



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

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN**

# MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER EN CHIMIE**

Spécialité : Chimie de l'environnement

Par :

**Mr. CHERIEF Mohamed Amine**

**Mr. ZEKRI Abdessamad**

Sur le thème

---

## **Modification de la bentonite par un sel organique et application à la rétention de colorants textiles**

---

Soutenu publiquement le /06/2024 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr	Pr Benguella Belkacem	Université de Tlemcen	Président
Mr	Pr Makhoukhi Benmar	Université de Tlemcen	Encadrant
Mr	Dr Guenfoud Fouad	Université de Tlemcen	Examineur
M <sup>me</sup>	Dr Belfilali Imane	Université de Tlemcen	Examinatrice

*Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (LCIE)  
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

## Remerciements

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (LCIE) de l'Université de Tlemcen.*

*Nous tenons tout d'abord à remercier notre encadreur, Monsieur Benamar MAKHOUKHI, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour tous les efforts qu'il a consentis tout au long de l'élaboration de ce travail.*

*Nous tenons à remercier très sincèrement Monsieur Belkacem Benguella, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant la présidence de ce jury.*

*Nous adressons nos plus vifs remerciements envers Monsieur Foud Guenfoud, MCA à l'Université de Tlemcen et Madame Imane Belfilali, MCA à l'Université de Tlemcen qui nous ont honorés en acceptant de juger ce travail.*

*Enfin, nous adressons nos remerciements les plus sincères à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.*

### Liste des Figures

Figures N°	Titre	Page
<b>Figure 1</b>	Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1.	3
<b>Figure 2</b>	La structure d'une montmorillonite (d'après Grim, 1968).	5
<b>Figure 3</b>	Structure multi-échelle de la montmorillonite.	6
<b>Figure 4</b>	Représentation de la couche interfoliaire dans le cas de cations hydratés.	8
<b>Figure 5</b>	Surface externe et interne d'une particule argileuse (smectite).	8
<b>Figure 6</b>	Structure du Naphtalène et du Jaune Maritus.	11
<b>Figure 7</b>	Structure moléculaire d'un colorant azoïque.	12
<b>Figure 8</b>	Structure de colorant triphénylméthane.	12
<b>Figure 9</b>	Structure de colorant anthraquinonique.	13
<b>Figure 10</b>	Structure de colorant indigoïde.	13
<b>Figure 11</b>	Structure de colorant xanthéne.	13
<b>Figure 12</b>	Structure de colorant nitré et nitrosé.	14
<b>Figure 13</b>	Structure de colorant Phtalocyanine.	14
<b>Figure 14</b>	Principaux types d'adsorption.	20
<b>Figure 15</b>	La réaction de synthèse du sel de (di-chlorure phénylène bis-(méthylène) bis-(triphénylphosphonium)) (p-TPhPMB).	31
<b>Figure 16</b>	DRX des bentonites avant et après modification. 1) bentonite ; 2) p.TPhPMB–bentonite.	32
<b>Figure 17</b>	ATG de la bentonite, le sel de diphosphonium et la bentonite modifiée	33
<b>Figure 18</b>	Les spectres IRTF de la bentonite avant et après modification	35
<b>Figure 19</b>	Spectres de DRX des bentonites avant (1) et après (2) traitement acide.	36

<b>Figure 20</b>	Courbe d'étalonnage du Rouge Telon	40
<b>Figure 21</b>	Cinétique d'adsorption du colorant Rouge Telon sur la bentonite- $\text{Na}^+$	40
<b>Figure 22</b>	Influence du pH initial sur l'adsorption du colorant par la bentonite sodique.	41
<b>Figure 23</b>	Cinétique d'adsorption du colorant sur la bentonite modifiée.	42
<b>Figure 24</b>	Influence du pH initial sur l'adsorption du colorant par la bentonite modifiée.	43
<b>Figure 25</b>	Cinétique d'adsorption du Rouge Telon par la bentonite activée	43
<b>Figure 26</b>	Influence du temps de contact sur les rendements d'adsorption	44
<b>Figure 27</b>	Pseudo premier ordre pour l'adsorption du colorant par la bentonite activée.	45
<b>Figure 28</b>	Pseudo second ordre pour l'adsorption du colorant par la bentonite activée.	46
<b>Figure 29</b>	Effet de la concentration initiale de colorant sur les rendements ( $T=19^\circ\text{C}$ )	47
<b>Figure 30</b>	Modèle de Langmuir d'isotherme d'adsorption de colorant par la bentonite activée.	48
<b>Figure 31</b>	Modèle de Freundlich d'isotherme d'adsorption de colorant par la bentonite activée.	48
<b>Figure 32</b>	Influence de la masse de bentonite sur l'adsorption du colorant	49
<b>Figure 33</b>	Effet du pH initial sur les rendements d'adsorption par la bentonite activée.	50
<b>Figure 34</b>	Effet de la température sur l'adsorption du colorant par la bentonite activée.	51
<b>Figure 35</b>	Evolution de $\text{Ln } K$ en fonction de $1/T$ .	51
<b>Figure 36</b>	Cinétique d'adsorption du colorant Rouge Telon par les différentes bentonites	52

### Liste des Tableau

<b>Tableau N°</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>Tableau 1</b>	Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise.	10
<b>Tableau 2</b>	Les différentes techniques de traitement des rejets textiles.	16
<b>Tableau 3</b>	Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.	18
<b>Tableau 4</b>	Analyses chimiques des bentonites	28
<b>Tableau 5</b>	Variation de la teneur des oxydes après la purification	28
<b>Tableau 6</b>	Rapport molaire silice sur alumine des bentonites	29
<b>Tableau 7</b>	Répartition des minéraux contenus dans la bentonite	29
<b>Tableau 8</b>	Capacité d'échange cationique et dosage des cations	30
<b>Tableau 9</b>	Surface spécifique des bentonites	30
<b>Tableau 10</b>	Perte de masse dans différents intervalles de température	33
<b>Tableau 11</b>	Bandes d'absorption IRTF de la bentonite modifiée	34
<b>Tableau 12</b>	Compositions chimiques des bentonites avant et après activation	37
<b>Tableau 13</b>	Quelques paramètres physico-chimiques des bentonites	38
<b>Tableau 14</b>	Les valeurs de $\lambda_{\max}$ des colorants utilisés	39
<b>Tableau 15</b>	Quantité de colorant fixée par la bentonite activée	44
<b>Tableau 16</b>	Paramètres des modèles de pseudo premier ordre et de second	46
<b>Tableau 17</b>	Calculs des paramètres de Langmuir et de Freundlich	49
<b>Tableau 18</b>	Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant Rouge Telon	52

## **Abréviations et symboles**

Na-bentonite : bentonite sodique

Ca-bentonite : bentonite calcique

CEC : capacité d'échange cationique.

RDS : réacteur biologique séquentiel

RMS : Traitement Aérobie en Milieu Submergé

DRX : diffraction des rayons X

IRTF : infrarouge à transformée de Fourier

ATG : analyse thermique gravimétrique

BET : Brunauer, Emmett et Teller

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

$q_e$  : quantité d'adsorbât par gramme d'adsorbant à l'équilibre ( $\text{mg/g}$ )

$q_t$  : quantité d'adsorbât par gramme d'adsorbant à un temps  $t$  ( $\text{mg/g}$ )

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

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

$V$  : volume de l'adsorbat (L)

$m$  : masse de l'adsorbant (g)

$K_1$  : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ )

$K_2$  : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo deuxième ordre ( $\text{g. min/mg}$ )

$K_c$  : constante d'équilibre,

$\Delta H$  : variation de l'Enthalpie ( $\text{cal/mole}$ ),

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

$t$  : temps de contact (min)

$T$  : température

$\lambda$  : longueur d'onde (nm)

ppm : parties par million

$R^2$  : coefficient de corrélation

pH : Potentiel d'Hydrogène

**Tableau de matières**

Liste des Figures

Liste des Tableaux

Abréviations et symboles

**INTRODUCTION GENERALE ..... 1**

***PARTIE THEORIQUE***

---

***Partie 1 : Généralité sur la Bentonite***

1. Introduction .....	2
2. Les matériaux argileux .....	2
3. Classification des argiles .....	3
a) Les minéraux de type 1/1(ou T-O) .....	3
b) les minéraux de type 2/1(ou T-O-T) .....	3
c) les minéraux de type 2/1(ou T-O-T-O) .....	3
d) Minéraux interstratifiés .....	3
4. Structure et propriétés de la Bentonite .....	4
4.1. Origine de la bentonite .....	4
4.2. Classification de la Bentonite .....	4
4.3. Structure et composition de la bentonite.....	4
4.4. Microstructure de la bentonite .....	6
4.5. Propriétés de la montmorillonite .....	7
a). Capacité d'échange cationique (CEC) .....	7
b). Capacité de gonflement .....	8
c). La surface spécifique .....	8
d). Colloïdalité .....	9
5. Utilisations de la bentonite .....	9

***Partie 2 : Les colorants***

1. Définition d'un colorant .....	10
2. Histoire des colorants .....	11
3. Classification des colorants .....	11
3.1 Les Colorants azoïques .....	11
3.2. Les colorants triphénylméthanes .....	12
3.3. Les colorants anthraquinoniques .....	12
3.4. Les colorants indigoïdes .....	13
3.5. Les colorants xanthènes .....	13

3.6. Les colorants nitrés et nitrosés.....	13
3.7. Les phtalocyanines.....	14
4. Utilisations des colorants.....	14
5. Impact des colorants sur l'environnement et la santé.....	15
6. Procédés d'élimination .....	15

### ***Chapitre 3 : L'adsorption***

1. Généralités sur l'adsorption .....	17
2. Types d'adsorption .....	17
a) L'adsorption physique .....	17
b) L'adsorption chimique .....	18
3. Calcul des quantités adsorbées .....	18
4. Cinétique d'adsorption .....	19
5. Thermodynamique d'adsorption .....	20
6. Classification des isothermes .....	20
7. Modélisation de l'adsorption .....	21
a) Modèle de Freundlich .....	21
b) Modèle de Langmuir .....	22

## **PARTIE PRATIQUE**

---

### ***PARTIE EXPERIMENTALE***

<b>I. Synthèse du sel de diphosphonium .....</b>	<b>23</b>
1. Les réactifs utilisés pour la synthèse .....	23
2. Mode opératoire général .....	23
3. Technique d'analyse du sel organique .....	23
<b>II. Caractérisation des Organo-bentonite .....</b>	<b>23</b>
<b>III. Etude de l'adsorption des colorants textiles sur les argiles .....</b>	<b>24</b>
1. Colorant textile utilisé .....	24
2. Réalisation des adsorptions .....	25
2.1. Principe .....	25
2.2. La cinétique d'adsorption .....	25
2.3. Dosage des solutions .....	25

### ***Partie 1 : Préparations des bentonites***

<b>I. Préparation de la bentonite sodique.....</b>	<b>27</b>
1. Prélèvement des échantillons .....	27

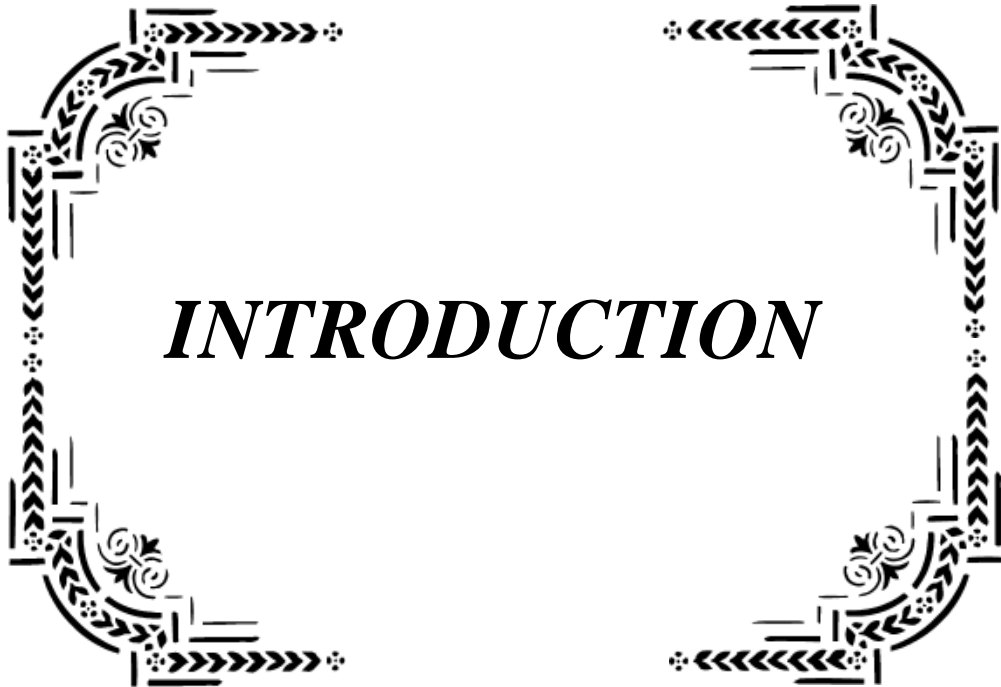
2. Concassage, Séchage et broyage .....	27
3. Purification et sodification de la bentonite .....	27
4. Propriétés de bentonite brute et sodifiée .....	28
4.1. Analyses chimiques .....	28
4.2. Analyses minéralogiques .....	29
4.3. Capacité d'échange des cations .....	30
4.4. Analyses BET (Surface spécifique) .....	30
<b>II. Préparations des bentonites intercalées par des sels de diphosphonium .....</b>	<b>30</b>
1. Synthèses du sel de diphosphonium .....	30
1.1. Mode opératoire .....	31
1.2. Schémas des réactions .....	31
1.3. Caractérisations du produit de synthèse .....	31
2. Modification de la Bentonite par le sel de diphosphonium .....	32
2. Caractérisation du complexe diphosphonium-bentonite .....	32
3.1. Diffraction des rayons X .....	32
3.2. Analyse thermique gravimétrique (ATG) .....	33
3.3. IRTF de la bentonite modifiée .....	34
<b>III. Activation acide de la bentonite .....</b>	<b>35</b>
1. Caractérisation de la bentonite activée .....	36
1.1. Caractérisation par DRX .....	36
1.2. Paramètres physico-chimiques de la bentonite activée .....	37
1.3. BET (surface spécifique) .....	38

### **Résultats et discussions**

#### **Partie 2 : Adsorption du Rouge Telon par les bentonites**

1. 1. Courbe d'étalonnage .....	39
1.1. Détermination de $\lambda_{max}$ .....	39
1.2. Vérification de la loi de Beer-Lambert .....	39
2. Adsorption du colorant par la bentonite sodique .....	40
2.1. Cinétique d'adsorption du colorant .....	40
2.2. Effets de pH .....	41
3. Adsorption du colorant par la bentonite modifiée .....	42
3.1. Cinétique d'adsorption du colorant .....	42
3.2. Effets de pH .....	43
4. Adsorption du colorant Rouge Telon par la bentonite activée .....	43
4.1. Cinétique d'adsorption .....	43
4.2. Modèle cinétique .....	45
4.3. Effet de la concentration initiale .....	47

4.4. Les isothermes d'adsorption .....	48
a- Modèle de Langmuir .....	48
b- Modèle de Freundlich .....	48
4.5. Effet de la masse .....	49
4.6. Effet du pH initial de la phase aqueuse .....	50
4.7. Effet de la température .....	50
4.7.1. Détermination des paramètres thermodynamiques .....	51
5. Comparaison entre l'adsorption du rouge par la bentonite sodique, modifiée et activée .....	52
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>54</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>56</b>



***INTRODUCTION***

## **INTRODUCTION GENERALE**

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

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

De nombreux travaux sur les argiles pontées rapportent des informations sur les différentes méthodes de synthèse et de caractérisation texturales. A cause de leur grande performance et surtout de leurs stabilités thermiques, de nombreux laboratoires de recherche de différents horizons et de différentes spécialités se sont intéressés aux différentes méthodes de préparation des argiles pontées et surtout leurs utilisations.

L'objectif du sujet proposé, s'inscrit dans ce cadre et aura pour centre d'intérêt principal la préparation et l'application de nouvelles bentonites modifiées. Le travail sera articulé autour de deux grandes parties :

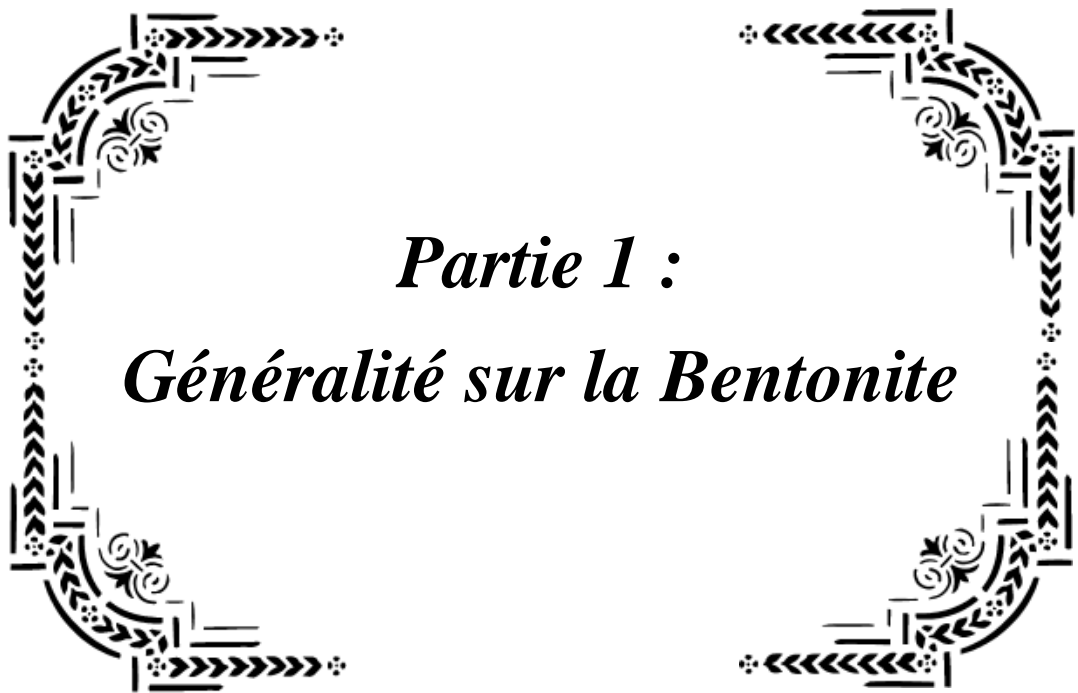
➤ La première partie concerne la préparation d'une nouvelle bentonite modifiée par intercalation d'un sel organique (phosphonium) dans l'espace interfeuille de la bentonite.

