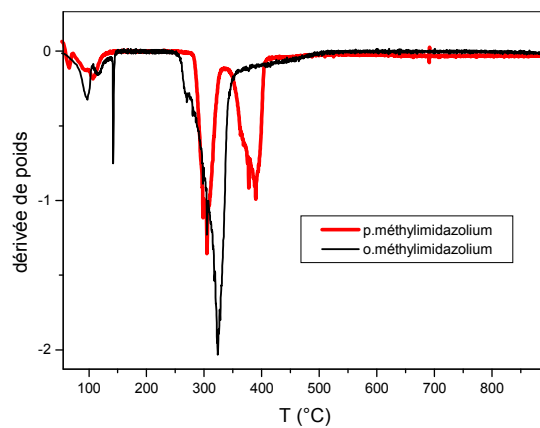


Figure 35 : ATD des sels d'imidazoliums

La courbe de la bentonite nous donne une perte de poids égale à 9.5% dans un intervalle de température (40-200°C) qui est due à l'évaporation de l'eau d'adsorption des

couches intercalaires de la bentonite, suivie de 4.75% de perte dans l'intervalle (350-800°C) qui s'explique par le départ de l'eau de constitution de la structure de la bentonite (OH des couches octaédriques).

La courbe des sels nous donne une perte de masse a causé du l'évaporation d'eau dans l'intervalle (40–200°C) suivie d'une perte de masse de 90% est remarquée dans l'intervalle (300–400°C) qui est due à la dégradation thermique des produits organiques.

La courbe des bentonites modifiées nous donne une grande perte de poids dans l'intervalle de (200-500°C) qu'est expliqué par la décomposition des produits organiques qui a été intercalé dans les couches. Cette perte est plus grande en comparaison avec la perte remarquée de la bentonite (vers 350°C).

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

La perte au masse remarquée avec le Bt-P.MBM est plus importante par rapport aux pertes par le Bt-M.MBM, qui est plus grandes que celle obtenus avec Bt-O.MBM. Cette remarque propose que la quantité intercalée par P. MBM ente les feuilles de la bentonite est plus grande que celle de M. MBM et d'O. MBM. Les calculs sont basés sur la différence entre les pertes en masse la bentonite- Na^+ et les différentes bentonites [8,9].

Les figures 36 et 37, nous donne des exemples qui ont nous montré les dérivées de la perte de pois par rapport à la température permettant de mieux visualiser les divers mécanismes de décomposition.

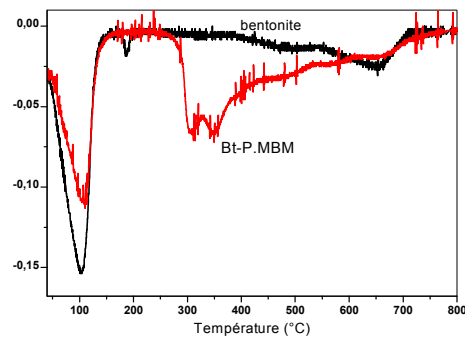


Figure 36 : ATD des Bt-P.MBM

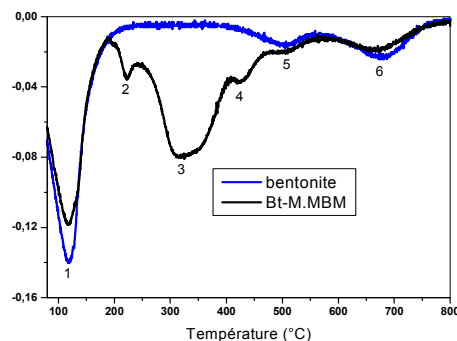


Figure 37 : ATD des Bt-M.MBM

On observe les pics suivants :

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

Les pertes de masse à partir de 700°C indiquent généralement le départ des derniers radicaux hydroxyles, à la destruction et au réarrangement ayant lieu dans le réseau cristallin. Sur nos courbes ATG, on n'observe aucune perte de masse entre 700 et 850°C. La stabilité thermique de ces matériaux silicatés justifie leur utilisation dans la catalyse et l'adsorption jusqu'à des températures élevées (800–900°C).

REFERENCES

- [1]. C. Heinemann, T. Müller, Y. Apeloig, H. Schwarz, *Journal of the American Chemical Society*, 118, 2023 (1996).
- [2]. Powder diffraction files (JCPDS) Inorganic phases, Inter. Cent.for diffraction data, USA (1987).
- [3]. B. Hoffmann, C. Dietricha, R. Thomann, *Macromolecular Rapid Communications*, 21, 57–61 (2000).
- [4]. L. Lepluard, Thèse matériaux, INSA de Lyon, p. 252, (2002).
- [5]. R.A. Vaia, R.K. Teukolsky, E.P. Giannelis, *Chemistry of Materials*, 6, 1017–1022 (1994).
- [6]. Bouras O., thèse de doctorat, Université de Limoges, Janvier (2003).
- [7]. V.C. Farmer, *The infrared spectra of minerals*, Mineralogical Society. Monograph 4, London, p.539 (1974).
- [8]. L. Lepluard, J. Duchet, H. Sautereau, *The Journal of Adhesion*, 78, 645–662 (2002).
- [9]. J.Y. Lee, H.K. Lee, *Materials Chemistry and Physics*, 85, 410–415 (2004).

III. Application à l'adsorption des colorants textiles

1. Détermination de λ_{\max}

Les analyses ont été appliqués sur des solutions filles préparées par la dilution de solutions mères des colorants à 1g/L. On a choisi une concentration de 5 mg/L pour tous les colorants étudiés. Pour déduire λ_{\max} de chaque colorant, les analyses de l'absorbance ont été fait dans un intervalle de longueurs d'onde (220–800 nm)

Tableau 9 : Les résultats de λ_{\max} des trois colorants.

Colorant	λ_{\max} (nm)
Rouge Telon	500.43
Bleu Telon	608.90
Orange Telon	496.99

En se basant sur ces résultats, nous avons tracé les courbes d'étalonnage pour les trois colorants utilisés afin de conclure le domaine de concentration pour lequel la loi de Beer-Lambert est vérifiée (obtention d'une droite).

L'étalonnage est effectué avec des solutions de différentes concentrations, préparés à partir d'une solution mère (1000 mg/L) et cela pour chaque colorant.

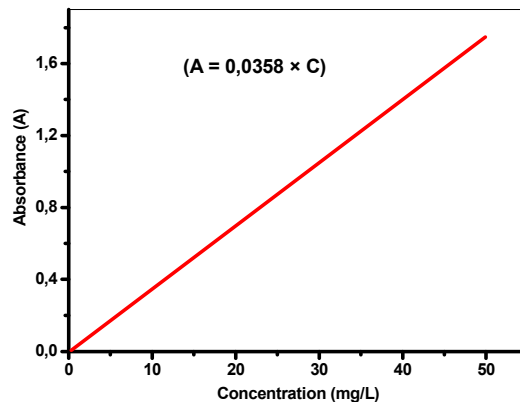


Figure 38 : Courbe d'étalonnage du Rouge

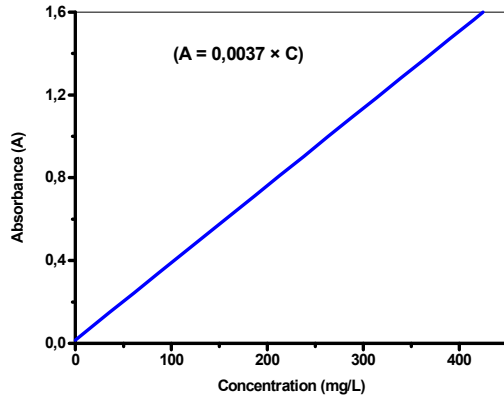


Figure 39 : Courbe d'étalonnage du Bleu Telson

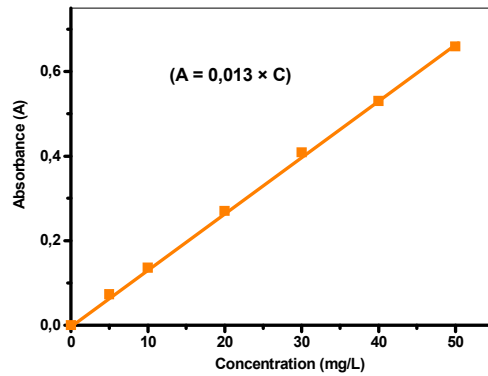


Figure 40 : Courbe d'étalonnage du Orange Telson

2. Adsorption des colorants par la bentonite sodique

2.1. Cinétique d'adsorption des colorants sur la bentonite sodique

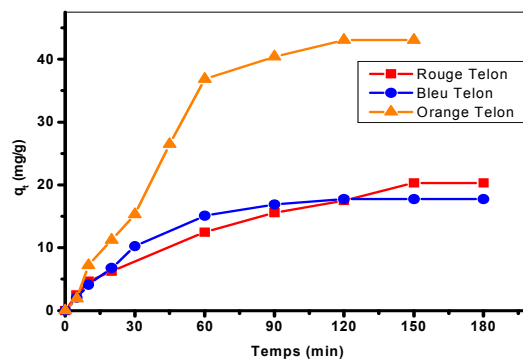


Figure 41 : Cinétique d'adsorption des trois colorants sur la bentonite-Na⁺

La cinétique d'adsorption des colorants sur la bentonite sodique présente la même allure pour les trois colorants, elle est distinguée par une grande adsorption des colorants à partir du début de contact, suivie d'une lente augmentation jusqu'à atteindre l'équilibre.

A l'équilibre, la bentonite- Na^+ fixe mieux l'Orange Telon que le Rouge Telon et le Bleu Telon, cela pour les temps de contact presque identiques. Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau 10 : Quantité de colorant fixée par la bentonite sodique

Colorant	Quantité adsorbée (mg/g)	Temps d'équilibre (min)
Orange Telon	43.07	120
Rouge Telon	20.31	180
Bleu Telon	17.76	150

Cette différence entre les quantités adsorbées de colorants est sûrement due aux caractéristiques de chacun des colorants, l'adsorption est fonction surtout de la polarité et de la nature de la molécule organique (taille, structure...).

L'adsorption est aussi influencée par les caractéristiques des solutés, la solubilité de composé dans la phase aqueuse a un effet direct sur l'adsorption et plus le caractère hydrophobe du soluté est grand, plus l'adsorption est grande. La différence entre les quantités adsorbées peut être aussi fonction de l'acidité des colorants, les réactions acido-basiques avec les couches intercalaires d'argile influencent l'adsorption [1-3].

Ces résultats obtenus sont similaires aux résultats de l'adsorption des colorants sur différents adsorbants tels que : la kaolinite, [4] les aérobies granules [5] et d'autres adsorbants. [6,7]

2.2. Détermination des constantes de vitesse

La cinétique d'adsorption est une caractéristique importante qui définit l'efficacité d'adsorption. L'adsorption est généralement considérée comme un modèle de pseudo-premier ordre ou second ordre. Les constantes de vitesse d'adsorption des colorants sur la bentonite pour le pseudo-premier et second ordre sont déterminées par voie graphique en notant :

- Pour déterminer de K_v dans le cas du 1er ordre : $\log (q_e - q_t)/q_e$ en fonction du temps [8,9].

- Pour déterminer de K' dans le cas du pseudo-second ordre t/q_t en fonction du temps [10].

Les figures et le tableau, donnent la valeur de constante de vitesse de l'adsorption par la bentonite- Na^+ pour chaque colorant.

