



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Macromoléculaire

Par :

Mr SEFIOUN Rabah

Sur le thème

Etude de l'adsorption de colorants sur des argiles modifiées

Soutenu publiquement le 6 octobre 2020 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr MEDJAHED Kouider	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr BENABADJI K. Ismet	Maître de Conférences A	Université de Tlemcen	Encadrant
Mr TENOUGA Lahcene	Professeur	ESSA- Tlemcen	Examineur
M ^{me} BELKAID Soraya	Maître de Conférences B	ESSA- Tlemcen	Examinatrice

Année Universitaire : 2019 ~ 2020

Remerciements

Après Dieu, le tout puissant, j'adresse mes vifs remerciements à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

La présente étude a été réalisée au Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO) de l'Université ABOU BAKR -BELKAID Tlemcen Algérie. Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers son Directeur, Monsieur le Professeur Kouider MEDJAHED.

*Je remercie le superviseur de ce modeste travail, Monsieur **BENABADJI Kamel Ismet**, maître de conférences A à l'Université de Tlemcen pour son aide, ses orientations et ses conseils.*

*J'adresse mes remerciements aux enseignants de spécialité de Chimie Macromoléculaire, Mrs **BOURAS Brahim**, et **HOCINE Tayeb** Maîtres de conférences à l'Université de Tlemcen, pour leurs conseils, leurs encouragements et leurs qualités humaines.*

*Je tiens à remercier également Mr **MEDJAHED Kouider**, Professeur à l'Université de Tlemcen pour m'avoir fait honneur en acceptant de présider le jury*

*J'adresse mes remerciements à Mr **TENNOUGA Lahcène**, Professeur à l'Ecole Supérieure en Sciences Appliquées de Tlemcen et Mme **BELKAID Soraya**, Maître de conférences B à l'Ecole Supérieure en Sciences Appliquées de Tlemcen pour avoir accepté de juger ce travail.*

*Je tiens aussi à exprimer ma reconnaissance à tous ceux qui m'ont aidé à réaliser la partie expérimentale en particulier, M^{lle} **MERAD BOUDIA Sanaa** et Mme **Bouayad Souhila**, Ingénieure au LAEPO.*

*Mes remerciements vont à tous les doctorants du Laboratoire (LAEPO), Pour leurs conseils, en particulier Mrs **BAOUCH Zakarya** et **BENALI Ahmed**, et pour leur aide au cours de la réalisation de ce travail.*

Je dis un grand merci à tous mes collègues de spécialité et mes amis, et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à mes chers parents

« HALIMA, DJAMEL »

*Pour leurs soutiens et leurs
sacrifices et qui m'ont toujours aidé à réussir dans la vie*

Je tiens également à le dédier à mes chères sœurs

« ROMAÏSSA , MAROUA »

A Tous ceux qui me sont chers

« BH. DAOUD, BH. MAROUANE , HB. RABAH ,

GD. ALAE, ZH. SIDI MOHAMMED »

Table de matière

Remerciements	i
Dédicaces	ii
Table de matière	iii
Liste des abréviations	vii
Liste des figures	ix
Liste des tableaux	xi
INTRODUCTION GENERALE.....	1
Chapitre I Partie bibliographie.....	3
Partie I: Etude bibliographique sur les argiles	4
1 Informations générales sur les argiles.....	4
2 Structure des argiles (minéraux argileux).....	4
2.1 La couche octaédrique	5
2.2 La couche tétraédrique	5
3 Classification des minéraux argileux	6
3.1 Minéraux de type 1/1 (ou T-O)	6
3.2 Minéraux de type 2/1 (ou T-O-T)	6
3.3 Minéraux de type 2/1/ (ou T-O-T-O)	6
3.3.1 La montmorillonite.....	8
3.3.2 Les Bentonites.....	9
4 Propriétés des minéraux argileux	9
4.1 Capacité d'échange de cations (CEC).....	9
4.2 La surface spécifique	9
5 L'activation des argiles.....	9
Partie II: Etude bibliographique sur les colorants	10
1 Introduction.....	10
2 Revue de la littérature sur les colorants	10
3 Définition des colorants	10

4	Classification des colorants.....	11
4.1	Classification chimique	11
4.1.1	Colorants azoïques	12
4.1.2	Colorants anthraquinoniques.....	12
4.1.3	Colorants à base de xanthène	12
4.1.4	Phtalocyanines.....	13
4.1.5	Colorants nitrés et nitrosés	13
4.2	Classification tinctoriale	14
4.2.1	Colorants basiques ou cationiques	14
4.2.2	Les colorants acides ou anioniques	14
4.2.3	Les colorants mordants.....	14
4.2.4	Les colorants directs.....	14
4.2.5	Colorants réactifs.....	15
5	Législation environnementale.....	15
6	Traitements de colorants	15
Partie III: Etude bibliographique sur l'adsorption		16
1	Définition	16
2	Type d'adsorption.....	17
2.1	Adsorption physique	17
2.2	Adsorption chimique	17
3	Cinétique de l'adsorption.....	17
3.1	Calcul de taux d'adsorption.....	18
4	Modélisation de la cinétique d'adsorption	19
4.1	Modèle du pseudo-premier ordre	19
4.2	Modèle d'ordre pseudo-second ordre.....	19
5	Isothermes d'adsorption:	19
5.1	Classification des isothermes d'adsorption:	19
5.1.1	Classification de Giles.....	19
5.1.1.1	Les isothermes de type S (sigmoïdes)	20
5.1.1.2	Les isothermes de type L (connues sous le nom de Langmuir).....	20
5.1.1.3	Les isothermes de type H (haute affinité).....	20
5.1.1.4	Les isothermes de type C.....	20

5.1.2	Classification de l'UICPA	20
5.1.2.1	Isotherme de type I	20
5.1.2.2	Isotherme de type II	21
5.1.2.3	Isotherme de type III	21
5.1.2.4	Isotherme de type IV	21
5.1.2.5	Isotherme de type V	21
6	Modélisation des isothermes d'adsorption	22
6.1	Isotherme d'adsorption de Langmuir:	22
6.2	Isotherme de Freundlich	22
6.3	Isotherme de B.E.T	23
7	Facteurs influençants l'adsorption	24
	Références	25
	Chapitre II Matériels et méthodes	28
	Partie I: Methodes d'analyses utilisees	29
1	La spectrophotométrie d'absorption dans l'UV visible	29
2	Diffraction des rayons X (DRX)	30
	Partie II: produits utilisés	31
1	Influence du pH de la solution de colorant RB5 sur le spectre visible	32
	Partie III: Procéde experimental	34
1	Préparations des solutions de colorant	34
2	Préparations des adsorbants	34
2.1	Tamissage de la bentonite brute	35
2.2	Calcination de la bentonite tamisé	35
2.3	Traitement acide de la bentonite brute	36
	Références	37
	Chapitre III Résultats et discussions	38
1	Caractérisation des argiles	39
1.1	Caractérisation de la bentonite	39
1.1.1	La composition chimique:	39
1.1.2	Diffraction des rayons X (DRX)	40
1.1.3	Spectroscopie Infrarouge (IR)	40
2	Modification des argiles	41

2.1	Modification de la bentonite par traitement thermique	41
2.1.1	Caractérisation de la bentonite activée thermiquement.....	42
2.1.1.1	La surface spécifique	42
2.1.1.2	Taille des pores	42
2.1.1.3	Morphologie de la surface	43
2.1.1.4	La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	44
2.1.1.5	Diffraction des rayon X (DRX)	45
2.2	Modification de la bentonite par traitement acide	46
2.2.1	Caractérisation de la bentonite activée par traitement acide	46
2.2.1.1	La surface spécifique	46
2.2.1.2	Taille des pores	47
2.2.1.3	Morphologie de la surface	48
2.2.1.4	La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	48
2.3	Modification de la bentonite par organophilie:	49
2.3.1	Préparation des organoargiles	49
2.3.2	Caractérisation de la bentonite activée par un surfactant (HDTMA) et (HDPy) 50	
2.3.2.1	FT-IR	50
2.3.2.2	DRX.....	50
2.3.2.3	Applications sur des argiles modifiées par surfactants cationiques à l'adsorption de colorants	51
2.3.3	Caractérisation de la bentonite activée par un surfactant (DSB)	52
2.3.3.1	FT-IR	52
2.3.3.2	DRX.....	52
2.3.3.3	Application sur des argiles modifiées par surfactant ionique à l'adsorption de colorants	53
3	Conclusion	54
	Références	55
	CONCLUSION GENERALE.....	58

Liste des abréviations

ATG : Analyse thermogravimétrique.

UV : Ultra-violet-Visible.

IR : Spectroscopie Infrarouge.

DRX : Diffraction des rayons X.

RB5: Reactive Black.

HNO₃ : acide nitrique.

HCl : acide chlorhydrique.

AA: Activation Acide.

AT: activation thermique.

HDTMA: Brommure hexadecyltriméthylammonium.

HDPy: chlorure d'hexadécylpyridinium.

DSB: dodecylsulfobetain.

MB: Bleu méthylène.

MG : Vert malachite.

P% : le taux de fixation du colorant sur le matériau.

C₀ : concentration initiale en colorant.

C_t : concentration en colorant non adsorbé après fixation au moment t.

C_e : concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l).

q_e: quantité de soluté adsorbé en mg/g à l'équilibre

q_t : quantité de produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimée en (mg/g).

q_m : capacité d'adsorption maximum (mg/g).

k₁ : c'est la constante de vitesse du modèle de premier ordre (min⁻¹).

k₂ : constante de vitesse du modèle de second ordre (mg g⁻¹ min⁻¹).

K_L: constante de Langmuir (L/mg).

K_F: constantes empirique de Freundlich (mg/g).

ϵ : Coefficient d'absorption molaire ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

θ : l'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant.

d : la distance réticulaire entre les plans diffractant.

n : l'ordre de diffraction.

Liste des figures

Figure I- 1: Représentation schématique de l'empilement de feuillets.	4
Figure I- 2: (a) Structure octaédrique d'aluminium, (b) Composition d'une couche octaèdre.....	5
Figure I- 3: (a) Structure tétraédrique du Silicium, (b) Composition d'une couche tétraédrique....	5
Figure I- 4: (a) Modèle schématique de la couche de kaolinite, (b) : Composition chimique de la kaolinite, (c) : Propriétés de la kaolinite.	7
Figure I- 5: (a) Modèle structurel d'une illite, (b) : Composition chimique d'une illite (c) : Propriétés d'une illite.	7
Figure I- 6: (a) Modèle structurel d'une smectite ; (b) Composition chimique d'une smectite ; (c) Propriétés d'une smectite.	8
Figure I- 7: Molécule d'un colorant azoïque.	12
Figure I- 8: Structure moléculaire d'un colorant anthraquinoniques.	12
Figure I- 9: Structure moléculaire d'un colorant xanthène.	13
Figure I- 10: Structure moléculaire d'un colorant phtalocyanine.	13
Figure I- 11: Structure moléculaire d'un colorant nitrés et nitrosés.	13
Figure I- 12: Structure moléculaire d'un colorant mordant.	14
Figure I- 13: Principe du phénomène de l'adsorption.	16
Figure I- 14: Étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption.	18
Figure I- 15: Allures des isothermes d'adsorption selon Giles.	20
Figure I- 16: les différents types des isothermes.....	22
Figure II- 1: Schéma d'une cellule.	29
Figure II- 2: Appareillage UV-Visible OPITEZN 2120 UV.	30
Figure II- 3: Structure chimique de RB5	32
Figure II- 4: Spectre visible du colorant réactive black 5 a différentes pH (20mg/L).....	33
Figure II- 5: Courbe d'étalonnage de réactive black 5 à (pH= 5)	34
Figure II- 6: (1) Représente un couvercle de 1 mm D'un tamisage, (2) un appareil de tamisage	35
Figure II- 7: (1) Image représentant le four à moufle, (2) Image des creusets pour calcination. .	36
Figure III- 1: Diagramme de diffraction des rayons X de la bentonite naturelle.	40
Figure III- 2: Spectre IR de la bentonite naturelle.....	40
Figure III- 3: Surface spécifique BET de la bentonite activée par (a) activation thermique	42
Figure III- 4: Images MEB de (a) bentonite brute, activée (b) à 100 °C et (c) 500 °C	43

Figure III- 5: Spectres FTIR de bentonite brute et activée par traitement thermique à différentes Températures pendant 20 min.	44
Figure III- 6: Diffractogramme de la bentonite naturelle et de la bentonite calcinée	45
Figure III- 7: Comparaison des positions des (001) pics de réflexion des échantillons de bentonite brute et calcinée.....	46
Figure III- 8: Surface spécifique BET de la bentonite activée par (b) activation acide.	47
Figure III- 9: Images MEB de la bentonite activée par traitement acide a différentes concentrations en acide chlorhydrique.	48
Figure III- 10: Spectres FTIR de bentonites brutes et activées par traitement acide à différentes concentration en acide chlorhydrique.	49
Figure III- 11: Spectres FT-IR de (a) argile brute, (b) argile HDP, (c) argile HDTMA.	50
Figure III- 12: Modèles de Montmorillonite brute et modifiés par surfactants cationiques pour la radiographie à rayons X.	51
Figure III- 13: Spectres FT-IR de Montmorllionite brute et Montmorllionite -SBD.....	52
Figure III- 14: Diffraction des RX de Montmorllionite brute et Montmorllionite -SBD.....	53

Liste des tableaux

Tableau I- 1: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.	11
Tableau I- 2: Classification standard des colorants.	11
Tableau I- 3: Valeurs limites de certains paramètres pour les effluents textiles.	15
Tableau I- 4: Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants.	16
Tableau I- 5: Distinction entre l'adsorption physique et chimique.	17
Tableau II- 1: Caractéristiques physiques et chimiques du colorant réactif noir 5 (RB5)	32
Tableau II- 2: Variation des longueurs d'ondes maximales en fonction du pH.	33
Tableau III- 1: Analyse chimique de l'échantillon de bentonite naturelle.....	39
Tableau III- 2: bandes d'absorption IR de bentonite naturelle.....	41
Tableau III- 3: Taille moyenne des pores de la bentonite activée par traitement thermique.	43
Tableau III- 4: Classification de la taille des pores des minéraux argileux.	43
Tableau III- 5: Taille moyenne des pores de la bentonite activée par traitement acide.	47
Tableau III- 6: Les coefficients d'adsorption de Langmuir et Freundlich.....	51
Tableau III- 7: Paramètres pour l'isotherme d'adsorption de Montmorillonite sur Mt et Montmorillonite -SBD	54
Tableau III- 8: Efficacité d'adsorption de différents adsorbants pour le MB et le MG.....	54

INTRODUCTION

GENERALE

Les colorants sont largement utilisés dans l'imprimerie, l'alimentation et les cosmétiques. L'industrie textile les utilise principalement pour leur stabilité chimique, leur synthèse simple et pour leurs sortes de couleurs. Cependant, ces colorants sont polluants une fois qu'ils sont libérés dans l'environnement. La production mondiale de colorants est estimée à environ 800 000 tonnes/an dont 60 à 70 % sont des colorants azoïques.

Compte tenu de leur composition très hétérogène, leur dégradation entraîne souvent la planification d'une chaîne de traitement physico-chimique comme l'adsorption, la coagulation/floculation, la précipitation, etc.) [1].

Il est important d'éliminer efficacement et rapidement les colorants avant l'évacuation des effluents. Parmi les traitements traditionnels des effluents de teintures techniques, l'adsorption sur un substrat solide. C'est l'une des méthodes les plus économiques et les plus viables. En général, l'efficacité de l'élimination des colorants dépend de facteurs physiques et chimiques tels que la nature du colorant, le type d'interactions avec les adsorbants, le pH du milieu, le temps de contact et la température [2].

Le traitement des eaux industrielles chargées en colorants utilise largement les argiles. L'intérêt accordé à ce type de matériau, se justifie par leur abondance dans la nature, les dimensions des zones qu'elles développent, la présence de charges électriques sur leurs surfaces et leur capacité de l'échange de cations interfoliaires.

La bentonite fait partie des argiles abondantes dans la région de l'ouest Algérien. Sa grande capacité d'adsorption envers les cations métalliques et les colorants cationiques a été prouvée lors de plusieurs travaux. Les propriétés hydrophiles des bentonites proviennent principalement de leur plasticité, de leur habilité au gonflement et de leurs qualités de gonflement [3].

L'amélioration de la qualité d'adsorption des bentonites est l'objectif principal de leur modification par traitements chimiques et/ou physiques. En effet, la surface spécifique, la distance interfoliaire, les volumes des pores et le nombre de sites actifs varient au profit de meilleures qualités d'adsorption envers les espèces cationiques ou anioniques.

L'ajout de tensioactifs cationique ou anionique à la bentonite confère aux composites obtenus de bonnes propriétés d'adsorption. Le caractère organophile de ces matériaux a prouvé son efficacité lors de leur utilisation comme adsorbants.

L'activation de la bentonite par traitement aux acides concentrés, fait augmenter l'acidité de sa surface et entraîne la destruction du réseau cristallin. La surface spécifique augmente aussi pour une concentration déterminée en acide [4].

Le traitement thermique à une certaine température fait augmenter la surface spécifique et le volume des pores.

Toutes ces modifications interviennent en faveur de bonnes qualités d'adsorption.

Dans ce contexte, ce travail a pour objectif de préparer et de caractériser des bentonites modifiées par traitements chimiques et/ou physiques. Les matériaux obtenus seront utilisés pour l'adsorption de deux types de colorants : cationique et anionique.

Ce mémoire s'articule autour de trois chapitres :

- ❖ Le chapitre I est consacré à une étude bibliographique sur les argiles, les colorants et sur la théorie de l'adsorption.
- ❖ Le chapitre II présente et décrit l'ensemble d'appareillage utilisé et les modes opératoires suivis lors de cette étude.
- ❖ Le chapitre III sera consacré à la discussion des résultats théoriques.

Chapitre I

Partie bibliographique

Partie I: Etude bibliographique sur les argiles

1 Informations générales sur les argiles:

Plusieurs recherches et travaux scientifiques sont orientés vers l'avènement de procédés de traitement peu coûteux en termes de protection des milieux naturels et d'amélioration de la qualité des eaux par l'utilisation de matériaux naturels comme les argiles, qui se caractérisent par une surface spécifique hors normes et d'excellentes propriétés d'échange cationique [5]. Le mot argile a une origine grecque, il vient du terme argilos dérivé de argos qui veut dire blanc.

Les argiles sont définies comme des minéraux à grains fins, qui peuvent être de nature plastique, sont souvent durcis lorsqu'ils sont séchés ou cuits et contiennent un taux d'humidité approprié. Les argiles contiennent généralement des phyllosilicates [6], qui sont plastiques lorsqu'ils sont humides et durcissent en séchant ou en chauffant.