➤ La deuxième partie du travail concernera l'adsorption d'un colorant anionique (Rouge Telon) par les bentonites suivantes :

- Bentonite sodique,
- Bentonite modifiée par le sel de diphosphonium : para - TPhPMB,
- Bentonite modifiée par l'acide (HCl).



*PARTIE*  
*THEORIQUE*



*Partie 1 :*  
*Généralité sur la Bentonite*

### **1. Introduction**

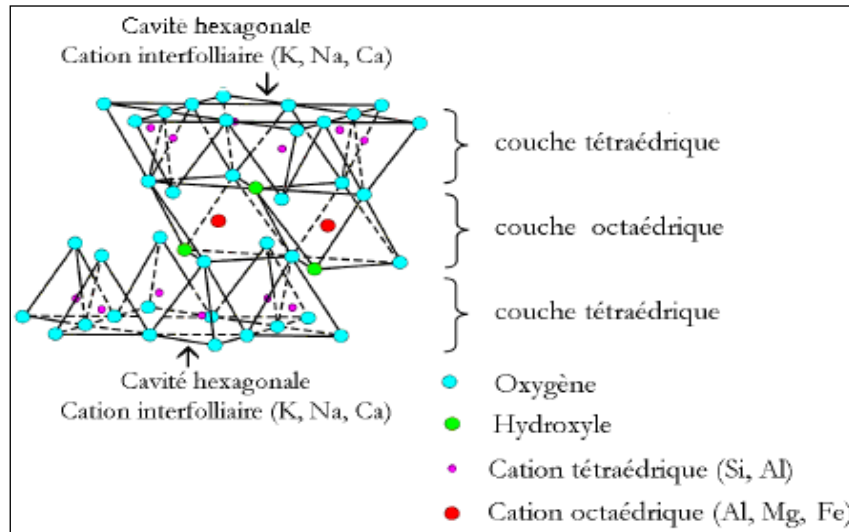
En règle générale, la bentonite est une substance minérale composée principalement de montmorillonite. Dans leur état naturel, la plupart des gisements de bentonite sont hétérogènes; ils sont constitués de montmorillonites mélangées ou interstratifiées avec l'illite et/ou la kaolinite et d'autres impuretés [1]. La bentonite est largement utilisée dans de nombreux secteurs industriels (forages pétroliers, fonderies, comme charge industrielle, dans les opérations d'adsorption, pharmacie, cosmétique, génie civil, agroalimentaire...) [2].

Dans ce chapitre nous présentons, une revue bibliographique sur la structure et les propriétés de la bentonite.

### **2. Les matériaux argileux**

Les argiles sont des phyllosilicates avec des feuillets infinis bidimensionnels constitués de tétraèdres de  $\text{SiO}_4$ . Les feuillets octaèdres d'oxydes métalliques sont condensés avec des tétraédriques dans un rapport 2:1 ou 1:1. Les phyllosilicates peuvent également être appelés silicates lamellaires [3]. (La figure 1) montre comment les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques. L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions  $\text{O}^{2-}$  et  $\text{OH}^-$  [4]. Ces anions occupent les sommets d'assemblages tétraédriques  $\text{O}^{2-}$  et octaédriques ( $\text{O}^{2-}$  et  $\text{OH}^-$ ). Des cations de différentes tailles ( $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ ) se logent dans les cavités de ces unités structurales élémentaires en position tétraédrique ou octaédrique. Ces éléments sont disposés selon un plan afin de créer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. La couche octaédrique est appelée dioctaédrique, lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par  $\text{Al}^{3+}$  (ou un autre ion métallique trivalent). Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle trioctaédrique.

Par ailleurs, Des substitutions isomorphiques peuvent également se produire dans les couches tétraédriques ( $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) et/ou octaédriques ( $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+$ ). Ces substitutions créent un déficit de charge qui est compensé par des cations compensateurs à l'extérieur du feuillet.



**Fig. 1.** Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1.

### 3. Classification des argiles

La classification des argiles est basée sur des notions structurales : le nombre de couches octaédriques et tétraédriques. Il existe différentes classifications des argiles, la plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. Elles sont classées en quatre groupes [5] :

#### a) Les minéraux de type 1/1(ou T-O) :

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

#### b) les minéraux de type 2/1(ou T-O-T) :

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

#### c) les minéraux de type 2/1(ou T-O-T-O) :

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

#### d) Minéraux interstratifiés :

Les minéraux interstratifiés sont formés d'empilements réguliers ou irréguliers de feuillets de deux types différents. Ainsi, lorsque l'un des feuillets est de type smectites, le

comportement s'avérera gonflant. C'est le cas de la montmorillonite-kaolinite, la saponite-chlorite, la montmorillonite-micas, et l'illite --montmorillonite.

### **4. Structure et propriétés de la Bentonite**

#### **4.1. Origine de la bentonite**

La néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe de smectite, est causée par l'altération et la transformation hydrothermale des cendres des tufs volcaniques riches en verre. Le nom de bentonite vient du gisement situé près de Fort Benton dans le Wyoming, aux États-Unis. Plus de 75 % de la montmorillonite est présente dans elle. Elle a été découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon dans le département de Vienne en France [6-8]. L'Oranie (ouest de l'Algérie) abrite les gisements de bentonite les plus importants économiquement en Algérie. Les réserves de la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) sont estimées à un million de tonnes, tandis que celle de Mostaganem (M'zila) est estimée à deux millions de tonnes.

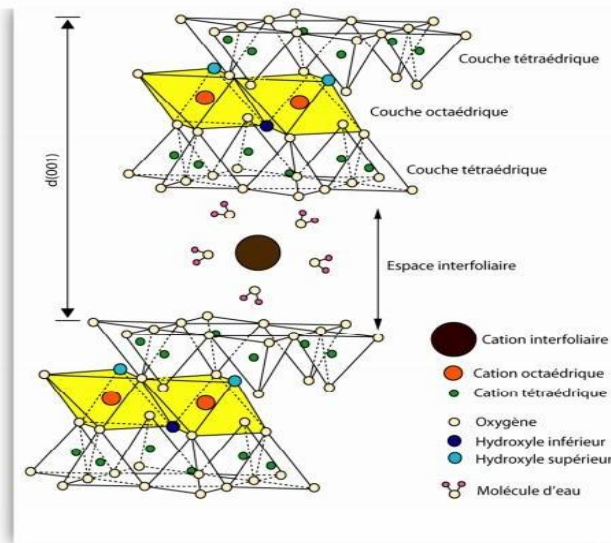
#### **4.2. Classification de la Bentonite**

Il existe deux types de la Bentonite :

- La Na-bentonite, également connue sous le nom de bentonite sodique ou à base de sodium, C'est une bentonite où le sodium est le cation échangeable majoritaire. Ils ont une forte capacité de gonflement et d'adsorption.
- La bentonite calcique, également connue sous le nom de Ca-bentonite, est une roche où le calcium est le cation échangeable majoritaire. Elles ont un pouvoir de gonflement et d'adsorption plus élevé que les bentonites à sodium [9].

#### **4.3. Structure et composition de la bentonite**

La bentonite est une roche argileuse, friable, tendre et onctueuse au toucher. Sa teinte est influencée par les composés minéraux et les impuretés qui y sont étroitement liés, tels que la matière organique et les oxydes des métaux. Elle peut être de couleur blanche ou grise. La Bentonite se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement [6,7,10]. Elle est principalement composée par un minéral argileux appelé montmorillonite.



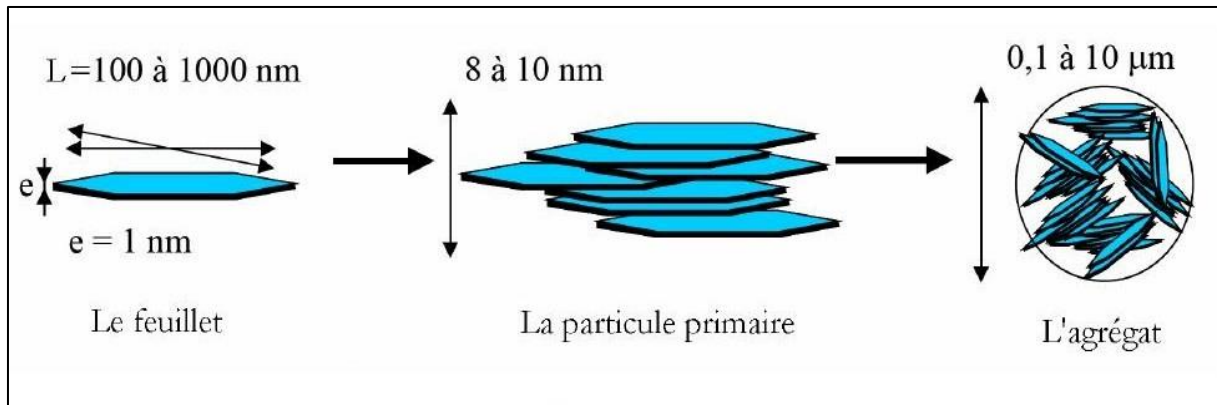
**Fig. 2.** La structure d'une montmorillonite (d'après Grim,1968).

### **La montmorillonite**

De nombreuses recherches ont été menées sur la création des structures de la Montmorillonite. La montmorillonite fait partie du groupe des smectites et se distingue par un feuillet à 3 couches : tétraédrique, octaédrique et tétraédrique (2:1) d'une épaisseur de 10 Å avec des substitutions au sein de la couche octaédrique où  $Al^{3+}$  est remplacé par  $Mg^{2+}$ . La Montmorillonite est constituée de deux couches de silicium tétraédrique et d'une couche centrale d'aluminium octaédrique. Ces couches sont disposées de telles sortes que les atomes d'oxygènes des sommets de chaque tétraèdre de silicium et un des plans d'hydroxyles de la couche octaédrique se situent dans un même plan. Les sommets des tétraèdres sont formés par quatre atomes d'oxygène reliés à l'atome de silicium central ainsi qu'aux atomes d'oxygènes des octaèdres par liaisons covalentes. Les octaèdres ont par contre leurs sommets occupés par quatre atomes d'oxygènes et deux hydroxyles reliés à l'atome d'aluminium central par liaisons de coordinance. Les hydroxyles de la couche octaédrique sont placés directement en dessous des cavités Hexagonales de réseau d'oxygène de couches tétraédriques [11]. La capacité d'échange cationique (CEC) élevée varie de 100 à 130 meq/100g d'argile calcinée à 900°C [6]. La terre décolorante est l'une des argiles les plus célèbres de cette famille. Bien qu'elle ne soit jamais pure à l'état naturel, elle est souvent accompagnée d'impuretés minérales telles que le quartz, la muscovite et la calcite, et au moins 75 % de cette argile est connue sous le nom commercial de bentonite.

#### 4.4. Microstructure de la bentonite

Les montmorillonites ont la particularité de présenter différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation proposée par Le Pluart [12]. Les trois différents "objets" caractéristiques de cette structure multi-échelle sont présentés sur la figure



**Fig. 3.** Structure multi-échelle de la montmorillonite.

##### a) Le feuillet

La nature minéralogique, les propriétés physico-chimiques et le comportement macroscopique des argiles sont définis par les feuillets, qui sont les unités de base de la structure. Chaque feuillet est lui-même formé de la superposition de deux ou trois couches cristallisées, dans lesquelles les atomes sont répartis de manière régulière.

Il ressemble à un disque ou à une plaquette avec une épaisseur d'environ un nanomètre et des dimensions latérales d'ordre du micron [13]. L'interfeuillet est constitué d'eau assurant la liaison électrochimique entre les feuillets. L'épaisseur totale du feuillet et de l'espace interfeuillet associé est d'environ  $14 \text{ \AA}$  [14].

##### b) La particule primaire

Elle est composée de cinq à dix feuillets empilés qui sont maintenus par des forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets. Elle mesure généralement 8 à 10 nanomètres. La taille des particules est presque constante, c'est-à-dire que lorsque la montmorillonite est gonflée, l'espace interfoliaire est augmenté et il y a moins de feuillets dans une particule [13].

### **c) L'agrégat**

Il s'agit d'un groupe de particules primaires qui sont orientées dans tous les directions. Les agrégats ont une taille comprise entre 0,1 et 10 microns. La montmorillonite est capable de se gonfler grâce aux niveaux de porosité développés par cette structure à multi-échelle.

L'adsorption de l'eau se produit à différents niveaux, notamment grâce à l'hydratation des cations compensateurs mais aussi par capillarité au sein des galeries et des porosités interparticulaires et inter agrégats [13].

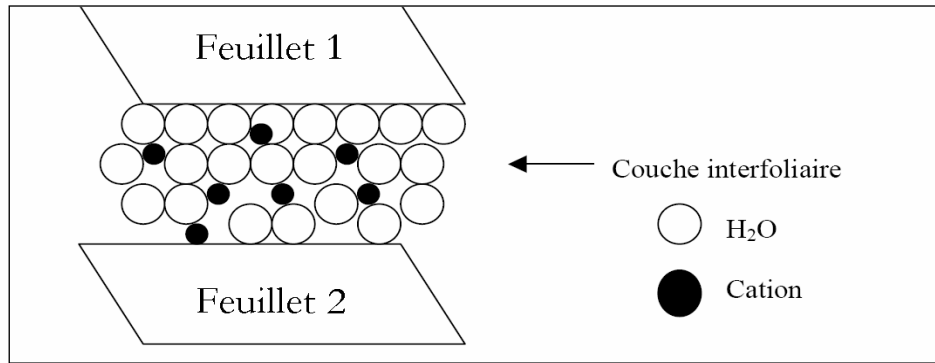
### **4.5. Propriétés de la montmorillonite**

La charge négative à la surface des feuillets est due aux substitutions isomorphiques dans la partie cristalline de la montmorillonite. La montmorillonite peut échanger des cations (capacité d'échange cationique, CEC) et adsorber des molécules d'eau grâce à cette charge permanente.

La grande surface spécifique, le coût modéré et l'état colloïdal de la montmorillonite ne sont que quelques-unes des caractéristiques intéressantes de ce matériau.

#### **a). Capacité d'échange cationique (CEC)**

La montmorillonite possède la capacité d'échange cationique, c'est-à-dire qu'elle peut échanger des cations par d'autres cations présents dans une solution. Marshall en 1935 a démontré que la structure réticulaire de la montmorillonite joue un rôle important dans sa capacité d'échange [15]. Les unités réticulaires des pyrophyllites sont empilées les unes sur les autres sans possibilité d'échange. Cependant, lorsque ces unités sont séparées par des espaces plus ou moins larges contenant de l'eau et des cations échangeables, le phénomène devient possible (figure 4). La taille des particules, les liaisons rompues et les défauts ont un impact significatif sur la capacité d'adsorption de la surface de la montmorillonite. Avec la diminution de la grandeur des particules, cette capacité augmente. La capacité d'échange interne est plus intrigante car elle reflète le déficit de charge dans la structure des feuillets et la capacité d'adsorption des argiles. La capacité d'échange est la somme du nombre d'ions absorbés entre les feuillets de la structure de l'argile et ceux adsorbés sur la surface externe [16]. Dans la plupart des cas, cette capacité se situe entre 70 et 160 meq/100 g. En raison de la grande surface de la montmorillonite, les cations des métaux lourds, des cations organiques et certains hydrocarbures peuvent être fixés avec grande efficacité [17].



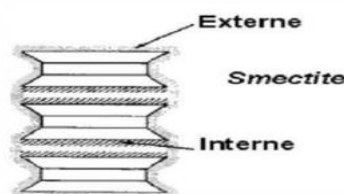
**Fig. 4.** Représentation de la couche interfoliaire dans le cas de cations hydratés.

### **b). Capacité de gonflement**

La principale cause du gonflement des montmorillonites est généralement admise que l'absorption de l'eau par la structure moléculaire entre les feuillets s'écartant les uns des autres. L'adsorption de l'eau est une réaction exothermique impliquant l'hydratation des cations échangeables et la formation de liaisons d'hydrogène entre les molécules d'eau et les groupements hydroxyles de la montmorillonite [18]. Elle peut être activée et réversible par l'ajout de soude ou de phosphate soluble [19].

### **c). La surface spécifique**

Les argiles ont une surface considérable par rapport au volume des particules en raison de leur taille fine [20]. Au fur et à mesure que le diamètre diminue, la surface relative augmente. Les argiles ont une surface plus grande que les minéraux de la même taille mais de forme différente. La surface interne et externe des argiles contrôle principalement leurs propriétés. La surface totale comprend la surface externe, qui se trouve entre les particules argileuses et la surface interne, représente l'espace interfoliaire [21]. Les montmorillonites ont une surface spécifique considérable en plus d'une anisotropie élevée. Cela nécessite une modification chimique de la montmorillonite pour transformer son essence hydrophile en une essence organophile. L'aptitude à gonfler les montmorillonites facilite cette modification [17].