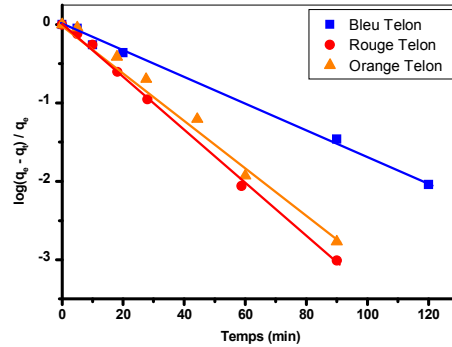


Figure 42 : Constantes de vitesse pour le 1^{er} ordre (la bentonite- Na^+)

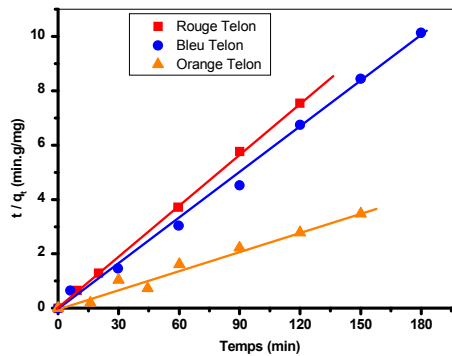


Figure 43 : Constantes de vitesse pour le pseudo 2^{eme} ordre (la bentonite- Na^+)

Tableau 11 : Les constantes de vitesse du premier ordre et du pseudo second ordre

Colorant	Pseudo premier ordre		Pseudo second ordre	
	$K_v (\text{min}^{-1}) 10^{+2}$	R^2	$K' (\text{g}/\text{mg}.\text{min}) 10^{+3}$	R^2
Rouge Telon	3.68	0.998	2.7	0.94
Bleu Telon	7.59	0.997	4.2	0.97
Orange Telon	6.9	0.97	0.33	0.91

D'après les valeurs obtenues, il s'est avéré que le modèle de premier ordre est le plus fiable. En conclue que la cinétique d'adsorption des colorants par la bentonite- Na^+ est de premier ordre.

2.3. Constante de vitesse par Lagergen

La constante de vitesse d'adsorption des tous les colorants par la bentonite-Na⁺ ont été également déterminées en utilisant l'équation de Lagergen :

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

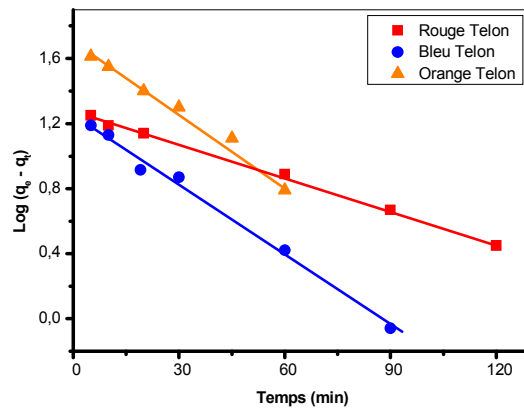


Figure 44 : Modèle de Lagergen pour l'adsorption des colorants par la bentonite-Na⁺

K (Orange Telon–bentonite) = 0,029 min⁻¹,

K (Rouge Telon–bentonite) = 0,015 min⁻¹ et

K (Bleu Telon–bentonite) = 0,0067 min⁻¹.

A partir des résultats obtenus, l'équation de Lagergen a été examinée pour nos colorants. On peut donc conclure que la bentonite-Na⁺ a une certaine capacité d'absorption pour tous les colorants.

2.4. Les isothermes d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est décrit par les isothermes d'échange reliant la concentration de la substance en solution (mg/L) et la quantité adsorbée sur la phase solide (mg/g). La quantité adsorbée compte sur la température et de la concentration, les isothermes d'adsorption sont présentées par la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration à une température constante.

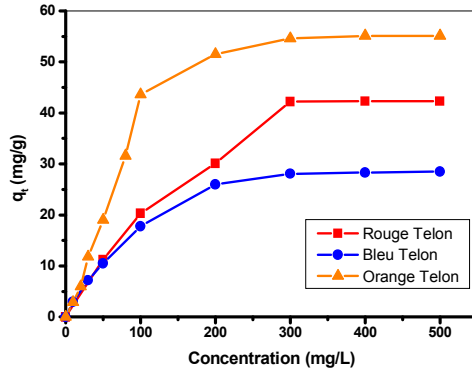


Figure 45 : Isotherme d'adsorption des colorants par la bentonite- Na^+

Selon la structure et les propriétés chimiques des trois colorants, nous disons que la rétention de ces colorants se fait par formation des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau de la couche intercalaire. Nous observons que les isothermes d'adsorption des trois colorants ont la même fréquence. L'isotherme est une isotherme de type L selon la classification de BET.

En a choisi deux modèles pour modéliser d'isotherme d'adsorption obtenue (Langmuir et Freundlich), pour caractériser la formation de la monocouche. Cette modélisation nous aide pour déterminer des capacités maximales d'adsorption.

2.4.1. Modèle de Langmuir

Le modèle Langmuir [11] est basé sur l'hypothèse que l'adsorption a lieu dans des endroits spécifiques homogènes dans l'adsorbant. L'équation linéaire est : $C_e/q_e = f(C_e)$

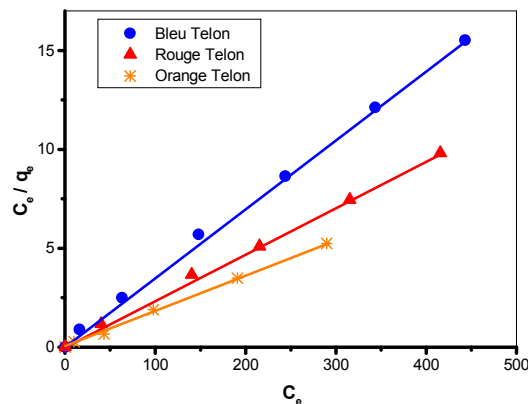


Figure 46 : Modèle de Langmuir des isothermes d'adsorption des colorants

La linéarisation d'isotherme d'adsorption des trois colorants par la bentonite-Na⁺ satisfaisant avec bon coefficient de corrélation. Les valeurs de q_m confirment l'affinité d'adsorption des colorants sur la bentonite-Na⁺.

Tableau 12 : Les paramètres de modèle Langmuir

Colorant	q _m (mg/g)	b (L/mg)	R ²
Rouge Telon	71.42	0.014	0.953
Bleu Telon	32.25	0.025	0.99
Orange Telon	47.84	0.02	0.98

2.4.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est une équation expérimentale qui décrit des systèmes hétérogènes. L'équation linéaire est : Ln (q_e) = f (Ln C_e) [12,13]

Les tableaux et les figures nous montre les résultats des essais des modélisations d'isotherme d'adsorption des trois colorants par la bentonite-Na⁺.

Tableau 13 : Calculs des paramètres de Freundlich

Colorant	n	K	R ²
Rouge Telon	0.748	1.239	0.983
Bleu Telon	0.553	1.352	0.982
Orange Telon	0.635	1.247	0.982

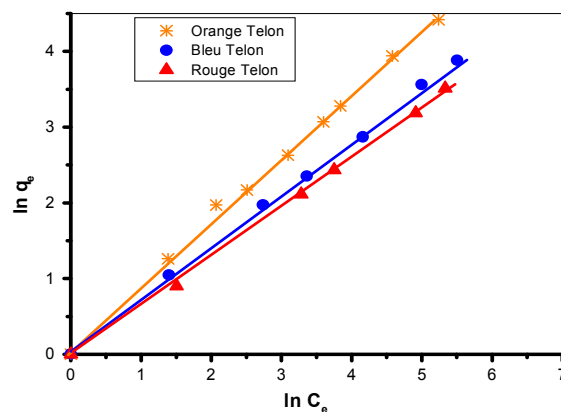


Figure 47 : Modèle de Freundliches des isothermes d'adsorption des colorants.

Ces résultats montrent que les paramètres des isothermes et les coefficients de corrélation R² des modèles à deux paramètres Langmuir, Freundlich aussi bien pour la forme linéaire que pour la forme non linéaire. À partir des coefficients de corrélation, on peut faire

valoir que le modèle de Freundlich convient également pour modéliser les isochromes des colorants de cette concentration.

-Conclusion

Les colorants anioniques chargées négativement et aussi la surface de notre bentonite sodique est chargée négativement, les rendements d'adsorption obtenus sont faibles. Donc l'adsorption est une adsorption physique qui implique des faibles forces d'attraction de types Van Der Waals. La Capacité d'adsorption est due aux interactions électrostatiques élevées entre les sites d'adsorption et le colorant anionique.

La fixation des colorants a la surface de la bentonite est impossible et la rétention des colorants est simplement dans l'espace intercalaire de la bentonite par simple échange d'ions ou en formant des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau de l'espace inter-foliaire.

Par conséquent, la bentonite-Na⁺ doit être modifiée avec le tensioactif cationique pour avoir des bons résultats. L'introduction de cations organiques modifie la surface de la bentonite et la donne un caractère hydrophobe et organophile. En conséquence, les capacités d'adsorptions des argiles modifiées augmentent.

3. Adsorption des colorants par les bentonites modifiées

Nous nous intéressons à l'adsorption des trois colorants anioniques par les bentonites modifiées organiquement par les sels de d'imidazolium. Le caractère hydrophobe et organophile des argiles modifiées nous aidons d'améliorer l'adsorption de nos colorants anioniques.

3.1. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'absorption des colorants par les différentes bentonites est la même, le temps nécessaire pour l'équilibre reste le même, avec des tests préménilère. Ainsi l'adsorption des colorants par les bentonites modifiées est réalisée dans les mêmes conditions de temps et de température que par la bentonite sodique.

3.2. Les isothermes d'adsorption

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

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

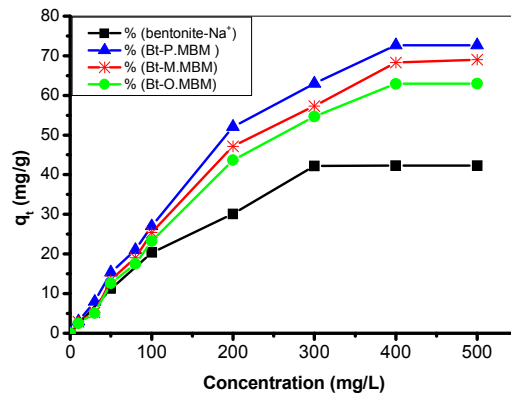


Figure 48 : Isotherme d'adsorption du Rouge Telon sur les différentes bentonites

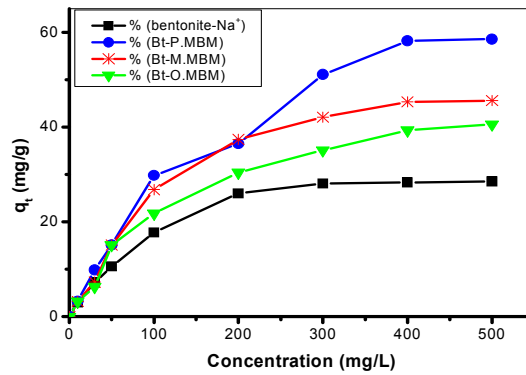


Figure 49 : Isotherme d'adsorption du Bleu Telon sur les différentes bentonites

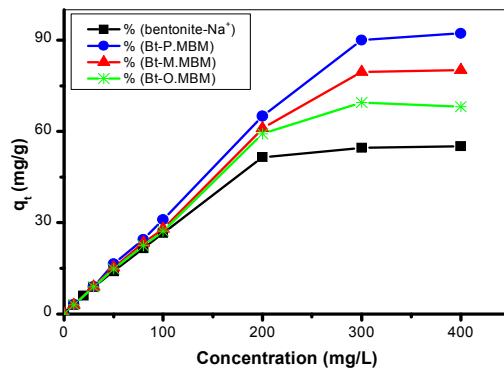


Figure 50 : Isotherme d'adsorption de l'Orange Telon sur les différentes bentonites

Par rapport à la bentonite- Na^+ , les rendements d'adsorption des colorants par les bentonites modifiées sont deux fois meilleurs, cela revient au caractère hydrophobe et organophile des bentonites modifiées. Le tableau montre une comparaison entre les rendements d'adsorption des trois colorants par la bentonite avant et après modification avec Bt-P.MBM.