Elles peuvent être divisées en deux groupes principaux : le kaolin et les argiles gonflantes.

Les argiles gonflantes sont classées comme suit :

- * Les argiles cationiques, les plus communes dans la nature.
- * Les argiles anioniques, plus rares dans la nature, mais relativement simples et peu coûteuses à synthétiser [7].

2 Structure des argiles (minéraux argileux):

Les cristaux d'argile sont formés par un empilement parallèle de couches élémentaires, dont le squelette est essentiellement constitué d'oxygène et d'ions hydroxyle. Les cations, beaucoup plus petits, occupent les cavités du squelette :

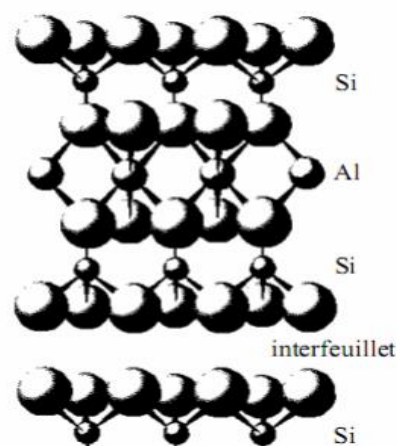


Figure I- 2: Représentation schématique de l'empilement de feuillets.

2.1 La couche octaédrique:

Un octaèdre est constitué de cations métalliques comme Mg^{2+} , Al^{3+} ou Fe^{2+} entourés de six atomes d'oxygène ou d'hydroxyle. La couche octaédrique est constituée d'une séquence octaédrique.

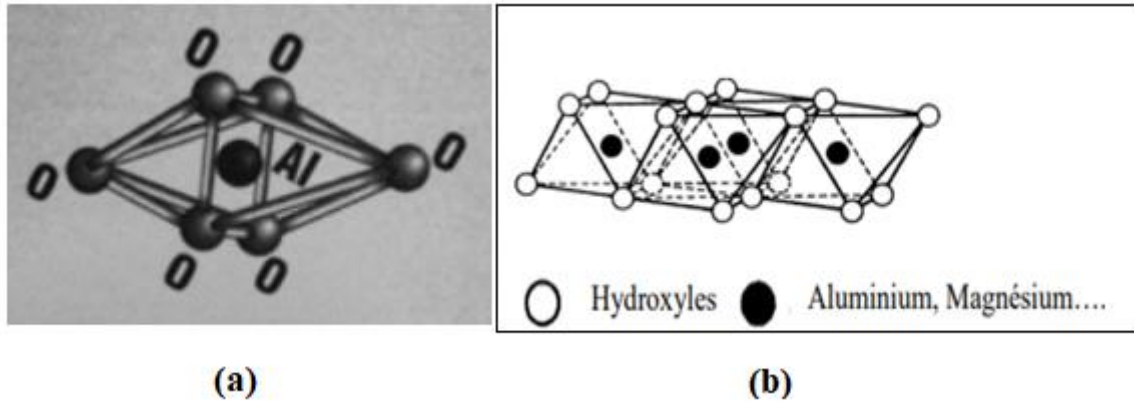


Figure I- 3: (a) Structure octaédrique d'aluminium, (b) Composition d'une couche octaèdre [8].

2.2 La couche tétraédrique:

Un tétraèdre est constitué d'un atome de silicium (Si) entouré de quatre atomes d'oxygène (O). Ces tétraèdres s'organisent entre eux en formant des mailles hexagonales en partageant l'oxygène, ce qui donne naissance à une pile tétraédrique.

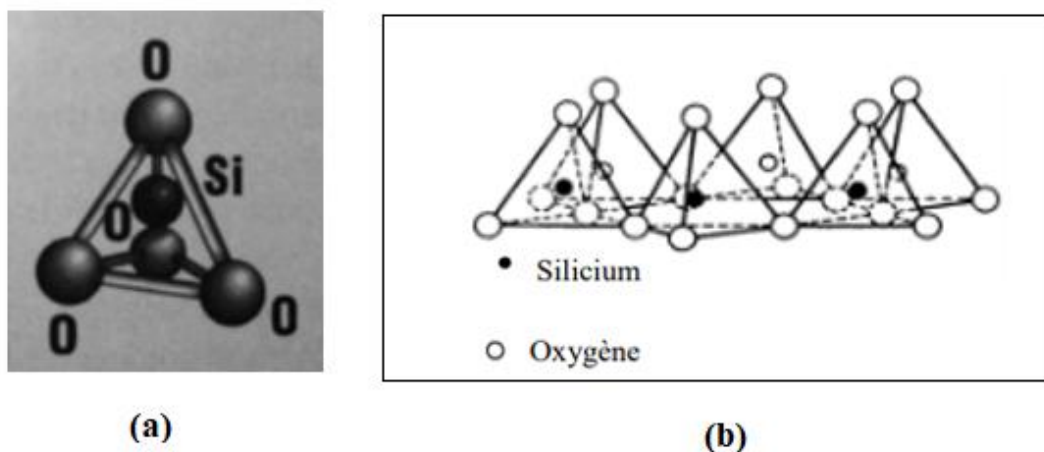


Figure I- 4: (a) Structure tétraédrique du Silicium, (b) Composition d'une couche tétraédrique [8].

3 Classification des minéraux argileux:

Selon l'Association internationale pour l'étude des argiles (IAASC), ainsi que d'autres auteurs internationaux comme Brindley et Brown [9] ont classé les phyllosilicates en fonction des critères suivants:

* types de combinaison de feuilles : T/O ou 1/1 ; T/O/T ou 2/1 ; T/O/T/O ou 2/1/1

* La charge de la couche

* Le contenu de l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau...).

Il existe trois types d'argiles phyllosilicates :

✚ Type 1/1 (minéraux à 7 Å).

✚ Type 2/1 (minéraux à 10 - 15 Å).

✚ Type 2/1/1 (Minéraux à 14 Å).

3.1 Minéraux de type 1/1 (ou T-O):

La feuille se compose d'une couche octaédrique et d'une couche tétraédrique, l'équidistance caractéristique est d'environ 7 Å, au type actuel correspond le groupe des kaolinites [10].

3.2 Minéraux de type 2/1 (ou T-O-T):

La feuille est constituée d'une couche octaédrique, encadrée par deux couches tétraédriques, la deuxième couche tétraédrique étant inversée par rapport à la couche primaire, ces trois couches étant reliées entre elles par des atomes d'oxygène. L'équidistance caractéristique varie de 9,4 à 15 Å en fonction du contenu de la couche intermédiaire. Au type actuel correspondent les groupes de talc, smectites et illites [11].

3.3 Minéraux de type 2/1/1 (ou T-O-T-O):

Le feuillet est constitué d'une alternance de feuillets T-O-T et d'une couche interfoliaire octaédrique. Cette couche neutralise les frais portés par les folioles T-O-T. L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14 Å, au type actuel correspond le groupe des chlorites [11].

Pour le premier type 1/1, l'exemple de la kaolinite est représenté sur la figure I- 4 :

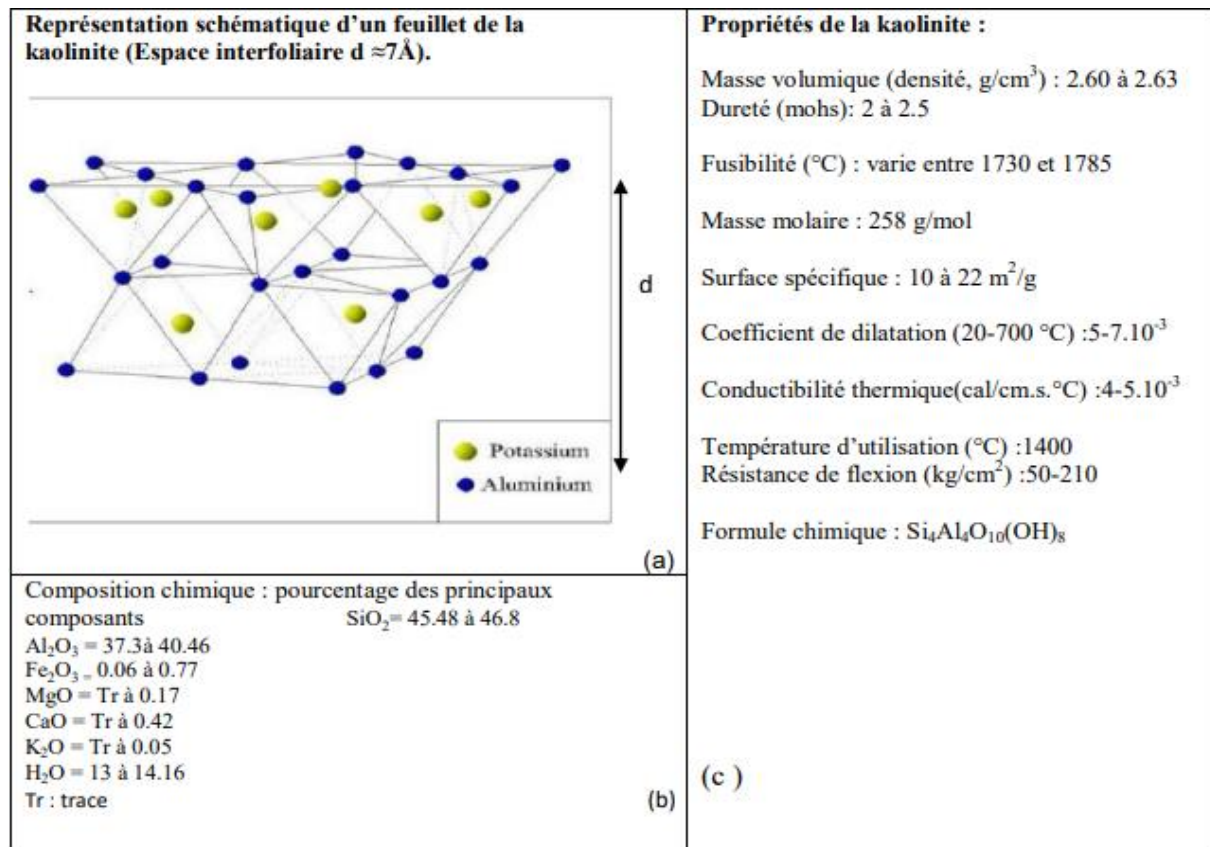


Figure I- 5: (a) Modèle schématique de la couche de kaolinite [12], (b) : Composition chimique de la kaolinite [12], (c) : Propriétés de la kaolinite [13].

Pour le 2e type 2/1/1, l'exemple de l'illite est représenté sur la figure I- 5 :

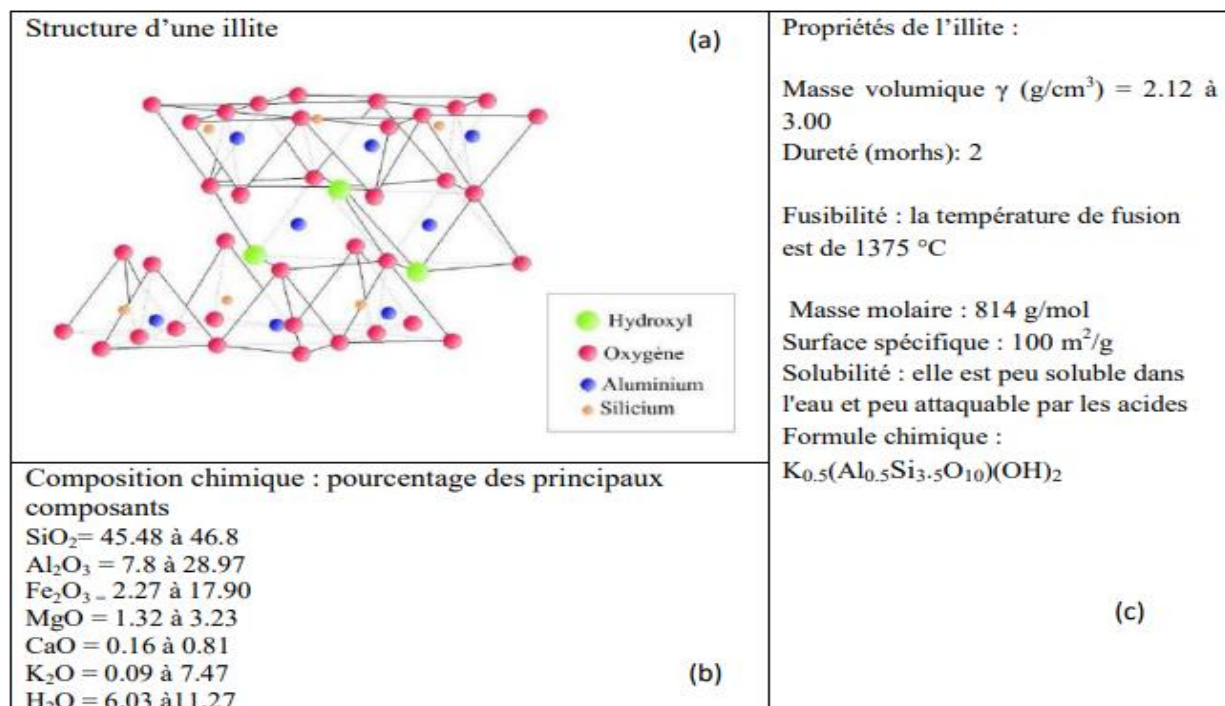


Figure I- 6: (a) Modèle structurel d'une illite, (b) : Composition chimique d'une illite (c) : Propriétés d'une illite[12].

Pour le 3ème type 2/1/1, l'exemple de la smectite est donné sur la figure I-6:

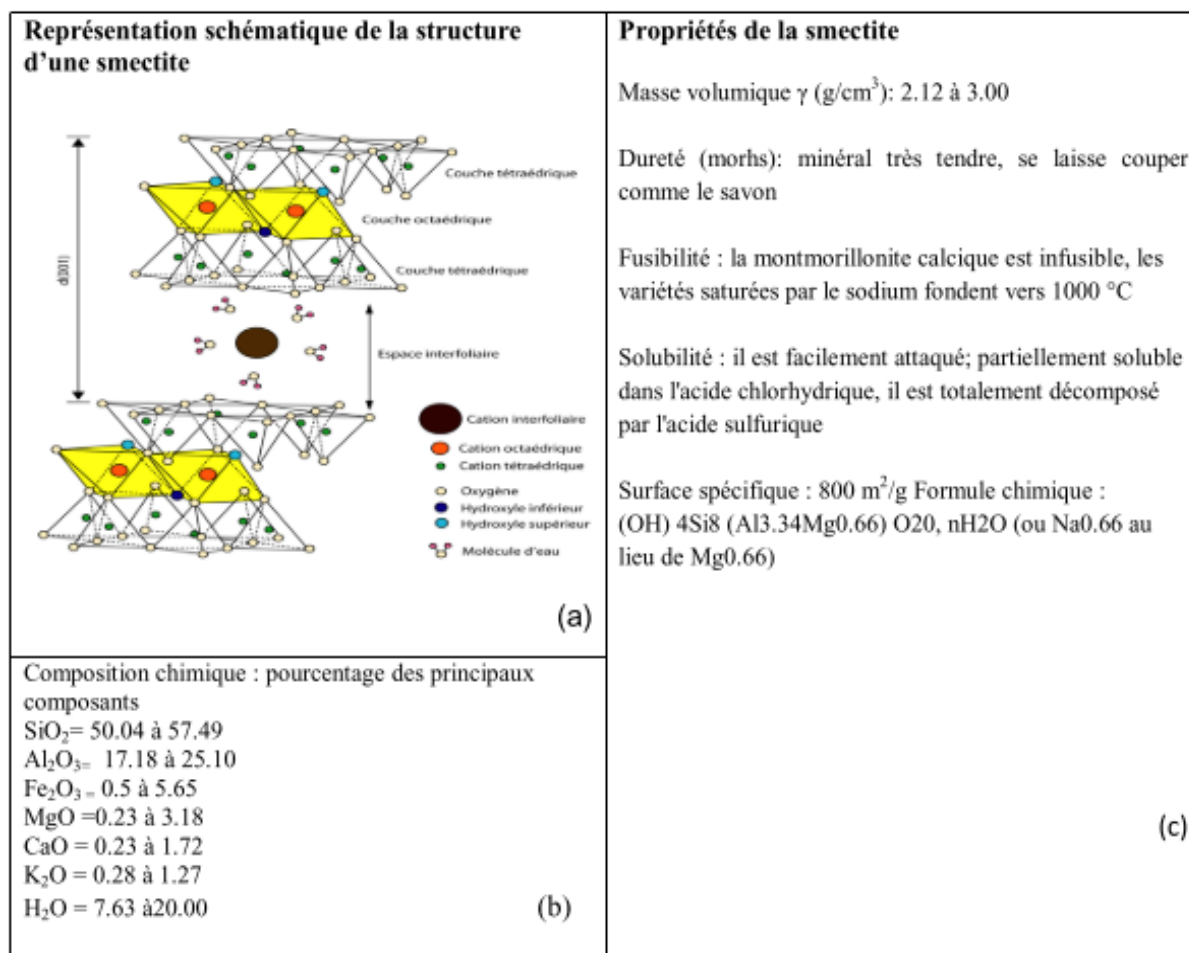


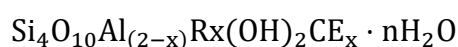
Figure I-7: (a) Modèle structurel d'une smectite ; (b) Composition chimique d'une smectite ; (c)Propriétés d'une smectite [12].

Les smectites dioctaédriques sont des phyllosilicates de type 2 / 1 (T.O.T), c'est-à-dire conformes au fait que le minéral soit dioctaédrique (beidellite, montmorillonite, bentonites et nontronite.

3.3.1 La montmorillonite:

La montmorillonite une argile dioctahédrale. L'aluminium des couches. Les octaèdres sont souvent remplacés par Mg, Fe, Zn, Ni, Li, etc. Il peut également remplacer jusqu'à 15% du silicium dans les couches tétraédriques.

La formule générale d'une demi-maille de Smectite (montmorillonite) est la suivante :

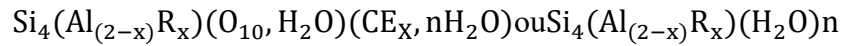


Avec, CE_x symbole des cations échangeables et R représente le magnésium dans les montmorillonites [14].

3.3.2 Les Bentonites:

Les bentonites sont des argiles d'origine volcanique, constituées principalement de montmorillonite ; les roches argileuses ainsi formées sont appelées bentonite.

La Formule brute de la bentonite est la suivante :



Avec : R = Mg, Fe, Mn, Zn, Ni

CE_x : Cations échangeables dans l'espace interfoliaire [14].