**Fig. 5.** Surface externe et interne d'une particule argileuse (smectite).

### **d). Colloïdalité**

Les charges négatives présentes à la surface des particules provoquent des forces répulsives entre les grains argileux, ce qui empêche les particules de se réunir en agrégats, ce qui garantit la stabilité de la suspension. Dans le cas de la montmorillonite, la charge négative est créée par un noyau argileux entouré d'ions  $O^{2-}$  et  $OH^-$  fortement lié, autour duquel gravite un nuage d'ions positifs assurant la neutralisation du système ( $H^+$  et cations échangeables). Les grains qui ont une charge négative en périphérie se décomposent et provoquent une défloculation qui crée des suspensions stables. En revanche, les particules se regroupent et il y a un phénomène de floculation qui conduit à la formation de suspensions instables. Les propriétés colloïdales sont d'une grande importance pour les procédés de purification des argiles car elles permettent l'élimination par sédimentation d'impuretés non argileuses de densité élevée [17].

### **5. Utilisations de la bentonite**

L'obtention des bentonites nécessite plusieurs étapes : l'extraction du matériau, le concassage, et le traitement.

Une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que des propriétés rhéologiques spécifiques (thixotropie), caractérisent les bentonites.

Elles ont de ce fait de larges applications toujours plus nombreuses et dans divers domaines. La majorité de la bentonite produite dans le monde est utilisée pour épaissir les fluides de forage, dans l'industrie de la fonderie et comme liant du sable de moulage. Mais elle est également utilisée dans l'industrie du papier, des produits cosmétiques et pharmaceutiques et dans le traitement des eaux polluées, en particulier celles contenant des colorants.

Cependant, les bentonites brutes doivent être préparées pour répondre aux exigences de leur utilisation (activation) pour de nombreuses applications techniques [22].



*Partie 2 :*

*Les colorants*

### 1. Définition d'un colorant

On appelle colorant toute substance colorée ou non qui, mise au contact de façon appropriée avec un support (se fixe ou se dissout dans ce dernier de façon durable, en lui conférant une nouvelle propriété : la couleur) [23].

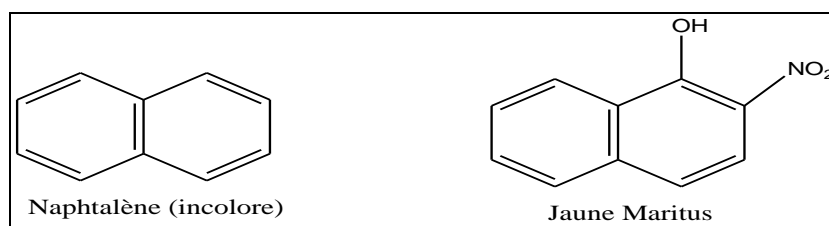
Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore, La relation entre la longueur d'onde et la couleur transmise est donnée dans le (Tableau 1) [24].

**Tableau 1 :** Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise.

$\lambda$ longueur d'onde absorbée (Å)	Couleur observe (transmise)
4000 (violet)	Jaune verdâtre
4250 (bleu nuit)	Jaune
4500 (bleu)	Orange
4900 (bleu vert)	Rouge
5100 (vert)	Pourpre
5300 (jaune vert)	Violet
5500 (jaune)	Bleu nuit
5900 (orange)	Bleu

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

Les colorants doivent pouvoir pénétrer dans la matière à colorer et s'y fixer durablement. Les radicaux chimiques (les auxochromes) fixent avec efficacité le colorant souhaité sur le support. Ces radicaux sont issus des groupements NH<sub>2</sub>, OH, COOH, SO<sub>3</sub>H. L'addition d'un groupe auxochrome à certains composés incolores peut leur apporter de la couleur (Fig. 6). Pour qu'un composé soit un colorant, il est nécessaire que ses molécules possèdent des groupes chromophores [25].



**Fig. 6.** Structure du Naphtalène et du Jaune Maritus.

## 2. Histoire des colorants

Depuis des siècles, l'histoire du textile et de la couleur est étroitement liée. La production exponentielle de textiles à amener les hommes à se pencher sur le développement de nouvelles couleurs et de teintures. La mise au point de colorants plus vifs et plus résistants à fait l'objet de quêtes assidues, et a donné naissance à des échanges commerciaux majeurs surtout après leur synthétisation. Dans l'Égypte antique par exemple, de nombreux pigments ont été retrouvés dans des lieux historiques. Ces pigments ont aidé à apporter de la couleur aux hiéroglyphes, ces derniers sont issus de sources diverses car cela dépendait fortement de la teinture voulue. Pour l'ancienne Égypte, les couleurs les plus présentes dans leurs œuvres murales sont (le bleu, le vert, le jaune, le rouge, le noir et le blanc). Pour le vert les pigments sont (le plus souvent de la malachite), le bleu (silicate de cuivre et de calcium obtenu artificiellement par cuisson), le rouge (l'oxyde de fer anhydre très présent dans les oasis et a tell el Amarna), le jaune (oxyde de fer plus ou moins hydraté), le blanc (obtenu a partir de calcaire broyé ou de plâtre issu de la cuisson du gypse), le noir (obtenu grâce au charbon de bois et à la suie) [26].

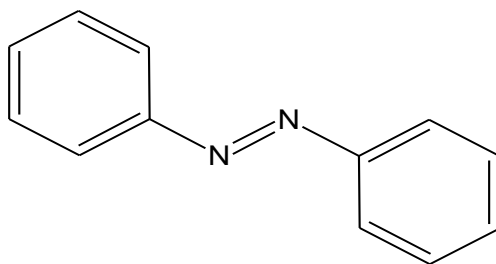
## 3. Classification des colorants

Le principe de classification est généralement appliqué aux industries de textiles, cela est basé sur leurs structures chimiques et sur leurs méthodes et domaines d'utilisations (textile, papeterie, bois ou matières plastiques).

### 3.1 Les Colorants azoïques :

Les colorants azoïques sont des composés aromatiques, contenant un groupement azoïque (-N=N-) ou plus (colorants diazoïques, triazoïques..polyazoïques), constituant la plus large classe des colorants synthétiques utilisés dans les applications commerciales. En 1994, la production mondiale en colorants a dépassé 1 million de tonnes, dans laquelle plus de 50% sont

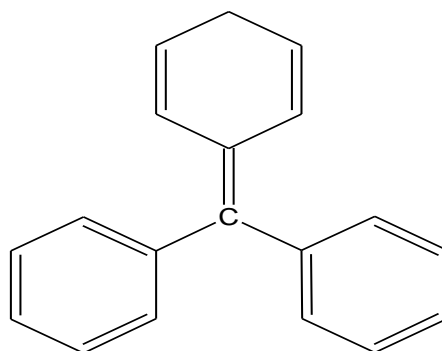
azoïques. Ces derniers, trouvent plusieurs applications dans différents domaines : textile, alimentaire, cosmétique, papetière etc... [27]. (Fig. 7)



**Fig. 7.** Structure moléculaire d'un colorant azoïque [28].

### 3.2. Les colorants triphénylméthanés :

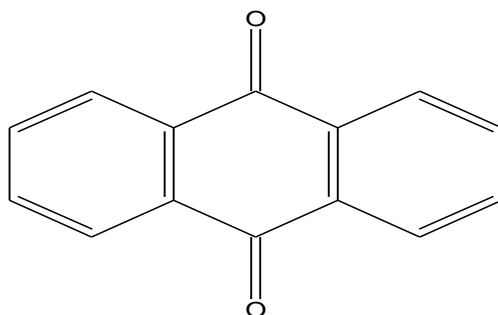
Les colorants triphénylméthanés dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur : biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille [29].



**Fig. 8.** Structure de colorant triphénylméthane.

### 3.3. Les colorants anthraquinoniques :

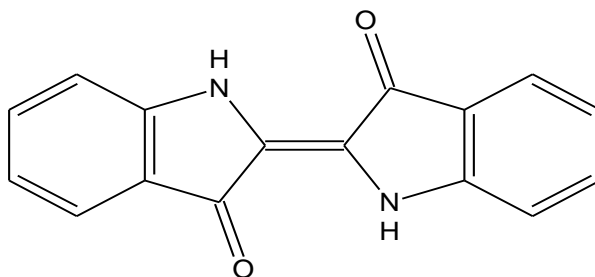
Sont d'un point de vue commercial les plus importants après les colorants azoïques. Leurs formules générales dérivées de l'anthracène montrent que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino [30].



**Fig. 9.** Structure de colorant anthraquinonique

### 3.4. Les colorants indigoïdes :

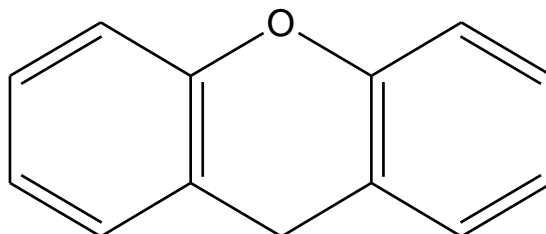
Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ces colorants peuvent être utilisés comme additifs dans les produits pharmaceutiques ainsi que dans les diagnostics médicaux [31].



**Fig. 10.** Structure de colorant indigoïde.

### 3.5. Les colorants xanthènes :

Sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [29].

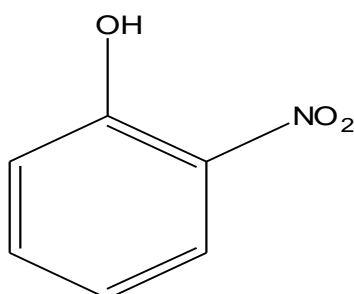


**Fig. 11.** Structure de colorant xanthène.

### 3.6. Les colorants nitrés et nitrosés :

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré

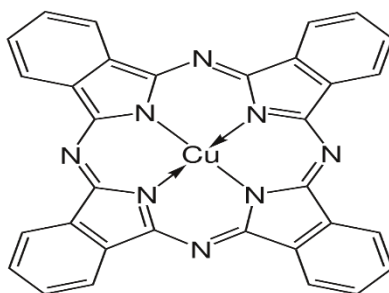
lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) [32].



**Fig. 12.** Structure de colorant nitré et nitrosé.

### 3.7. Les phtalocyanines :

Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [29].



**Fig. 13.** Structure de colorant Phtalocyanine.

### 4. Utilisations des colorants :

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques-unes essentielles :

- Pigments (industrie des matières plastiques).
- Encre, papier (imprimerie).
- Colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire).
- Pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment).
- Colorants capillaires (industrie des cosmétiques).
- Colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique).
- Carburants et huiles (industrie automobile etc....).
- Colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, colorants textiles à usage médical etc... [33].

## **5. Impact des colorants sur l'environnement et la santé :**

L'utilisation des colorants peut entraîner des dangers soit sur l'environnement ou bien sur l'être humain.

### **5.1 L'environnement :**

**a). Eutrophisation :** Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

**b). Couleur, turbidité, odeur :** L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott et al ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de  $5 \cdot 10^{-6}$  g L<sup>-1</sup>. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques [30].

### **5.2 La santé :**

Les colorants sont dangereux pour la santé humaine, ils peuvent être :

- Mutagènes.
- Génotoxiques.
- Entraîner des cancers de la thyroïde.
- Entraîner des tumeurs des glandes surrénales.
- Contenir des substances cancérigènes.
- Avoir des actions sur le système nerveux central.
- Inhibition ou déficit de certaines enzymes.
- Augmentation de la perméabilité intestinale [34].

## **6. Procédés d'élimination**

Des colorants L'utilisation intense et irrationnelle des colorants et l'énorme risque que représente pour la qualité de l'environnement et pour la santé humaine, ont été à l'origine de plusieurs travaux visant l'élimination de ces polluants. Des procédés biologique, physique et chimique ont été développés pour éradiquer ces colorants des milieux aquatiques. (Tableau 2)

**Tableau 2 :** Les différentes techniques de traitement des rejets textiles

Technique de traitement des rejets textiles		
Procédé physique	Adsorption	- Charbon actif - Zéolithe - Fibres
	Techniques membranaires	-Microfiltration -Ultrafiltration -Nanofiltration -Osmose
Procédé chimique	Hydrogénation catalytique	NaHPO <sub>4</sub> 2H <sub>2</sub> O
	Techniques d'oxydation avancées	-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -ozonation -photocatalyse
Procédé physicochimique	Coagulation-floculation Electrocoagulation	
Procédé biologique	Traitement anaérobie	
	Traitement aérobie	-RDS -RMS



*Partie 3 :*  
*L'adsorption*

### **1. Généralités sur l'adsorption**

L'adsorption est définie comme la fixation des atomes ou des molécules sur la surface d'un solide par des forces d'interaction faible de type Van Der Waals. C'est un phénomène physico-chimique interfacial et réversible. Elle est utilisée pour extraire un soluté d'un solvant liquide ou gazeux. Le solide qui subit l'adsorption est appelé solide adsorbant, ou simplement adsorbant, et le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé adsorbat. La capacité d'adsorption est directement liée au nombre de sites chargés par unité de surface de l'adsorbant.

En général, l'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit avec un dégagement de chaleur, ce qui peut échauffer le solide et réduire les quantités adsorbées [35]. Les chaleurs d'adsorption d'un système peuvent être mesurées par des méthodes calorimétriques ou estimées en utilisant l'isotherme d'adsorption à différentes températures pour déterminer son exothermicité. Ce phénomène spontané résulte de la présence de forces physiques ou chimiques non compensées à la surface du solide. La chimisorption et la physisorption sont les deux types d'adsorption qui sont entraînés par ces forces.

### **2. Types d'adsorption**

#### **a) L'adsorption physique**

La plupart des procédures d'adsorption séparatives sont basées sur l'adsorption physique, également connue sous le nom d'adsorption physique ou physisorption.

L'adsorption physique est un phénomène réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température) qui résulte de l'attraction entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les substances adsorbées. Ces forces attractives sont de nature physique, y compris les forces de Van Der Waals [36], qui sont des énergies faibles d'environ 2 à 10 K cal/mol. La condensation de molécules sur la surface du solide est la principale cause de ce phénomène, qui est favorisée par une baisse de la température. La diffusion est rapide et souvent limitée par des phénomènes de diffusion, ce qui entraîne la formation de multiples couches. La première couche est liée aux interactions adsorbat/adsorbant, tandis que les couches suivantes sont liées aux interactions adsorbat/adsorbant. La structure moléculaire n'est pas modifiée lors de ce processus d'adsorption.

### b) L'adsorption chimique

L'adsorption chimique, également appelée chimisorption, est une forme d'adsorption irréversible, lente et très précise qui modifie les molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une seule couche. Ce type d'adsorption lie directement les molécules au solide [37], par une forte liaison chimique de type covalente, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation. L'énergie d'adsorption est plus forte que l'adsorption physique à 40 à 200 KJ/mol [38]. Ce type d'adsorption participe aux réactions catalytiques hétérogènes.

Les principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique sont résumées dans le tableau ci-dessous.

**Tableau 3** : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [39].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption Chimique
<b>Types de liaison</b>	Liaison de Van der Waals	Liaison chimique
<b>Température du Processus</b>	Relativement faible comparée à T d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
<b>Individualité des Molécules</b>	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
<b>Désorption</b>	Facile	Difficile
<b>Cinétique</b>	Rapide, indépendante de T	Très lente
<b>Chaleur d'adsorption</b>	Inférieur à 10 kcal/mole	Supérieur à 10 kcal/mole
<b>Energies de liaison</b>	0 et 40 KJ/mol	> 40 KJ/mol
<b>Etat de surface</b>	Adsorption en plusieurs couches possible	Adsorption en monocouche

### 3. Calcul des quantités adsorbées

Les quantités de produit fixées peuvent être déterminées grâce à un calcul relativement simple. La quantité de produit adsorbée exprimée en (µmoles, µg ou mg) de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante :

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

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

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

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

$V$  : volume de l'adsorbant (L)

$m$  : masse de l'adsorbant (g)

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

#### 4. Cinétique d'adsorption

Pour étudier la cinétique d'adsorption, on détermine la capacité de fixation ( $q_t$ ) en fonction du temps. L'équilibre d'adsorption est pratiquement atteint après un certain temps de contact adsorbant-adsorbant. La constante de vitesse est déduite à partir du modèle établi par Lagergen [40]. Ce modèle mathématique a été choisi d'une part pour sa simplicité et d'autre part par son application dans le domaine d'adsorption des composés organiques sur différents adsorbants. Pour le premier ordre, la constante de vitesse d'adsorption ( $K_v$ ) est donnée par la relation suivante :

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

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

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

Avec ;  $q_e$  : quantité d'adsorbât par gramme d'adsorbant à l'équilibre ( $\text{mg}/\text{g}$ )

$q_t$  : quantité d'adsorbât par gramme d'adsorbant à un temps  $t$  ( $\text{mg}/\text{g}$ )

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

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

$t$  : temps de contact (min)

### 5. Thermodynamique d'adsorption

L'adsorption est toujours suivie d'un processus thermique [41], soit exothermique soit endothermique. Le principal critère qui permet de distinguer la chimisorption de la physisorption est la mesure de la chaleur d'adsorption. La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. La chaleur d'adsorption ( $\Delta H$ ) est donnée par la relation de Van Thoff :

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

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

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

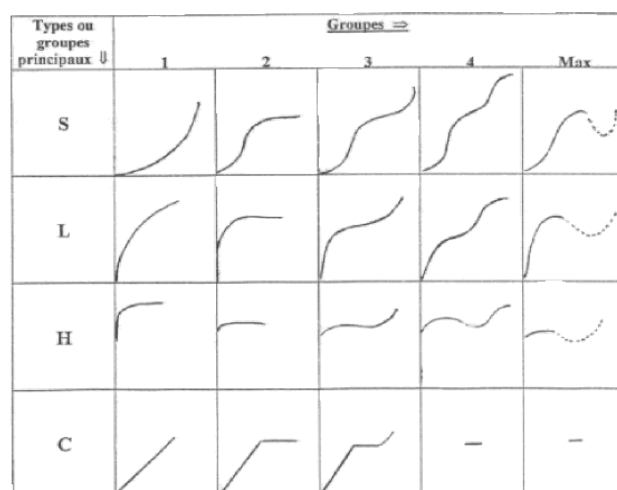
$C_0$  : concentration initiale de l'adsorbât,

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

$T$  : température absolue (K).