Tableau 14 : Adsorption maximale des colorants par la bentonite et la Bt-P.MBM

Colorants	Orange Telon	Bleu Telon	Rouge Telon
% d'adsorption par bentonite- Na^+	27%	14%	21%
% d'adsorption par Bt-P.MBM	56%	29%	49.1%

D'après les résultats, on observe que les isothermes d'adsorption des colorants (Rouge Telon. Bleu Telon et l'Orange Telon) sur les bentonites suivent pratiquement la même allure. En outre, il est noté que la quantité de colorant adsorbée par les argiles modifiées augmente plus au moins rapidement pour des concentrations faibles, puis diminue jusqu'à un plateau qui correspond à la saturation des sites d'adsorption.

L'utilisation des argiles modifiées par les sels d'imidazolium dans l'adsorption des colorants anioniques est favorable que celle du bentonite- Na^+ .

Les différentes orientations des cations d'imidazolium ainsi que les degrés de liberté au sein des couches intercalaires influent sur la capacité d'adsorption des colorants. La capacité d'adsorption avec les bentonites modifiées par le P.MBM ($d= 18.16 \text{ \AA}$) est plus importante par rapport à la capacité d'adsorption avec les bentonites modifiées par le M.MBM ($d= 18.05 \text{ \AA}$), qui est importante par rapport à la capacité d'adsorption avec les bentonites modifiées par le O.MBM ($d= 17.14 \text{ \AA}$).

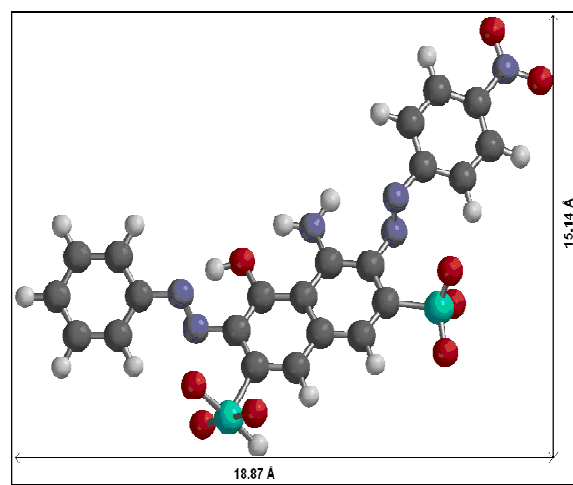
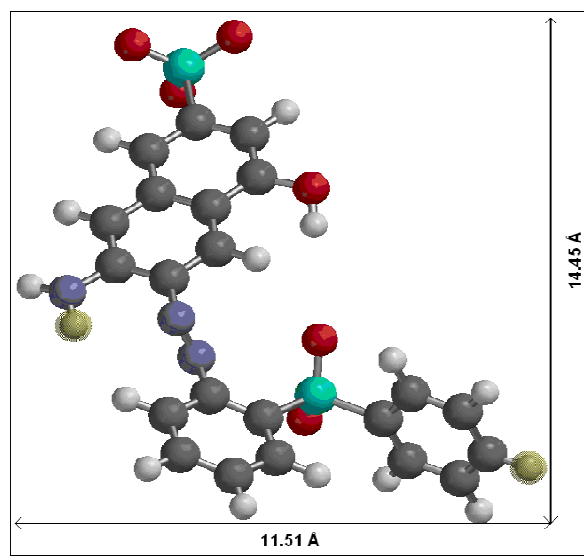
Pour le même type de colorant, la capacité d'adsorption augmente proportionnellement avec la distance des espacements inter-foliaires de l'argile.

D'un autre coté et pour le même type de bentonite une différence entre les capacités d'adsorption entre les trois colorants est observée. On remarque que la capacité d'adsorption est inversement proportionnelle à la taille de la molécule de colorant.

Le volume de la molécule de colorant (longueur et largeur) est un facteur important qui influence considérablement la capacité d'adsorption d'un colorant vis-à-vis d'une bentonite.

Plus la taille de la molécule est grande plus la pénétration dans l'espace interfeuille est difficile et par conséquent la capacité d'adsorption est moins importante.

Les capacités d'adsorption les plus faibles sont observées avec le bleu Telson parce que cette molécule est la plus volumineuse (543.11 \AA^3) par rapport aux deux autres colorants. La molécule de l'Orange Telson est la plus petite (344.66 \AA^3), les capacités d'adsorption de ce colorant sont les plus importantes (Figure 51).



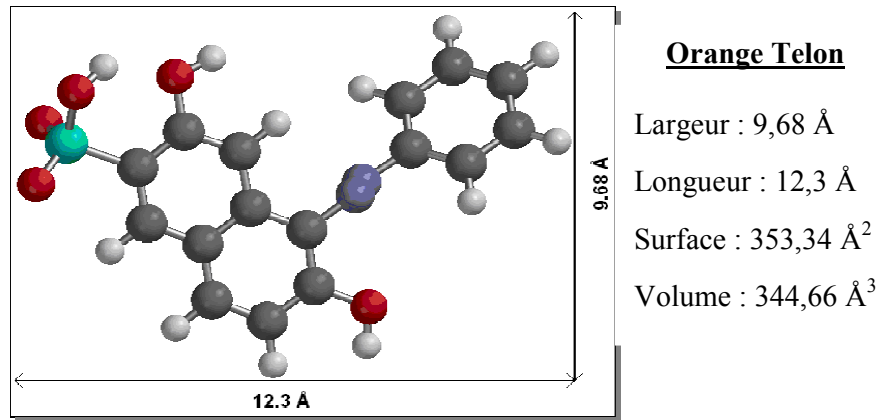


Figure 51 : Calculs géométriques des molécules des trois colorants

3.3. Modélisation des isothermes d'adsorption

3.3.1. Modèle de Langmuir

La modélisation des isothermes d'adsorption des trois colorants étudiés sur les différentes argiles par le modèle Langmuir a été réalisée suivant la forme linéaire $C_e/q_e = f(C_e)$.

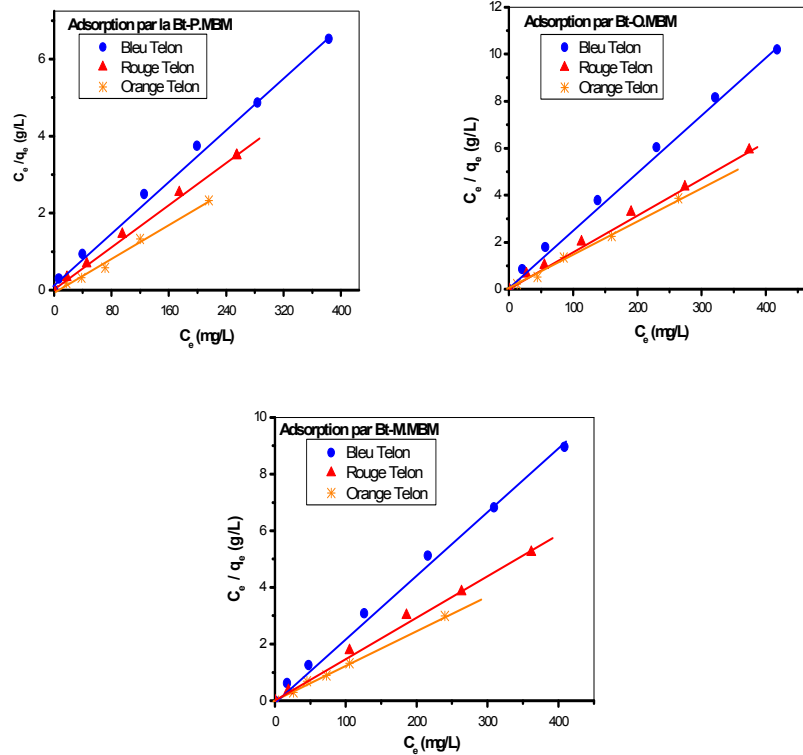


Figure 52 : Modélisation des isothermes d'adsorption des colorants par les bentonites modifiées.

Tableau 15 : Les constantes de Langmuir pour l'adsorption

Colorant	Bt-P.MBM			Bt-O.MBM			Bt-M.MBM		
	Qm (mg/g)	b (L/g)	R ²	Qm (mg/g)	b (L/g)	R ²	Qm (mg/g)	b (L/mg)	R ²
Rouge T.	158.73	0.0074	0.75	96.15	0.011	0.89	125	0.0087	0.808
Bleu T.	71.42	0.014	0.97	45.45	0.018	0.98	52.63	0.02	0.98
Orange T.	104	0.0088	0.91	97.08	0.0058	0.82	104.16	0.0062	0.81

On notera que l'adsorption des colorants par les argiles modifiées n'est pas très satisfaisante compte tenu des coefficients de corrélation. On peut dire que le modèle de Langmuir ne convient pas à une bonne description de ces isothermes.

4.3.2 Modèle de Freundlich

Les résultats des essais de modélisation des isothermes d'adsorption des colorants sur les bentonites modifiées selon le modèle de Freundlich sont représentés sur la figure 53. Les constantes de Freundlich pour l'adsorption sont données dans le tableau 16.

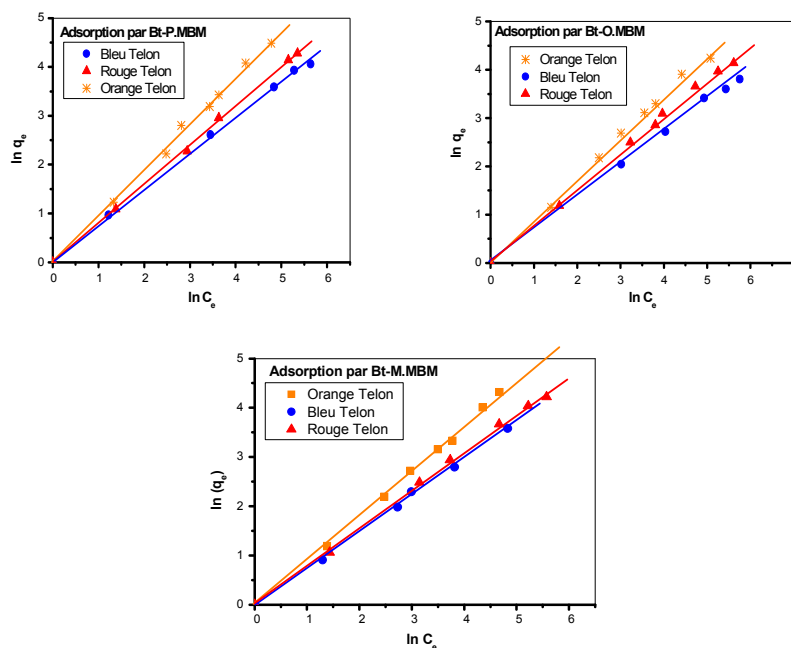


Figure 59 : Model de Freundlich des isothermes d'adsorption.