4 Propriétés des minéraux argileux:

4.1 Capacité d'échange de cations (CEC) :

La capacité d'échange de cations (CEC) indique la capacité d'une argile à échanger cations comme la quantité de cations monovalents, il est donc possible d'occuper les sites négatifs de 100 grammes d'argile par les cations compensateurs. Il est généralement exprimé en milliéquivalents d'échange cationique pour 100 grammes d'argile (meq/100g). En général, la capacité d'échange cationique de la montmorillonite varie de 70 à 120 meq/100g.

4.2 La surface spécifique:

La taille fine des argiles leur donne une surface spécifique surdimensionnée par rapport à la quantité de particules [15]. La surface relative augmente car le diamètre diminue. La surface des argiles est plus grande que celle des minéraux de taille équivalente mais de formes différentes. Le rapport épaisseur/largeur est d'environ 20 pour les argiles. Les propriétés des argiles sont principalement contrôlées par leur surface.

5 L'activation des argiles:

L'argile joue un rôle crucial dans certains domaines d'activité, principalement dans le traitement des eaux polluées issues des eaux industrielles polluées. L'activation peut être un processus qui consiste à améliorer les propriétés d'adsorption des argiles en les soumettant à des traitements thermique ou chimique [16]. L'activation chimique est généralement réalisée par un échange des argiles avec des solutions basiques ou d'acides forts comme l'acide sulfurique. L'activation de la montmorillonite par traitement acide a été largement étudiée [17]. Pendant le traitement, les cations dans l'espace interfoliaire sont remplacés par des ions H⁺. On remarque aussi que les atomes d'Aluminium de la couche octaédrique, celles de Silicium de la

couche tétraédrique et les cations structuraux sont totalement dissous. La surface spécifique augmente aussi après traitement acide des particules d'argile.

Partie II: Etude bibliographique sur les colorants

1 Introduction:

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement important de composés chimiques organiques présents dans les effluents aqueux. La production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/an, dont 140 000 tonnes/an sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application. L'industrie textile représente plus de 70 % de l'utilisation des colorants [18].

2 Revue de la littérature sur les colorants:


Ce n'est qu'en 1856 qu'Henry Perkin, alors qu'il essayait de synthétiser de la quinine artificielle à partir de l'allyltoluidine pour le traitement de la malaria, a découvert la matière colorante synthétique primaire qu'il a appelée "mauve" (aniline, un colorant basique) et c'est ainsi que l'industrie des colorants synthétiques est née [19].

3 Définition des colorants:

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber le rayonnement lumineux dans le spectre des couleurs (400 à 800 nm). Tous les composés répondant à cette définition diffèrent par leur structure chimique, organique ou inorganique, ou par leur origine, naturelle ou synthétique.

Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores, d'auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, pérylène, etc.) Ces matières colorantes sont présentées dans le Tableau I-1.

Ces groupes sont capables de remodeler la lumière blanche dans le spectre des couleurs en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion

 **Chromophores:** Ce sont des groupes chimiques insaturés covalents qui produisent à l'absorption dans le visible.

✚ **Auxochromes:** Ce sont des groupements saturés qui, lorsqu'ils sont liés à un chromophore, modifient la longueur d'onde λ_{\max} et l'intensité du maximum d'absorption [20].

Tableau I- 1: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [20].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-N=O) , Nitro (-NO ₂)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (>C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=CH ₂) ou méthine (>C=)	Hydroxyl (-OH)
Thiocarbonyl (>C=S)	Alkoxy (-OR)

4 Classification des colorants:

Les principes de classification sont les plus couramment rencontrés dans l'industrie textile. Ils s'appuient sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textile, papier, plastique, etc) [21].

Tableau I- 2: Classification standard des colorants.

Colorants contenant un groupe fonctionnel anionique - Colorants acides - Colorants directs - Colorants à mordants	Colorants acquérant une réaction chimique avant l'application - Colorants de cuves - Colorants au soufre - Colorants azoïque
Colorants contenant un groupe fonctionnel cationique - Colorants basiques	Classe spéciale des colorants - Colorants dispersés - Colorants solubles - Pigments - Colorants naturels

4.1 Classification chimique:

La classification des colorants en fonction de leur structure chimique est basée sur le caractère du groupe chromophore (Tableau I-2).

4.1.1 Colorants azoïques:

Les colorants azoïques ont comme groupe chromophore le groupe (N=N) qui se connecte entre deux cycles benzéniques. En fonction de la quantité de groupes (N=N), on distingue trois types : mono-azoïque, bis-azoïque et poly-azoïque.

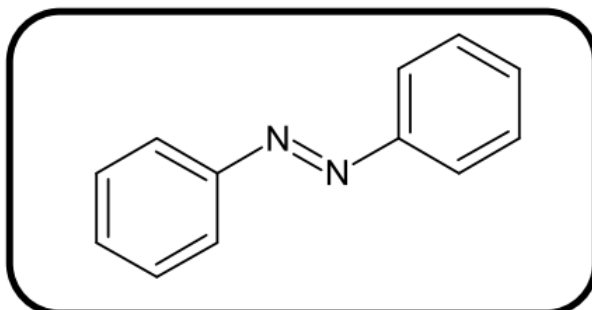


Figure I- 8: Structure molécule d'un colorant azoïque.

4.1.2 Colorants anthraquinoniques:

Sont du point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'antracène montre que le chromophore peut être un noyau de quinone auquel peuvent se fixer des groupes hydroxyle ou amine.

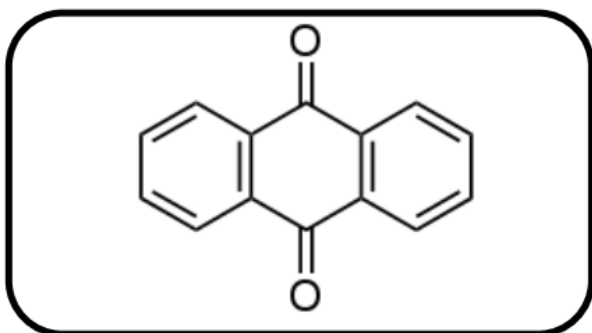


Figure I- 9: Structure moléculaire d'un colorant anthraquinoniques.

4.1.3 Colorants à base de xanthène:

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Parmi les composés les plus connus et la fluorescéine. Peu utilisés comme colorants, ils peuvent servir de marqueurs dans les accidents maritimes ou de traceurs de débit pour les rivières souterraines.

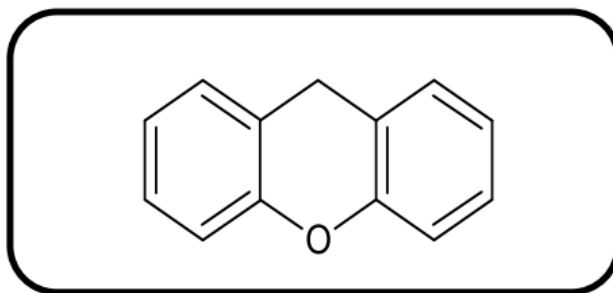


Figure I- 10: Structure moléculaire d'un colorant xanthène.

4.1.4 Phtalocyanines:

Ils ont une structure complexe qui porte un atome de cuivre central. Les colorants de ce groupe sont obtenus en faisant réagir du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).

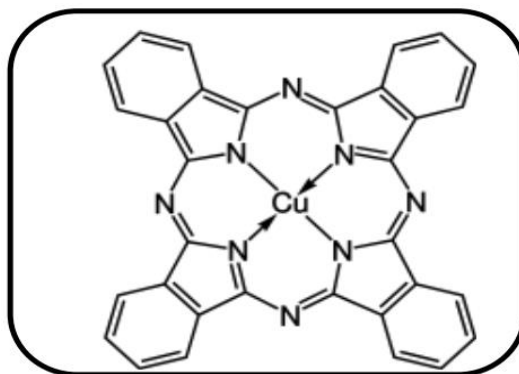


Figure I- 11: Structure moléculaire d'un colorant phtalocyanine.

4.1.5 Colorants nitrés et nitrosés:

Ils forment une catégorie très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont encore utilisés actuellement en raison de leur faible coût lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-\text{NO}_2$) en position ortho d'un groupe donneur d'électrons (groupes hydroxyle ou amino).

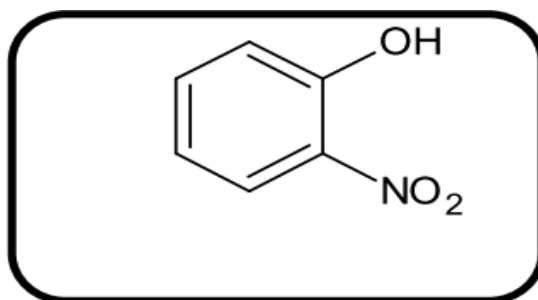


Figure I- 12: Structure moléculaire d'un colorant nitrés et nitrosés.

4.2 Classification tinctoriale:

Il existe différentes catégories de colorants, ce point étant défini par les auxochromes (Tableau I-1).

4.2.1 Colorants basiques ou cationiques:

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons sont faites entre les sites cationiques des colorants et donc les sites anioniques des fibres. Ces colorants disparaissent dans la teinture de la laine et de la soie, mais ils ont connu un regain d'intérêt avec l'aspect des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent d'obtenir des teintes très vives et résistantes.

4.2.2 Les colorants acides ou anioniques:

Solubles dans l'eau en raison de leurs groupes sulfonates ou carboxylates, ils sont appelés ainsi car ils vont teindre des fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) lors d'un bain légèrement acide. L'affinité entre le colorant et la fibre est que le résultat des liaisons ioniques entre l'acide sulfonique, une partie du colorant, et donc les groupes amino ($-NH_2$) des fibres textiles.

4.2.3 Les colorants mordants:

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

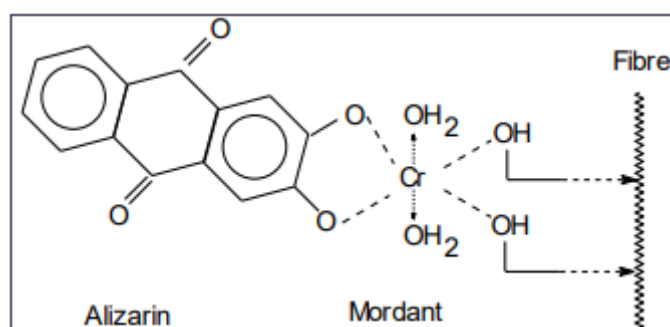


Figure I- 13: Structure moléculaire d'un colorant mordant.

4.2.4 Les colorants directs:

Les colorants directs sont des colorants solubles dans l'eau (présence de groupes sulfonates) ; sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement intéressées par les charges de la fibre. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans l'aide de mordants, liée à la structure plane de leur molécule.

4.2.5 Colorants réactifs:

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores provenant principalement des familles des azoïques, des anthraquinones et des phtalocyanines. Leur nom est lié à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazine ou vinylsulfone, assurant la formation d'une liaison chimique robuste avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils sont utilisés dans la teinture du coton et éventuellement dans la teinture de la laine et des polyamides.

5 Législation environnementale:

Vue le grand danger que pose l'industrie textile et donc l'utilisation des colorants dans notre mode de vie sur l'environnement et sur notre santé, l'Algérie, comme tous les pays, a mis en place une réglementation stricte N°06-141 sur le rejet des effluents textiles dans le milieu hydrique [22]. (Voir Tableau I-3).

Tableau I-3: Valeurs limites de certains paramètres pour les effluents textiles.

Paramètres	Valeur limite
T (°C)	30
pH	6,5 - 8,5
DBO ₅ (mg/L)	150
DCO (mg/L)	250
Matières décantables (mg/L)	0,4
Matières non dissoutes (mg/L)	30
Oxydabilité (mg/L)	100
Permanganate (mg/L)	20

6 Traitements de colorants:

Au cours des différentes étapes de la teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues en raison du manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer (tableau I-4). Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de décontamination adaptée.

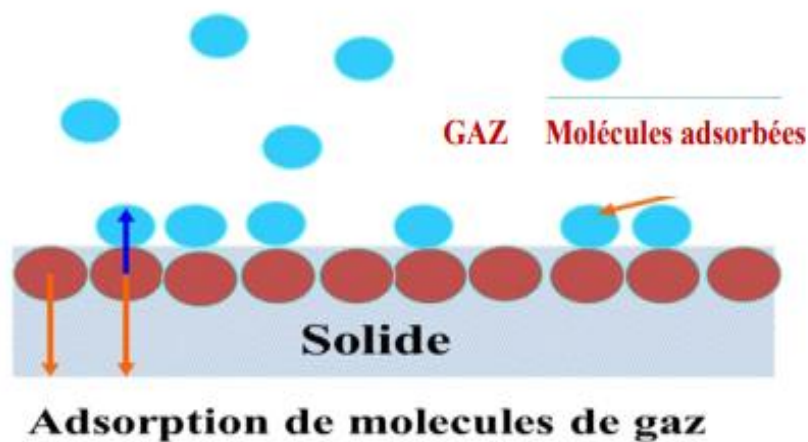
Tableau I- 4: Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants [23,24].

Classe de colorant	Fixation (%)	Fibres utilisées
Acide	80 – 93	Laine, nylon
Azoïque	90 – 95	Cellulose
Basique	97 – 98	Acrylique
De cuve	80 – 95	Cellulose
Direct	70 – 95	Cellulose
Dispersé	80 – 92	Synthétique
Réactif	50 – 80	Cellulose
Soufré	60 – 70	Cellulose

Partie III : Etude bibliographique sur l'adsorption

1 Définition:

L'adsorption peut être un procédé de traitement, compatible avec l'élimination d'une très grande variété de composés toxiques. Elle est principalement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus, les molécules d'un fluide (solide, gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer à la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce processus définit la propriété de certains matériaux à réparer à leur surface des molécules de gaz, des ions métalliques, des molécules organiques... etc.

**Figure I- 14:** Principe du phénomène de l'adsorption.

2 Type d'adsorption:

Toute molécule ou atome qui s'approche d'une surface subit une attraction qui va provoquer la formation d'une liaison par deux possibilités, physique ou chimique.

2.1 Adsorption physique:

Appelée aussi physisorption, elle se caractérise par une énergie de liaison inférieure à 10 Kcal/mol seulement et correspond aux liaisons électrostatiques de type Van Der Waals. Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court et les surfaces adsorbantes sont donc souvent recouvertes de plusieurs couches moléculaires de produit adsorbé [25].

2.2 Adsorption chimique:

Appelée également chimisorption, elle implique une énergie élevée (plus de 10 Kcal/mol) et correspond aux liaisons covalentes plus permanentes entre l'adsorbant et donc la molécule adsorbée. Les mécanismes les plus fréquents dans ce cas sont la protonation et le processus naturel. Lors de ce type d'adsorption, le temps de rétention est long et seule la couche primaire à la surface de l'adsorbant est chimiquement adsorbée. Les couches opposées, si elles existent, sont retenues par physisorption [25].

Tableau I- 5: Distinction entre l'adsorption physique et chimique.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevé
Chaleur d'adsorption	5 Kcal/mol environ	10 Kcal/mol environ
Liaisons	Physiques : Van der Waals	Chimiques
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Couches formées	mono ou multicouches	Uniquement monocouches

3 Cinétique de l'adsorption:

La connaissance des paramètres de l'équilibre d'adsorption permet de déduire les capacités d'adsorption d'un support. La détermination des paramètres cinétiques doit même être administrée pour la prédiction des courbes. Le transfert d'un adsorbant de la phase liquide à un site d'adsorption, représenté sur la Figure I-14, implique les étapes suivantes :

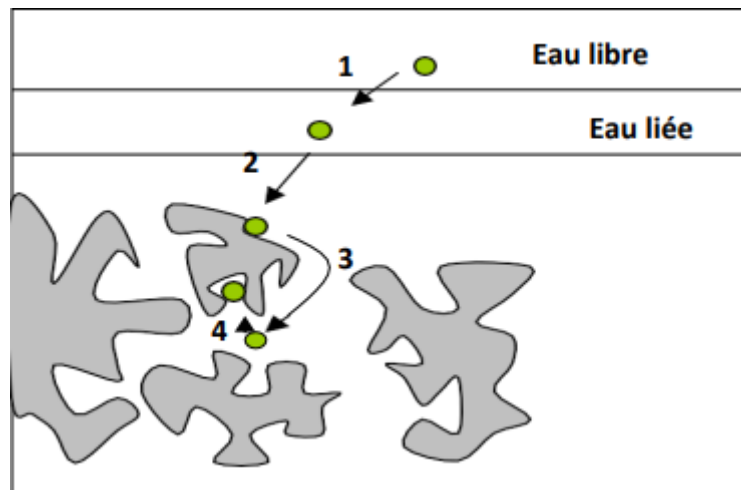


Figure I- 15: Étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption [26].

- ✚ Étape 1: Transfert de la particule de la couche d'hydratation externe vers la couche interne (étape très rapide).
- ✚ Étape 2: Déplacement de l'eau liée jusqu'à ce qu'elle entre en contact avec l'adsorbant. (Étape rapide).
- ✚ Étape 3: Diffusion dans l'adsorbant sous l'influence du gradient de concentration. (Étape lente).
- ✚ Étape 4: Adsorption à travers d'un micropore. (Étape très rapide).

3.1 Calcul de taux d'adsorption:

Le taux d'adsorption du colorant sur l'adsorbant est calculé par la formule suivante:

$$P\% = (C_0 - C_t) \cdot 100 / C_0 \quad (3.1.1)$$

P%: le taux de fixation du colorant sur le matériau.

C₀: concentration initiale en colorant.

C_t: concentration en colorant non adsorbé après fixation au moment t.

4 Modélisation de la cinétique d'adsorption:

4.1 Modèle du pseudo-premier ordre:

C'est le plus ancien des modèles cinétiques, il avait été proposé par Lagergreen en 1898 [27]. Ce modèle considère que l'adsorption est limitée par la formation de la liaison entre le soluté et donc le site d'adsorption.

$$\ln (q_e - q_t) = \ln (q_e) - K_1 \cdot t \quad (4.1.1)$$

q_e : quantité de soluté adsorbé en mg/g à l'équilibre

q_t : quantité de produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimée en (mg/g)

k_1 : c'est la constante de vitesse du modèle de premier ordre (min^{-1}).