### 6. Classification des isothermes

Les isothermes d'adsorption des corps peu solubles sont classées par Giles et collaborateurs [42] en quatre types principaux (S, L, H et C), chaque type est subdivisé en quatre groupes (1, 2, 3 et 4) (Fig. 10).



**Fig. 14.** Principaux types d'adsorption

Les courbes du type S sont rencontrées Lorsque les molécules du soluté se fixent au solide par un seul groupement, l'adsorption du solvant est favorable. Lorsque le solvant et le soluté sont en concurrence pour occuper les sites d'adsorption, un tel arrangement est favorisé. Dans ce cas, les molécules sont tassées verticalement. Une affinité variable de l'adsorbant par rapport à la substance adsorbée est représentée par l'isotherme en S.

Les courbes du type L s'obtiennent lorsque l'adsorption du solvant est faible et que les molécules sont orientées à plat plutôt que verticalement.

Les courbes du type H s'obtiennent lorsque le soluté est chimisorbé. Ils sont également présents dans certaines situations impliquant l'échange d'ions et l'adsorption des macromolécules. L'affinité initiale est particulièrement forte dans ce cas.

Les courbes du type C s'obtiennent lorsque les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant.

## **7. Modélisation de l'adsorption**

### **a) Modèle de Freundlich**

Il s'agit d'une équation qui est souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface d'un adsorbant [43]. Elle se présente sous

la forme :

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

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

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

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

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

**b) Modèle de Langmuir**

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

- l'espèce adsorbée est située sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée).
- chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée [43].
- l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées).

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

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

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

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

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

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

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

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



*PARTIE*  
*PRATIQUE*

## **Partie Expérimentale**

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

### **I. Synthèse du sel de diphosphonium**

#### **1. Les réactifs utilisés pour la synthèse**

1)  $\alpha$ - $\alpha'$ -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) triphenylphosphine ( $C_{18}H_{15}P$ ),

Point de fusion : 79 à 81°C ; Masse molaire : 262,29g/mole

#### **2. Mode opératoire général**

La procédure générale pour la synthèse des différents sels de diphosphonium consiste à faire réagir sous reflux le bis- (chlorométhyle) benzène avec la triphenylphosphine ou bien la tributylphosphine avec un rapport molaire égal à (1:2) respectivement. Le solvant utilisé est le diméthylformamide (DMF). Dans les conditions de chauffage classique, le mélange est chauffé sous agitation à une température de 120°C pendant 6 h sous atmosphère inerte ( $N_2$ ). Dans les conditions d'irradiations micro-ondes, les réactions durent 5 à 10 minutes sous une puissance de 50 W (la température atteint 120°C).

#### **3. Technique d'analyse du sel organique**

- **RMN  $^1H$  et  $^{13}C$**  : Les spectres de RMN  $^1H$  et  $^{13}C$  ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Bruker PDX250. Les échantillons ont été analysés dans le chloroforme deutéré ( $CDCl_3$ ) ou l'eau deutérée ( $D_2O$ ) avec comme référence interne le tétraméthylsilane (TMS). Les déplacements chimiques sont donnés en (ppm).

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

### **II. Caractérisation des Organo-bentonite**

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

**DRX :**

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

**IRTF :**

Les spectres d'absorption infrarouge ont été effectués par un spectrophotomètre Perkin-Elmer Spectrum one équipé d'un accessoire ATR. Les bandes d'absorption sont exprimées en (cm<sup>-1</sup>).

**ATG :**

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

**BET :**

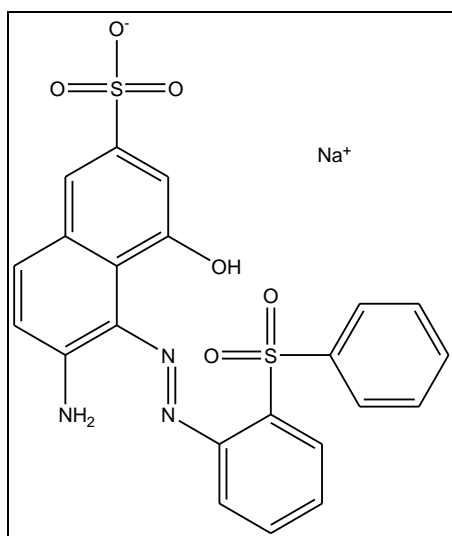
Les analyses texturales des bentonites ont été effectuées grâce à un appareil Micromeritics ASAP 2000.

**III. Etude de l'adsorption des colorants textiles sur les argiles**

**1. Colorant textile utilisé**

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

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



Formule brute : C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>N<sub>3</sub>NaO<sub>6</sub>S<sub>2</sub>

Masse molaire : 505,5 g/mole

Etat physique : poudre rouge

Solubilité dans l'eau : 20 g/L à 20°C

### **2. Réalisation des adsorptions**

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

#### **2.1. Principe :**

Le colorant est un composé anionique (chargé négativement), très soluble dans l'eau et qui contient des groupements réactifs capables de former des liaisons covalentes avec les fibres textiles [44]. En raison de la charge négative du colorant anionique, il est nécessaire de modifier la surface des argiles naturelles par un surfactant cationique pour avoir une bonne adsorption de ce colorant.

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

L'introduction du cation organique change la surface de l'argile et lui donne un caractère hydrophobe et organophile. En conséquence, la capacité d'adsorption de l'argile modifiée augmente considérablement, ce qui permet son utilisation dans l'adsorption des colorants réactifs [45-47].

#### **2.2. La cinétique d'adsorption :**

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

#### **2.3. Dosage des solutions**

La solution mère en colorant rouge Telon (1000 ppm) a été préparée par dissolution de 0.1g dans 100 ml d'eau distillée. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées. Les expériences sont réalisées dans des erlenmeyer de 100 ml à température ambiante. Une masse de bentonite est ajoutée à la solution contenant le colorant (100mg/L) et de volume 50 ml. Les mélanges obtenus, sont agitée avec une vitesse de 700 tour/min.

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

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

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

## **Partie 1 : Préparations des bentonites**

### **I. Préparation de la bentonite sodique**

#### **1. Prélèvement des échantillons**

Nous avons prélevé un échantillon de 10 kg au niveau du gisement bentonitique de Hammam Boughrara (carrière Roussel).

#### **2. Concassage, Séchage et broyage**

L'échantillon prélevé a été soumis aux opérations unitaires suivantes :

- Concassage des roches de bentonite en morceaux par à un mortier,
- Séchage dans l'étuve pendant 24 h ( $T = 65^{\circ}\text{C}$ ),
- Broyage des morceaux de bentonite dans un broyeur à boulets,
- Tamisage de la poudre de bentonite (Tamis de  $75\mu\text{m}$ ).

#### **3. Purification et sodification de la bentonite**

Pour la purification de la bentonite, 120 g de bentonite sont dispersés dans un bécher de 5 L contenant 1,5 L d'eau distillée sous agitation pendant 15 minutes. On ajoute ensuite une solution tampon (citrate de sodium 0,3 M, bicarbonate de sodium 1 M et chlorure de sodium 2 M) à  $\text{pH} = 7,3$ . Le mélange est chauffé sous agitation à une température de  $75^{\circ}\text{C}$  pendant 20 minutes. On ajoute ensuite lentement 15 g de thiosulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ). Après 15 minutes d'agitation, l'autre moitié de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  est ajoutée, soit 15 g.

Le mélange refroidi est centrifugé à 6000 tr/min pendant 15 minutes. Le culot de bentonite est lavé deux fois par  $\text{HCl}$  0,05 M (1,5 L) pendant 3 à 4 heures.

Après centrifugation, la bentonite est redispersée dans 2,5 L d'eau oxygénée ( $\text{H}_2\text{O}_2$  :10 volumes) pendant une nuit, puis chauffée à  $70^{\circ}\text{C}$  pendant 30 minutes pour éliminer la matière organique, (une quantité de  $\text{Fe}^{+2}$  pourrait être réoxydée en  $\text{Fe}^{+3}$ ).

L'échantillon ainsi purifié est lavé 3 fois par une solution  $\text{NaCl}$  (0,5 M). Par échange d'ions, on obtient la bentonite sodique. Les ions  $\text{Cl}^-$  gênants sont éliminés par lavage à l'eau permutée (3 fois). La conductivité des eaux de lavages mesurée à l'aide d'un conductimètre diminue en fonction du nombre de lavages. Un test à  $\text{AgNO}_3$  confirme l'absence des ions  $\text{Cl}^-$ .

La fraction de bentonite dont la taille des particules est inférieure à  $2\mu\text{m}$  est recueillie par sédimentation au bout de huit heures. La bentonite- $\text{Na}^+$  recueillie est séchée à  $60^{\circ}\text{C}$  à l'étuve pendant 3 jours, puis stockée pour usage ultérieur [48].

#### 4. Propriétés de bentonite brute et sodifiée

##### 4.1. Analyses chimiques

Le tableau 4 montre les résultats de l'analyse chimique des bentonites naturelle et purifiée.

**Tableau 4.** Analyses chimiques des bentonites

Oxydes	Bentonite brute (%)	Bentonite sodifiée (%)
SiO <sub>2</sub>	61,0	62,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,10	17,33
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,80	1,2
MgO	3,53	2,56
CaO	3,15	0,81
Na <sub>2</sub> O	1,50	1,59
K <sub>2</sub> O	1,60	1,50
MnO	0,04	0,04
TiO <sub>2</sub>	0,22	0,20
H <sub>2</sub> O +	10,16	12,37
Total	100,01	100,0

Les analyses chimiques des échantillons des bentonites montrent que le total alcalino-terreux après la purification atteint le même niveau qu'avant. Par contre, et contrairement dans le cas de la prépondérance persistance du calcium. On remarque aussi une diminution de la teneur en fer après purification. L'élimination des impuretés alumineuses (hydroxydes) et siliceuses (quartz) augmente sensiblement les teneurs en Al et Si (réseau argileux).

La bentonite sodifiée contient un pourcentage important de sodium comme le montre le tableau 4. Le tableau 5 montre la variation de la teneur des principaux constituants après la purification.

**Tableau 5.** Variation de la teneur des oxydes après la purification

Oxydes	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MnO	TiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>
(Δ en%)	+1,40	+1,23	-1,60	-0,97	-2,34	+0,09	-0,10	0,0	-0,02	2,21

Les bentonites de Roussel ont tendance à perdre entre 20 à 30% de leur potassium, la perte étant plus ou moins proportionnelle au taux de sable. Leur gain en eau de cristallisation est appréciable. Ces observations suggèrent une perte en feldspaths. Pour la montmorillonite pure, le rapport molaire silice sur alumine varie entre 3,2 (substitution maximale de Si<sup>4+</sup> par Al<sup>3+</sup>) et 4,8 (substitution maximale d'Al<sup>3+</sup> par Mg<sup>2+</sup>).

Donc, dans une tentative d'évaluer le degré de pureté d'une bentonite en son contenu de montmorillonite, à partir de sa composition chimique seulement, le rapport molaire silice sur

alumine peut être utile en tant qu'indice qualitatif. Le tableau 6 montre les valeurs de ce rapport pour la bentonite brute et purifiée.

**Tableau 6.** Rapport molaire silice sur alumine des bentonites

Source de l'échantillon	Etat brut	Etat purifié
Roussel	6,44	6,12

A titre comparatif, une bentonite de référence possède un rapport molaire silice/alumine moyen de 5,11.

#### **4.2. Analyses minéralogiques**

Notre bentonite brute était analysée par diffraction des rayons-X pour déterminer leur composition minéralogique.

La montmorillonite était identifiée comme étant le principal minéral présent dans l'échantillon. La présence de quartz était également identifiée d'une façon positive. Le diffractogramme révèle la présence de plusieurs autres pics de faible intensité.

Cependant, ces pics de faible intensité peuvent être groupés pour coïncider avec les diffractogrammes standards de plusieurs autres minéraux qui sont normalement rencontrés dans la bentonite tels que chlorite, illite, etc. Le tableau 7 montre les résultats de ces analyses.

**Tableau 7.** Répartition des minéraux contenus dans la bentonite

Minéraux	(%)
Montmorillonite	75 – 80
Quartz	05 - 10
Feldspaths	3 - 5
Gypse	Tr
Anhydrite	Tr
Illite	1 - 2
Carbonates	1 - 2
Biotite	1 - 2
Verre volcanique	<1
Rutile	-
Zircon	Tr
Zéolite	Tr

D'après ces résultats on note :

La bentonite que nous avons utilisée renferme un taux élevé de montmorillonite indice indiquant la pureté de la bentonite (75–80%) et une faible teneur en quartz libre (5–10%), donc elle est de meilleure qualité. La présence de verre volcanique (une roche similaire à la rhyolite avec des grains fins : sable, feldspath, biotite...) est très nuisible à la qualité de la bentonite. D'après le tableau, la bentonite de Roussel présente une teneur faible en verre volcanique....

### 4.3. Capacité d'échange des cations

La méthode 9080 (solution d'acétate d'ammonium) de l'agence de protection environnementale américaine (EPA) a été utilisée pour la détermination de la capacité d'échange des cations de la bentonite brute.

Comme base de comparaison, un échantillon de bentonite API a également été testé. Le tableau 8 montre les résultats obtenus pour la capacité totale d'échange des cations ainsi que pour le dosage des différents cations échangeables et/ou de sels solubles.

**Tableau 8.** Capacité d'échange cationique et dosage des cations

Echs.	CEC méq/100g	Na méq/100g	Ca méq/100g	Mg méq/100g	Total cations méq/100g
Roussel	67,5	21,3	12,5	15,5	49,3
Bentonite API	47,5	32,5	7,2	11,3	51

D'après les résultats on remarque que le total des cations en solution de notre bentonite est moindre que la CEC. Cet écart pourrait s'expliquer, du moins en partie, par la présence d'hydrogène échangeable.

L'analyse des résultats obtenus pour la bentonite API indique que 68% des sites échangeables sont occupés par le sodium. Pour la bentonite de Roussel le sodium occupe environ 31% des sites échangeables. Donc, la bentonite de Roussel peut être activée à la soude.

### 4.4. Analyses BET (Surface spécifique)

La valeur de la surface spécifique mesurée pour l'échantillon montre que la surface spécifique de la bentonite de Roussel est très importante (tableau 9) [48].

**Tableau 9.** Surface spécifique des bentonites

Bentonite naturelle (m <sup>2</sup> /g)	Bentonite-Na <sup>+</sup> (m <sup>2</sup> /g)
47,20	88,88

## II. Préparations des bentonites intercalées par des sels de diphosphonium

### 1. Synthèses du sel de diphosphonium

Les sels de phosphonium sont des composés organiques couramment utilisés comme précurseurs des réactifs de Wittig dans les synthèses organiques, comme des catalyseurs très stables thermiquement dans les réactions chimiques, comme réactifs ou comme liquides

ioniques. Ces sels de phosphonium peuvent être obtenus par quaternisation d'une phosphine avec un halogène organique [49].

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

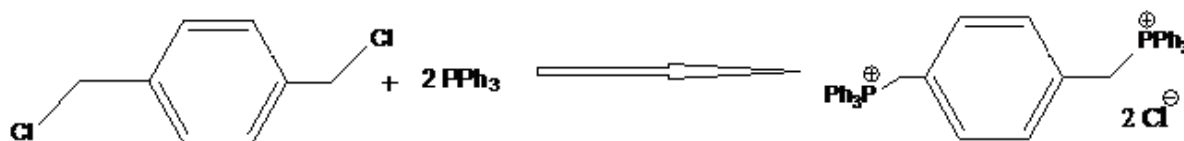
### 1.1. Mode opératoire

#### - Synthèse du sel de di-chlorure phénylène bis-(méthylène) bis-(triphénylphosphonium)

On mélange (5,24 g ; 20 mmole) de tri-phényl phosphine avec (1,71 g ; 10 mmole) de dichloro-xylène dans un reflux de 50 mL de DMF et sous atmosphère inerte (N<sub>2</sub>) pendant 8 h. La solution est filtrée sous vide après refroidissement et le solide est lavé avec de l'éther sec (100 mL). Enfin, le solide est séché sous vide à 20°C pendant 1 heure.

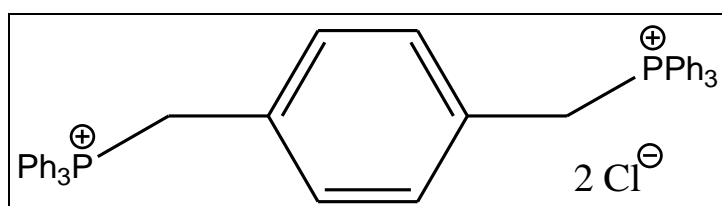
### 1.2. Schémas des réactions

La figure 15 indique la réaction de synthèse du sel de dichlorure phénylène bis-(méthylène) bis-(triphénylphosphonium).