Tableau 16 : constante de Freundlich pour l'adsorption.

Colorant	Bt-P.MBM			Bt-M.MBM			Bt-O.MBM		
	n	K	R ²	n	K	R ²	n	K	R ²
Rouge T.	0.908	1.049	0.991	0.820	1.096	0.989	0.878	1.02	0.98
Bleu T.	0.672	1.471	0.799	0.6005	1.449	0.96	0.777	1.102	0.98
Orange T.	0.804	1.043	0.99	0.773	0.86	0.98	0.769	0.973	0.98

A partir des valeurs des coefficients de corrélation, nous concluons que le modèle de Freundlich peut être approprié pour la modélisation isothermes d'adsorption des colorants sur des bentonites modifiées dans les concentrations mesurées.

4. Conclusion

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

Le volume de la molécule de colorant (longueur et largeur) est un facteur important qui influence considérablement la capacité d'adsorption d'un colorant vis-à-vis d'une bentonite.

La capacité d'adsorption est inversement proportionnelle à la taille de la molécule de colorant, plus la taille de la molécule est grande, plus la pénétration dans l'espace interfeuillet est difficile et par conséquent la capacité d'adsorption est moins importante.

Les capacités d'adsorption obtenues par l'utilisation de la bentonite modifiée par le sel d'ammonium sont plus importantes par rapport aux capacités obtenues avec les bentonites modifiées par les sels de phosphonium.

Le caractère hydrophobe des bentonites modifiées permet une meilleure fixation des colorants anioniques, les sels d'ammonium sont des tensio-actifs qui permettent de donner à

la surface des bentonites un caractère hydrophobe et organophile important. Mais cela ne peut être la cause de l'amélioration des capacités d'adsorption puisque le caractère hydrophobe des sels de diphosphonium est le plus élevé. L'amélioration des capacités d'adsorption des colorants par l'utilisation des bentonites modifiées par le sel d'ammonium n'est pas due au caractère hydrophobe mais surtout à l'importance des espacements de feuillets

REFERENCES

- [1]. M.A. Al-Ghouti, M. Khraisheh, S.J. Allen, M.N. Ahmad, *Journal of Environmental Management*, 69, 229–235 (2003).
- [2]. V.K. Garg, R. Gupta, A.B. Yadav, R. Kumar, *Bioresource Technology*, 89, 121–124 (2003)
- [3]. K. Kadirvelu, C. Karthika, N. Vennilamani, S. Pattabhi, *Chemosphere*, 60, 1009–1017 (2005).
- [4]. M. Dogan, M. Hamdi Karaoglu, M. Alkan, *Journal of Hazardous Materials*, 165, 1142–1151 (2009).
- [5]. X.F. Sun, S.G. Wang, X.W. Liu, W.X. Gong, N. Bao, B.Y. Gao, H.Y. Zhang, *Bioresource Technology*, 99, 3475–3483 (2008).
- [6]. F. Kargi, S. Ozmihci, *Enzyme and Microbial Technology*, 35, 267–271 (2004).
- [7]. E. Errais, *Desalination*, 275, 74–81(2011)
- [8]. S. Azizian, *Journal of Colloid and Interface Science*, 276, 47–52 (2004).
- [9]. I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, B.H. Hameed, *Journal of Hazardous Materials*, 154, 337-346 (2008).
- [10]. Ho, Y. S. and McKay G, *Process Biochemistry*, 34(5), 451-465 (1999).
- [11]. W.J. Massechelein, *Processus unitaire du traitement de l'eau potable*, Eddition. CER, Doc Sprliege (1996).
- [12]. H.M.F. Freundlich, *Coloid and Capillary Chemistry*, Methuen, London, uk (1926).
- [13]. H.M.F. Freundlich, *Journal of Physical Chemistry*, 57, 385-470 (1906).

IV. Application à l'adsorption des colorants bencides

1. Introduction

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toute notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Ces colorants peuvent contenir des groupements fonctionnels, naturels ou bien provenant de réactions chimiques ou de synthèse. Ces derniers présentent de nombreuses applications dans différents domaines comme par exemples la teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres, les colorations des denrées alimentaires, les colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques [1].

Actuellement la préoccupation première, est celle des rejets aqueux de colorants textiles qui sont des sources dramatiques de pollution, de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire [2].

La réduction voire l'élimination de ces colorants est donc nécessaire étant donné la toxicité avérée de certains d'entre eux. Des méthodes de traitements opérationnels à l'échelle de laboratoire et industriels existent déjà, elles incluent des procédés physico-chimiques (adsorption, filtration membranaire, méthodes de séparations solide-liquide : précipitation, coagulation, floculation et décantation) chimiques (résine échangeuse d'ions, oxydation par : oxygène, ozone...) et biologiques (traitement aérobie et anaérobie) [3,4]

Beaucoup de matériaux ont été essayés pour l'élimination de colorants ; ils comprennent les algues [5], déchets industriels : boue rouge [6], les sous-produits agricoles [7], des déchets de fruits de mer : la chitine [8] etc. L'objectif de la présente étude est de valoriser des bentonites intercalées par les sels d'imidazoliums dans l'élimination de trois colorants.

Ces colorants utilisés sous forme de sel (poudre très fine) appartenant à la catégorie des colorants solubles dans l'eau, ils nous ont été fournis par la société de production de soie artificielle (SOITEX) de Tlemcen. Ces colorants sont destinés à la teinture des textiles et surtout pour les fibres polyamides. Ces colorants sont produits et commercialisés par des firmes étrangères et portent des dénominations commerciales codées.

Cependant, le but de ce chapitre est d'examiner la possibilité d'utiliser les bentonites modifiées pour récupérer ces trois colorants en solution aqueuse.

2. Détermination de λ_{\max}

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

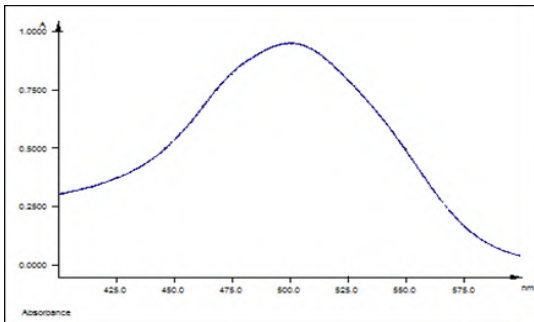


Figure 60 : λ_{\max} pour le rouge

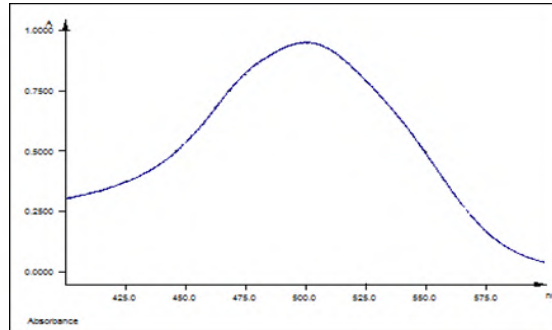


Figure 61 : λ_{\max} pour le bleu

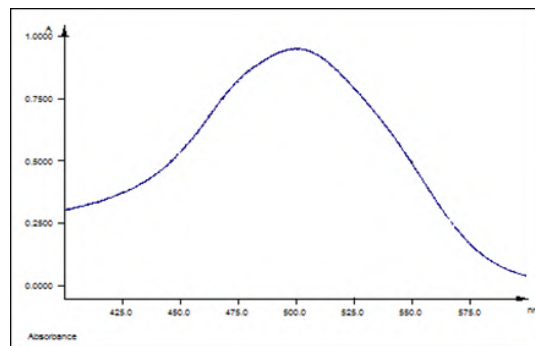


Figure 62 : λ_{\max} pour le jaune

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

3. Vérification de 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 18 : Etalonnage des colorants Bemacides

C (mg/L)	30	50	70	100
Ab. Rouge	0.5214	0.9740	1.0947	1.547
Ab. Bleu	0.4524	0.609	0.9597	1.323
Ab. Jaune	0.7381	0.990	1.602	2.136

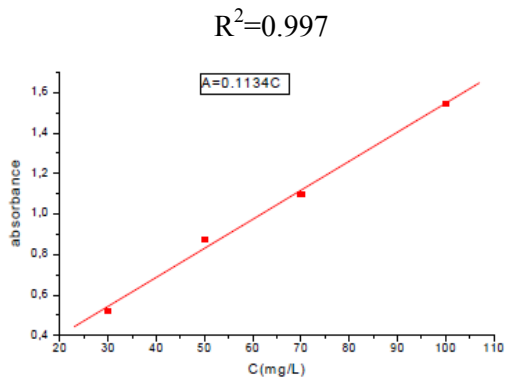


Figure 63 : Courbe d'étalonnage de rouge

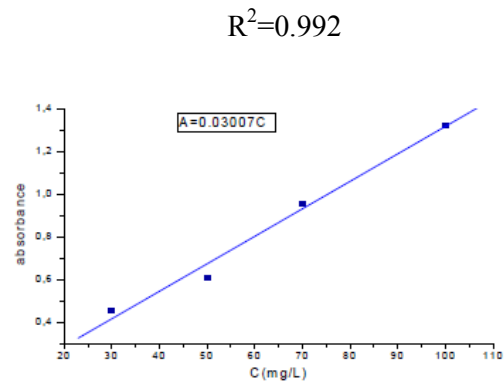


Figure 64 : Courbe d'étalonnage de bleu

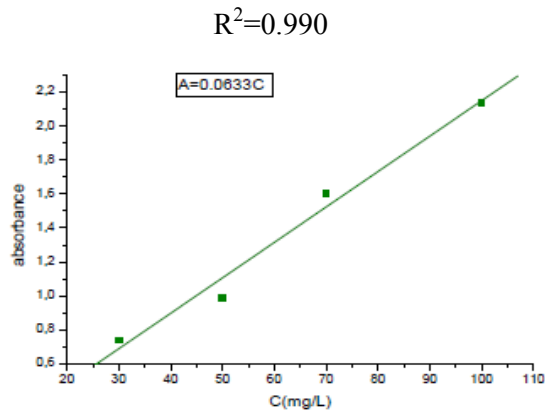


Figure 65 : Courbe d'étalonnage de jaune.

4. Adsorption des colorants

4.1. Influence du pH

Le pH joue un rôle important sur l'adsorption des colorants. Nous ajustons le pH initial des solutions des colorants en utilisant les solutions de NaOH (1 N) et HCl (1 N), pour les différentes valeurs de pH étudiées [1- 5].

L'étude de l'influence du pH sur l'adsorption des trois colorants sur les bentonites modifiées a été menée en utilisant des solutions des colorants mise en contact avec l'adsorbant.

Les résultats obtenus sont montrés sur les figures 66-68

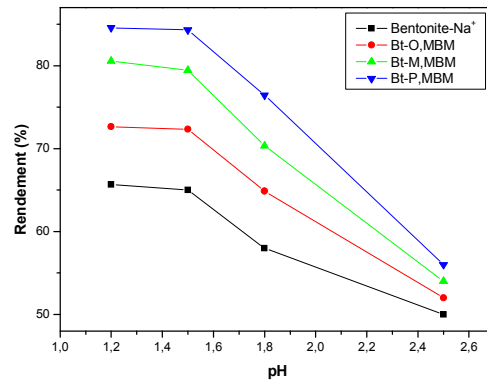


Figure 66 : Influence de pH sur l'adsorption du Bleu bémicide.