4.2 Modèle d'ordre pseudo-second ordre:

Ce modèle développé par Y. S. Ho et G. McKay en 1998 [27], reflète l'existence d'un équilibre entre les espèces en solution et les espèces adsorbées. Il est également écrit sous la forme linéaire:

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{K_2 q_e^2} \right) + \frac{t}{q_e} \quad (4.2.1)$$

k_2 : constante de vitesse de modèle de second ordre ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)

5 Isothermes d'adsorption:

L'isotherme d'adsorption représente la quantité adsorbée en fonction de la concentration à l'équilibre du soluté à une température donnée. La forme de cette courbe permet de formuler des hypothèses sur les mécanismes en jeu ; adsorption monocouche ou multicouche [28].

5.1 Classification des isothermes d'adsorption:

5.1.1 Classification de Giles:

Plusieurs auteurs, dont Giles [29], ont proposé une classification des isothermes de sorption en s'appuyant sur leur forme et leur pente initiale. En distinguant les types d'isothermes suivants [30]:

- ✓ La forme H, appelée forme de "haute affinité".
- ✓ La forme L, appelée "Langmuir".
- ✓ La forme C, appelée "partition constante".

- ✓ La forme S, dite "sigmoïdale".

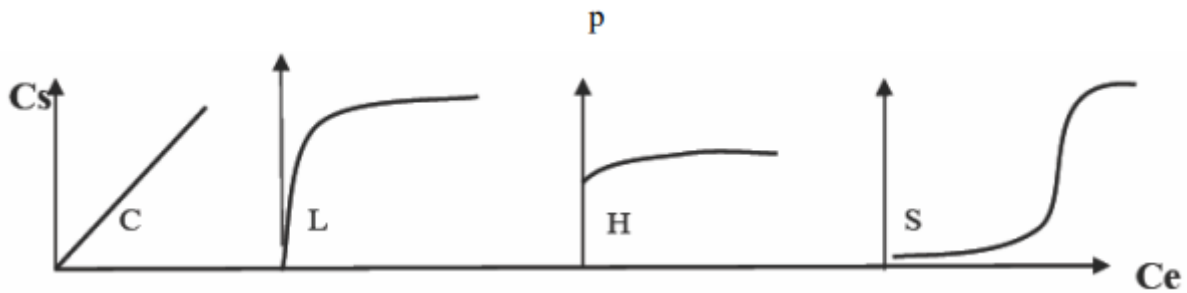


Figure I- 16: Allures des isothermes d'adsorption selon Giles[31].

5.1.1.1 Les isothermes de type S (sigmoïdes):

Les isothermes de cette classe ont une concavité orientée vers le haut à de faibles concentrations.

5.1.1.2 Les isothermes de type L (connues sous le nom de Langmuir):

Ils sont les plus courantes. Ce comportement se produit lorsque l'adsorption est faible et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées à plat.

5.1.1.3 Les isothermes de type H (haute affinité):

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à une concentration presque nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et donc la surface du solide sont très fortes.

5.1.1.4 Les isothermes de type C:

Ils se situent à l'intérieur d'une ligne droite, ce type de courbe est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et donc le soluté pour occuper les sites d'adsorption [32].

5.1.2 Classification de l'UICPA:

5.1.2.1 Isotherme de type I:

La forme est hyperbolique et donc la courbe $x/m = f(p/p_0)$ s'approche asymptotiquement d'une valeur limite continue. On rencontre ce type d'isotherme lorsque le solide adsorbe une couche d'adsorbat et en adsorption chimique (Voir Figure I-16).

Avec :

P: la pression partielle de l'adsorbat

p_0 : la pression de vapeur du soluté,

P/p_0 : l'activité relative ou la saturation du soluté

5.1.2.2 Isotherme de type II:

Appelé sigmoïde. La courbe $x/m = f(p/p_0)$ admet une asymptote pour $P/P_0 = 1$. C'est souvent le type le plus fréquent et conforme à BRUNAUER, EMMET et TELLER (B.E.T.), la partie primaire de la courbe correspond à une couche d'adsorption, puis une couche multimoléculaire d'épaisseur indéfinie réalisée (Voir Figure I-16).

5.1.2.3 Isotherme de type III:

La concavité des courbes face à l'axe des ordonnées (x/m). Le nombre adsorbé augmente sans limite jusqu'à ce que P/P_0 tende vers 1. Une couche multimoléculaire infinie peut se former à la surface de l'adsorbant (Voir Figure I-16).

5.1.2.4 Isotherme de type IV:

Couche qui se retrouve lors d'une succession de pas sur la courbe de l'isotherme. Cette classification reste néanmoins très simplifiée car les isothermes mesurés expérimentalement sont souvent plus complexes et sont un mélange de plusieurs types I à VI (Voir Figure I-16).

5.1.2.5 Isotherme de type V:

Ce type est analogue au type II, mais la quantité adsorbée atteint une valeur finie pour $P/P_0 = 1$, il y a donc un phénomène de condensation capillaire, et donc le maximum obtenu pour la quantité adsorbée correspond à la totalité du remplissage de tous les capillaires (Voir Figure I-16).

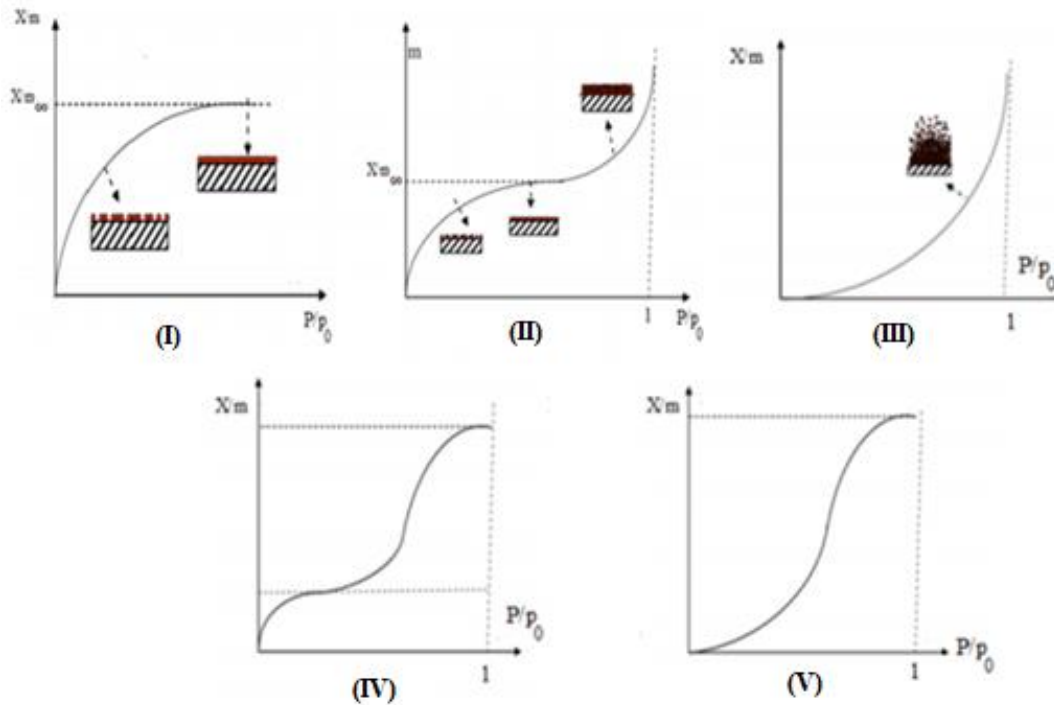


Figure I- 17: les différents types des isothermes.

6 Modélisation des isothermes d'adsorption:

6.1 Isotherme d'adsorption de Langmuir:

L'équation de Langmuir suppose que l'adsorption a lieu à des sites d'une énergie équivalente où il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées. Elle est applicable à l'adsorption d'une seule molécule et s'exprime par l'équation suivant [33]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (6.1.1)$$

Où :

q_e : quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

q_m : capacité d'adsorption maximum (mg/g).

K_L : constante d'équilibre, égale au rapport des vitesses d'adsorption et de désorption.

C_e : concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l).

6.2 Isotherme de Freundlich:

L'isotherme d'adsorption de Freundlich, présentée en 1926, est basée sur l'équation empirique suivante [34]:

$$q_e = K_F * C_e^{1/n} \quad (6.2.1)$$

La linéarisation est obtenue par la représentation logarithmiques de la formule selon :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6.2.2)$$

K, n : constantes expérimentales qui dépendent respectivement du caractère de l'adsorbat et de l'adsorbant.

6.3 Isotherme de B.E.T:

Le système isotherme B.E.T., proposé en 1938, repose sur les hypothèses suivantes :

- Plusieurs couches successives de molécules sont souvent fixées sur l'adsorbant.
- Les sites d'adsorption sont uniformément répartis sur la surface de l'adsorbant.
- Chaque site est indépendant des sites voisins
- L'énergie d'adsorption retient la couche primaire de la molécule, tandis que l'énergie de condensation retient les couches successives suivantes.

L'équation de l'isotherme d'adsorption de l'ETB est la suivante :

$$q = \frac{A \cdot c_e Q_m}{(c_s - c_e) * [1 + (A - 1) \cdot c_e / c_s]} \quad (6.3.1)$$

Où

Q_m : capacité d'adsorption ultime (mg/g).

C_e : concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/L).

C_s : concentration de la matière dissoute à l'état saturé (mg/L).

A: constante associée à l'énergie d'interaction avec la surface.

7 Facteurs influençant l'adsorption:

L'efficacité d'un adsorbant par rapport à un adsorbé dépend d'un nombre très important de paramètres, dont les plus importants sont [35]:

- + Les caractéristiques de l'adsorbant: polarité, volume des pores, surface spécifique, fonctions de surface...
- + Les caractéristiques de l'adsorbé: polarité, solubilité, poids et saturation moléculaire...
- + Les paramètres physiques: comme la température et le pH, qui ont une influence substantielle sur le phénomène d'adsorption

Références:

- [1] H. Ben Mansour, U. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, and R. Mosrati, "Textiles dyes as a source of wastewater contamination: Screening of the toxicity and treatment methods," *Rev. des Sci. l'Eau*, vol. 24, no. 3, pp. 209–238, 2011, doi: 10.7202/1006453ar.
- [2] P. Huang, D. Xia, A. Kazlauciusas, P. Thornton, L. Lin, and R. Menzel, "Dye-Mediated Interactions in Chitosan-Based Polyelectrolyte/Organoclay Hybrids for Enhanced Adsorption of Industrial Dyes," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 12, pp. 11961–11969, 2019, doi: 10.1021/acsami.9b01648.
- [3] S. Chimie, "Modification de la Bentonite de Maghnia et Applications dans l'adsorption de colorants textiles et de métaux lourds," 2018.
- [4] M. Y. Teng and S. H. Lin, "Removal of basic dye from water onto pristine and HCl-activated montmorillonite in fixed beds," *Desalination*, vol. 194, no. 1–3, pp. 156–165, 2006, doi: 10.1016/j.desal.2005.11.008.
- [5] E. Eslinger and D. Pevear, "INTRODUCTION," in *Clay Minerals for Petroleum Geologists and Engineers*, 1988.
- [6] A. Kausar *et al.*, "Dyes adsorption using clay and modified clay: A review," *J. Mol. Liq.*, vol. 256, pp. 395–407, 2018, doi: 10.1016/j.molliq.2018.02.034.
- [7] A. Vaccari, "Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays," *Catal. Today*, 1998, doi: 10.1016/S0920-5861(98)00038-8.
- [8] P. Andriane, "L'ARGILE, MÉDECINE ANCESTRALE ; DE LA TRADITION AUX PREUVES SCIENTIFIQUES," *Sci. Tech.*, no. L'ARGILE, p. 265, 2003.
- [9] G. W. B. G.W.BROWN, "X-ray diffraction procedures for clay minerals and then X-ray identification, Mineralogical Soc. London," pp. 305–359, 1980.
- [10] D. G. G. Sposito, "Surfactant Science Series," vol. 85, pp. 207–249, 1999, doi: 10.1051/proc:2002035.
- [11] O. M'Bodj, N. K. Ariguib, M. T. Ayadi, and A. Magnin, "Plastic and elastic properties of the systems interstratified clay-water-electrolyte-xanthan," *J. Colloid Interface Sci.*, 2004, doi: 10.1016/j.jcis.2004.02.028.
- [12] S. E. De, C. Physique, C. Appliqué, and Z. E. N. Soumia, "Etude des propriétés physico-chimiques des argiles de l'Est - Algérien . Application à l'adsorption des colorants de tannerie," 1945.
- [13] Raoul CALVET, "Le sol - Propriétés et fonctions Tome 1," *Fr. Agric. / DUNOD*, p. 456,

- 2003.
- [14] Makhoukhi B, "Modification de la bentonite par divers sels organiques Applications à la décoloration des huiles et à l'adsorption des colorants textiles," *thèse Dr. Univ. Tlemcen*, 2008.
- [15] B. Velde, "Composition and Mineralogy of Clay Minerals," in *Origin and Mineralogy of Clays*, 1995.
- [16] Z. Dali-Youcef, H. Bouabdasselem, and N. Bettahar, "Élimination des composés organiques par des argiles locales," *Comptes Rendus Chim.*, 2006, doi: 10.1016/j.crci.2006.05.001.
- [17] B. Tyagi, C. D. Chudasama, and R. V. Jasra, "Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2006, doi: 10.1016/j.saa.2005.07.018.
- [18] L. Lalonger, "La transition des colorants naturels aux colorants synthétiques et ses répercussions," *Mater. Cult. Rev. / Rev. la Cult. matérielle*, vol. 40, no. 1, pp. 19–28, 1994.
- [19] H. Ben Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, and R. Mosrati, "Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement Textiles dyes as a source of wastewater contamination: screening of the toxicity and treatment methods," *Rev. des Sci. l'eau*, vol. 24, no. 3, p. 209, 2012, doi: 10.7202/1006453ar.
- [20] C. Capon, M ; Courilleu, V ; Valette, *Chimie des couleurs et des odeurs*. 1996.
- [21] J. N. Chakraborty, "20 – Dyeing with natural dyes," *Fundam. Pract. Colouration Text.*, 2014, doi: 10.1016/B978-93-80308-46-3.50020-0.
- [22] S. Djaafar and S. Kahina, "Application de l' électroflottation - électrocoagulation pour l' élimination d' un colorant textile Cas du Bleu d' indanthrène RS," *Univ. A.MIRA-BEJAIA*, 2014.
- [23] X. E. V. M. Styliidi, D.I. Kondarides, "J. Photochemistry 05," pp. 59–67, 2003.
- [24] R. W. M. G.K.C. Low, S.R. McEvoy, "Environ. Sci. Technol.," pp. 460–467, 1991.
- [25] A. GADIRI, "preparation des composites bentonite-derives de p4vp application a la retention des colorants textile," 2013.
- [26] Z. Merzougui and F. Addoun, "Effect of oxidant treatment of date pit activated carbons application to the treatment of waters," *Desalination*, 2008, doi: 10.1016/j.desal.2007.01.134.
- [27] Y. S. Ho and G. McKay, "Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution

- by wood,” *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 76, no. 2, pp. 183–191, 1998, doi: 10.1205/095758298529326.
- [28] M. B. A. Dabrowski, p. podkoscielny, Z. Hubicki, “Adsorption of phenolic compounds by activated carbon – a critical review,” *Chemosph.* 58, vol. 1049–1070, 2005.
- [29] P. Ribereau-gavon, “les composés phénoliques des végétaux,” *édition Dunod, Paris*, 1968, doi: 10.12988/ams.2014.42129.
- [30] V. et P. L. C. Cavalier, M. Gibert, “Détermination des phénols dans les effluents aqueux,” *Rev. des Sci. l’Eau*, no. 3, pp. 19–28, 1984, doi: 10.4000/books.pressesenssib.1053.
- [31] B. Nabila and A. Benziane, “Étude expérimentale sur l’élimination des nitrates par adsorption sur des argiles activées et non activées de la sebkha d’Oran,” *Afrique Sci. Rev. Int. des Sci. Technol.*, 2011.
- [32] J. C. interf. S. C. Giles, D. Smith, “C. Giles, D. Smith, J. Colloid interf. Sci.(.),” no. 47, pp. 755–765, 1974, doi: 10.3390/s19112611.
- [33] I. Langmuir, “Adsorption of gases on plain surfaces of glass mica platinum,” *J. Am. Chem. Soc.*, 1918, doi: 10.1006/ceps.2001.1094.
- [34] H. M. F. Freundlich, “Over the adsorption in solution,” *J. Phys. Chem.*, 1906.
- [35] D. Mohammed and M. Abderrahmane, “Étude de l’adsorption d’une eau polluée par des hydrocarbures sur charbon actif, Mémoire de Master, UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA,” *Univ. Kasdi Merbah Ouargla*, 2017.

Chapitre II

Matériels et Méthodes

Partie I: Méthodes d'analyses utilisées

1 La spectrophotométrie d'absorption dans l'UV visible:

La spectrophotométrie d'absorption dans l'UV et le visible est une méthode physique non destructive utilisée dans les laboratoires d'analyse pour absorber le rayonnement lumineux afin de repérer une substance chimique et déterminer la concentration d'une solution, par l'interaction des électrons des molécules du soluté [1].

La spectrophotométrie UV-visible est particulièrement utilisée dans deux cas :

- Au sein du laboratoire afin de déterminer un tracé quantitatif d'un spectre en fonction de la longueur d'onde.
- Dans l'analyse industrielle, soit pour déterminer la composition d'un échantillon, soit pour déterminer la composition d'un produit pour mesurer des paramètres (couleur, turbidité, ...).

Elle s'applique aux groupes d'atomes à l'exemple des molécules, des ions et des polymères qui absorbent les ondes électromagnétiques dans la gamme UV-VIS, appelés chromophores.