**Fig.15** la réaction de synthèse du sel de (di-chlorure phénylène bis-(méthylène) bis-(triphénylphosphonium)) (p-TPhPMB).

### 1.3. Caractérisations du produit de synthèse



Aspect : poudre blanche ; Masse molaire : 699,62 g.mol<sup>-1</sup> (C<sub>44</sub>H<sub>38</sub>Cl<sub>2</sub>P<sub>2</sub>) ; Eb : > 280°C

RMN <sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>) : δ= 23,4 ppm

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

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

IR : ν(cm<sup>-1</sup>)=742(C-H); 1122(C-P); 1281(CH<sub>2</sub>); 1570(C=arm); 1650(C-C); 3040 (C-H).

Analyse élémentaire : Calculée (C 75,99%); (H 5,43%). Trouvée (C 75,62%); (H 5,28%).

## 2. Modification de la Bentonite par le sel de diphosphonium

Le traitement organique utilisé pour la modification des bentonites est l'échange cationique avec des sels de diphosphonium. Le sel de diphosphonium synthétisé permettrait de rendre la surface de la bentonite réactive vis-à-vis des milieux organiques.

### 2.1. Protocole de modification

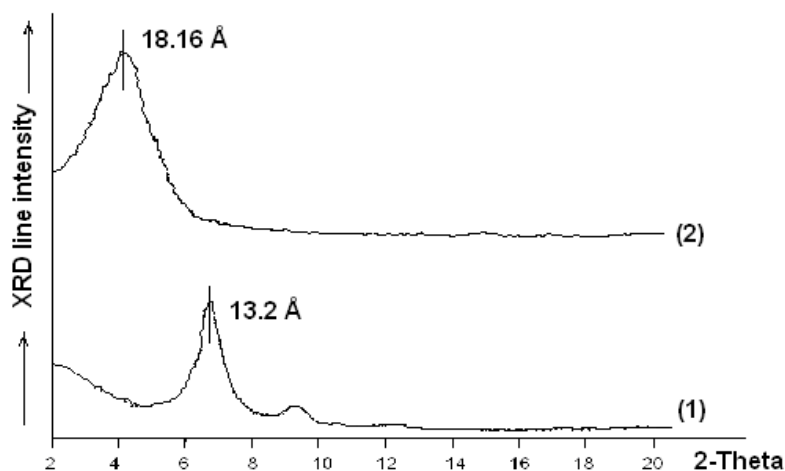
Les solutions des sels de diphosphonium sont préparées par la dissolution de 50 mmole de sel de diphosphonium dans 100 mL d'eau distillée ; soit (1,27 g) la quantité nécessaire de bentonite (10 g) qui assure la stœchiométrie cation organique/argile égale à 2 CEC est ajoutée progressivement (1g/h). On laisse le mélange pendant 24 h à température ambiante et sous agitation. Après contact, les produits sont séparés par filtration, lavés plusieurs fois avec de l'eau distillée et puis séchés dans l'étuve à 80°C pendant 24 h et enfin écrasés avec un mortier. Les bentonites ont été tamisées avec un tamis de 53  $\mu\text{m}$ .

## 3. Caractérisation du complexe diphosphonium-bentonite

### 3.1. Diffraction des rayons X

Le succès de l'intercalation est principalement vérifié par la mesure de l'augmentation de la distance réticulaire  $d_{001}$ . La figure 16, montre l'évolution de la distance réticulaire de l'échantillon traité par le sel de diphosphonium (p-TPhPMB).

L'intercalation obtenue est importante, la distance réticulaire passe de 13,2 Å ( $2\theta = 6,07^\circ$ ) dans la bentonite sodique à 18,16 Å ( $2\theta = 4,86^\circ$ ) dans le p.TPhPMB-bentonite.



**Fig. 16.** DRX des bentonites avant et après modification. 1) bentonite ; 2) p.TPhPMB-bentonite.

### 3.2. Analyse thermique gravimétrique (ATG)

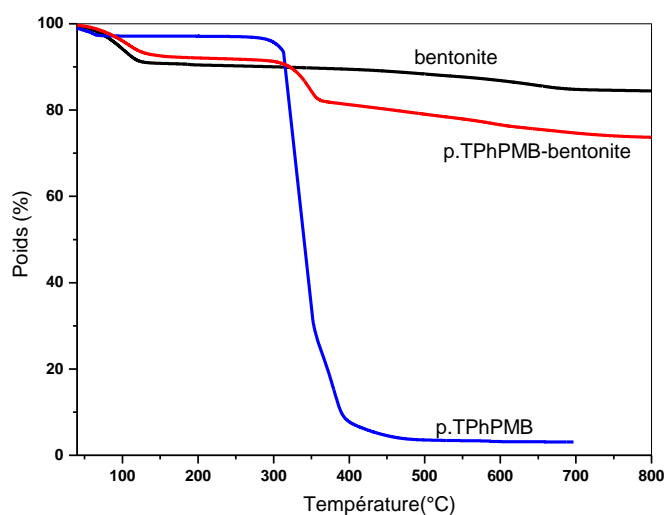
Les analyses thermogravimétriques des échantillons ont été effectuées en utilisant un analyseur thermogravimétrique Perkin Elmer TGA-7. La vitesse de chauffage utilisée est de 15 °C/min, l'intervalle de température entre 40 et 800°C sous une atmosphère d'azote (avec un débit de 20 mL/min). La quantité de produit de diphosphonium intercalée dans la bentonite peut être déduite à partir des courbes ATG.

Le tableau 10 montre une comparaison entre la perte de masse de la bentonite naturelle et de la bentonite modifiée en fonction de la température, ainsi que les pourcentages des produits intercalés dans la bentonite.

**Tableau 10.** Perte de masse dans différents intervalles de température

Référence	Perte de masse (%)					(%) de produit intercalé
	T < 200°C	T: 200-350°C	T: 350-500°C	T: 500-700°C	T: 700-800°C	
Bentonite	9,5	0,62	1,25	3,10	0,4	-
Bentonite-p.TPhPMB	3,44	3,72	7,31	3,86	0,3	11,16

La figure 17 montre les résultats d'analyse TG de la bentonite, le sel de diphosphonium et la bentonite modifiée.



**Fig. 17.** ATG de la bentonite, le sel de diphosphonium et la bentonite modifiée

Pour la courbe de la bentonite naturelle, on remarque une perte de poids de 9,5% dans le domaine de température entre 40–200°C et une perte de 4,75% entre 350–800°C. La première est due à l'évaporation de l'eau d'adsorption des couches intercalaires de la bentonite.

La deuxième est due au départ de l'eau de constitution de la structure de la bentonite (OH des couches octaédriques).

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

Pour la bentonite modifiée, une perte de poids importante est observée entre 200 et 500°C. Cette perte est due à la décomposition des produits de diphosphonium intercalés dans les couches de la bentonite. Cette perte est plus importante par rapport à celle observée pour la bentonite avant modification (envers 350°C). Pour des températures inférieures à 200°C, l'eau de désorption dans la surface des bentonites modifiées est plus petite par rapport à celle observée pour la bentonite sodique, cela est dû à l'atmosphère organique des couches intercalaires de la bentonite suite au traitement par le sel de diphosphonium.

### 3.3. IRTF de la bentonite modifiée

La figure 18 montre le spectre IR de la bentonite avant et après modification par le produit de diphosphonium. L'analyse de ces spectres fait apparaître des bandes d'absorption caractéristiques du matériau inorganique et des bandes caractéristiques des produits organiques. Nous présentons comme suit les bandes caractéristiques de la bentonite :

- la bande envers 1634 cm<sup>-1</sup> est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution plus les vibrations de liaison de l'eau adsorbée.
- les bandes dans l'intervalle 3400-3700 cm<sup>-1</sup>, correspondent aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique coordonnée et les vibrations de déformation des molécules H<sub>2</sub>O.
- la bande intense située entre 900-1200 cm<sup>-1</sup> et centrée vers 991 cm<sup>-1</sup> correspond aux vibrations de la liaison Si–O. Dans la bentonite non modifiée elle est située à 1027 cm<sup>-1</sup>.
- les bandes de vibrations des Al–OH sont envers 950 cm<sup>-1</sup>. Le déplacement de cette bande est dû au partage du groupement OH entre les atomes Fe et Al en position octaédrique.

Le tableau 11 montre les bandes de la bentonite modifiée relatives au sel de diphosphonium.

**Tableau 11.** Bandes d'absorption IRTF de la bentonite modifiée

Produits	Bandes (bentonite)	Déformation C–H	Vibration C–P	Déformation CH <sub>2</sub>	Déformation CH <sub>3</sub>	Vibration C=Carm
Bentonite	691 ; 795 ; 913 ; 991 ; 1416 ; 634	-	-	-	-	-
p.TPhPMB-bentonite	691 ; 995 ; 1435 ; 1625	708-846	1101	1317	1480	1581

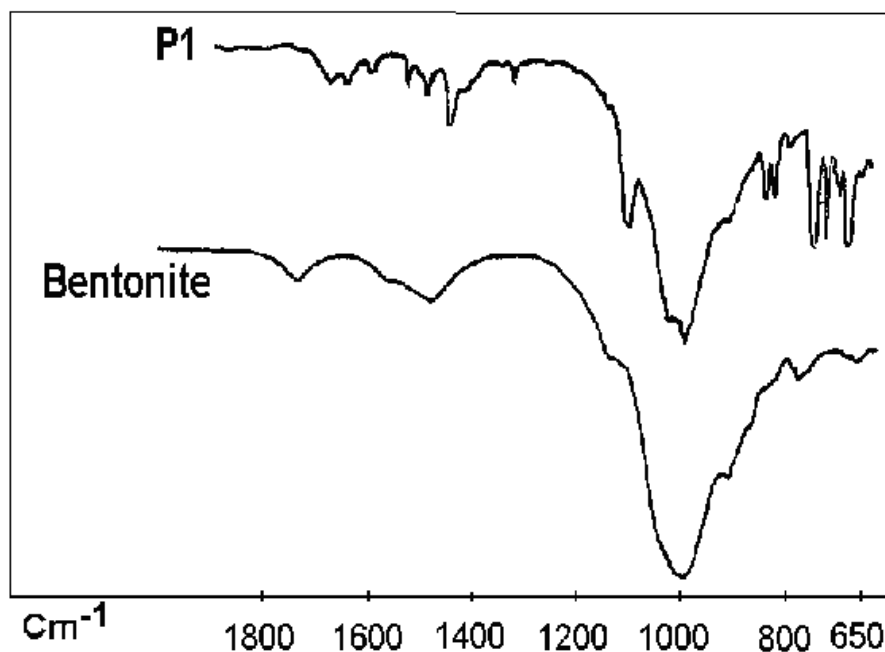


Fig. 18. Les spectres IRTF de la bentonite avant et après modification

Nous constatons également l'apparition de nouvelles bandes d'absorption relatives aux molécules organiques dans la bentonite modifiée, confirmant la réalité de l'insertion des molécules de sel de diphosphonium dans la bentonite. Elles sont attribuées aux vibrations de valence et de déformation des différents groupements de ces molécules.

### III. Activation acide de la bentonite

Le procédé d'activation consiste à soumettre la bentonite dans l'acide chlorhydrique dans un milieu aqueux à une température entre 90 - 120°C durant un certain temps.

Après décantation et lavage, trois à quatre fois généralement pour éliminer l'acide résiduaire, le produit est filtré, séché et broyé.

Les principaux paramètres qui influent le procédé d'activation :

- La quantité de l'acide utilisée : Cette quantité est exprimée en pourcentage d'acide par rapport au poids du produit activé.
- Le temps d'activation : des temps prolongés permettent un meilleur échange d'ion.
- La température : elle influe sur la capacité d'échange cationique, elle ne doit pas dépasser la température d'ébullition de la solution d'acide.

Méthode : Tous les essais ont été réalisés en utilisant une boue de concentration de 200 g/l, cette boue est obtenue après délitage de la bentonite (20g de bentonite purifiée dans 100 ml d'eau distillée).

L'opération est conduite selon les étapes suivantes :

- Mise en pulpe la bentonite selon un rapport liquide – solide déterminé (200 g/l),
- Dessablage de la boue obtenue par tamisage (tamis de 0,2 mm),
- Ajout de L'acide (chlorhydrique) dans selon un pourcentage massique,
- Fixer la température et laisser sous agitation pour un certain temps (24h).

La quantité d'acide ajouter a été calculé par la relation suivante :

$$M_1 = \frac{5 * 200}{100} = 10.0g \quad \text{Ou bien} \quad M_2 = \frac{10 * 200}{100} = 20.0g$$

Après activation, la suspension est filtrée, lavée 3 fois, séchée, broyée et tamisée par un tamis de 200 microns.

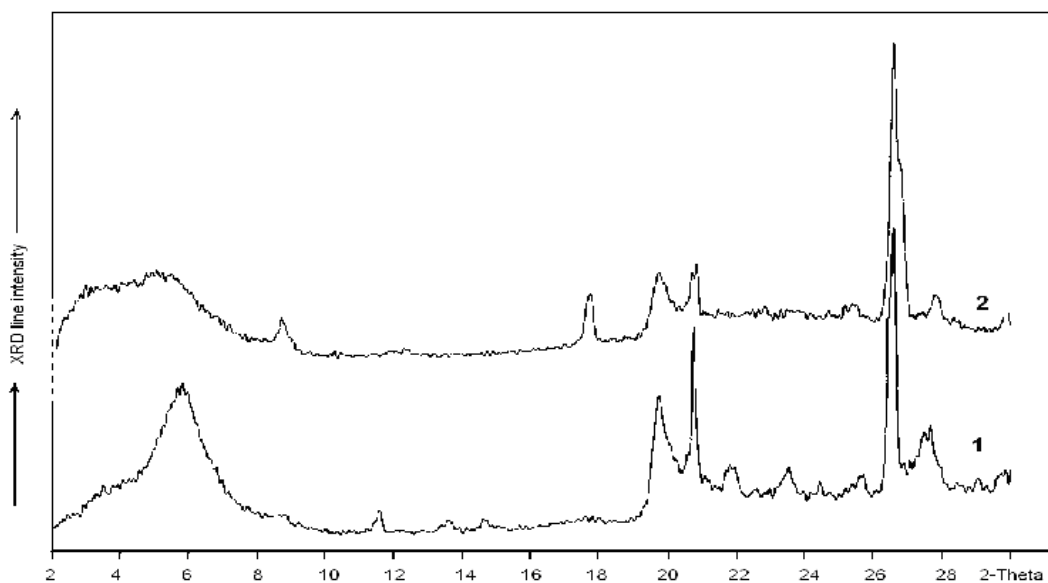
## 1. Caractérisation de la bentonite activée

### 1.1. Caractérisation par DRX

Le diffractogramme de rayon X de cet échantillon est comparé à celui de la bentonite naturelle.

L'interprétation du diffractogramme enregistré pour la bentonite activée permet de constater un pic de la montmorillonite large et petit, ce qui dénote une mauvaise cristallisation. On note également la présence d'un pic caractéristique de l'illite, ce qui va engendrer une surface totale plus importante, et donc un pouvoir décolorant plus important.

Donc, il est clair que la cristallinité de la bentonite activée est nettement diminuée suite à l'attaque acide (figure 19).



**Fig. 19.** Spectres de DRX des bentonites avant (1) et après (2) traitement acide.

De point de vue minéralogique, l'analyse semi-quantitative par diffraction des rayons X montre la présence de la montmorillonite en grande proportion (85% poids).

La composition de la bentonite activée inclut également le quartz (10%), la cristobalite (4%) et la beidellite (moins de 1%). Les principaux oxydes présents dans la composition chimique sont la silice (58%), l'aluminium (20%) et la magnésie (4%). Une composition chimique plus complète est donnée dans le tableau 12.

**Tableau 12.** Compositions chimiques des bentonites avant et après activation

Eléments chimiques (% poids)	Avant activation	Après activation
SiO <sub>2</sub>	57,86	65,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,67	14,46
MgO	3,56	1,93
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,10	1,19
Na <sub>2</sub> O	1,50	2,15
K <sub>2</sub> O	1,26	0,60
CaO	1,60	2,03
MnO	0,04	0,04
TiO <sub>2</sub>	0,13	0,11
Perte au feu à 500°C	12,2	13,7

Ici on doit signaler qu'une partie du minerai d'argile devrait contenir des phases denses, avec des surfaces spécifiques très basses, exemple du quartz et de la cristobalite.

On s'attend à ce que ces phases montrent une contribution moins significative dans la capacité de décoloration. Des changements dans les compositions chimiques sont également enregistrés, puisque la quantité relative de silice est passée de 58 à presque 66%, principalement en raison de la désalumination suite à l'attaque acide. Ceci est bien soutenu par une diminution de la fraction d'alumine de 19,7% à 14,5%.

### **1.2. Paramètres physico-chimiques de la bentonite activée**

Le traitement acide conduit également à des changements de quelques propriétés physico-chimiques de la bentonite, comme le montre le tableau 13.

Le traitement acide influe considérablement sur le volume microporeux et les propriétés de surface de la bentonite, également il induit une diminution de l'humidité de 18 à 12% et de la capacité d'échange cationique de 67,5 à 48,2 meq/100g. Cette diminution est due principalement à l'extraction d'Aluminium des couches de la bentonite.

La distance réticulaire ( $d_{001}$ ) passe de 15,28 Å dans la bentonite naturelle à 13,83 Å dans la bentonite activée, cela revient au départ des cations échangeables dans l'espace interfeuillelet suite à l'attaque acide. Aussi on constate une augmentation importante dans l'acidité (elle passe de 0 à 0,6%).