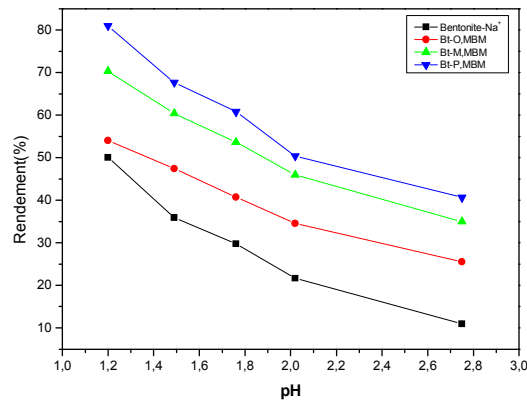


Figure 67 : Influence de pH sur l'adsorption du jaune bémicide.

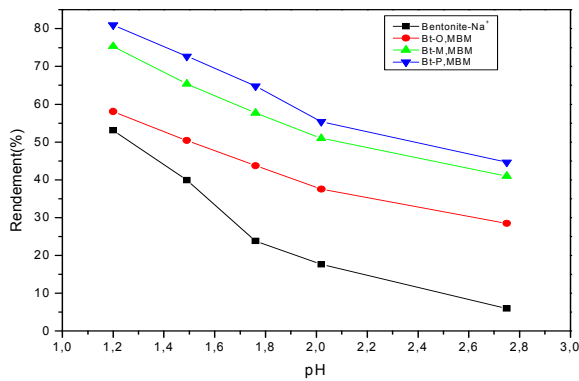


Figure 68 : Influence de pH sur l'adsorption du rouge bémicide.

Le pH joue un rôle important sur l'adsorption tous les colorants anioniques, ils ont presque la même allure comme le montre les figures. Nous constatons d'après cette courbe que la capacité d'adsorption pour les deux colorants est au maximum à pH = 1,2.

Ceci s'expliquerait par le fait qu'à l'état acide, la charge positive domine la surface de l'adsorbant. Ainsi, une attraction électrostatique sensiblement élevée existe entre les charges positives de la surface de l'adsorbant et les charges négatives du colorant [9,10].

4.2. Influence du temps de contact

L'adsorption des colorants sur les différentes bentonites est conduite à différents temps de contact (0 à 300 min) a pH fixé 1,2.

Les résultats sont présentés en figure (69-71). Ils illustrent que la rétention des colorants par adsorption, augmente avec l'augmentation du temps de contact. Cette adsorption se réalise dans 180 min, au-delà de ce temps, l'adsorption des colorants est constante à sa valeur maximale.

On peut en déduire que le temps de contact ou temps d'équilibre est atteint au bout de 180 min. Pour toutes les autres expériences d'adsorption à fin d'assurer du bon choix du temps de contact on a opté alors pour 5h d'agitation.

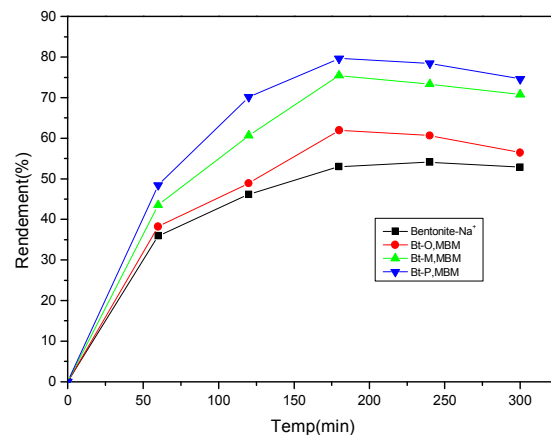


Figure 69 : Influence du temps de contact sur l'adsorption du Bleu bemacide.

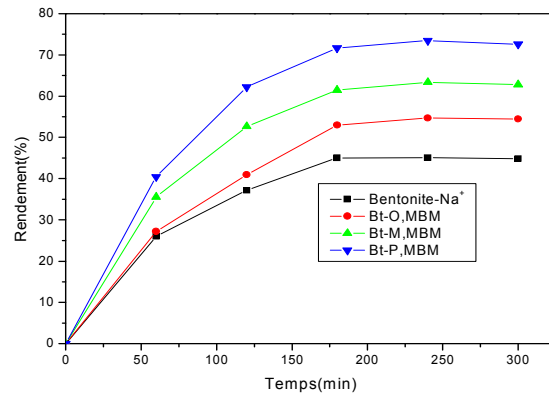


Figure 70 : Influence du temps de contact sur l'adsorption du Jaune bemacide.

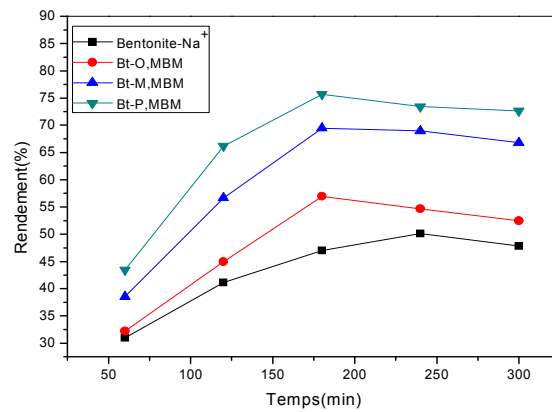


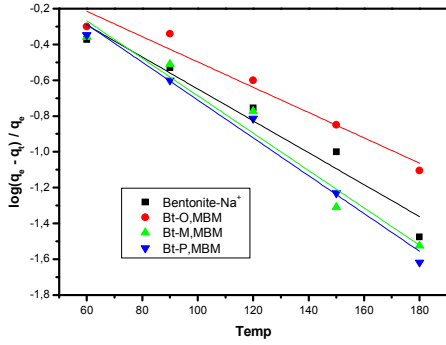
Figure 71 : Influence du temps de contact sur l'adsorption du rouge bemacide

4.2.1. Détermination de la constante de vitesse

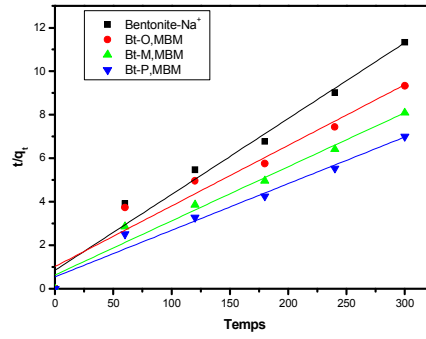
Plusieurs formalismes sont donnés dans la littérature pour décrire la cinétique d'adsorption. Nous avons utilisé dans cette étude, les lois cinétiques du premier et du deuxième ordre.

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

Les tableaux 19-21, présentent les valeurs des constantes de vitesse dans le cas de l'adsorption de colorant par les différentes bentonites.



(a)

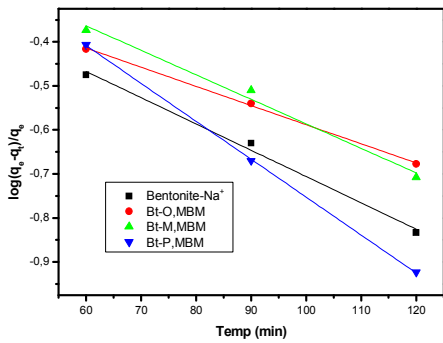


(b)

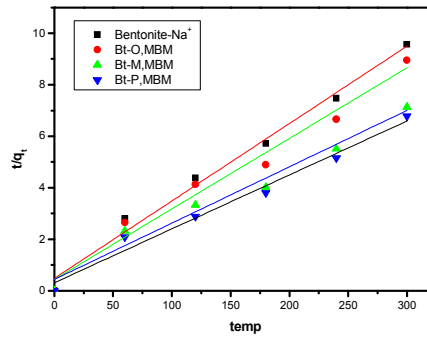
Figure 72 : Constantes de vitesse pour le jaune bacimide ;(a) 1^{er} ordre, (b) 2^{eme} ordre

Tableau 19 : Les constantes de vitesse 1^{er} ordre et du 2^{eme} ordre pour jaune bacimide

	Premier ordre		Pseudo second ordre	
	$K_v (\text{min}^{-1}) 10^{+3}$	R^2	$K'(\text{g}/\text{mg}.\text{min}) 10^{+2}$	R^2
Bentonite-Na⁺	-8,92	0,94	3,488	0,97
Bt-O.MBM	-7,07	0,96	2,786	0,97
Bt-M.MBM	-10,45	0,96	2,487	0,98
Bt-P.MBM	-10.57	0,98	2,144	0,97



(a)

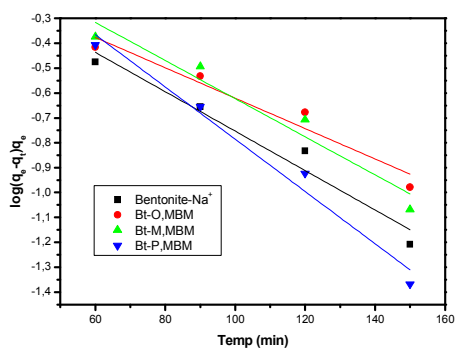


(b)

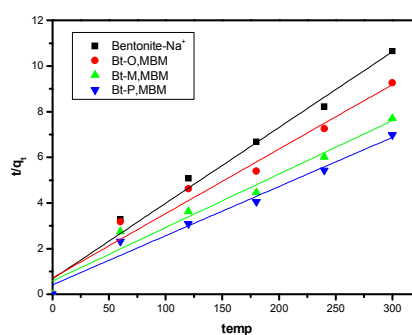
Figure 73 : Constantes de vitesse pour le bleu bacimide ;(a) 1^{er} ordre, (b) 2^{eme} ordre

Tableau 20 : Les constantes de vitesse 1^{er} ordre et du 2^{eme} ordre pour bleu bemacide

	Premier ordre		Pseudo second ordre	
	$K_v (\text{min}^{-1}) 10^{+3}$	R^2	$K'(\text{g}/\text{mg}.\text{min}) 10^{+2}$	R^2
Bentonite-Na+	-5,97	0,98	2,095	0,98
Bt-O.MBM	-4,35	0,99	3,007	0,99
Bt-M.MBM	-5,57	0,97	2,741	0,98
Bt-P.MBM	-8,61	0,97	2,188	0,98



(a)



(b)

Figure 74 : Constantes de vitesse pour le rouge bemacide ;(a) 1^{er} ordre, (b) 2^{eme} ordre

Tableau 21 : Les constantes de vitesse 1^{er} ordre et du 2^{eme} ordre pour rouge bemacide

	Premier ordre		Pseudo second ordre	
	$K_v (\text{min}^{-1}) 10^{+3}$	R^2	$K'(\text{g}/\text{mg}.\text{min}) 10^{+2}$	R^2
Bentonite-Na+	-7,92	0,94	3,317	0,98
Bt-O.MBM	-6,1	0,93	2,823	0,96
Bt-M.MBM	-7,66	0,93	2,341	0,96
Bt-P.MBM	-10,51	0,97	2,153	0,98

D'après les valeurs des coefficients de corrélation, il s'avère que le modèle du 1er ordre est le plus fiable. Donc, on peut dire que les cinétiques d'adsorption des colorants sont de premier ordre.