Lorsqu'un faisceau de lumière monochromatique (de longueur d'onde λ) d'intensité $I_{0\lambda}$ passe à travers une longueur (l) de solution claire placée dans un réservoir, une partie du rayonnement incident est absorbée par la solution, la partie opposée est transmise $I_{t\lambda}$ et son intensité est enregistrée. Afin de quantifier l'intensité du rayonnement absorbé à une longueur d'onde donnée λ , deux quantités sont introduites :

La transmittance notée T_λ et donc l'absorbance notée A_λ

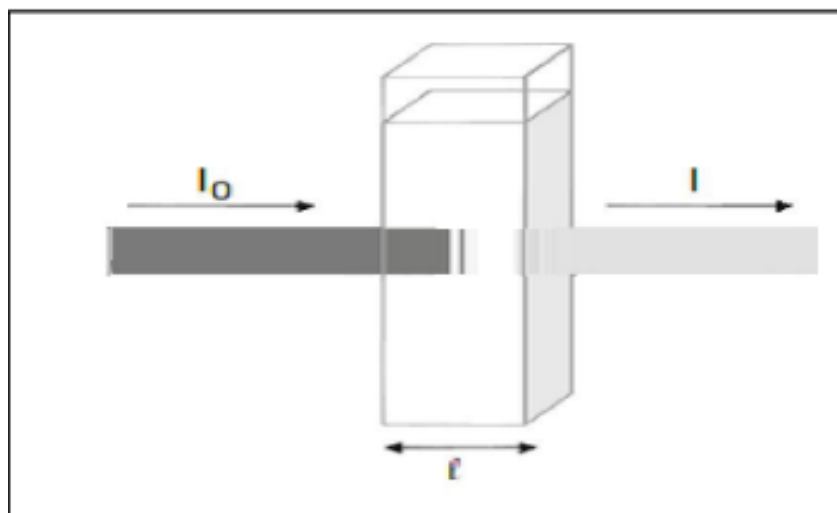


Figure II- 1: Schéma d'une cellule.

$$T_{\lambda} = \frac{I_{t\lambda}}{I_{0\lambda}}$$

$$\text{Et } A_{\lambda} = \text{Log} \frac{I_{0\lambda}}{I_{t\lambda}} = \frac{1}{T}$$

Il en est résulté la loi de Beer et Lambert présentée ici sous la forme actuelle :

$$A = \text{Log} \frac{I_{0\lambda}}{I_{t\lambda}} = \varepsilon_{\lambda} l C$$

Où A désigné l'absorbance, paramètre optique sans dimension.

L: Epaisseur (en cm) de la solution traversée.

C: la concentration molaire.

ε : Coefficient d'absorption molaire ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).



Figure II- 2: Appareillage UV-Visible OPITEZN 2120 UV.

2 Diffraction des rayons X (DRX):

La diffraction des rayons X constitue aujourd'hui l'une de ces techniques les plus utiles et les plus répandues, elle est utilisée de façon préférentielle dans la caractérisation minéralogique d'un matériau argileux. Assuré par une anticathode en cuivre ($k\alpha$) avec une longueur d'onde dure et rapide ($\lambda=1,5406\text{\AA}$) et un angle de bragg variable θ . La détection des rayons diffractés par les argiles, qui sont sous forme d'une poudre, est assurée à l'aide d'un détecteur électrique

ou des compteurs des photons X reçoivent le faisceau diffracté et le transformé en signaux électriques. Nous obtenons les résultats sous forme de diffractogrames.

La diffraction des rayons X permet de repérer le caractère des différentes phases cristallines présentes au sein d'un solide. Cependant, plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour rendre visibles les raies de diffraction. Si la quantité de mailles cristallines est faible, les raies de diffraction apparaîtront larges [2].

Une réflexion d'ordre n . correspond à une image réfléchie du premier ordre sur des plans parallèles à (hkl) et à une distance $\frac{d}{n}$ un seul plan sur n est occupé par le réseau. En généralisant la notion de plans réticulaires ou de La loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d\sin \theta \quad (2.1)$$

Avec

λ : la longueur d'onde du faisceau incident.

θ : l'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant.

d : la distance réticulaire entre les plans diffractant.

n : l'ordre de diffraction.

Partie II: produits utilisés

- Bentonite brute.
- Bentonite calcinée.
- Bentonite traitée à l'acide nitrique.
- Colorant réactive Black 5.

Le colorant utilisé dans cette étude (Réactif Noir (RB5)), rentre dans la catégorie des colorants acides azoïques, très solubles dans l'eau, et dans les solutions aqueuses. Les colorants acides sont généralement des sels sodiques de sulfacides aromatiques. La Figure II-3 montre la structure chimique du colorant. Les propriétés physico-chimiques du colorant sont récapitulées dans le Tableau II-1.

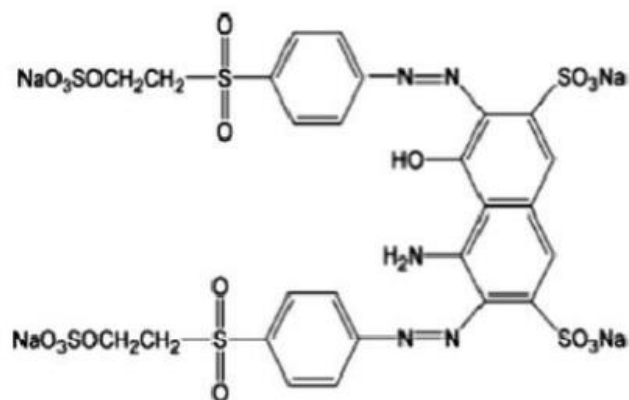


Figure II- 3: Structure chimique de RB5 [3].

Tableau II- 1: Caractéristiques physiques et chimiques du colorant réactif noir 5 (RB5) [3].

Propriétés	Réactif Noir 5
Numéro de CAS	17095-24-8
Formule chimique	$C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$
Masse moléculaire (g/mol)	991.82
Point de fusion	> 300 °C
Etat	Poudreux
Couleur	Bleu sombre
Solubilité dans l'eau	500/mL à 20 °C

1 Influence du pH de la solution de colorant RB5 sur le spectre visible:

L'adsorption en solution est fortement influencée par les valeurs de pH. A cet effet, nous avons établi les spectres d'une solution de colorant a concentration de 20 ppm, en variant le pH. Nous avons considéré les valeurs de 2, 5 et 10.

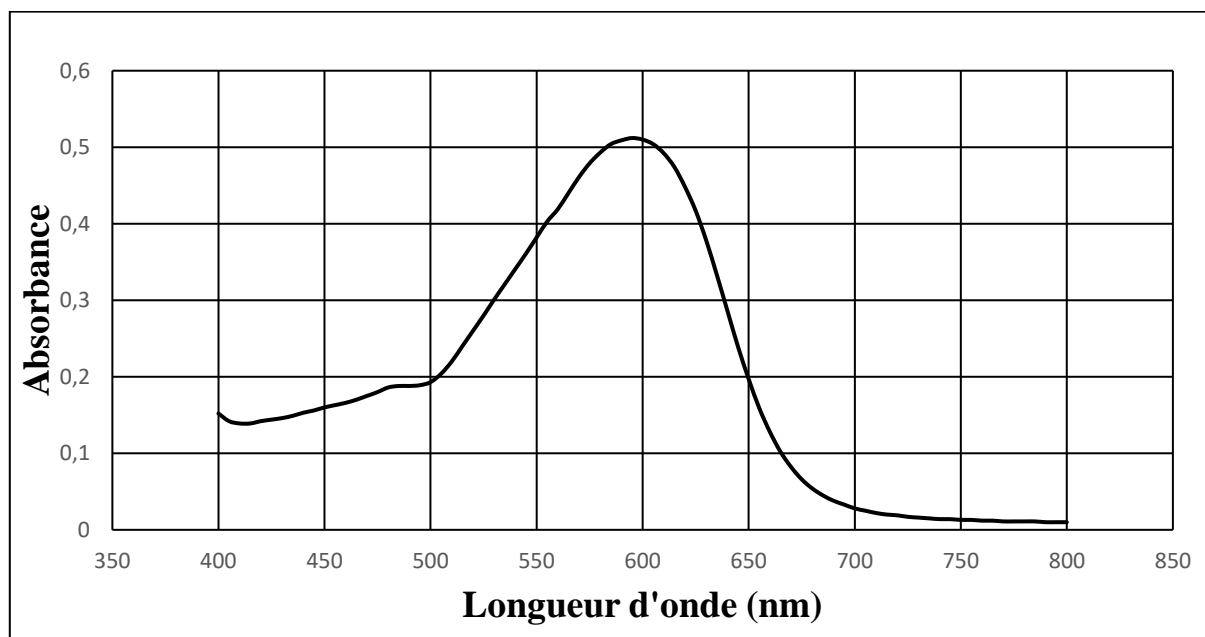


Figure II- 4: Spectre visible du colorant réactive black 5 à pH=5 de (C= 20mg/L).

Tableau II- 2: Variation des longueurs d'ondes maximales en fonction du pH.

pH	2	5	10
Absorbance maximale	0.551	0.512	0.550
Longueur d'onde maximale (λ_{\max} (nm))	595	595	615

Une adsorption maximale été obtenue, correspond à une longueur d'onde $\lambda_{\max} = 595$ nm à pH= 5. Nous avons considéré la longueur d'onde maximale de 595 nm pour établir la courbe d'étalonnage.

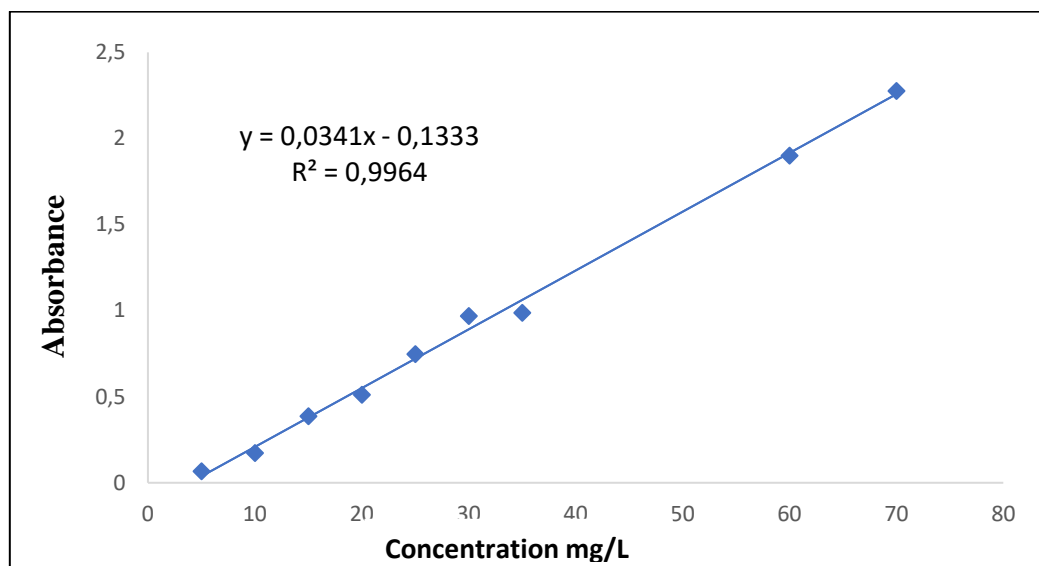


Figure II- 5: Courbe d'étalonnage de réactive black 5 à (pH= 5)

A partir de la droite, le coefficient d'extinction molaire a été calculé et la Loi de BEER LAMBERT s'écrit comme suit:

$$A = \epsilon \cdot I \cdot C \quad \text{avec : } y = 0,0341x - 0,1333$$

$$R^2 = 0,9964 \quad l = 1\text{cm} \quad A = 0.512$$

$$\epsilon = 2.539 \cdot 10^4 \text{ L. cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\epsilon = 39850 \text{ L. cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ de la littérature [4].}$$

Partie III: Procédé expérimental

Pour étudier l'adsorption du colorant anionique RB5, nous avons utilisé la bentonite brute, la bentonite traitée à l'acide nitrique et la bentonite calcinée comme adsorbants.

1 Préparations des solutions de colorant:

Nous avons préparé une solution mère de colorant de concentration 500 mg/L par dissolution de 250 mg de colorant RB5 dans une fiole jaugée de 500 mL. Par simple dilution de cette solution, nous avons préparé plusieurs solutions de différentes concentrations.

2 Préparations des adsorbants:

La première étape consiste à tamiser la bentonite brute en utilisant un tamiseur de Laboratoire

2.1 Tamisage de la bentonite brute:

Le tamisage est effectué moyennant une colonne de tamis de différentes tailles (1 mm, 0.63 mm, 0.4 mm, 0.25 mm et 0.2 mm).

Emboîter les tamis les uns sur les autres, dans un ordre tel que la progression des ouvertures soit croissante du bas de la colonne vers le haut. En partie inférieure, on dispose un fond étanche qui permettra de récupérer les fillers pour une analyse complémentaire. Un couvercle sera disposé en haut de la colonne afin d'interdire toute perte des particules fines pendant le tamisage. Peser une quantité (P_0) de bentonite broyée et séchée à l'étuve à 105 °C. Mettre ce matériau en haut de la colonne de tamis et mettre en vibration.

A la fin de cette opération, récupérer les fractions de différentes tailles.



(1)



(2)

Figure II- 6: (1) Représente un couvercle de 1 mm D'un tamiseur, (2) un appareil de tamisage.

2.2 Calcination de la bentonite tamisé:

Une quantité de 10 g d'argile brute tamisée de (0.2mm) est répartie dans quatre creusets spéciaux qui sont mis dans un four à moufle (Figure II-7). Le traitement thermique suit une vitesse de chauffe de 10 °C/min pour atteindre une température de 500 °C. La durée de la calcination était de 6 heures.

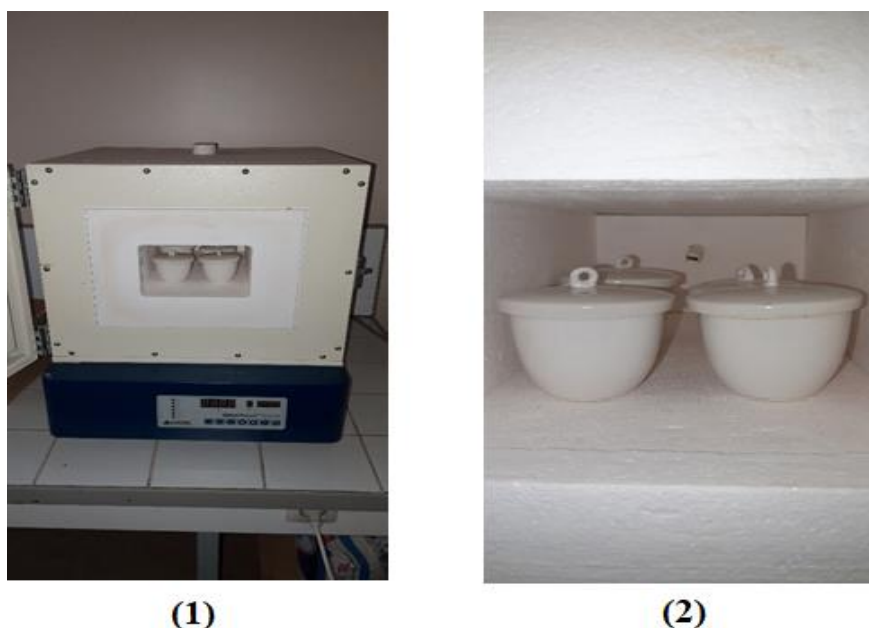


Figure II- 7: (1) Image représentant le four à moufle, (2) Image des creusets pour calcination.

2.3 Traitement acide de la bentonite brute:

On Introduire 10 g la bentonite brute séchée à l'étuve à 105-110 °C, dans un ballon contenant 300 mL d'une solution d'acide nitrique HNO_3 de concentration de 0.5 mol/L. Le mélange est alors chauffé à 85 °C, température que l'on maintient constante durant tout le processus d'activation, au moyen d'un bain- marie. La bentonite activée est par la suite filtrée, puis lavée à l'eau distillée.

Références:

- [1] J. Q. A. BERNARD , S. CLEDE , M. EMOND , H. MONIN-SOYER, “technique expérimentales en chimie,” *Paris: DUNOD*, 2012.
- [2] G. W. and G. B. Brindley, “Identification of clay minerals by x-ray diffraction analysis,” *Mineral. Soc. London*, 1980.
- [3] B. Sarra, “Etude des phénomènes d’adsorption par la spectroscopie IRTF,” *Doctorat*, 2018.
- [4] S. Mendes, L. Pereira, C. Batista, et al " Molecular determinants of azo reduction activity in the strain *Pseudomonas putida* MET94" 2011

Chapitre III

Résultats et discussions

➤ **Caractérisation des argiles:**

2.4 Caractérisation de la bentonite:

2.4.1 La composition chimique:

La composition chimique de la bentonite naturelle a été déterminée. Elle est présentée dans le **Tableau III-1**.

Tableau III- 1: Analyse chimique de l'échantillon de bentonite naturelle [1].

Composition	Composition (wt %)
SiO ₂	65.20
Al ₂ O ₃	17.25
MgO	3.10
Na ₂ O	2.15
Fe ₂ O ₃	2.10
CaO	1.2
K ₂ O	0.6
TiO ₂	0.2
H ₂ O	8.20

On remarque que les constituants prédominants sont la silice et l'alumine. La valeur du rapport SiO₂/Al₂O₃ est égale à (3.78). Cela est expliquée par la forte teneur en silice libre. Certains auteurs présentent ce rapport comme étant le degré de pureté d'une bentonite en son contenu en montmorillonite.

2.4.2 Diffraction des rayons X (DRX):

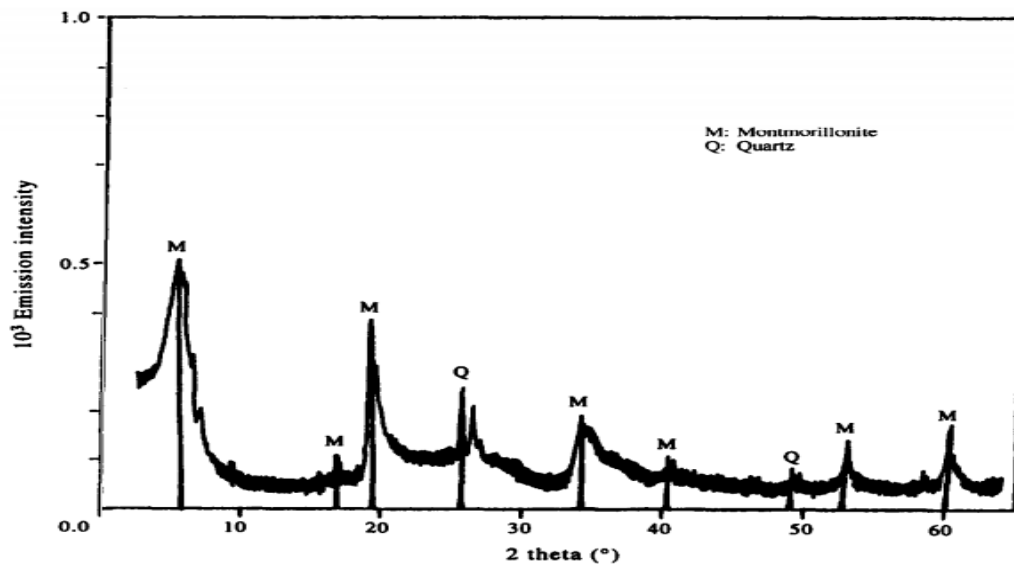


Figure III- 1: Diagramme de diffraction des rayons X de la bentonite naturelle [2].