**Tableau 13.** Quelques paramètres physico-chimiques des bentonites

Paramètres	Avant activation	Après activation
Espace réticulaire $d_{001}$ (Å)	15,28	13,83
Humidité (%)	18	12
Capacité d'échange cationique (meq/100g)	67,5	48,2
Acidité (en HCl)	0	0,6
pH	8,20	3,20
Densité apparente (g/L)	-	500
Granulométrie ( $\mu\text{m}$ )	<150 $\mu\text{m}$ (100%) <80 $\mu\text{m}$ (95%) <53 $\mu\text{m}$ (90%)	<150 $\mu\text{m}$ (99,61%) <80 $\mu\text{m}$ (96,81%) <53 $\mu\text{m}$ (92,59%)

### 1.3. BET (surface spécifique) :

L'analyse BET a montré que la surface spécifique passe de 52 m<sup>2</sup>/g dans la bentonite sodique à plus de 108 m<sup>2</sup>/g dans la bentonite activée (Bt-10% HCl).

## **Résultats et discussions**

### **Partie 2 : Adsorption du Rouge Telon par les bentonites**

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'adsorption de colorant anionique (Rouge Telon) par les bentonites suivantes :

- Bentonite sodique,
- Bentonite modifiée par le sel de diphosphonium : para - TPhPMB,
- Bentonite modifiée par l'acide (HCl).

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

#### **1. Courbe d'étalonnage**

##### **1.1. Détermination de $\lambda_{\max}$**

Les mesures ont été faites sur des solutions préparées par dilution à partir d'une solution mère de colorant à 1000 mg/L. Nous avons choisi la concentration de 5 mg/L pour le colorant. Les mesures de l'absorbance en fonction des longueurs d'onde de (220–800 nm) nous a permis de déduire  $\lambda_{\max}$  du colorant.

**Tableau 14.** Les valeurs de  $\lambda_{\max}$  des colorants utilisés

Colorant	$\lambda_{\max}$ (nm)
Rouge Telon	500,43

En se basant sur ces résultats, nous avons tracé la courbe d'étalonnage pour le colorant utilisé afin de déterminer les domaines de concentration pour la quel la loi de Beer-Lambert est respectée (obtention d'une droite).

##### **1.2. Vérification de la loi de Beer-Lambert**

Pour effectuer l'étalonnage, nous avons préparé des solutions de différentes concentrations, à partir de la dilution d'une solution mère de concentration à 1000 mg/l.

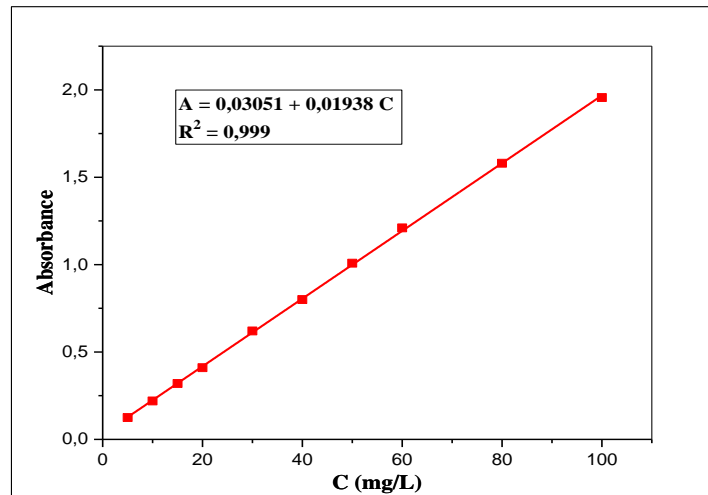


Fig. 20. Courbe d'étalonnage du Rouge Telon

## 2. Adsorption du colorant par la bentonite sodique

### 2.1. Cinétique d'adsorption du colorant :

Le temps de contact est nécessaire pour établir l'adsorption entre le colorant et la bentonite sodique. Pour cela, nous avons suivi la cinétique d'adsorption du colorant Rouge Telon de concentration initiale de 20 mg/l en contact avec une masse de 0.3 g de bentonite sodique.

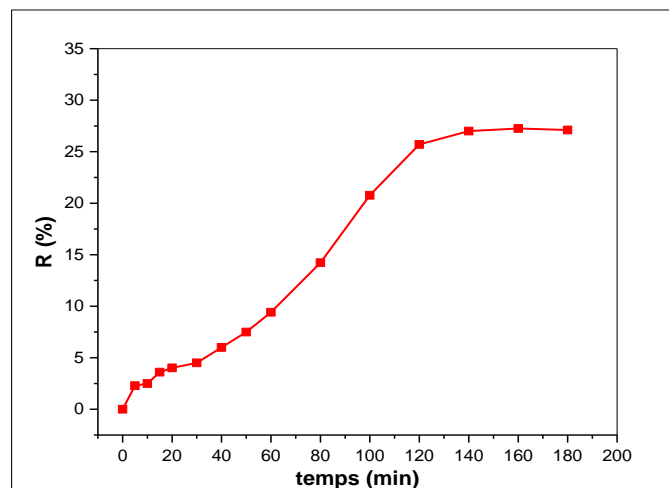


Fig. 21. Cinétique d'adsorption du colorant Rouge Telon sur la bentonite-Na<sup>+</sup>

Le processus d'adsorption du colorant sur la bentonite sodique se manifeste par une adsorption intense dès les premières minutes de contact, suivie d'une augmentation graduelle jusqu'à atteindre l'équilibre.

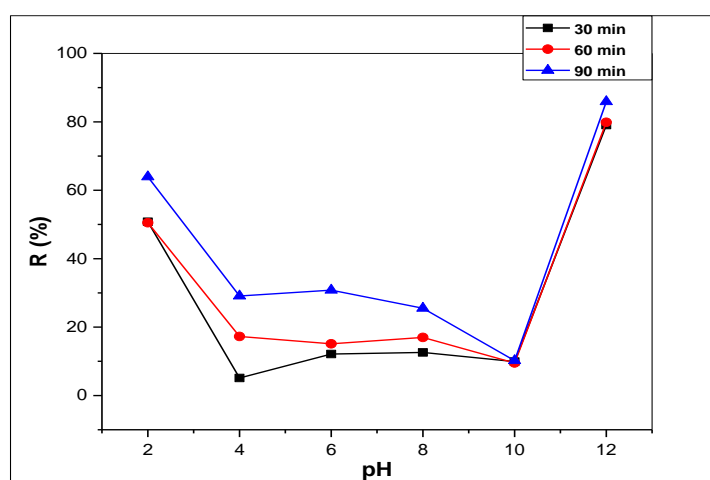
Dû au fait que notre colorant anionique est chargée négativement et aussi la surface de notre bentonite sodique est chargée négativement, les rendements d'adsorption obtenus sont faibles. L'adsorption dans ce cas est une adsorption physique qui met en jeu de faibles forces d'attraction de types Van Der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

La fixation du colorant sur la surface de la bentonite n'est pas possible et la rétention du colorant se fait simplement dans l'espace intercalaire de la bentonite par simple échange d'ions ou par formation des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau de l'espace intercalaire. Donc, la bentonite sodique doit être modifiée par un surfactant cationique pour avoir une bonne adsorption. L'introduction du cation organique change la surface de l'argile et lui donne un caractère hydrophobe et organophile. En conséquence, la capacité d'adsorption de l'argile modifiée augmente.

## 2.2. Effets de pH :

Dans toute étude d'adsorption, le pH est un facteur important, car il permet le contrôle du processus et peut affecter à la fois la charge superficielle de l'adsorbant et la structure de l'adsorbât. Il est bien connu que le pH de la solution et l'espèce chimique peuvent changer la charge de surface de l'adsorbant [50]. C'est la raison pour laquelle l'optimisation de la capacité d'adsorption en fonction du pH est inaccessible dans toute étude relative à l'adsorption.

Le rendement d'adsorption du colorant sur la bentonite sodique à différents pH est montré sur la figure 22.



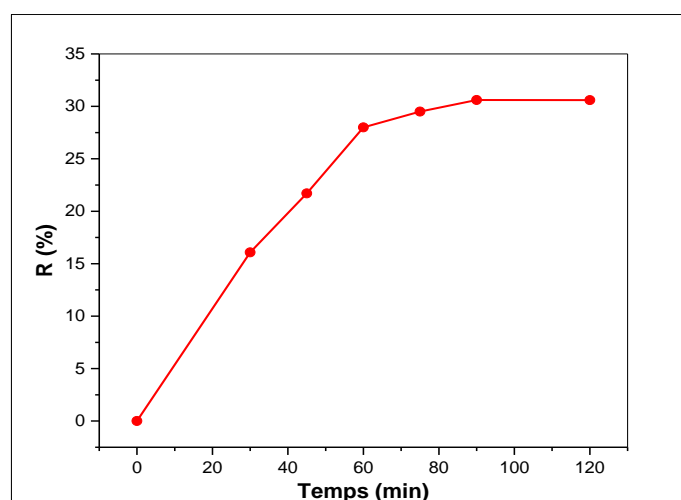
**Fig. 22.** Influence du pH initial sur l'adsorption du colorant par la bentonite sodique.

Les résultats obtenus montrent que le rendement d'adsorption du colorant Rouge Telon par la bentonite sodique est directement influencé par le pH initial de la solution. Pour les trios temps différentes on remarque une amélioration dans les rendements d'adsorption en milieux très acide (pH=2) et très basique (pH=12).

### 3. Adsorption du colorant par la bentonite modifiée

#### 3.1. Cinétique d'adsorption du colorant

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



**Fig. 23.** Cinétique d'adsorption du colorant sur la bentonite modifiée.

Par rapport à la bentonite sodique, les rendements d'adsorption du colorant par la bentonite modifiée sont meilleurs, cela revient au caractère hydrophobe et organophile de la bentonite modifiée. L'échange des espèces dans les couches interfoliaires par les cations de diphosphonium provoque un fort espacement interfeuillet, crée de nouveaux sites d'adsorption sur les surfaces externes des couches de la bentonite et transforme complètement le caractère initialement hydrophile à un caractère hydrophobe et organophile (CLogP= 13,6).

### 3.2. Effets de pH :

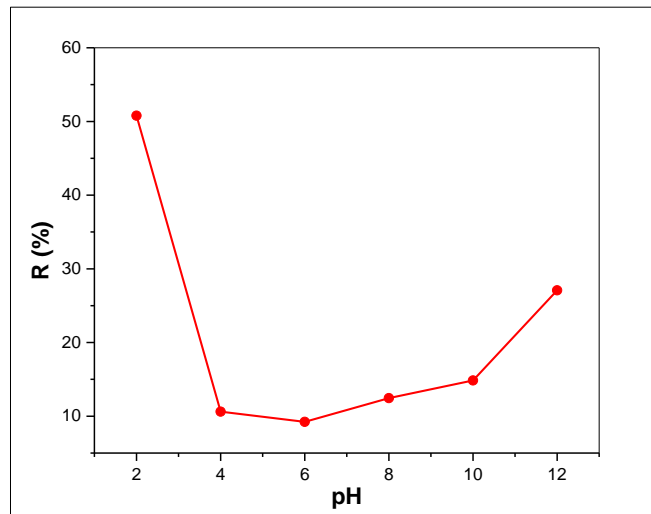


Fig. 24. Influence du pH initial sur l'adsorption du colorant par la bentonite modifiée.

D'après la Figure 24 on observe une augmentation du rendement d'adsorption lorsque le pH initial de la solution est très acide (pH=2) ou très basique (pH=12).

## 4. Adsorption du colorant Rouge Telon par la bentonite activée

### 4.1. Cinétique d'adsorption

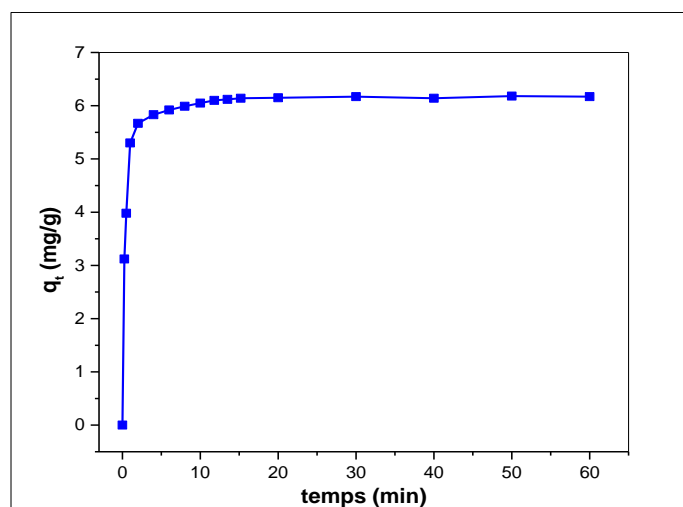
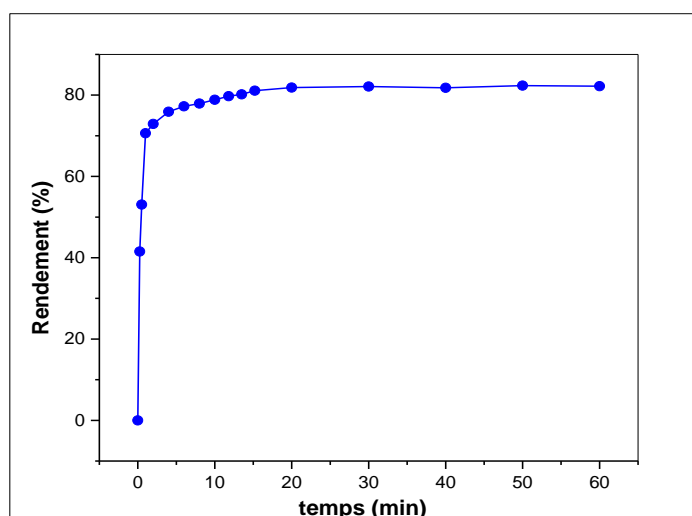


Fig. 25. Cinétique d'adsorption du Rouge Telon par la bentonite activée.



**Fig. 26.** Influence du temps de contact sur les rendements d'adsorption

La cinétique d'adsorption du colorant sur la bentonite activée présente une allure caractérisée par une forte adsorption de colorant dès les premières minutes de contact, suivie d'une lente augmentation jusqu'à atteindre l'équilibre. Une amélioration importante dans le rendement d'adsorption est remarquée avec l'utilisation de la bentonite activée par rapport à l'utilisation de la bentonite sodique et modifiée. On obtient des rendements jusqu'à 80% à l'équilibre.

Le traitement acide de la bentonite a conduit à des changements de quelques propriétés physico-chimiques comme le volume microporeux et les propriétés de surface de la bentonite, l'humidité et de la capacité d'échange cationique. La distance réticulaire ( $d_{001}$ ) a passé de 15,28 Å dans la bentonite naturelle à 13,83 Å dans la bentonite activée, cela revient au départ des cations échangeables dans l'espace interfeuille suite à l'attaque acide.

L'adsorption est influencée par toutes les propriétés physico-chimiques de la bentonite activée et aussi par les caractéristiques des solutés, la solubilité des composés en phase aqueuse a une influence directe sur l'adsorption et plus le caractère hydrophobe du soluté est important, plus l'adsorption est élevée. 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.

**Tableau 15.** Quantité de colorant fixée par la bentonite activée

Colorant	Quantité adsorbée (mg/g)	Temps d'équilibre (min)
Rouge Telon	6,15	20

## 4.2. Modèle cinétique

### ➤ Modèle du pseudo premier ordre

On suppose dans ce modèle, que la vitesse de sorption à l'instant  $t$  est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre ( $q_e$ ) et la quantité ( $q_t$ ) adsorbée à cet instant et que l'adsorption peut être réversible [51].

La loi de vitesse est écrite de la manière suivante :

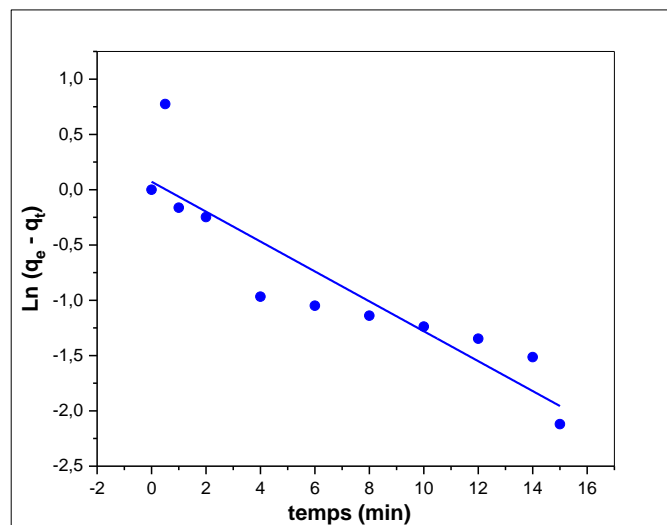
$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (10)$$

Où  $K_1$  : constante de vitesse ( $\text{min}^{-1}$ ).

Après avoir intégré l'équation (10), on obtient l'équation (11) suivante :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 t \quad (11)$$

La courbe de  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction du temps est représentée dans la Figure 27.



**Fig. 27.** Pseudo premier ordre pour l'adsorption du colorant par la bentonite activée.

Le coefficient de corrélation,  $q_e$  (capacité de rétention théorique) et la constante  $K_1$  calculé sont représentés dans le Tableau 16.

➤ Modèle du pseudo second ordre

Dans ce modèle, il y a une chimisorption, qui consiste à échanger des électrons entre une molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide [51]. On le représente à travers l'équation ci-dessous.