5. Influence de la concentration initiale

L'effet de la concentration initiale du colorant sur l'élimination du colorant a été étudié, des expériences ont été effectuées à différentes concentrations des colorants. L'élimination des colorants diminue en augmentant la concentration initiale en colorant comme le montre les figures. Ces courbes montrent que le taux d'adsorption est rapide au début du processus et devient plus lent pendant le temps d'agitation pour atteindre l'équilibre. Le temps d'équilibre d'adsorption de ces trois concentrations est de 180 min. La capacité d'adsorption de l'adsorbants augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant. Les résultats peuvent être attribués aux faits suivants. L'élan du transfert de masse augmenterait avec l'augmentation de la concentration initiale, entraînant ainsi une plus grande adsorption des colorants. Plus la concentration initiale est élevée, plus la force d'entraînement pour surmonter la résistance de transfert de masse à la surface solide-liquide est grande.

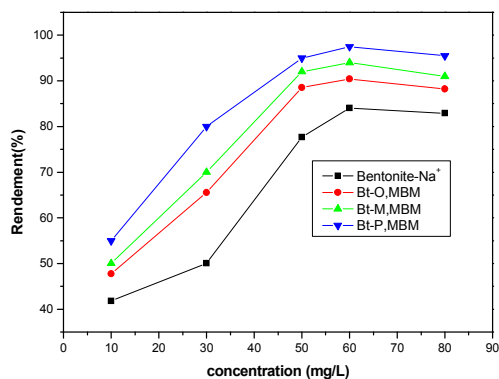


Figure 75 : Influence de la concentration initiale sur l'adsorption du Bleu bémicide.

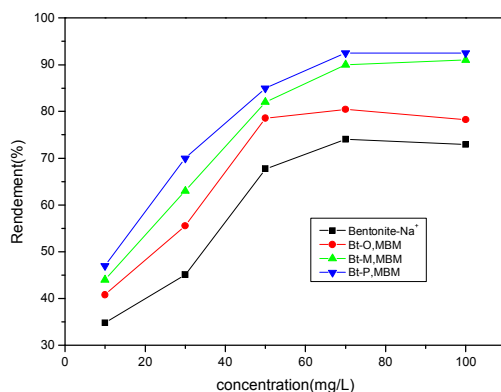


Figure 76 : Influence de la concentration initiale sur l'adsorption du Jaune bémicide.

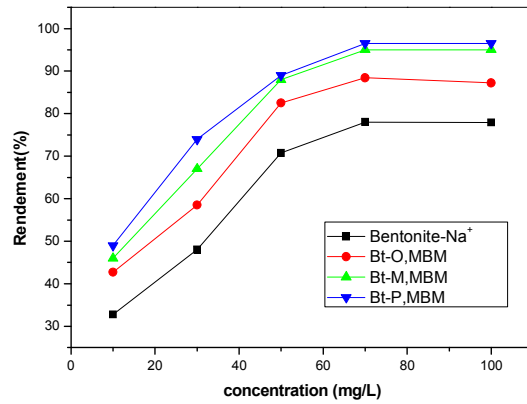


Figure 77 : Influence de la concentration initiale sur l'adsorption du rouge becamide.

6. 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.

6.1. 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 : $C_e/q_e = f(C_e)$.

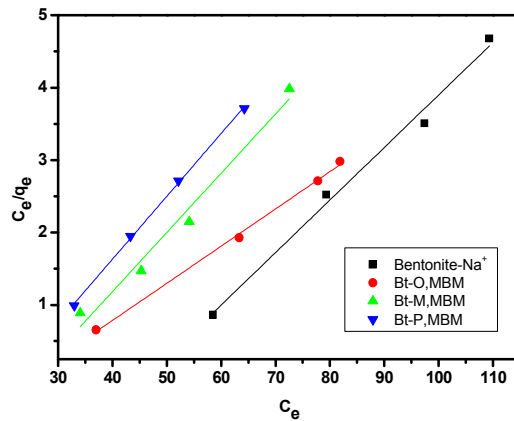


Figure 78 : Modèle de Langmuir d'isotherme d'adsorption jaune becamid par les bentonites.

Tableau 22 : Les paramètres du modèle de Langmuir pour jaune bencid

	q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2
Bentonite-Na ⁺	2,21	0,07259	0,98
Bt-O.MBM	192,31	0,0514	0,97
Bt-M.MBM	178,57	0,08184	0,97
Bt-P.MBM	209,21	0,08691	0,98

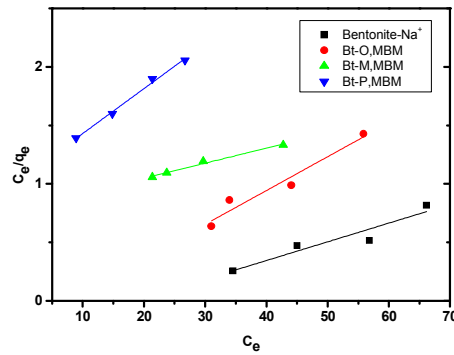


Figure 79 : Modèle de Langmuir d'isotherme d'adsorption de bleu bencid par les bentonites

Tableau 23 : Les paramètres du modèle de Langmuir pour bleu bencid

	q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2
Bentonite-Na ⁺	3,39	0,016	0,98
Bt-O.MBM	27,624	0,02884	0,92
Bt-M.MBM	21,459	0,0128	0,9815
Bt-P.MBM	25,720	0,03833	0,9916

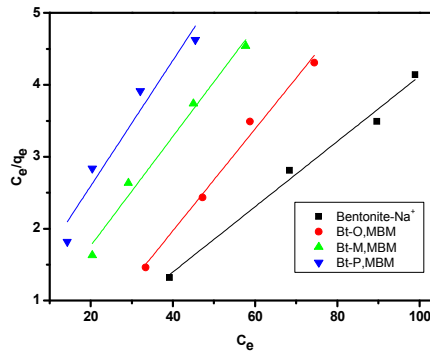


Figure 80 : Modèle de Langmuir d'isotherme d'adsorption rouge bencid par les bentonites

Tableau 24 : Les paramètres du modèle de Langmuir pour rouge bencid

	q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2
Bentonite-Na⁺	2,40	0,04537	0,98383
Bt-O.MBM	22,040	0,07078	0,9837
Bt-M.MBM	11,641	0,076	0,97753
Bt-P.MBM	14,128	0,0873	0,92501

Nous remarquons que la linéarisation des isothermes d’adsorption des colorants par les bentonites modifiées ne sont pas très satisfaisantes vue les valeurs des coefficients de corrélation. Nous pouvons dire que le modèle de Langmuir n’est pas adéquat pour une bonne description de ces isothermes d’adsorption

6.2. 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 les figures 81-83 et les tableaux 25-27.

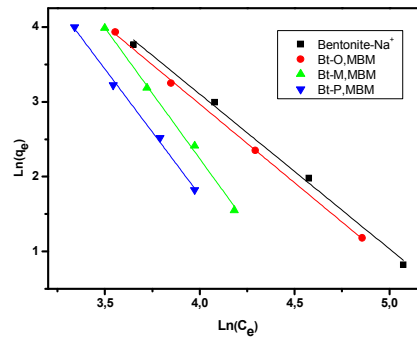


Figure 81 : Modèle de Freundlich d’isotherme d'adsorption jaune bencid par les bentonites.

Tableau 25 : Les paramètres du modèle de Freundlich pour jaune bencid

	n	K	R^2
Bentonite-Na⁺	0.48	0,95	0,99
Bt-O.MBM	0.47	1,54	0,99
Bt-M.MBM	0.28	1.67	0,99

Bt-P.MBM	0.30	1.69	0,99
-----------------	------	------	------

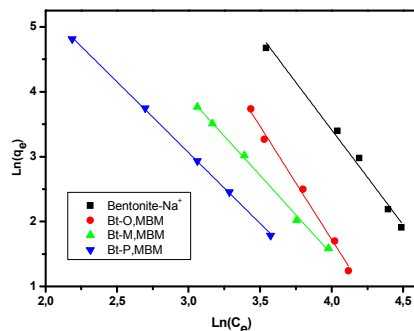


Figure 82 : Modèle de Freundlich d’isotherme d'adsorption bleu bencid par les bentonites.

Tableau 26 : Les paramètres du modèle de Freundlich pour bleu bencid

	n	K	R²
Bentonite-Na+	0,34	1,49	0,99
Bt-O.MBM	0,29	1,68	0,99
Bt-M.MBM	0.41	1,77	0,99
Bt-P.MBM	0.46	1,86	0,99

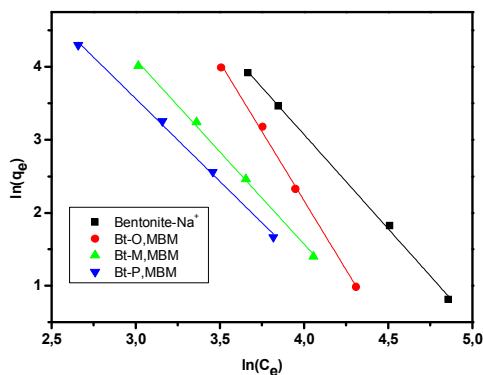


Figure 83 : Modèle de Freundlich d’isotherme d'adsorption rouge bencid par les bentonites.

Tableau 27 : Les paramètres du modèle de Freundlich pour rouge bencid

	n	K	R²
Bentonite-Na+	0,39	1,49	0,99
Bt-O.MBM	0,26	1,68	0,99
Bt-M.MBM	0,39	1,77	0,99

Bt-P.MBM	0.44	1,86	0,99
-----------------	------	------	------

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

7. conclusion

Les résultats obtenus montrent que les bentonites modifiées doivent être retenues comme adsorbants pour les colorants. Les résultats montrent que l'adsorption à la fois sur la bentonite brute et sur la bentonite de sodium est favorisée à un pH inférieur de 2, à une température ambiante et une durée de 3 heures.

Les isothermes d'adsorption (les modèles de Langmuir et de Freundlich) des trois colorants (jaune, bleu et le rouge) sont linéaires, avec des bonnes valeurs des coefficients corrélations correspondants au modèle d'adsorption de Freundlich. Cela confirme l'affinité d'adsorption des colorants sur les bentonites.

Par rapport à la bentonite sodique, l'amélioration importante des capacités d'adsorption des colorants sur les bentonites modifiées par les sels de diphosphonium est due à l'écartement des feuillets de la bentonite, le caractère hydrophobe et organo-phile de la surface, le volume microporeux et la surface spécifique importante et l'acidité de la surface des bentonites modifiées.