L'analyse par diffraction des rayons X (Figure III-1) a montré que la bentonite appartient à la famille des argiles montmorillonites. Elle est caractérisée par une série de pics élevés à ($\theta = 5,78^\circ$, $d_{hkl} = 15,3 \text{ \AA}$) ($\theta = 17,27^\circ$, $d_{hkl} = 5,13 \text{ \AA}$) et ($\theta = 19,9^\circ$, $d_{hkl} = 4,46 \text{ \AA}$) et quelques petits pics à ($\theta = 25,9^\circ$, $d_{hkl} = 33,3 \text{ \AA}$ et $\theta = 49,2^\circ$, $d_{hkl} = 1,81 \text{ \AA}$) qui sont caractéristiques de la présence d'une petite quantité de quartz.

2.4.3 Spectroscopie Infrarouge (IR):

La spectroscopie est très sensible à la présence des protons dans la structure de l'argile, ce qui permet d'utiliser des hydroxydes (OH^-) comme sonde IR pour déterminer les caractéristiques de l'argile, la nature et le type minéralogique qu'il soit di ou trioctaédrique.

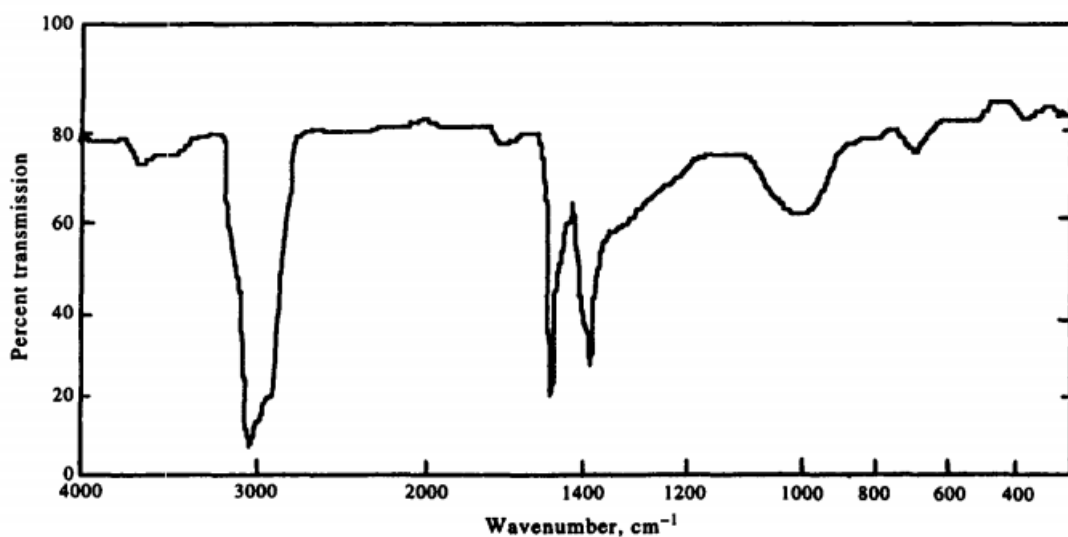


Figure III- 2: Spectre IR de la bentonite naturelle [2].

Tableau III- 2: bandes d'absorption IR de bentonite naturelle.

Bandes (cm ⁻¹)	Groupement	Caractéristiques
900	Al-O-H	Cette bande de faible intensité correspond à la montmorillonite.
1000	OH	Caractérisant les principales bandes de vibration de la montmorillonite
900-1200	Si-O	Cette bande est centrée vers 1020 cm ⁻¹ , elle caractérise les vibrations de valence de la liaison Si-O.
1600- 1700	OH	Le second pic, à 1640 cm ⁻¹ a montré la présence d'eau absorbée entre les feuillets.
3200-3800	OH	Correspond à la bande de vibration OH du squelette silicaté à 3290 cm ⁻¹ , attribuée à la montmorillonite.

3 Modification des argiles:

La modification peut altérer la structure de l'argile pour élargir sa surface, augmentant ainsi les capacités d'adsorption. La modification de la bentonite est essentielle pour augmenter le champ d'application de la bentonite pour l'adsorption de colorants acides [3]. La composition chimique des minéraux argileux varie selon l'origine influençant la charge de la couche, la capacité d'échange cationique, la capacité d'adsorption et la morphologie.

3.1 Modification de la bentonite par traitement thermique:

L'activation thermique de l'argile est un traitement physique qui implique la calcination des argiles à haute température. L'activation thermique a été réalisée en chauffant 10 g de bentonite à la température souhaitée dans une fourchette de 50-500 °C dans un four [4]. Les échantillons ont été chauffés pendant une durée prédéterminée variant de 10 min. à 2h.

3.1.1 Caractérisation de la bentonite activée thermiquement:

3.1.1.1 La surface spécifique:

L'augmentation initiale de la surface en fonction de la température est due à l'élimination des molécules d'eau adsorbées et hydratées, et des composés organiques volatils fixés à la surface de la bentonite brute, tandis que la calcination à une température plus élevée peut modifier les propriétés chimiques et physiques de la bentonite [5]. Un chauffage excessif peut entraîner un effondrement irréversible de la structure et des espaces interfoliaires des argiles. Cet effondrement rapproche les particules les unes des autres, ce qui entraîne une diminution de la surface. La surface spécifique augmente avec la température, puis diminue à une température supérieure à 100 °C. (Figure III-3).

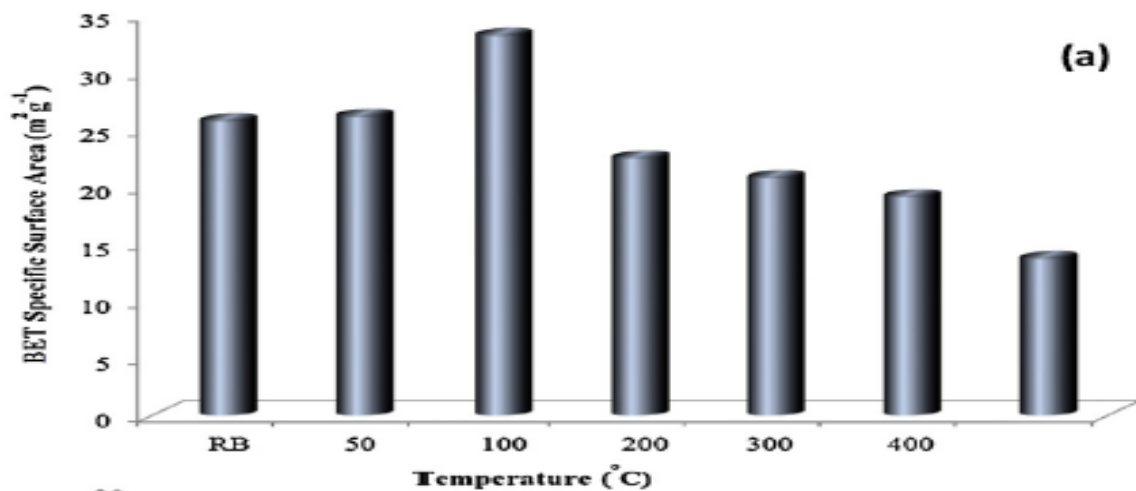


Figure III- 3: Surface spécifique BET de la bentonite activée par (a) activation thermique [6].

3.1.1.2 Taille des pores:

Une première diminution de la taille des pores correspond à l'augmentation de la température. Cela est dû à la l'élimination de l'eau adsorbée et la formation de mésopores et micropores. Au cours de cette déshydratation, qui est un processus réversible. La deuxième étape de l'activation thermique est connue sous le nom de déshydroxylation, qui est un processus irréversible. La déshydroxylation conduit à la transformation des micros et mésopores en macropores, La calcination peut conduire à un mouvement des cations octaédriques dans la feuille octaédrique. Dans en outre, la modification de la structure de la bentonite après les calcinations est également attribuée à l'échange de cations dans les couches intermédiaires [7].

Tableau III- 3: Taille moyenne des pores de la bentonite activée par traitement thermique [6].

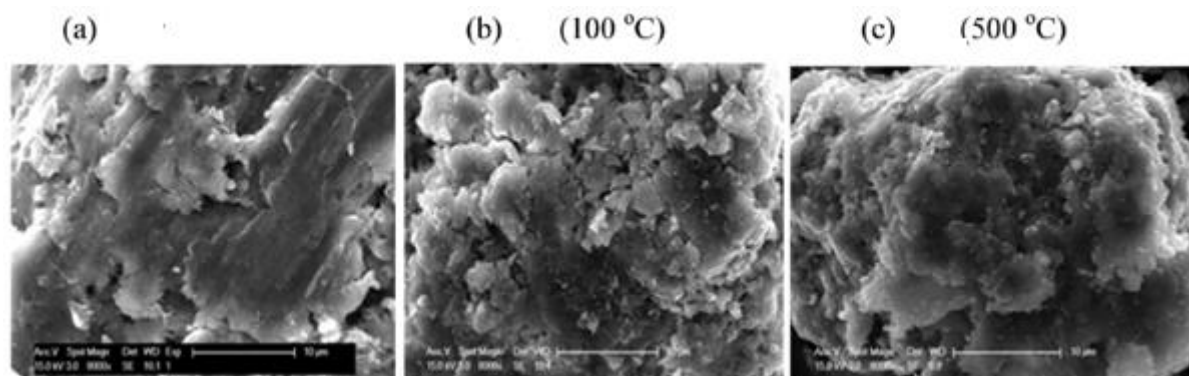
Température (°C)	Traitement thermique Taille des pores (Å°)
Bentonite brute (BR)	50.28 ±0.27
50	46.13±0.05
100	41.12±0.11
200	48.19±0.42
300	51.65±0.22
400	50.95±0.45
500	56.73±0.66

Tableau III- 4: Classification de la taille des pores des minéraux argileux [8].

Taille	Taille des pores
Micropores	< 2 nm
Mesopores	> 2 nm < 50
Macropores	>50

3.1.1.3 Morphologie de la surface:

L'examen au MEB est effectué pour évaluer l'effet des protocoles d'activation sur la morphologie de surface des bentonites. Nous présentons ici quelques images MEB représentatives des bentonites brutes et activées par traitement thermique.

**Figure III- 4:** Images MEB de (a) bentonite brute, activée (b) à 100 °C et (c) 500 °C [6].

Interprétation:

L'activation thermique à 100 °C peut rendre la structure de la bentonite plus poreuse que celle de la bentonite brute (Figure III- 4 a et b). Ces résultats sont également en accord avec les surfaces spécifiques de la bentonite traité thermiquement (Figure III-3). L'image MEB de la bentonite traitée thermiquement indique que les espaces entre les couches peuvent avoir été effondrés, ce qui a entraîné une structure plus étroitement liée avec une réduction de la structure poreuse à 500 °C (Figure III- 4 c).

3.1.1.4 La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF):

La figure III.5 montre le spectre IR de la bentonite brute et activée , l'augmentation de la température d'activation a entraîné dans la pénétration plus profonde des protons dans les couches d'argile, diminuant l'intensité des pics de (Al-OH-Al avec les vibrations d'étirement Al-Mg-OH), (étirement H-O-H) (flexion H-O-H) [8]. Les bandes à 916 cm^{-1} disparaissent lorsque la bentonite est chauffée à une température supérieure à 80 °C. L'augmentation de l'intensité du pic à 791 cm^{-1} indique l'altération de la feuille tétraédrique [6]. L'intensité de la bande à 692 cm^{-1} (flexion Al-OH-Si) diminue avec l'augmentation de la température, ce qui montre la dissolution des ions d'aluminium présents dans la couche octaédrique de la bentonite.

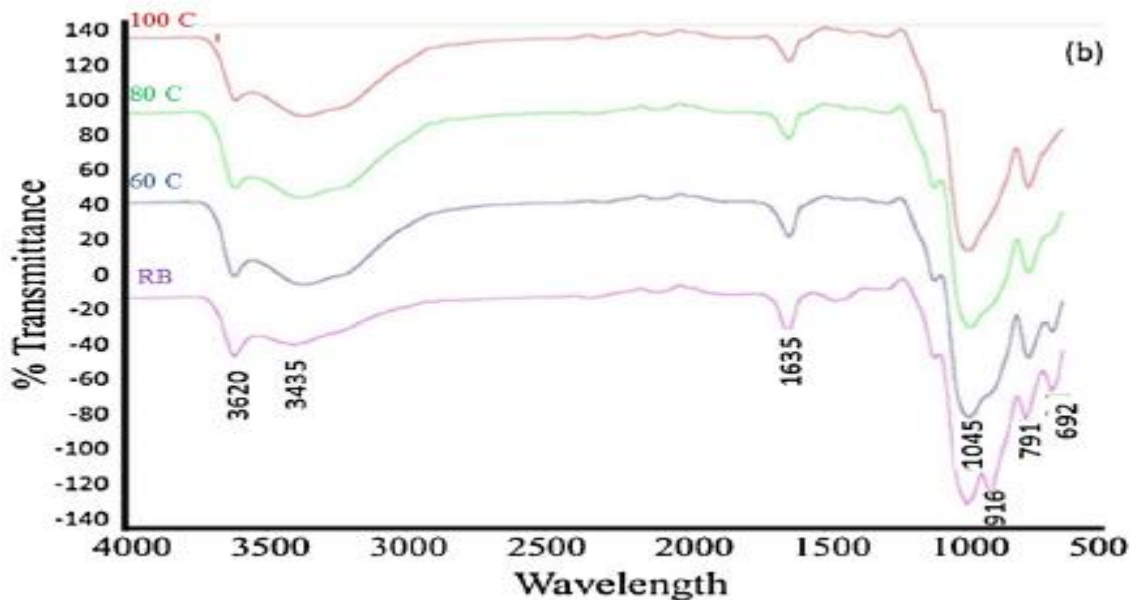


Figure III- 5: Spectres FTIR de la bentonite brute et activée par traitement thermique à différentes Températures pendant 20 min [6].

3.1.1.5 Diffraction des rayons X (DRX):

La figure III.6 montre le diffractogramme de la bentonite brute et activée, les profils XRD des échantillons de bentonite ont montré la présence de la phase montmorillonite avec les différences des paramètres cristallographiques en fonction de la température de chauffage causée par la déshydratation de la bentonite. Le chauffage de la bentonite naturelle jusqu'à 500 °C a provoqué sa déshydratation, qui a été achevée à la température de 650 °C. Le déplacement des pics de réflexion indiquant les changements dans l'espacement basal $d(001)$ de la valeur 1,5 nm pour la bentonite non chauffée à 1.30 nm pour l'échantillon chauffé à 500 °C. Cela signifie que le chauffage a provoqué la transformation de phase et les réflexions XRD obtenues correspondent au modèle de référence de la bentonite chauffée.

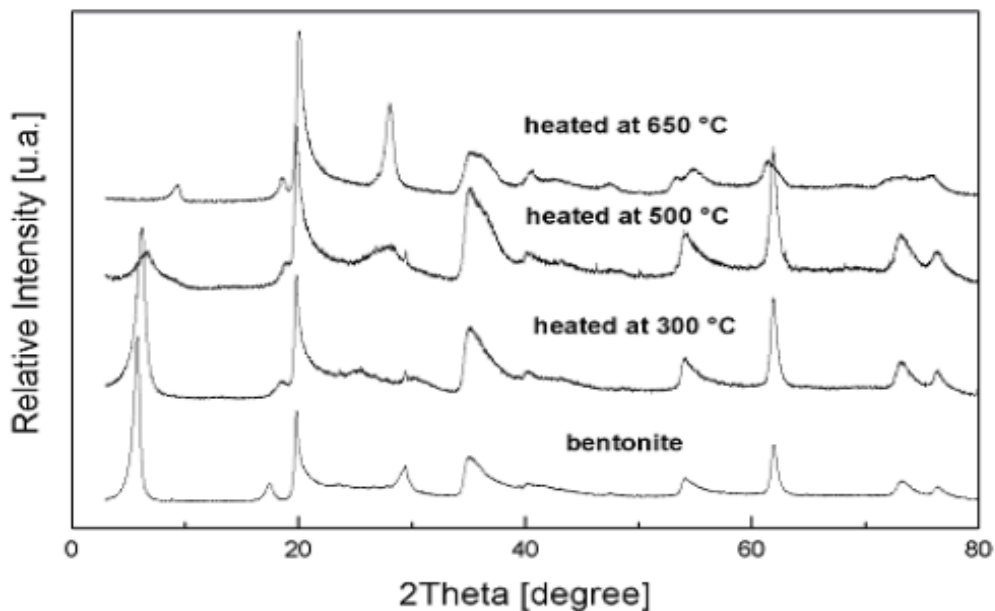


Figure III- 6: Diffractogramme de la bentonite naturelle et de la bentonite calcinée [10].

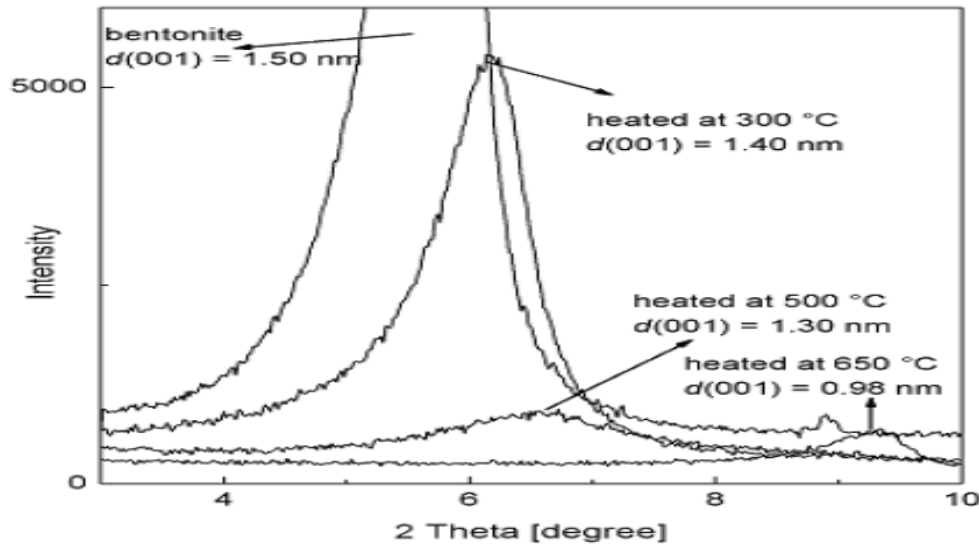


Figure III- 7: Comparaison des positions des (001) pics de réflexion des échantillons de bentonite brute et calcinée [10].

3.2 Modification de la bentonite par traitement acide:

L'argile formulée par traitement acide à des températures élevées est appelée argile activée acide [9]. L'activation acide des argiles se fait généralement par traitement à l'acide chlorhydrique à une concentration déterminée de 0,05-0,5 M et entre 60 et 100 °C. La bentonite acidifiée est ensuite lavée plusieurs fois jusqu'à ce que l'ion chlorure soient indétectables. L'échantillon final est centrifugé à 3000 tours/minute et séché à 55 °C pendant 12 h, puis stocké dans un dessiccateur.