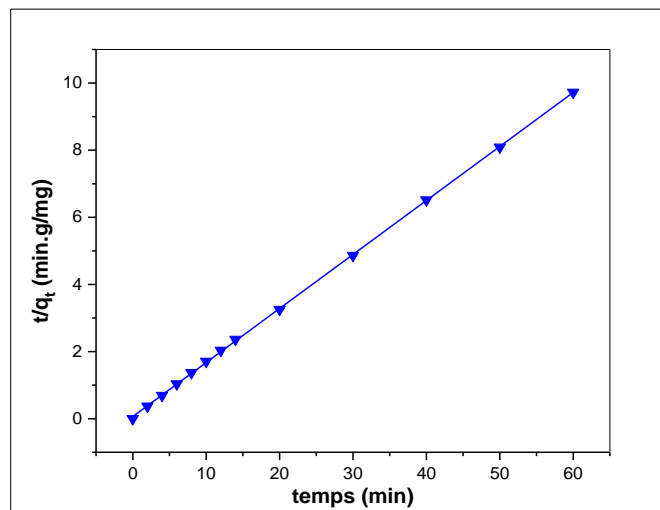
$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (12)$$

Où  $K_2$  : la constante de vitesse ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{mn}^{-1}$ ).

Après avoir intégré l'équation (12), on obtient l'équation (13) suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(q_e^2 K_2)} + \frac{t}{q_e} \quad (13)$$

La courbe de  $t/q_t$  en fonction du temps est représentée dans la Figure 28.



**Fig. 28.** Pseudo second ordre pour l'adsorption du colorant par la bentonite activée.

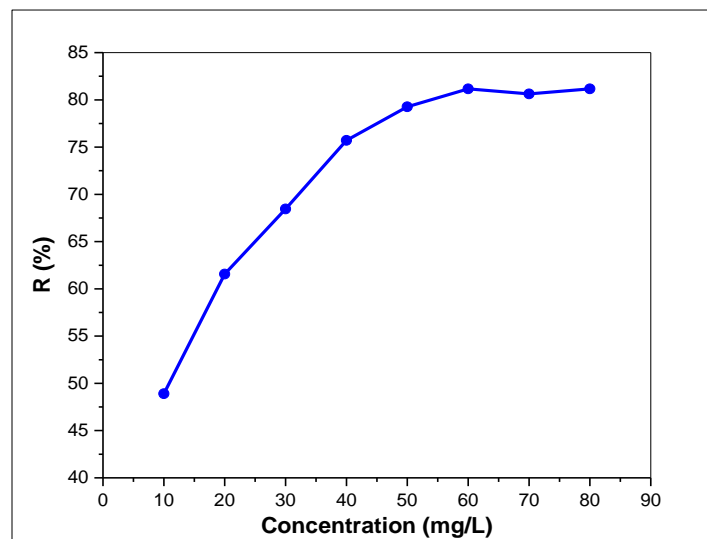
De cette figure, on remarque que la courbe est presque une droite. Le coefficient de corrélation obtenue (tableau 16) est très élevé, ce qui suggère que le modèle du pseudo second ordre est plus convenable pour décrire la cinétique d'adsorption du colorant Rouge Telon par la bentonite activée. De plus, la capacité de sorption ( $q_e$ ) calculée à partir de ce modèle est plus similaire à celle trouvée expérimentalement (tableau 16).

**Tableau 16.** Paramètres des modèles de pseudo premier ordre et de second

$q_e$ (exp)	Pseudo-premier ordre	Pseudo-second ordre
<b>6,15 <math>\text{mg.g}^{-1}</math></b>	$R^2 = 0.814$ $q_e(\text{calc}) = 1,075 \text{ mg.g}^{-1}$ $K_1 = - 0,009 \text{ min}^{-1}$	$R^2 = 0.999$ $q_e(\text{calc}) = 6,21 \text{ mg.g}^{-1}$ $K_2 = 0,407 \text{ min}^{-1}$

### 4.3. Effet de la concentration initiale

Les phénomènes d'adsorption sont expliqués à l'aide des isothermes d'échange qui indiquent la relation entre la concentration de la substance en solution (mg/L) et la quantité adsorbée sur la phase solide (mg/g). Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 29. Pour un couple adsorbant–adsorbât, la quantité adsorbée dépend de la température et de la concentration. Les isothermes d'adsorption sont représentées en portant la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration à une température constante.



**Fig. 29.** Effet de la concentration initiale de colorant sur les rendements (T=19°C)

La figure 29 indique que la quantité adsorbée augmente rapidement avec l'augmentation de la concentration initiale de colorant. La courbe d'adsorption obtenue indique une augmentation rapide de la capacité de rétention dans la région des concentrations faibles. La capacité de fixation continue à augmenter avec l'élévation de la concentration initiale indiquant une forte interaction entre l'adsorbât et l'adsorbant.

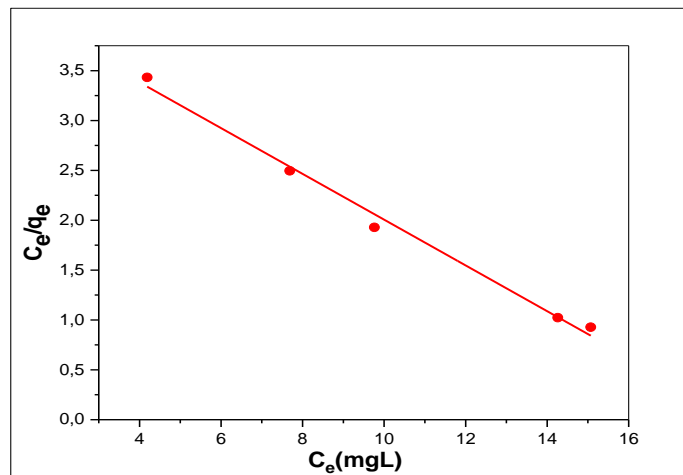
L'augmentation est causée par l'augmentation du nombre de moles de colorant, ce qui pousse l'équilibre d'adsorption vers la formation de plus de complexes dans la phase solide (Selon principe de Le Chatelier). Puis, on a observé un plateau de saturation, ce qui met en évidence la saturation des sites actifs impliqués dans le processus d'adsorption.

**4.4. Les isothermes d'adsorption :**

Pour la modélisation des isothermes d'adsorption obtenue, nous avons choisi deux modèles, celui de Langmuir et de Freundlich. Les constantes des équations de Langmuir et de Freundlich sont déterminées graphiquement.

**b- Modèle de Langmuir**

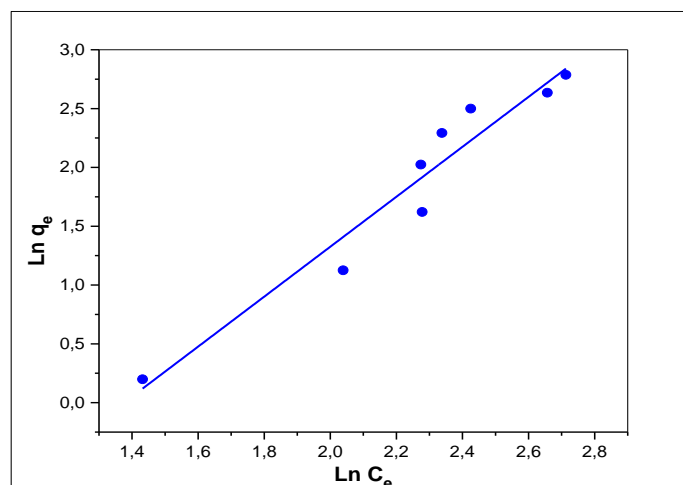
Le modèle de Langmuir repose sur l'hypothèse que l'adsorption a lieu aux emplacements homogènes spécifiques dans l'adsorbant. L'équation linéaire de Langmuir est :  $C_e/q_e = f(C_e)$ .



**Fig. 30.** Modèle de Langmuir d'isotherme d'adsorption de colorant par la bentonite activée.

**b- Modèle de Freundlich**

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



**Fig. 31.** Modèle de Freundlich d'isotherme d'adsorption de colorant par la bentonite activée.

Les constantes évaluées ont été donnés dans le tableau 17.

**Tableau 17.** Calculs des paramètres de Langmuir et de Freundlich

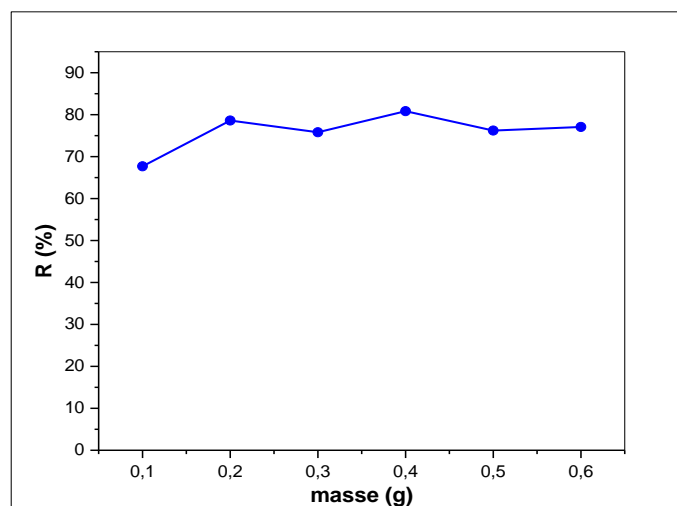
$q_m(\text{exp.}), \text{mg. g}^{-1}$	Langmuir	Freundlich
6,15	$R^2 = 0,989$ $q_m(\text{calc.}) = 4,358 \text{ mg. g}^{-1}$ $K_L = 0,053 (\text{L/mg})$	$R^2 = 0,928$ $K_F = 0,054$ $n = 0,471$

D’après les coefficients de corrélation, on peut dire que le modèle de Freundlich est adéquat pour modéliser l’isotherme d’adsorption du colorant par la bentonite activée dans ce domaine de concentration.

#### 4.5. Effet de la masse

L’étude de l’effet de la dose de l’adsorbant donne une idée de son efficacité et de la capacité d’un colorant à s’absorber avec une dose minimale pour déterminer la capacité d’adsorption d’un colorant d’un point de vue économique.

Pour étudier l’influence de la masse de l’adsorbant sur le rendement d’adsorption du colorant, une série d’expérience a été menée pour diverse masse d’argile.

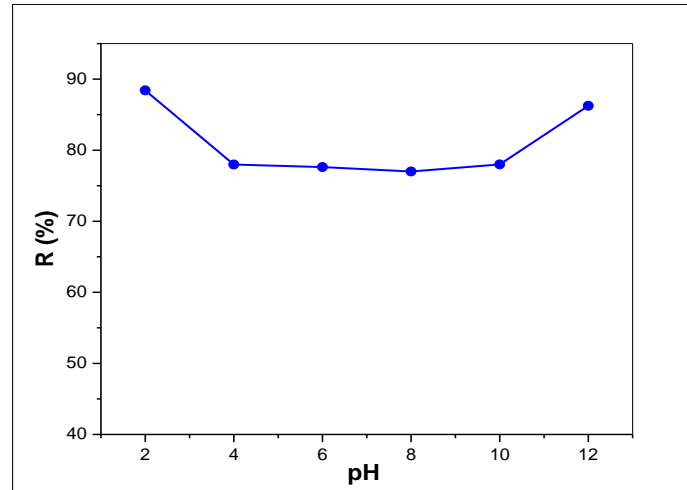


**Fig. 32.** Influence de la masse de bentonite sur l’adsorption du colorant

D’après la figure 32, on remarque que la quantité du colorant Rouge Telon adsorbée croît avec la masse d’argile, l’équilibre d’adsorption est atteint à partir de 0.2g d’adsorbant (la saturation). Une quantité optimale de 0.2g de bentonite activée sera nécessaire pour fixer le maximum du colorant.

#### 4.6. Effet du pH initial de la phase aqueuse

L'étude de l'effet de pH initial sur l'adsorption du colorant Rouge Telon par la bentonite activée a été réalisée en variant le pH initial de la phase aqueuse entre 2 et 12 et en gardant tous les autres paramètres constants. Le résultat obtenu est résumé dans la Figure 33.



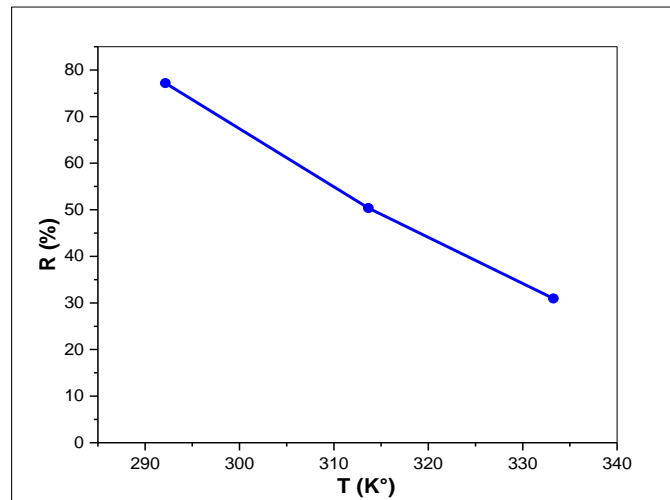
**Fig. 33.** Effet du pH initial sur les rendements d'adsorption par la bentonite activée.

Le résultat obtenu montre que le rendement d'adsorption du colorant Rouge Telon par la bentonite activée est influé directement par le pH de la solution initiale. On observe une augmentation dans le rendement d'adsorption à des pH fortement acide et fortement basique. Le rendement d'adsorption atteint une valeur maximale de 88,42 % à un pH fortement acide (pH = 2), et 86,25 % à un pH fortement basique (pH = 12).

#### 4.7. Effet de la température

La température du milieu est un paramètre important qui influence la capacité d'adsorbant [48].

L'étude de l'effet de température a été réalisée en effectuant des adsorptions aux différentes températures : 20°C, 41°C, 60,1°C. Cette étude nous permet de déterminer les différents paramètres thermodynamiques ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$  et  $\Delta G$ ) de l'adsorption du colorant Rouge Telon par la bentonite activée. La figure 34 montre les résultats obtenus.

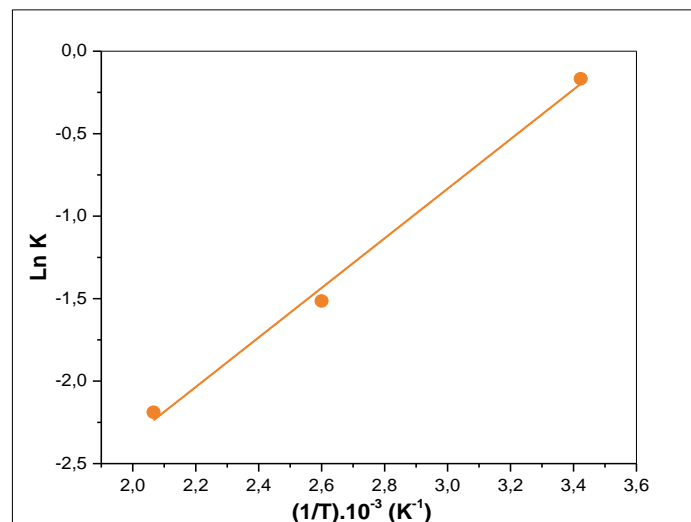


**Fig. 34.** Effet de la température sur l'adsorption du colorant par la bentonite activée.

D'après le résultat obtenu, l'augmentation de la température entraîne une diminution de la capacité d'adsorption. En général, Les forces d'attraction d'ordre physique ou chimique sont affaiblies par l'augmentation de la température, cela est fréquemment observé dans les phénomènes d'adsorption.

#### 4.7.1. Détermination des paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$  et  $\Delta G$ ), sont déterminés graphiquement en portant  $\ln K$  en fonction de l'inverse de la température du milieu en degré Kelvin.  $\Delta H$  représente la pente et  $\Delta S$  est déterminée à partir de l'ordonnée à l'origine.



**Fig. 35.** Evolution de Ln K en fonction de 1/T.

Lorsque en obtenant une droite avec un bon coefficient de corrélation. Nous pouvons déterminer les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant Rouge Telon par la bentonite activée.

**Tableau 18.** Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant Rouge Telon

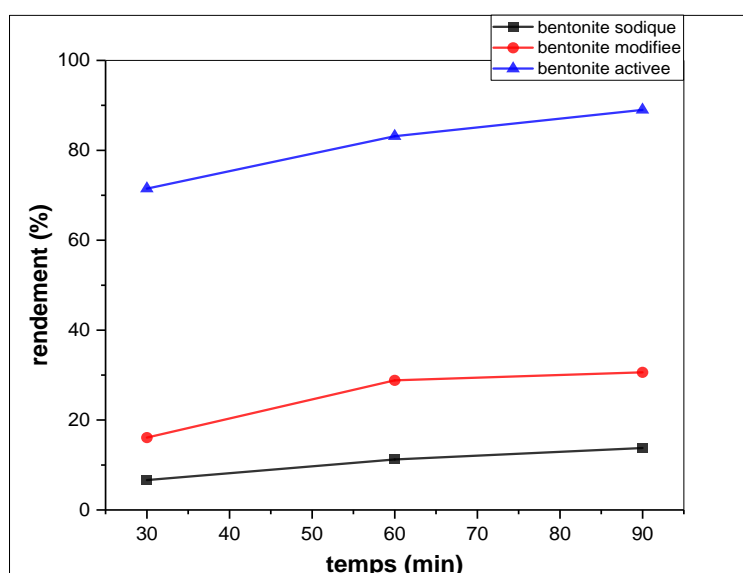
Colorant	$\Delta H$ (KJ/mol)	$\Delta S$ (J/mol.K)	$R^2$
Rouge Telon	-12,49	- 44,4	0.991

La valeur négative de  $\Delta H$  suggère que l'adsorption du colorant sur la bentonite activée est exothermique. Le système étudié émet donc une quantité de chaleur au milieu extérieur. La valeur élevée de cette chaleur indique une adsorption chimique. La valeur négative de  $\Delta S$  indique que le complexe formé est stable.