REFERENCES

- [1] A. Benaissa, Thèse Université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen, Algérie (2012).
- [2] A.K. Chowdhury, A.D.Sarkar, A. Bandyopadhyay, *Clean–Soil, Air, Water*, 37, 581–591 (2009).
- [3] D. Pokhel, T. Viraraghavan, *Science of the Total Environment*, 333, 37-58,2004.
- [4] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, *Bioresource Technology*, 77, 247–255,2001.
- [5] A. Rathinam, J.R. Rao, B.U. NAIR, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 42, 952-956 (2011).
- [6] A. Bhatnagar, V. J Vilar, P. Botelho, C M S, R. Boaventura, *Environmental Technology*, 32, 231-249 (2011).
- [7] C. Djilani, R. Zaghdoudi, A. Modarressi, M. Rogalski, F. Djazi, A. Lallam, *Chemical Engineering Journal*, 189-190, 203-212 (2012).
- [8] Y. Liu, Y. Zheng, A. Wang, *Journal of Environmental Sciences*, 22, 486-493 (2010).
- [9] M. Hasnainisa, L. Siewlang, Faridha. A.H. Asaari, Hamidi. A. Aziz, N. Azam Ramli, Jaya Paul A. Dhas, *Dyes and pigments*, 74, 446-453 (2007).
- [10] Q.Y.Yue, Q. Li, Y. Su, B.Y.Gao, J. Li, *Journal of Hazardous Materials*, 165,1170–1178 (2009).
- [11] D. Sun, X. Zhang, Y. Wub, X. Liua, *Journal of Hazardous Materials*, 181, 335 (2010).
- [12] M.F. Márcia Silva, M. Michelle Oliveira, Mirella, Avelino, G. Maria Fonseca, K.S. Ramon Almeida, Edson, Silva Filho, *Chemical Engineering Journal*, 203, 259–268 (2012).
- [13] Y. LI, B. Gao, T. Wut, B. Wang, X. Li, *Journal of Hazardous Materials*,164, 1098–1104 (2009).
- [14] X.K. Wang, W.M. Dong, X.X. Dai, A.X. Wang, J.Z. Du et Z.Y. Tao, *Applied Radiation and Isotopes*, 52,165-173 (2000).
- [15] M.-H. Baek, C.O. Ijagbemi, O. SE-JIN, D.-S. KIM, *Journal of Hazardous Materials*, 176, 820–828 (2010).
- [16] N. Bouziane, Thèse de magister d'état, université mentouride constantine, Algérie (2012).
- [17] O. Baghriche K. Djebbar T. Sehili, Thèse de Doctorat Université Mentouri Constantine, Algérie (2008).
- [18] I.D. Mall, V.C. Srivastava, N.K. Agarwal, *Dyes and Pigments*, 69 ,210 (2006).

- [19] Q. Li, Q.Y.Yue, Y. Su, B.Y.Gao, H.J.Sun, *Chemical Engineering Journal*, 15(85), 489 (2010).

IV. Application à l'adsorption de Cadmium

1. Introduction.

Le cadmium a été considéré comme l'un des métaux lourds les plus toxiques en raison de leur non-biodégradabilité, de leur bioaccumulation dans l'eau et de leur caractère cancérigène. La pollution par le cadmium provient principalement de l'industrie de la galvanoplastie, de la production de piles alcalines, des industries des plastiques et des pigments. En conséquence, cette pollution est présente partout dans l'environnement. Une exposition prolongée cause de graves dommages à la santé humaine [1]. Par conséquent, il y a eu beaucoup de chercheurs dans ce domaine pour assainir le sol et l'eau de la pollution par le cadmium. Pour cela, de nombreux adsorbants ont été utilisés comme la poudre de feuilles de *syzygiumcumini* [2], le fer ou la vase [3], les terpolymères fonctionnalisés au pyrrole fonctionnalisé au dithiocarbamate [4] pour réduire la pollution. Notre étude traite de la possibilité de modification de la capacité d'adsorption du cadmium à l'aide des bentonites modifiées avec différents sels organiques.

2. L'effet du pH.

L'étude de l'effet du pH est considérée comme l'un des facteurs les plus importants parmi d'autres facteurs [5]. Les résultats de l'influence du pH sur l'adsorption du cadmium par les différentes bentonites ont été présentés dans (Figure 84).

L'adsorption maximale de 81,32%, 76,04%, 86,14%, 53,98% pour Bt-P.MBM, Bt-M.MBM, Bt-O.MBM et la bentonite- Na^+ a eu lieu à pH = 5.

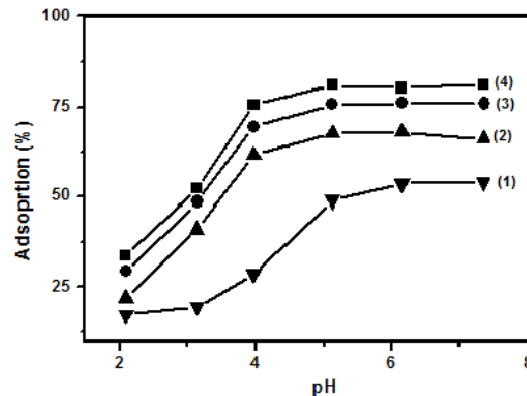


Figure 84 : Adsorption de Cd (II) en fonction du pH.

(1) Bentonite- Na^+ ; (2) Bt-O.MBM ; (3) Bt-M.MBM ; (4) Bt-P.MBM.

3. Effet de la concentration initiale.

Selon l'effet ci-dessus, on a porté pH = 5 pour étudier l'effet de concentration initial sur l'adsorption du cadmium par les différentes bentonites sous une vitesse d'agitation de 800 tr / min pendant 3 heures. Comme la montre (Figure 85), l'efficacité d'adsorption augmente de manière significative en augmentant la concentration d'adsorbant jusqu'à 1 g/L. Et les concentrations subséquentes, l'efficacité d'adsorption diminue. Cela est dû aux raisons suivantes :

L'augmentation du nombre de sites d'adsorption par unité de masse en fonction de la concentration d'adsorbant permet une adsorption comparativement élevée et à une grande concentration d'adsorbant crée une agrégation des particules et une diminution de la surface spécifique, d'où une augmentation du rendement d'adsorption [6].

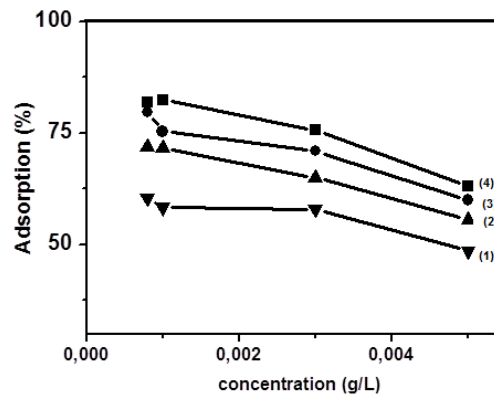


Figure 85 : Adsorption de Cd (II) en fonction de la concentration initiale.

(1) Bentonite-Na⁺ ; (2) Bt-O.MBM ; (3) Bt-M.MBM ; (4) Bt-P.MBM.

4. Effet des temps de contact

Pour étudier le temps de contact de l'adsorption du métal lourd par les différentes bentonites, pH = 5 a été choisi avec une concentration initiale en cadmium de 20 mg/L à température ambiante.

Les résultats prouvent que l'adsorption initiale de Cd (II) était rapide sur les bentonites modifiées. L'équilibre a été atteint à 30 min, 60 min et 60 min pour Bt-P.MBM, Bt-M.MBM et Bt-O.MBM respectivement.

Les ions métalliques sélectionnés sont récupérés par les sites d'adsorption sur la bentonite différente ; l'efficacité d'adsorption a été connectée sur la moyenne de transport de Cd (II) de la solution aux sites d'adsorption [6].

L'augmentation de la concentration en sels réduit la répulsion électrostatique entre les ions Cd (II) et la surface des bentonites, ce qui augmente les collisions entre les ions Cd (II) et les bentonites [7].

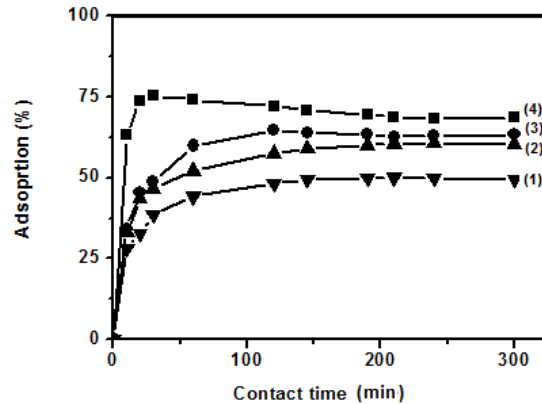


Figure 86 : Adsorption de Cd (II) en fonction de temps.

(1) Bentonite-Na⁺ ; (2) Bt-O.MBM ; (3) Bt-M.MBM ; (4) Bt-P.MBM.

5. Effet de la concentration en sel

Il est connu que les sels ont un effet significatif sur le processus d'adsorption. Dans ce travail de l'iodure de potassium (KI) a été choisi comme le modèle de sel pour étudier l'influence sur la sorption du cadmium par les bentonites modifiées. C'est pourquoi une série de solutions a été exposée contenant du sel dans la gamme de concentration de 0,005 à 0,1 M.

L'efficacité d'élimination du cadmium a augmenté de 1,37% à 35,67%, de 48% à 75,83%, de 50,54% à 80,68% et de 53,13% à 89,88% pour Bentonite-Na⁺ ; Bt-O.MBM ; Bt-M.MBM ; Bt-P.MBM (figure 87).

L'addition de KI augmente le rendement d'adsorption du cadmium, ce qui s'explique par l'augmentation des sites des différentes bentonites qui ont été actives par l'augmentation de la concentration en sel.

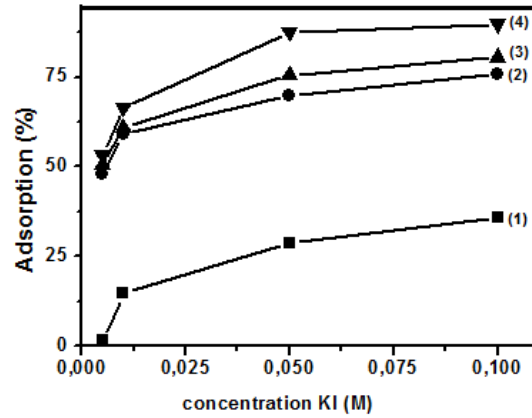


Figure 87 : Adsorption de Cd (II) en fonction de la concentration de sel.

(1) Bentonite-Na⁺ ; (2) Bt-O.MBM ; (3) Bt-M.MBM ; (4) Bt-P.MBM

6. Isothermes d'adsorption

Le processus d'adsorption est habituellement étudié par des graphiques connus sous le nom d'isotherme d'adsorption. C'est la relation entre la pression et la quantité à une température constante. Il y a eu un grand nombre de mécanismes et de modèles conçus et proposés pour expliquer les phénomènes d'adsorption. Les saillants sont sélectionnés dans cette étude [8] :

6.1. Langmuir modèle

Le modèle de Langmuir repose sur cinq hypothèses principales :

La phase gazeuse et la phase adsorbée sont en équilibre, aucune interaction n'est présente entre les molécules adsorbées, l'adsorption est indépendante de la couverture de surface locale, la surface solide est homogène avec tous les sites d'adsorption équivalents et aucune transition de phase n'a lieu.

Dans ce modèle, le taux d'adsorption est considéré comme proportionnel à la pression partielle du composant et conduit au résultat :

$$C_e/q_e = 1/q_m K_L + C_e/q_m$$

Lorsque C_e est la concentration d'équilibre du cadmium (mg/L), q_e est la capacité d'adsorption (mg/g), q_m l'adsorption maximale du cadmium (mg/g), K_L est la constante d'adsorption de Langmuir (mg/g). Les valeurs de q_m et K_L sont calculées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire de C_e / q_e par rapport à C_e .

6.2. Freundlich isotherme

L'isotherme d'adsorption de Freundlich est soumise à l'adsorption où l'adsorbat forme une couche mono moléculaire à la surface de l'adsorbant.

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e$$

Où K_F est les constantes d'adsorption de Freundlich et $(1 / n)$ est l'intensité de l'adsorption. Les résultats sont présentés dans le tableau 28

Tableau 28 : Paramètres de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption de Cd (II).