3.2.1 Caractérisation de la bentonite activée par traitement acide :

3.2.1.1 La surface spécifique:

La surface spécifique augmente avec la concentration en acide. Cette augmentation est probablement attribuée à l'élimination des impuretés, au remplacement des cations échangeables (K^+ , Na^+ , Ca^{2+}) par des ions hydrogène, et à la lixiviation des ions Al^{3+} , Fe^{3+} et Mg^{2+} des sites octaédriques et tétraédriques dans la bentonite dans la figure III.8. [10].

Une nouvelle augmentation de la concentration en acide au-delà de 0,1 M, entraîne une diminution de la surface. Ceci est dû à la pénétration plus profonde des ions H^+ dans les vides et à la lixiviation excessive de ions Al^{3+} , Fe^{3+} et Mg^{2+} , ceci provoque l'effondrement de la structure en couches et le tassement des particules [11].

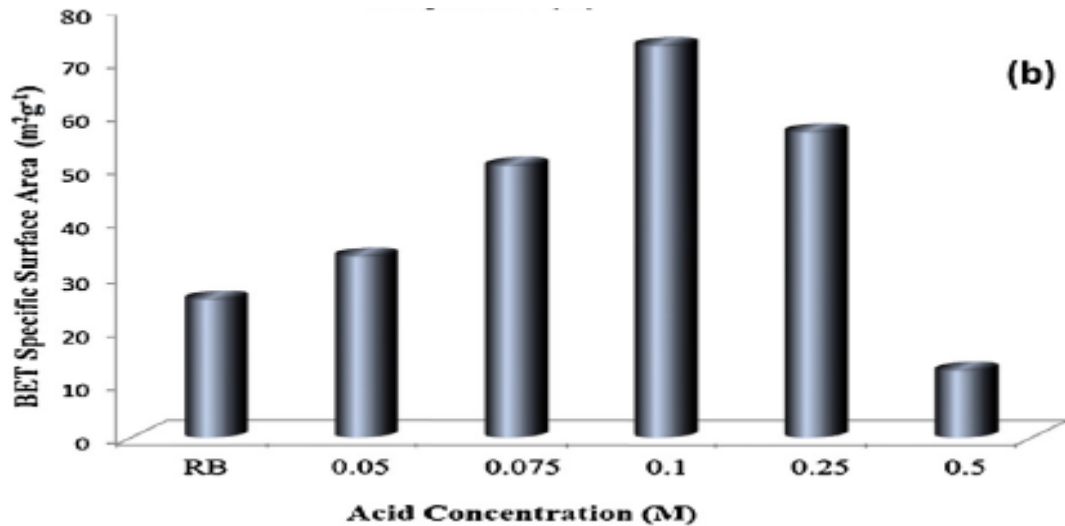


Figure III- 8: Surface spécifique BET de la bentonite activée par (b) activation acide [6].

3.2.1.2 Taille des pores:

La taille moyenne des pores des bentonites diminue lorsque la concentration en acide augmente à 0.1M. La diminution initiale de la taille des pores peut être attribuée à l'élimination des impuretés et au remplacement des cations échangeables par des ions hydrogène qui sont plus petits en taille [12]. L'augmentation ultérieure de la taille des pores a été associée à une concentration en acide chlorhydrique supérieure à 0,1 M. Les espaces vides entraînent une augmentation de la taille des pores, et par conséquent la transformation des micropores en mésopores. Une nouvelle augmentation de la taille des espaces vides entraîne la disparition des mésopores à certains endroits en raison de la désintégration de la structure cristalline dans le tableau III.5.

Tableau III- 5: Taille moyenne des pores de la bentonite activée par traitement acide [6].

Concentration en acide (M)	Taille des pores (Å)
0.05	49.36 ± 0.39
0.075	48.89 ± 0.27
0.10	42.08 ± 0.17
0.25	46.17 ± 0.54
0.5	53.78 ± 0.31

3.2.1.3 Morphologie de la surface:

Nous présentons ici quelques images MEB des bentonites brutes et activée par traitement acide

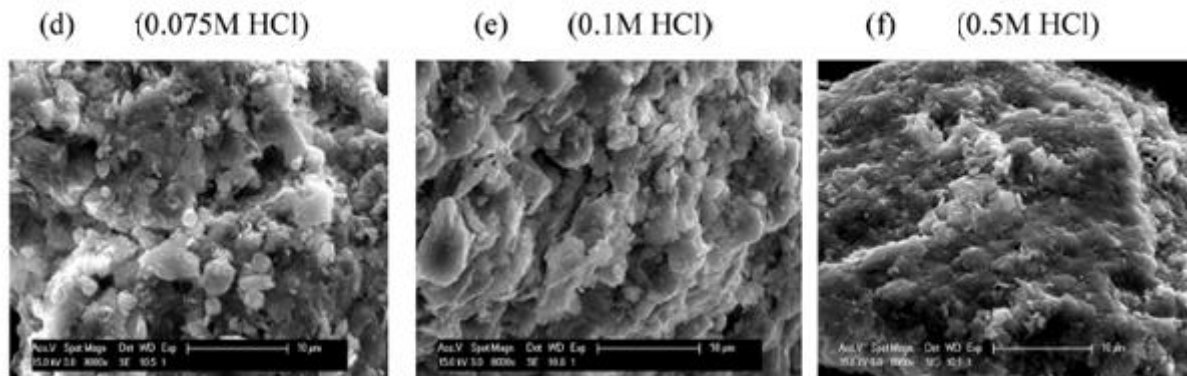


Figure III- 9: Images MEB de la bentonite activée par traitement acide a différentes concentrations en acide chlorhydrique [6].

Interprétation :

La Figure III-9 (d et f), indique que le traitement acide de la bentonite entraîne la lixiviation des cations, ce qui rend la surface de l'argile plus poreuse. En utilisant du HCl 0,075 M, des grappes de surface peuvent être formées avec des flocons plats de faible porosité (la Figure III-9 d). Lorsque la concentration d'acide augmente à 0,1 M, la surface devient très poreuse, ce qui contribue à générer davantage de pores (la Figure III-9 e). Une nouvelle augmentation de la concentration en acide réduit la porosité, rendant la surface de l'argile plutôt plate (la Figure III-9 f).

3.2.1.4 La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF):

La Figure III-10 montre le spectre IR de la bentonite brute et activée au cours du traitement acide, les protons pénètrent dans les couches de la bentonite par affinité aux groupes OH, ce qui a conduit à l'altération dans les bandes d'adsorption attribuées aux vibrations de l'OH et cations octaédriques. L'augmentation de la concentration en acide a entraîné la diminution des pics des bandes associées à l'eau adsorbée. Des résultats similaires ont été rapportés par Christidis [13]. Les bandes à 916 cm^{-1} disparaissent avec l'augmentation de la concentration en acide. Ceci est dû à la substitution accrue des ions Al^{3+} par des ions Fe^{3+} . Le traitement acide conduit aussi à la formation de la silice amorphe, indiquée par l'augmentation de l'intensité du pic. Le spectres infrarouge sont sensibles aux changements de la structure minérale de la bentonite lors de l'activation par l'acide [8].

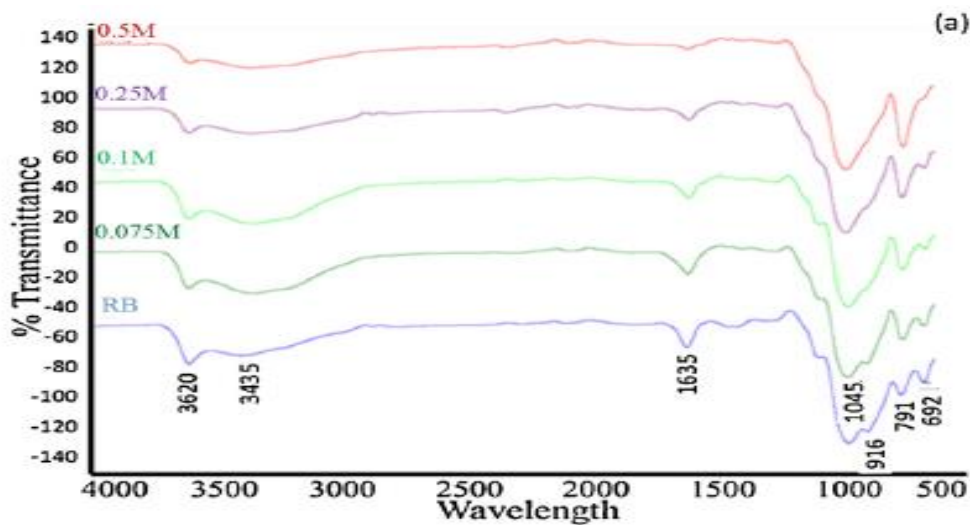


Figure III- 10: Spectres FTIR de bentonites brutes et activées par traitement acide à différentes concentration en acide chlorhydrique [6].

3.3 Modification de la bentonite par organophilie:

Les minéraux argileux se prêtent au processus d'adsorption en raison de leur surface spécifique et de leur taille à l'échelle nanométrique [14]. Les progrès récents dans la synthèse des matériaux nanostructurés offrent un spectre plus large pour modifier les propriétés de surface des argiles naturelles afin d'augmenter leurs propriétés d'adsorption. Les organoargiles sont créées en introduisant des molécules de tensioactifs cationique (par exemple hexadécyltriméthylammonium, HDTMA ou le chlorure d'hexadécylpyridinium (HDPy), etc.) dans l'espace interlamellaire d'une argile par échange d'ions, ce qui modifie les propriétés de surface de l'argile naturelle de l'hydrophile à l'hydrophobe [15]. Ce type de matériaux a été largement utilisé pour l'adsorption.

3.3.1 Préparation des organoargiles:

Les organoargiles ont été synthétisés selon la procédure générale décrite sous la rubrique "Les impuretés de l'argile ont été éliminés par la méthode de sédimentation, puis séchés au four à 110 °C pendant 3 heures et pulvérisés à travers un tamis de 200 µm.

Montmorillonite a été obtenue et émise avec un agent de surface cationique, bromure d'hexadécyltriméthylammonium (HDTMA) et chlorure d'hexadécylpyridinium (HDPy). Les agents de surface zwitterioniques sont des sels électroneutres possédant, dans la même molécule, deux centres ioniques différents signes comme l'agent de surface ionique dodecyl sulfobetaine (DSB) afin d'évaluer les modifications des structures des argiles.

3.3.2 Caractérisation de la bentonite activée par un surfactant (HDTMA) et (HDPy):

3.3.2.1 FT-IR:

La figure III.11 montre le spectre IR de la bentonite brute et modifiée, la région entre $1600-1700\text{ cm}^{-1}$ montre la flexion HOH des molécules d'eau adsorbées à la fois dans l'argile. Les bandes entre $3000-3500\text{ cm}^{-1}$ sont dépendantes de la concentration en agent tensioactif lié à la structure de l'argile. Les bandes à 3243 et 3404 cm^{-1} peuvent être attribuées aux molécules d'eau, dans la couche intermédiaire de l'argile. La région IR entre $3000-3700\text{ cm}^{-1}$ montre les bandes d'étirement des hydroxydes est caractérisée par l'apparition de deux bandes dans les silicates hydratés liés au magnésium octaédrique et au silicium tétraédrique.

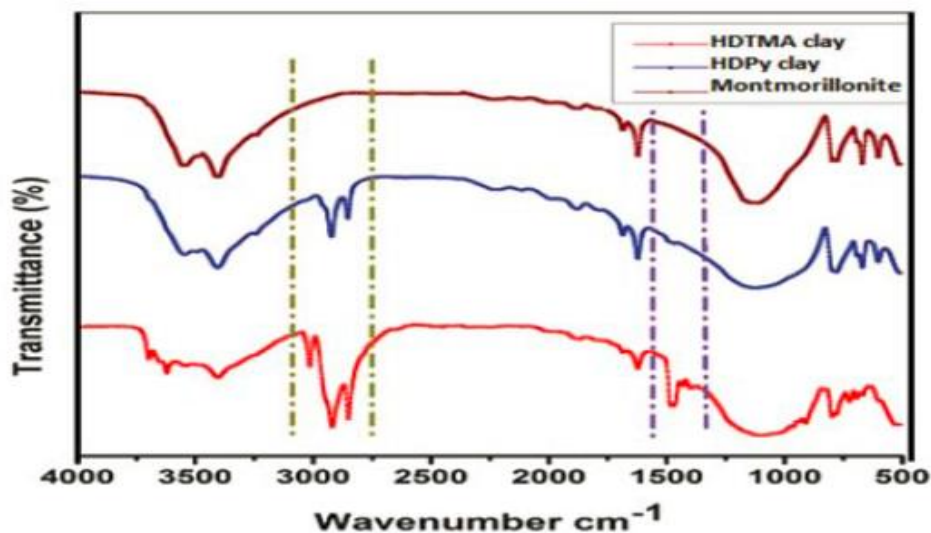


Figure III- 11: Spectres FT-IR de (a) argile brute , (b) argile HDP, (c) argile HDTMA [16].

3.3.2.2 DRX:

Les arrangements potentiels des molécules organiques intercalées (tensioactifs) ont été proposés en fonction de l'espacement basal obtenu des organoargiles et de la taille des cations organiques [17]. Dans les travaux actuels, la montmorillonite non modifiée a un espacement d de $1,23\text{ nm}$, qui s'élargit lorsque les ions intercalés sont échangés avec des tensioactifs (HDTMA ou HDP). En augmentant la charge de HDTMA et de HDP, le pic à $1,23\text{ nm}$ disparaît en raison de l'augmentation de l'espacement basal entre les couches, et de nouveaux pics apparaissent à $1,81$ et $1,90\text{ nm}$ respectivement, L'espacement entre les couches de MMT et d'organoargiles observé est utilisé pour observer la configuration structurale de la molécule modifiée dans la figure III.12.

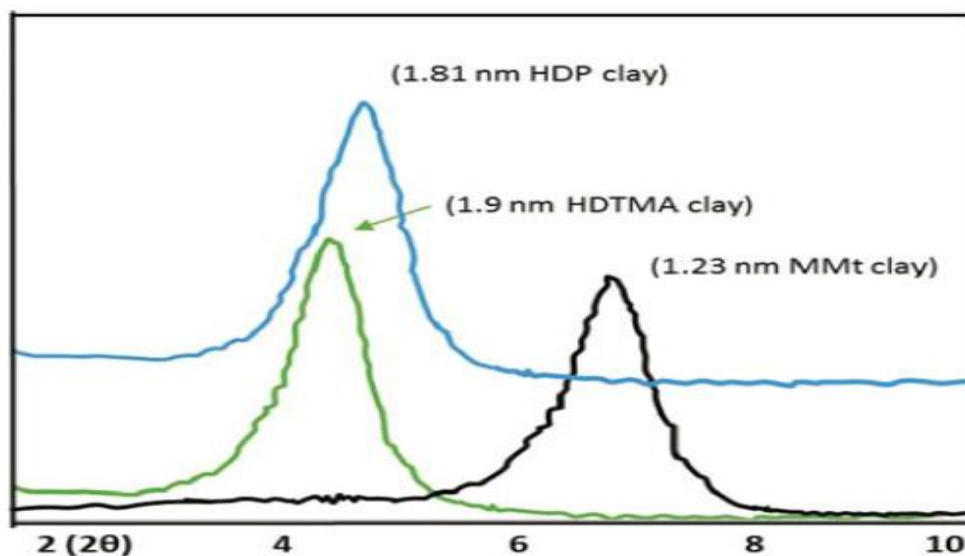


Figure III- 12: Modèles de Montmorillonite brute et modifiés par surfactants cationiques pour la radiographie à rayons X [16].

3.3.2.3 Applications des argiles modifiées par surfactants cationiques a

P'adsorption de colorants:

Différents modèles isothermes peuvent être utilisés pour analyser les données d'adsorption à l'équilibre [18]. Dans ce travail, Les modèles d'isothermes de Langmuir et de Freundlich ont été utilisés pour montrer la relation entre la quantité adsorbée on Colorants MG, MB et les tensioactifs. Les résultats du tableau III-6 montrent que les données expérimentales des valeurs du coefficient de régression (R^2) s'adaptent bien au modèle de Langmuir par rapport au Freundlich car ces derniers sont environ de 1.

Tableau III- 6: Les coefficients d'adsorptions de Langmuir et Freundlich [16].

Absorbent	Colorant	q_m (exp)	Isotherme de Langmuir				isotherme de Freundlich		
			K_L	q_m	R^2	R_L	K_F	n	R^2
HDTMA-argile	MG	285.5	0.22	294.12	0.9871	0.03	139.61	5.57	0.9786
HDTMA- argile	MB	270.13	0.1	303.03	0.9987	0.06	84.26	3.65	0.9825
HDPY- argile	MG	279.4	0.145	294.12	0.9876	0.04	106.64	4.51	0.9732
HDPY- argile	MB	265.2	0.158	294.12	0.9974	0.04	87.67	3.93	0.9890

3.3.3 Caractérisation de la bentonite activée par un surfactant (DSB):

3.3.3.1 FT-IR:

Selon la Figure III-13 on constate que le composite présente des bandes caractéristiques de l'argile seule et d'autres bandes témoignant de la présence de groupes alkyles caractéristiques des molécules de surfactant. La large et forte vibration d'étirement des liaisons Si-O à 1050 cm^{-1} écrante les pics qui apparaissent entre 1194 et 1048 cm^{-1} caractéristiques des groupes acides présents sur les molécules de surfactant.

Les bandes d'absorption caractéristiques des groupes CH_3 et CH_2 apparaissent à 2926 , 2849 et à 1465 cm^{-1} . Les bandes dans la région $400\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées aux vibrations de flexion des liaisons Si-O et Al-O [19].