### 5. Comparaison entre l'adsorption du rouge par la bentonite sodique, modifiée et activée

- **Cinétiques d'adsorption de colorant sur les trois bentonites :**

Pour comparer l'adsorption du Rouge Telon par trois bentonites différentes, nous avons suivi la cinétique d'adsorption du colorant par les bentonites dans les mêmes conditions suivantes :  $C_i = 50$  mg/l, volume de la solution (50 mL), masse de la bentonite (0.5 g).



**Fig. 36.** Cinétique d'adsorption du colorant Rouge Telon par les différentes bentonites.

La cinétique d'adsorption du Rouge Telon sur les trois bentonites présente la même allure, elle est caractérisée par une forte adsorption de colorant dès les premières minutes de contact, suivie d'une lente augmentation jusqu'à atteindre l'équilibre.

On observe que notre bentonite activée adsorbe mieux le Rouge Telon par rapport à la bentonite sodique et la bentonite modifiée.

La variation importante de la surface spécifique après le traitement acide a conduit à une amélioration dans les capacités d'adsorption.

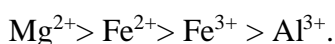
On pense que plusieurs caractéristiques déterminent le pouvoir d'adsorption de la bentonite. Ces facteurs incluent la polarité relative, les sites actifs dans la surface, la surface spécifique et la porosité, la dimension particulaire, la valeur du pH dans l'eau et le contenu d'humidité. Ces facteurs chimiques et physiques sont fonction de la composition chimique et la structure de la bentonite. Parmi ces facteurs, l'intensité et la distribution des sites actifs ( $H^+$ ), c.à.d le nombre et l'emplacement des acides au niveau de la structure de la bentonite et de base, jouent un rôle important dans l'adsorption des composés polaires présents dans des colorants.

Lors de l'activation, l'acide pénètre les fines particules suspendues jusqu'à ce qu'il atteigne les cristaux individuels, dont les coins, de préférence aux surfaces, sont probablement attaqués. Les ions aluminium, magnésium et de fer sont ainsi extraits de la couche octaédrique et passent dans la solution comme sels de l'acide minéral utilisé pour l'activation. Plus ou moins simultanément, les ions calciques échangeables, reposant dans l'espace intercrystallin, sont remplacés par des cations maintenant présents dans la solution activant, c'est-à-dire, d'une façon prédominante par l'aluminium et l'hydrogène. Les cations extraits de la couche octaédrique sont aussi remplacés par des ions d'hydrogènes.

On s'attend à ce que les bentonites riches en Magnésium soient plus susceptibles à subir des changements structurels que les bentonites riches en Al, puisque la substitution d'Al par Mg et/ou le Fe abaisse la stabilité de la couche octaédrique et rend les cristaux de bentonite exposés aux changements imposés par l'attaque acide.

Par conséquent, les emplacements des sites acides se développent d'une façon rapide et la bentonite pourrait être facilement activée.

Lors de l'activation, les cations échangeables dans l'espèce intercalaire seront d'abord extraits en premier lieu, ensuite les cations dans les feuilles tétraédriques et octaédriques seront attaqués. La facilité d'extraction des cations octaédriques suit l'ordre suivant :





*CONCLUSION*  
*GENERALE*

## CONCLUSION GENERALE

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés en vue de la dépollution des eaux contaminées par des colorants textiles tels que le Rouge Telon dans l'eau. Nous avons montré qu'il était possible de préparer, à partir de la bentonite sodique, une bentonite modifiée par un sel de diphosphonium (une matrice adsorbante hydrophobe et organophile) et une bentonite activée à l'acide.

- L'intercalation de la bentonite sodique par un sel de diphosphonium, nous a permis de préparer une bentonite pontée avec un espace interfeuillelet égal à 18,16 Å.
- L'activation acide de la bentonite augmente sa surface spécifique et favorise alors son utilisation dans l'adsorption.

Dans cette étude, l'adsorption de colorant Rouge Telon a été menée par les bentonites sodique, modifiée et activée. L'étude nous a permis de tirer un certain nombre de renseignements.

- Les rendements d'adsorption obtenus ne sont pas importants avec l'utilisation de la bentonite sodique : ils ne dépassent pas les 27 % dans les meilleurs cas. Cela revient au volume de la molécule de colorant Rouge Telon qui est très grande, la nature des charges sur la surface de la bentonite sodique et à la surface spécifique très petite de cette bentonite.
- Une amélioration importante dans le rendement d'adsorption est remarquée avec l'utilisation de la bentonite modifiée par rapport à l'utilisation de la bentonite sodique, due à l'écartement des feuillets de la bentonite.
- Une amélioration importante dans le rendement d'adsorption est remarquée avec l'utilisation de la bentonite activée à l'acide HCl par rapport à l'utilisation de la bentonite sodique, due à l'augmentation de la surface spécifique.
- Les cinétiques d'adsorption de colorant Rouge Telon sur la bentonite activée font suivre le modèle du pseudo-second ordre.
- La rétention du colorant Rouge Telon sur la bentonite activée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de solutions colorées.
- Le modèle de Freundlich décrit mieux le comportement d'adsorption du colorant Rouge Telon sur la bentonite activée.

- L'adsorption du colorant Rouge Telon sur les bentonites (sodique, modifiée et activée) dépend fortement du pH.
- L'augmentation de la température provoque une diminution dans la capacité d'adsorption du colorant Rouge Telon.

D'après les résultats obtenus, on peut dire que notre bentonite activée est un matériau prometteur pour l'adsorption du colorant Rouge Telon par rapport à la bentonite sodique et modifiée.



### Références bibliographiques

- [1] Laribi S., Fleureau J.M., Grossiord J.L., Kbir-Ariguib N., « Comparative yield stress determination for pure and interstratified smectite clays », *Rheol. Acta*, 44, (2005), P 262–269.
- [2] Luckham P.F., Rossi S, « Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. », *Adv. Colloid Interface Sci.* 82, (1999), P 43–92.
- [3] Le Pluart L., « Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux. », Thèse de doctorat, l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2002).
- [4] Caillère S., Hénin S., Rautureau M., « Minéralogie des argiles », Tome2, Ed. Masson, Paris, (1982).
- [5] Jozja N., « Etude de matériaux argileux Albanais : Caractérisation multi-échelle d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité », Thèse de doctorat, l'Université d'Orléans, (2003).
- [6] C. Airoldi, S. A. M. Critter., « Thermodynamic study involving Cu, Zn, Cd, Hg, Pb, Ca and Na », *Clays and clay Minerals*, 45, (1997), P 125.
- [7] W.J. Weber, J.C. Morris., « Kinetics of Adsorption on carbon from solution. *Journal of Sanitary Engineering* », Division ASCE, (1963), P 31–59.
- [8] N. FERRAH., « Fonctionnalisation de Matrices Polymériques et leurs Applications dans la Réention de Cd (II), Cu (II), U (VI) et Eu (III) », Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, (2013).
- [9] HAYDN, H.M., *Applied clay mineralogy*, 1<sup>er</sup> Edition, 2007.
- [10] O. Abderrahim, M.A. Didi, D. Villemin., « Polyethyleneimine methylenephosphonic acid for the solid-phase sorption of lead (II) », *Analytical letters*, 42, (2009), P 1233–1244.
- [11] B. Makhokhi, M. Djab, M. A. Didi., « Adsorption of Telen dyes onto bis-imidazolium modified bentonite in aqueous solutions », *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, (2015), P 1384–1392.
- [12] Le Pluart L., Duchet J., Sautereau H., Halley P., Gerard J.F., « Rheological properties of organoclay suspensions in epoxy network precursors », *Applied clay science*, 25, (2004), P 207–219.
- [13] J. Mering, S. A. Khan, R.J. Spontak., « Dynamic rheological behavior of DBS-induced poly(propylene glycol) physical gels », *Rheol. Acta*, 40, (2001), P 30–38.
- [14] H. Viallis-Terrisse, « Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles », Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 2000.
- [15] H. Klug, P. et L. E. Alexander., « X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials », J. Wiley, New York, (1967), P 716.
- [16] M. Déribéré, A. Esme, « La bentonite », 3<sup>ème</sup> Edition, Dunod, Paris, (1951), 224.

- [17] S. Sakrane., « Préparation, caractérisation et réactivité catalytique des nanoparticules d'or supportées sur argile », Thèse de Magister, Université de Ferhat Abbas Stif-1 (ALGERIE), (2014).
- [18] M. El-Batouti, O.M. Sadek, F.F. Assaad, « Kinetics and thermodynamics studies of copper exchange on Na–montmorillonite clay mineral », *Colloid and Interface Science*, 259, (2003), 223–227.
- [19] DEHIM, S., « Etude géologique des argiles bentoniques », Mémoire de fin d'études, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene d'Alger, (2004).
- [20] B. Velde., « Origin and mineralogy of clays, Clays and the environment », Springer Science. Business Media, (1995).
- [21] E. Eslinger, D. Peaver, « Clay minerals for petroleum geologists and engineers », SEPM.Short course n°22, Society Economic paleontologists and mineralogists, Geological Magazine, Tulsa, USA, 126, (1988), P 324.
- [22] M. A. Belghoul, « Etude du vieillissement de la bentonite de Meghnia », Mémoire de magister, Ecole Nationale Polytechnique, (2015).
- [23] Medekhel Abdallah, « Adsorption du bleu méthylène par charbon actif », Mémoire de master, Université Echahid Hamma Lakhdar -El Oued-, (2018).
- [24] H. Ben Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira et R. Mosrati. « Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement ». *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 24, (2011), P 209-238.
- [25] Karl W, « Chimie organique », Edition Eyrolles, (1981).
- [26] « les colorants toute une histoire », [http://www.mtmad.fr/Lists/Ressources/Scolaire\\_Parcours/les-colorants-toute-une-histoirevisite-mars-16.pdf](http://www.mtmad.fr/Lists/Ressources/Scolaire_Parcours/les-colorants-toute-une-histoirevisite-mars-16.pdf) consulté le 16 mars 2019.
- [27] J.S. Chang, C.Y. Lin, « Decolorization kinetics of recombinant Escherichia coli strain harboring azo dye decolorization determinants for Rhodococcus sp », *Biotechnology Letters*, 23, (2001), P 631-636.
- [28] S.Hammami, « Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels », Thèse de doctorat, Université Paris-Est et Tunis El Manar, (2008).
- [29] Mr Lamri NAIDJA, « Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption », Mémoire de Magister en chimie, Université Mentouri de Constantine, (2010), page (9,10,11,26,27,29,31,32).
- [30] Nour BOUANIMBA, « Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants : Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO<sub>2</sub> », Thèse de doctorat, Université - Constantine 1, (2014), page (7, 9 ,12,13,17).
- [31] Samira Guendouz, « Biosorption des colorants textiles, Ecarlate Solophényl BNLE et Vert Cibacron par la biomasse sèche de lentilles d'eau », thèse de doctorat, Université de Badji Mokhtar Annaba, (2014), page 18.

- [32] HALIMA CHENINI, « Etude de la dégradation par voie photochimique de polluant organique « ORANGE G » en milieu aqueux homogène et hétérogène », Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine, page (5,8).
- [33] ARAR SOUMIA, « Adsorption du colorant Jaune D'alizarine sur Différents Biomatériaux », Mémoire de master, Université Larbi Ben M'hidi Oum el bouaghi, (2016), page (9,24,25,27).
- [34] GHEDABNA DJIHED, « Elimination des colorants bleus de méthylène et jaune d'alizarine des eaux par adsorption sur un biomatériau », Mémoire de master, Université Larbi Ben M'hidi (Oum el bouaghi), (2016), page (8,18,19).
- [35] Michel D, « Annuaire des minéraux du Canada », (2003).
- [36] DERAFA Garmia, « Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques », Mémoire de MAGISTER, Université Ferhat Abbas-Setif-1, (2014), page 7.
- [37] Jean Cos. Et Guy sanglera, « Cours pratiques de mécanique des sols », 3<sup>ème</sup> édition, éd Borderas, paris, ISBN : 2-04-015 .793-X, (1981).
- [38] Pédro G, « Les minéraux argileux dans Pédologie (2 - Constituants et propriétés du sol) », Eds. Duchaufour Ph. Et Southier B, Masson, Paris, 665, (1994), p 47-64.
- [39] Millot. G, « Géologie des argiles », Edition Masson, Paris, (1964).
- [40] Sharma Y.C., Weng C.H, « Removal of chromium (VI) from water and wastewater by using riverbed sand: Kinetic and equilibrium studies », Journal of Hazardous Materials, 142, (2007), P 449–454.
- [41] Kayode O.A., Unuabonah E.I., Olu-Owolabi B.I., « Kinetic and thermodynamic aspects of the adsorption of Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> ions on tripolyphosphate modified kaolinite clay », Chemical Eng. Journal, 136, (2008), P 99–107.
- [42] Chitour C.E., « Physico-chimie des Surfaces : l'adsorption gaz-solide et liquide-solide. Tome 2 », 2<sup>ème</sup> édition, OPU, Alger, (2004).
- [43] Lata H., Garg V.K., Gupta R.K., « Adsorptive removal of basic dye by chemically activated Parthenium biomass: equilibrium and kinetic modelling », Desalination, 219, (2008), 250–261.
- [44] Dantas T.C., Beltrame L.T., Neto A.A., Moura C.P., « Use of microemulsions for removal of color and dyes from textile wastewater », Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 79, no 6, (2004), P 645–650.
- [45] Özcan A.S., Erdem B., Ozcan A., « Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite », Journal of colloid and Interface science 280, no 1, (2004), P 44–54.
- [46] Shen Y.H., « Preparation of organobentonite using non-ionic surfactants », Chemosphere 44, no 5, (2001), P 989–995.
- [47] Sheng G., Xu S., Boyd S.A., « Cosorption of organic contaminants from water by hexadecyltrimethylammonium-exchanged clays », Water Research, 30, no 6, (1996), P 1483–1489.

[48] B. Makhoukhi « Modification de la bentonite par divers sels organiques – Applications à la décoloration des huiles et à l'adsorption des colorants textiles », thèse de doctorat, Université de Tlemcen, (2008).

[49] D. Villemin, M.A. Didi, B. Makhoukhi., « Selective synthesis of mono or diphosphonium salts-Solvent effect », Letters in Organic Chemistry 4, no 7, (2007), P 509–511.

[50]. O. Abderrahim, N. Ferrah, M.A. Didi, D. Villemin., « A new sorbent for europium nitrate extraction : phosphonic acid grafted on polystyrene resin », Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 290, no 2, (2011), P 267– 275.

[51] N.Gherbi, AH. Meniai., « étude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels », thèse de doctorat, Constantine, (2008).

## Résumé

L'objectif de notre étude s'inscrit dans le cadre de la préparation et l'application de nouvelle bentonite modifiée. L'idée de départ du travail consiste à préparer une bentonite modifiée avec un sel de diphosphonium (p-HpHBM) et à la comparer avec la bentonite activée à l'acide HCl et la bentonite sodique pour l'adsorption du colorant anionique Rouge Telon. La bentonite modifiée est obtenue à partir d'échanges cationiques entre les cations inorganiques qui se trouvent dans l'espace interfeuillet de la bentonite et les cations du sel de diphosphonium. Cet échange cationique influe sur la surface de la bentonite et la rend hydrophobe et organophile. Afin d'améliorer le processus d'absorption de ces bentonites, nous avons étudié l'influence de quelques paramètres tels que le temps de contact et le pH. Les résultats obtenus montrent que la capacité d'adsorption du colorant Rouge Telon sur la bentonite activée est meilleure par rapport à la bentonite modifiée et sodique.

**Mots clés :** bentonite, intercalation, modifiée, adsorption, colorant.

## Abstract

The objective of our study falls within the framework of the preparation and application of new modified bentonite. The initial idea of the work consists of preparing a bentonite modified with a diphosphonium salt (p-HpHBM) and comparing it with bentonite activated with (HCl) acid and sodium bentonite for the adsorption of the anionic dye (Telon Red). Modified bentonite is obtained from cation exchanges between the inorganic cations found in the interlayer space of the bentonite and the cations of the diphosphonium salt. This cation exchange influences the surface of the bentonite and makes it hydrophobic and organophilic. In order to improve the absorption process of these bentonites, we studied the influence of some parameters such as contact time and pH. The results obtained show that the adsorption capacity of (Telon Red) dye on activated bentonite is better compared to modified and sodium bentonite.

**Key words:** bentonite, intercalation, modified, adsorption, dye.

## ملخص

الهدف من دراستنا يندرج في إطار تحضير واستخدام بنتونيت معدلة جديدة. تتمثل الفكرة الأولية للعمل في تحضير بنتونيت معدل بملح ثنائي الفوسفونيوم (p-HpHBM) ومقارنته مع البنتونيت المنشط بحمض (HCl) وبنتونيت الصوديوم في امتصاص الصبغة الأنيونية (Rouge Telon). يتم الحصول على البنتونيت المعدل من التبادلات الكاتيونية بين الكاتيونات غير العضوية الموجودة في مساحة الطبقة البينية للبنتونيت وكاتيونات ملح ثنائي الفوسفونيوم. يؤثر هذا التبادل الكاتيوني على سطح البنتونيت ويجعله كارهاً للماء وعضوياً. ومن أجل تحسين عملية امتصاص هذا البنتونيت، قمنا بدراسة تأثير بعض العوامل مثل زمن التلامس وعامل الحموضة. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن قدرة الامتصاص لصبغة (Rouge Telon) على البنتونيت المنشط أفضل مقارنة بالبنتونيت المعدل والصوديوم.

**الكلمات المفتاحية:** البنتونيت، الإقحام، المعدل، الامتصاص، الصبغة.