Adsorbat	Absorbent	Isotherme de Langmuir			Isotherme de Freundlich		
		K_L	q_m^{-1}	R^2	q_m^{-1}	$1/n$	R^2
Cd(II)	Bentonite- Na^+	2.46	1.565	0.955	9.64	1.01	0.864
	Bt-P.MBM	7.12	3.674	0.984	4.33	1.03	0.768
	Bt-M.MBM	4.48	5.220	0.976	7.15	1.09	0.850
	Bt-O.MBM	3.65	2.296	0.969	9.34	1.09	0.864

Sur la base de ces valeurs de données obtenues par adsorption, on a adopté les deux modèles. Cependant, Langmuir décrit mieux que l'isotherme de Freundlich en comparaison du coefficient de corrélation de chacun.

La capacité d'adsorption maximale (q_m) de Bt-O.MBM, Bt-M.MBM et Bt-P.MBM pour Cd (II) a été estimée à 3,65, 4,48 et 7,12 mg/g, respectivement. Cette différence est due à une augmentation de la caractère organophile pour le cadmium.

Le Bt-P.MBM était le matériel ayant une capacité d'adsorption supérieure à celle des autres adsorbants. Cette augmentation de q_m peut s'expliquer par une augmentation de l'espace inter-couche qui donne une meilleure diffusion [9].

Le tableau 28 montre une comparaison de q_m pour le cadmium sur diverses bentonites. La capacité d'adsorption de Bt-P.MBM -Bt, Bt-M.MBM et Bt-O.MBM est comparable à celle d'autres adsorbants.

7. Modèles de cinétique d'adsorption :

Afin de déterminer le mécanisme du métal lourd sur les bentonites. Dans cette étude, deux équations du modèle cinétique sont exercées pour rechercher la cinétique de l'adsorption de Cd (II) sur des bentonites modifiées.

L'expression du taux du pseudo-premier ordre, appelée Lagergren, suppose que l'adsorption physique est l'origine des liaisons, le linéaire étant exprimé comme :

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \log q_e - k_f(t/2.303)$$

Lorsque q_t (mg / g) est la quantité de Cd (II) adsorbée à l'instant t , q_e (mg / g) est la quantité de Cd (II) adsorbée à l'équilibre. Le k_f (min^{-1}) est la constante de la cinétique du pseudo-premier ordre qui est calculée à partir de la pente sur le tracé linéaire montré dans (Figure 88).

Le modèle du pseudo-second ordre suppose que l'adsorption chimique est l'origine des liaisons linéaires exprimées en :

$$t/q_t = 1/k_s q_e^2 + (t/q_e)$$

Lorsque q_t (mg / g) est la quantité de Cd (II) adsorbée au temps t , q_e (mg / g) est la quantité de Cd (II) adsorbée à l'équilibre. Le k_s (min^{-1}) est la constante de la cinétique du pseudo-second ordre, qui est calculée à partir de la pente sur la courbe linéaire.

Tableau 29 : Modèles de cinétique d'adsorption de Cd(II).

Bentonite	Pseudo premier ordre (PFO)			Pseudo second ordre (PSO)		
	q_{1e} (mgg^{-1})	k_f (min^{-1})	R^2	q_{2e} (mgg^{-1})	k_s ($\text{gmg}^{-1}\text{min}^{-1}$)	R^2
Bentonite-Na^+	0.628	0.036	0.98	18.85	0.074	0.99
Bt-P.MBM	1.024	0.024	0.99	25.13	0.17	0.99
Bt-M.MBM	0.891	0.189	0.96	22.86	0.057	0.99
Bt-O.MBM	0.907	0.022	0.96	23.78	0.086	0.99

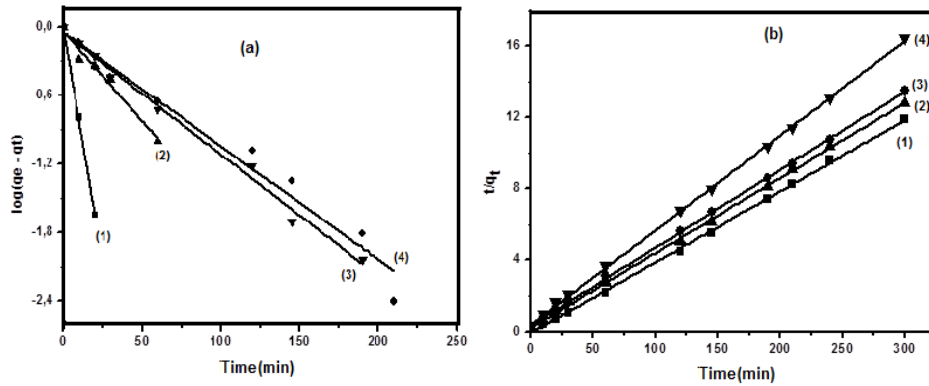


Figure 88 : Modélisation de la cinétique d'adsorption

(a) pseudo-premier ordre ; (b) pseudo-second ordre

(1) Bentonite- Na^+ ; (2) Bt-O.MBM ; (3) Bt-M.MBM ; (4) Bt-P.MBM.

8. Conclusion

Dans cette étude, divers paramètres appliqués à l'adsorption du cadmium dans les solutions aqueuses montrent une amélioration remarquable de la capacité d'adsorption du métal lourd par nos bentonites modifiées. L'adsorption de l'ion cadmium dépend du modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre, alors que le modèle de Langmuir est le modèle approprié pour l'isotherme d'adsorption ; ce dernier présente une capacité de sorption de 7.12 mg/g, 4.48 mg/g et 3.65 mg/g pour Bt-P.MBM, Bt-M.MBM et Bt-O.MBM, respectivement. De plus, sur la base de tous les résultats, les bentonites préparées présentaient un adsorbant efficace et bon marché pour éliminer l'ion cadmium des solutions aqueuses en raison de sa surface relativement élevée, de sa capacité d'adsorption, de sa répétabilité et des avantages de la facilité et des préparations à faible coût.

REFERENCES

- [1]. A. Cherfi, M.Achour, M. Cherfi, S. Otmani, A. Morsli, *Process Safety and Environmental Protection*, 98, 245 (2015).
- [2]. J. Kobayashi, R. Kizu, H. Sugiyama, *Journal of Health Sciences*, 51, 202 (2005).
- [3]. K. Tetsuro, O. Masanori, D.K. Sonoko, M. Takashi, B. Jamsranjav, H. Takayuki, A. Toshio, *Journal of Hazardous Materials*, 154, 294 (2008).
- [4]. Y. Asci, M. Nurbas, Y. Sagacikel, *Journal of Environmental Management*, 88, 383 (2008).
- [5]. K.S. Rao, S. Anand, P. Venkateswarlu, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 17, 174 (2011).
- [6]. Z. Zhu, C. Gao, Y. Wu, L. Sun, X. Huang, W. Ran, Q. Shen, *Bioresource Technology*, 147, 378 (2013).
- [7]. Ö. Demirbaş, M. Alkan, M. Doğan, Y. Turhan, H. Namli, P. Turan, *Journal of Hazardous Materials*, 149, 650 (2007).
- [8]. M. Abdel Salam, G. Al-Zhrani, S.A. Kosa, *J. Ind. Eng. Chem*, 20, 572 (2014).
- [9]. A. Sari, M. Tuzen, *App. Clay Science*, 88, 63 (2014).

CONCLUSION GENERALE

Cette étude avait pour objectif principal de préparer et appliquer des argiles pontées de type bentonite dans l'adsorption de certains micropolluants organiques tels que les colorants industriels et minérale comme les colorants textiles et les colorants bémacide, plus le cadmium (II) comme un exemple des métaux lourds, qui sont susceptibles d'être présents dans les eaux naturelles. En effet cette recherche nous a permis de dégager quelques conclusions quant à l'importance du mode de préparation des argiles à piliers stables thermiquement et de montrer les domaines où ces dernières peuvent s'appliquer et d'indiquer leurs développements possibles.

Nous avons montré en premier lieu qu'il était possible de synthétiser, à partir d'une bentonite naturelle de Maghniya, plusieurs adsorbants hybrides : complexe complexe organo-montmorillonite. Ce dernier très hydrophobe et organophiles peut être utilisé à la récupération d'une large variété de polluants en milieu aqueux.

L'analyse de la composition chimique a montré que la bentonite naturelle contient essentiellement de la silice, de l'alumine et de la chaux qui sont les principaux oxydes dans l'échantillon. Les principaux minéraux existants sont ceux de la montmorillonite, de l'illite, de quartz et de calcite, suite à l'analyse par DRX.

Nous avons réussi par la suite à préparer des bentonites pontées avec de grands espacements basaux variant entre 17 à 20 Å.

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

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

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

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

Pour tester encore la performance de ces matériaux, nous avons essayés l'adsorption de cadmium. Les expériences ont été réalisées en prenant en compte l'influence de quelques paramètres opératoires.

La tentative d'ajuster les données expérimentales par l'équation de Langmuir s'est avérée infructueuse. Nous avons obtenu des résultats qui ne sont pas mathématiques, compatibles avec l'équation de Freundlich. Par conséquent, ce modèle ne décrit pas de tous nos résultats. Par contre, l'application du modèle de Langmuir a donné des résultats satisfaisants pour les différentes bentonites avec les trois colorants.

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

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

ملخص

هذا العمل جزء من إعداد وتطبيق البنتونات المعدلة الجديدة. الفكرة الأولية هي تعديل هيكل بنتونايت مغنية (الجزائر) الطبيعية من الرواسب عن طريق تقطيع الكاتيونات العضوية المختلفة. تم إعداد منطقة ذات سطح عالي لتنشيط البنتونيت والتي أظهرت كفاءة جيدة في امتصاص الأصباغ النسيجية والملونات Bemacid والمعادن الثقيلة (الكاديوم (II)). لتحسين قدرة الإدمصاص للبنتونايت المحضر ، اخترنا تحسين ظروف التشغيل المختلفة مثل وقت التلامس ، التركيز الأولي ، الأس الهيدروجيني ، إلخ. الكلمات المفتاحية: البنتونيت ، التداخلات ، المعادن الثقيلة ، الامتزاز ، الأصباغ النسيجية ، الأصباغ الباسمايدية.

Résumé

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la préparation et l'application de nouvelles bentonites modifiées. L'idée de départ est de modifier la structure d'une bentonite naturelle du gisement de Maghnia (Algérie) par intercalation des divers cations organiques. Une bentonite activée à grande surface spécifique a été préparée et qui a montré la bonne efficacité dans l'adsorption des colorants textiles, des colorants Bemacid et métaux lourds (cadmium (II)).

Pour améliorer le pouvoir d'adsorption de la bentonite préparée, nous avons opté à l'optimisation des différentes conditions opératoires telles que le temps de contact, la concentration initiale, pH...

Mots clés : bentonite, intercalation, métaux lourds, adsorption, colorants textiles, colorants Bemacids

Abstract

This work is part of the preparation and application of new modified bentonites. The initial idea is to modify the structure of a natural bentonite from the Maghnia deposit (Algeria) by intercalating the various organic cations. A high surface area activated bentonite was prepared which showed good efficiency in the adsorption of textile dyes, Bemacid colorants and heavy metals (cadmium (II)).

To improve the adsorption capacity of the prepared bentonite, we opted to optimize the different operating conditions such as contact time, initial concentration, pH, etc.

Key words: bentonite, intercalation, heavy metals, adsorption, textile dyes, bemacid dyes.