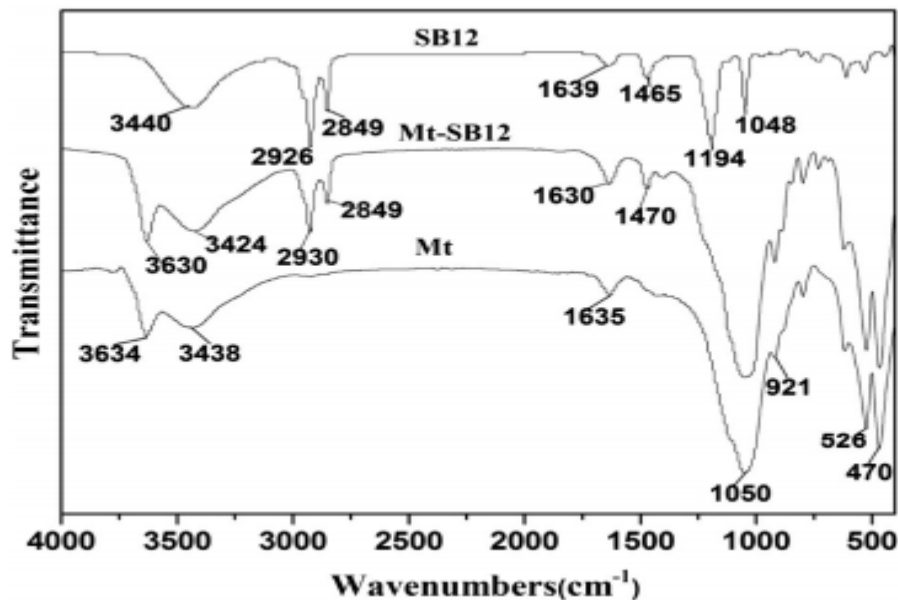


Figure III- 13: Spectres FT-IR de montmorillonite brute et montmorillonite -SBD [20].

3.3.3.2 DRX:

Le Mt-SBD présente un espacement basal plus important. L'espacement basal s'élargit légèrement, passant de $1,55\text{ nm}$ à $1,73\text{ nm}$, après intercalation d'un agent tensioactif SBD à $1,0\text{ CEC}$. L'interaction entre la montmorillonite et le tensioactif dodécylsulfo-bétaïne entraîne un déplacement de la réflexion d (001) vers des valeurs inférieures, ce qui implique l'élargissement de l'espace entre les couches en raison de l'intercalation du tensioactif dodécylsulfo-bétaïne dans la figure III.14. [21].

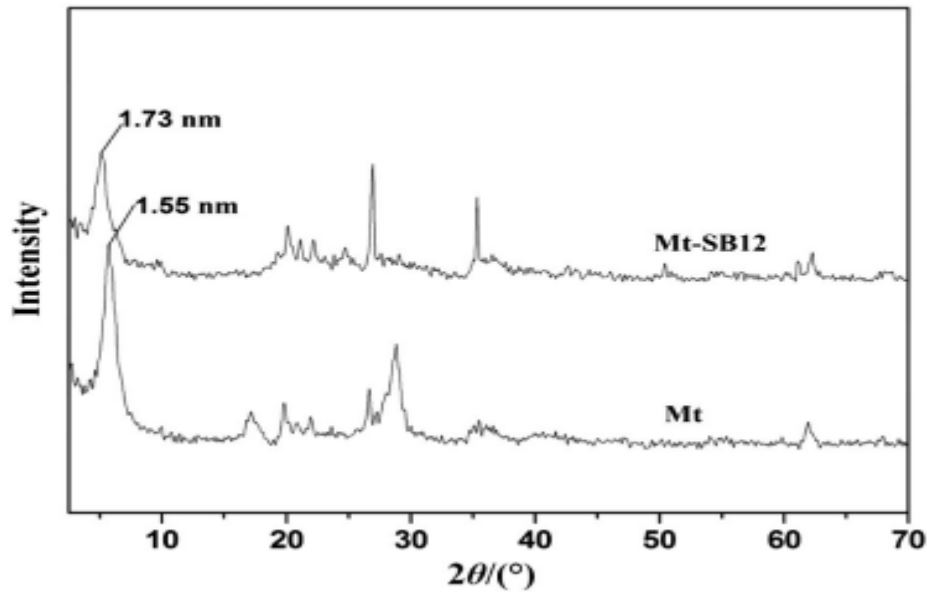


Figure III- 14: Diffraction des RX de Montmorillonite brute et Montmorillonite -SBD [20].

3.3.3.3 Applications des argiles modifiées par surfactants ionique a l'adsorption de colorants:

L'isotherme d'équilibre d'adsorption est important pour décrire le comportement des molécules d'adsorbat. La théorie de Langmuir suppose qu'un point de saturation est atteint au-delà duquel aucune autre adsorption ne peut se produire et la monocouche de saturation peut alors être représentée par l'expression suivante [22] :

$$R_L = \frac{1}{1+k_L c_0} \quad (3.3.1)$$

K_L : Langmuir constant (L/mg).

K_F : Freundlich empirical constants (mg/g).

La valeur de R_L indique que la forme de l'isotherme est soit défavorable ($R_L > 1$),

Linéaire ($R_L = 1$), favorable ($0 < R_L < 1$) ou irréversible ($R_L = 0$)

Tableau III- 7: Paramètres pour l'isotherme d'adsorption de Montmorillonite sur Mt et Montmorillonite -SBD [20].

Adsorbant	Absorbant	Isotherme de Langmuir			Isotherme de Freundlich		
		K_L	q_m	R^2	K_F	n	R^2
MB	Mt	0.3	150.2	0.937	66.1	5.3	0.867
MB	Mt-SBD	1.1	254	0.937	147.8	8	0.796

Dans le cas de Montmorillonite -SBD, les valeurs calculées R_L ont des valeurs dans un intervalle $2,26 \cdot 10^{-3}$ et $9,24 \cdot 10^{-3}$ pour le MB, ce qui indique que l'adsorption de MB sur le Montmorillonite -SBD est un processus favorable. L'adsorption maximale de MB est de 254mg/g sur la base de l'isotherme de Langmuir. L'explication possible est la suivante que la modification de l'agent de surface sur le Mt est bénéfique pour adsorber les teintures.

Tableau III- 8: Efficacité d'adsorption de différents adsorbants pour le MB et le MG [16].

Adsorbant	MG (mg/g) /temps	MB (mg/g) /temps
Montmorillonite -HDTMA	285.71 (298K)	303.03 (298K)
Montmorillonite -HDPy	277.77 (298K)	285.71 (298K)
Montmorillonite- DSB	-	254 (298K)
Montmorillonite	262.5	-

Le tableau III- 9 montre que l'adsorption maximale de Montmorillonite -HDTMA est plus élevée que les autres Montmorillonite soit modifiée par des surfactants différentes soit Montmorillonite brute à même température quel que soit le colorant.

4 Conclusion:

Ce chapitre a abordé les caractéristiques de bentonite naturelle et modifiée par différents traitements tel que (température, acide et par l'ajout d'un agent tensionactif).

Les résultats présentés de la littérature, nous ont permis d'identifier les changements caractéristiques des argiles modifiées (la surface spécifique, la taille des pores, la morphologie ou la structure du surface).

Références:

- [1] L. S. Belaroui, J. M. M. Millet, and A. Bengueddach, "Characterization of lalithe, a new bentonite-type Algerian clay, for intercalation and catalysts preparation," *Catal. Today*, vol. 89, no. 3, pp. 279–286, 2004, doi: 10.1016/j.cattod.2003.12.020.
- [2] A. Mellah and S. Chegrouche, "The removal of zinc from aqueous solutions by natural bentonite," *Water Res.*, 1997, doi: 10.1016/S0043-1354(96)00294-1.
- [3] J. H. An and S. Dultz, "Adsorption of tannic acid on chitosan-montmorillonite as a function of pH and surface charge properties," *Appl. Clay Sci.*, 2007, doi: 10.1016/j.clay.2006.11.001.
- [4] S. Al-Asheh, F. Banat, and L. Abu-Aitah, "Adsorption of phenol using different types of activated bentonites," *Sep. Purif. Technol.*, 2003, doi: 10.1016/S1383-5866(02)00180-6.
- [5] M. Önal and Y. Sarikaya, "Preparation and characterization of acid-activated bentonite powders," *Powder Technol.*, vol. 172, no. 1, pp. 14–18, 2007, doi: 10.1016/j.powtec.2006.10.034.
- [6] M. Toor, B. Jin, S. Dai, and V. Vimonses, "Activating natural bentonite as a cost-effective adsorbent for removal of Congo-red in wastewater," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 21, pp. 653–661, 2015, doi: 10.1016/j.jiec.2014.03.033.
- [7] S. Aytas, M. Yurtlu, and R. Donat, "Adsorption characteristic of U(VI) ion onto thermally activated bentonite," *J. Hazard. Mater.*, vol. 172, no. 2–3, pp. 667–674, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.07.049.
- [8] W. Xue, H. He, J. Zhu, and P. Yuan, "FTIR investigation of CTAB-Al-montmorillonite complexes," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 67, no. 3–4, pp. 1030–1036, 2007, doi: 10.1016/j.saa.2006.09.024.
- [9] H. Koyuncu, "Adsorption kinetics of 3-hydroxybenzaldehyde on native and activated bentonite," *Appl. Clay Sci.*, 2008, doi: 10.1016/j.clay.2007.03.010.
- [10] W. T. Tsai, H. C. Hsu, T. Y. Su, K. Y. Lin, C. M. Lin, and T. H. Dai, "The adsorption of cationic dye from aqueous solution onto acid-activated andesite," *J. Hazard. Mater.*, vol. 147, no. 3, pp. 1056–1062, 2007, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.01.141.
- [11] S. Korichi, A. Elias, and A. Mefti, "Characterization of smectite after acid activation

- with microwave irradiation,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 42, no. 3–4, pp. 432–438, 2009, doi: 10.1016/j.clay.2008.04.014.
- [12] S. Korichi, A. Elias, and A. Mefti, “Characterization of smectite after acid activation with microwave irradiation,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 42, no. 3–4, pp. 432–438, 2009, doi: 10.1016/j.clay.2008.04.014.
- [13] G. E. Christidis, P. W. Scott, and A. C. Dunham, “Komadel,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 12, no. 4, pp. 329–347, 1997, doi: 10.1016/S0169-1317(97)00017-3.
- [14] B. Schampera *et al.*, “Surface structure of organoclays as examined by X-ray photoelectron spectroscopy and molecular dynamics simulations,” *Clay Miner.*, vol. 50, no. 3, pp. 353–367, 2015, doi: 10.1180/claymin.2015.050.3.08.
- [15] Y. Park, G. A. Ayoko, E. Horváth, R. Kurdi, J. Kristof, and R. L. Frost, “Structural characterisation and environmental application of organoclays for the removal of phenolic compounds,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 393, no. 1, pp. 319–334, 2013, doi: 10.1016/j.jcis.2012.10.067.
- [16] H. Ullah, M. Nafees, F. Iqbal, M. S. Awan, A. Shah, and A. Waseem, “Adsorption kinetics of malachite green and methylene blue from aqueous solutions using surfactant-modified organoclays,” *Acta Chim. Slov.*, vol. 64, no. 2, pp. 449–460, 2017, doi: 10.17344/acsi.2017.3285.
- [17] B. Mu and A. Wang, “Adsorption of dyes onto palygorskite and its composites: A review,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 1, pp. 1274–1294, 2016, doi: 10.1016/j.jece.2016.01.036.
- [18] B. Likozar, D. Senica, and A. Pavko, “Comparison of adsorption equilibrium and kinetic models for a case study of pharmaceutical active ingredient adsorption from fermentation broths: Parameter determination, simulation, sensitivity analysis and optimization,” *Brazilian J. Chem. Eng.*, vol. 29, no. 3, pp. 635–652, 2012, doi: 10.1590/S0104-66322012000300020.
- [19] L. Zhou *et al.*, “Modification of montmorillonite surfaces using a novel class of cationic gemini surfactants,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 332, no. 1, pp. 16–21, 2009, doi: 10.1016/j.jcis.2008.12.051.
- [20] H. Fan, L. Zhou, X. Jiang, Q. Huang, and W. Lang, “Adsorption of Cu²⁺ and methylene

- blue on dodecyl sulfobetaine surfactant-modified montmorillonite,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 95, pp. 150–158, 2014, doi: 10.1016/j.clay.2014.04.001.
- [21] L. Zhou *et al.*, “Modification of montmorillonite surfaces using a novel class of cationic gemini surfactants,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 332, no. 1, pp. 16–21, 2009, doi: 10.1016/j.jcis.2008.12.051.
- [22] Y. El Mouzdahir, A. Elmchaouri, R. Mahboub, A. Gil, and S. A. Korili, “Equilibrium modeling for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions on activated clay minerals,” *Desalination*, 2010, doi: 10.1016/j.desal.2009.09.052.

CONCLUSION

GENERALE

Notre objectif dans ce travail est de préparer et de caractériser des bentonites modifiées par traitement thermique et chimique en utilisant l'acide nitrique. Les produits obtenus sont appliqués à l'adsorption de colorants.

Pour une première étape, la bentonite locale brute a été utilisée comme argile de base pour l'obtention de matériaux modifiés. Après tamisage, la bentonite brute a subi un traitement thermique à 500 °C.

Pour l'obtention d'un autre matériau à partir de la bentonite brute tamisée, l'argile de base a été traitée à l'acide nitrique. Faute de temps, les matériaux obtenus après modification n'ont pas été caractérisés, ni appliqués dans les processus d'adsorption de colorants prévus au début de ce travail.

Nous nous sommes contentés de consulter les résultats de la littérature.

À partir des résultats de la littérature, nous avons utilisé un protocole similaire pour l'activation de la bentonite afin d'améliorer sa capacité d'adsorption.

Les processus d'activation, ont été réalisés en utilisant un acide de faible concentration d'acide. Les matériaux obtenus par cette voie ont de plus grandes surfaces spécifiques et des tailles de pores plus importants. La modification des surfaces par les différents traitements entraîne une nouvelle morphologie de la surface de la bentonite.

Les résultats ont montré que l'activation thermique à 100 °C pendant 20 minutes provoque une augmentation de plus de 20 % de la surface de la bentonite. Cependant, une augmentation de la température de calcination au-delà de 100 °C fait diminuer la surface spécifique et détruit la structure cristalline [1].

L'activation chimique à l'acide chlorhydrique (HCl 0,1 M) fait augmenter la surface de la bentonite brute de 65 % [1].

L'intérêt de l'ajout du surfactant cationique, l'hexadécyltriméthylammonium à la montmorillonite par intercalation consiste dans l'obtention de meilleurs matériaux adsorbants en vers les colorants, vert de malachite et le bleu de méthylène [2].

Les nouvelles propriétés de l'argile organophile ont été évaluées à l'aide du MEB, de la Diffraction des Rayons X, de la spectrométrie Infrarouge et de l'analyse thermogravimétrique. Les résultats ont montré que l'intercalation des molécules de ce surfactant ainsi que celles de l'hexadécylpyridinium a été prouvée.

Les valeurs des coefficients de régression montrent que le modèle de l'isotherme de Langmuir est le mieux adapté lors de l'adsorption des deux colorants.

Une autre étude de l'intercalation par une méthode simple d'un autre type d'agent de surface, le dodécylsulfobétaïne entre les couches de la montmorillonite a montré que le matériau obtenu présente des propriétés intéressantes. Les structures et les morphologies du composite obtenu ont été étudiés par XRD et par FTIR.

Dans le système composite/bleu de méthylène, trois modèles cinétiques ont été utilisés pour l'étude de la cinétique d'adsorption. Le modèle de pseudo-second ordre représente le mieux la cinétique d'adsorption.

L'adsorption du bleu de méthylène suit le modèle de l'isotherme de Langmuir.

Références:

- [1] M. Toor, B. Jin, S. Dai, and V. Vimonses, "Activating natural bentonite as a cost-effective adsorbent for removal of Congo-red in wastewater," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 21, pp. 653–661, 2015, doi: 10.1016/j.jiec.2014.03.033.
- [2] H. Koyuncu, "Adsorption kinetics of 3-hydroxybenzaldehyde on native and activated bentonite," *Appl. Clay Sci.*, 2008, doi: 10.1016/j.clay.2007.03.010.

ملخص

يصف هذا العمل تحضير وتوصيف وتطبيق البنتونايت المعدل الجديد لامتصاص الصبغة. الفكرة الأولية هي تعديل بنية البنتونيت الطبيعي عن طريق العلاجات الفيزيائية أو الكيميائية.

يتم تقليل المعالجة الفيزيائية إلى التكليل عند 500 درجة مئوية لمدة 10 إلى 120 دقيقة.

تتكون المعالجة الكيميائية من معالجة البنتونايت الخام بمحلول حمضي قوي، أو عن طريق إقحام أنواع مختلفة من المواد الخافضة للتوتر السطحي.

وأظهرت النتائج أن الصلصال المعدل فيزيائيا وكيميائيا قد تم تحضيره بنجاح.

أظهرت الدراسات في الأدبيات أن المواد المحضرة تظهر خصائص أفضل مقارنة بتلك الخاصة بالبنتونايت غير المعدل.

تؤكد التوصيفات عن طريق قياس الطيف بالأشعة تحت الحمراء، والتحليل الحراري الوزني وحيود الأشعة السينية، تعديل شكل البنتونايت وحده الذي يعدل بشكل كبير خصائص الامتزاز تجاه الأصباغ.

الكلمات الرئيسية: البنتونيت المعدل؛ معالجة حرارية؛ المعالجة الحمضية؛ العضويات. صبغ RB5 الامتزاز.

Résumé

Ce travail décrit la préparation, la caractérisation et l'application de nouvelles bentonites modifiées à l'adsorption de colorants. L'idée de départ est de modifier la structure d'une bentonite naturelle par traitements physiques ou chimiques.

Le traitement physique se résume à une calcination à 500 °C durant 10 à 120 minutes.

Le traitement chimique consiste à traiter la bentonite brute par une solution fortement acide, ou par intercalation de divers types de surfactants.

Les résultats ont montré que les argiles physiquement et chimiquement modifiées ont été préparées avec succès.

Les études de la littérature ont montré que les matériaux préparés présentent de meilleures propriétés comparées à celles de la bentonite non modifiée. Les caractérisations par spectrométrie infrarouge, par analyse thermogravimétrique et par diffraction des rayons X confirment la modification de la morphologie de la bentonite seule qui modifie considérablement les propriétés d'adsorption envers les colorants.

Mots clés : Bentonite modifiée ; traitement thermique ; traitement acide ; organoargiles ; colorant RB5; adsorption.

Abstract

This work describes the preparation, characterisation and application of new modified bentonites for dye adsorption. The basic idea is to modify the structure of a natural bentonite by physical or chemical treatments.

The physical treatment consists of calcination at 500 °C for 10 to 120 minutes.

The chemical treatment consists of treating the raw bentonite with a strongly acidic solution, or by intercalation of various types of surfactants. The results showed that both physically and chemically modified clays were successfully prepared. Literature studies have shown that the prepared materials have better properties compared to unmodified bentonite. Characterizations by infrared spectrometry, thermogravimetric analysis and X-ray diffraction confirm the modification of the morphology of bentonite alone, which considerably alters the adsorption properties towards the dyestuffs.

Key words: Modified bentonite; heat treatment; acid treatment; organoclays; RB5 dye; adsorption